O Grupo de Renormalização Numérico e o Problema de Duas Impurezas

Vivaldo Leiria Campo Júnior

*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*

São Carlos

2004

Campo Júnior, Vivaldo Leiria.

O Grupo de Renormalização Numérico e o Problema de Duas Impurezas / Vivaldo Leiria Campo Júnior - São Carlos, 2004.

107 p.

Tese(Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 2004.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira.

1. Grupo de Renormalização. 2. Modelo Kondo de duas impurezas. 3. Calor Específico 4.

Assimetria partícula-buraco. I. Título.

Ao Seu Zequinha, meu avô.

Agradecimentos

Agradeço, inicialmente, ao meu orientador, Prof. Luiz Nunes de Oliveira. Apesar de sua sobrecarga de atividades, principalmente após ter se tornado pró-reitor, ele sempre esteve presente, orientando e acompanhando o desenvolvimento do meu trabalho. Seu otimismo e a sua perspicácia para compreender claramente as dificuldades com que me deparava foram muito importantes para não me deixar abater.

Agradeço aos professores Valter Líbero, Klaus Capelle e Lidério Ioriatti o interesse e a clara disposição em me ajudar que sempre demonstraram. Hoje, lamento não ter conversado muito mais com eles.

Agradeço também à Comissão de pós-graduação, e principalmente ao Prof. José Fontanari, por ter me concedido auxílio financeiro para minha participação em um congresso internacional, o qual foi extremamente significativo para minha formação.

Agradeço aos funcionários do IFSC, que fazem com que este instituto funcione admiravelmente bem.

Nestes cinco anos, convivi com vários colegas, que sempre estarão presentes em minhas lembranças, mas gostaria de registrar minha gratidão ao João Vítor, ao Luis Ramos, ao Amílton e principalmente ao Kerson, ao Eduardo e à Vanusa e, muito especialmente, ao Paulo e à Viviane, pela amizade e pelo companheirismo que sempre demonstraram. Apesar da distância que já me separam de vários deles, procurarei fazer com que nossa amizade permaneça sempre.

Não poderia deixar de mencionar meus pais, que me deram condições de estudar e chegar à universidade e, ainda nestes últimos anos, mesmo distantes, sempre se mostraram zelosos e prontos a me ajudar. A eles serei eternamente grato.

Por último, gostaria de agradecer à minha querida Eliane, por seu amor, sua força e seu companheirismo inabaláveis, sem os quais certamente este trabalho não seria concluído.

Este trabalho foi financiado pela **CAPES**.

Resumo

Neste trabalho é calculada a contribuição de duas impurezas magnéticas ao calor específico e à entropia de um metal através da técnica do grupo de renormalização numérico. Tal sistema físico foi descrito pelo modelo Kondo de duas impurezas, onde cada impureza é simplesmente um momento magnético associado a um spin $S = 1/2$, e representa um elétron ocupando um orbital de uma impureza magnética adicionada ao metal não magnético.

Para tornar possível o cálculo com malhas de discretização grossas, foi introduzida uma correção no processo de discretização, levando a novas expressões para as energias da banda de condução discretizada e permitindo um melhor tratamento da assimetria partícula-buraco do modelo. Tal assimetria decorre da dependência com a energia do acoplamento entre impurezas e os elétrons de condução do metal. A utilização de malhas grossas é extremamente desejável para a diminuição do esforço computacional envolvido.

Abstract

In this work the contribution of two magnetic impurities to the specific heat and to the entropy of a metal is calculated using the numerical renormalization group technique. The physical system has been described by the two-impurity Kondo model, in which each impurity is simply a magnetic momentum associated to a spin $S = 1/2$, representing one electron that occupies one orbital of a magnetic impurity added to the non-magnetic metal.

A correction to the discretization process has been introduced in order to make it possible to do the calculation using a coarse mesh of discretization. This correction leads to new expressions for the discrete conduction band energies and allows a better treatment of the particle-hole asymmetry of the model. This asymmetry arises from the energy dependence of the coupling between the impurities and the conduction electrons. The use of a coarse mesh is highly desirable in order to decrease the computational effort of the calculation.

Conteúdo

1	Introdução	5
1.1	O efeito Kondo	6
1.2	O problema de duas impurezas	14
2	Os Modelos e o Grupo de Renormalização Numérico	23
2.1	Modelos de duas impurezas	23
2.1.1	Modelo Kondo de duas impurezas	23
2.1.2	Modelo de Anderson de duas impurezas	29
2.1.3	Assimetria	32
2.1.4	Interação RKKY	33
2.2	Grupo de Renormalização Numérico	35
2.2.1	Discretização logarítmica da banda de condução	37
2.2.2	Ajuste no tratamento numérico da assimetria partícula-buraco	42
2.2.3	Tridiagonalização	49
2.2.4	Procedimento Iterativo	50
2.2.5	Programa Muitos Corps	59
2.2.6	Cálculo de Propriedades Termodinâmicas	62
3	Calor específico e Entropia de duas impurezas	71
3.1	Regime de impurezas independentes: $R \rightarrow \infty$	72
3.2	Regime antiferromagnético	73
3.3	Regime ferromagnético	78

3.4	Competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY	88
4	Conclusões	91
A	Discretização logarítmica para as novas energias de condução	95

Lista de Figuras

1.1	Linhas de fluxo para os acoplamentos no modelo de Kondo	10
1.2	Discretização logarítmica da banda de condução	11
1.3	Susceptibilidade magnética das impurezas	17
1.4	Diagrama para o modelo Kondo de duas impurezas	18
1.5	Comparação entre os cálculos numéricos com diferentes discretizações	22
2.1	Representação das colunas	29
2.2	Interação RKKY	35
2.3	Discretização logarítmica da banda de condução	39
2.4	Densidade espectral do nível par	45
2.5	Densidade espectral do nível ímpar	46
2.6	Cadeia com acoplamentos decaindo exponencialmente	50
2.7	Energias em função da iteração	54
2.8	Oscilações com grande amplitude para cada valor de z	65
3.1	Calor específico e entropia para $R \rightarrow \infty$	72
3.2	Entropia para $k_f R = \pi$: regime antiferromagnético	79
3.3	Calor específico para $k_f R = \pi$: regime antiferromagnético	80
3.4	Entropia para $k_f R = \pi/2$: regime ferromagnético	86
3.5	Calor específico para $k_f R = \pi/2$: regime ferromagnético	87
3.6	“Crossing-over” do regime antiferromagnético para o regime Kondo de uma im- pureza	90

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho destina-se à determinação das propriedades termodinâmicas de duas impurezas magnéticas imersas em um metal não magnético. Mais especificamente, as duas impurezas no metal são descritas segundo o modelo Kondo de duas impurezas, que é uma extensão trivial do modelo Kondo de uma impureza[1], adicionando-se uma nova impureza a uma certa distância R da primeira. Portanto de modo mais preciso, este trabalho destina-se à determinação das propriedades termodinâmicas das duas impurezas no modelo Kondo. Como veremos a seguir, a física deste modelo é bem entendida. No entanto, o cálculo do calor específico ainda não foi realizado e, em particular, as tentativas de fazê-lo pela técnica do grupo de renormalização numérico têm esbarrado em dificuldades cuja origem não é simplesmente a carência de recursos computacionais. Tentativas realizadas em nosso grupo utilizando recursos computacionais amplamente suficientes apresentaram resultados bastante insatisfatórios, por motivos até recentemente incompreendidos.

Aqui propomos uma correção a uma etapa do processo numérico, que aperfeiçoa o tratamento da dependência com a energia dos acoplamentos entre os elétrons de condução do metal e as impurezas. Tal correção viabilizou finalmente a obtenção do calor específico das duas impurezas a um custo computacional relativamente baixo. Nessa introdução vamos apresentar uma revisão da literatura ao mesmo tempo em que discutiremos a física do modelo.

O modelo Kondo de duas impurezas foi primeiramente abordado por Jayaprakash, Krishnamurthy e Wilkins em 1981 [2]. Trata-se do problema de dois spins localizados e separados

por uma distância R , imersos num banho de elétrons de condução . Nesse notável artigo, os autores acima utilizaram um formalismo chamado de “scaling” termodinâmico [3] para fazer um estudo qualitativo do modelo e determinar suas características gerais. Esse formalismo desenvolve de modo sistemático um esquema geral introduzido por Anderson[4] tendo como guia o tratamento de Wilson ao problema Kondo [5]. O aspecto mais marcante dessa análise foi a existência da competição entre dois efeitos de muitos corpos: o efeito Kondo, típico do problema de 1 impureza, e a interação RKKY [6][7][8], que é a interação entre os momentos localizados mediada pelos elétrons de condução .

Para avançarmos na descrição do modelo de duas impurezas, é conveniente fazermos uma exposição sobre o efeito Kondo no modelo de uma impureza, o que nos permite também mencionar várias abordagens utilizadas para o tratamento de impurezas magnéticas em metais.

1.1 O efeito Kondo

O modelo Kondo de uma impureza deriva diretamente do modelo $s-d$ introduzido por Zener[9], em que orbitais d localizados (orbitais de átomos da família dos metais de transição) estão acoplados a elétrons de condução tipo s apenas. O nome de Kondo passou a ser utilizado para se referir ao modelo, após esse autor, em 1964, utilizá-lo para explicar o problema do mínimo na resistividade: em geral, espera-se que a resistividade de um metal diminua com o decréscimo da temperatura, sendo proporcional a T^5 em baixas temperaturas. Foi, portanto, desconcertante a existência de um ponto de mínimo nas medidas experimentais da resistividade em função da temperatura para amostras supostamente puras. Tais resultados vinham sendo obtidos desde a década de 30 e aos poucos foi sendo comprovada a presença de impurezas magnéticas e mais ainda, foi estabelecida uma relação direta entre a presença de momentos magnéticos localizados e o mínimo na resistividade, quantificada em dois fatos experimentais: 1) a posição do mínimo era proporcional à $c^{1/5}$ e 2) a profundidade do mínimo, definida como a resistividade a $T = 0$ menos a resistividade mínima, era proporcional a c , onde c é a concentração de momentos magnéticos localizados.

J. Kondo determinou a contribuição das impurezas magnéticas à resistividade incorporando-as ao sistema físico segundo o modelo $s-d$. Kondo utilizou a equação de Boltzman para tratar o problema e o termo da taxa de espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas magnéticas foi escrito como a soma das taxas de espalhamento de cada impureza isoladamente, o que deve ser razoável para baixas concentrações. Dessa forma, podemos nos restringir a um modelo de uma impureza, descrito pelo seguinte hamiltoniano,

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} - \frac{J}{2\text{Vol}} \sum_{k,k'} \left[c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k',\downarrow} S^- + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k',\uparrow} S^+ + (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k',\uparrow} - c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k',\downarrow}) S^z \right] \quad (1.1)$$

onde $c_{k,\sigma}$ destrói um elétron de condução com momentum k , spin σ e energia ϵ_k . $\vec{S}$ é o momento angular do elétron ocupando um orbital localizado e Vol , o volume do metal. Na situação mais simples, considera-se $S = 1/2$. As energias ϵ_k dos estados da banda de condução são tomadas de $E_f - D$ a $E_f + D$, onde E_f é o nível de Fermi.

Para determinar a taxa de espalhamento de um estado a para um estado b , Kondo utilizou a regra de ouro de Fermi, mas com a matriz T ao invés de somente V ,

$$W(a \rightarrow b) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a|T|b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b), \quad (1.2)$$

sendo a matriz T dada por

$$T(E_a) = V + V \frac{1}{E_a - H_0} V + V \frac{1}{E_a - H_0} V \frac{1}{E_a - H_0} V + \dots, \quad (1.3)$$

onde H_0 é o termo da banda de condução e V o termo proporcional a J em (1.1). Retendo termos até ordem J^3 , Kondo encontrou uma contribuição à resistividade proporcional a

$$c(1 + \rho J \ln(k_B T/D)),$$

onde ρ é a densidade de estados por unidade de volume e por spin, que é suposta constante.

Para acoplamento antiferromagnético entre o spin localizado e os elétrons de condução ($J < 0$), a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura, o que explica o ponto de mínimo. A expressão acima, no entanto, diverge quando $T \rightarrow 0$, indicando uma deficiência do tratamento perturbativo para baixas temperaturas. A temperatura a partir da qual a correção $\rho J \ln(k_B T/D)$ torna-se igual à unidade nos dá a ordem de grandeza da temperatura Kondo,

$$T_K \approx D e^{-1/|\rho J|}, \quad (1.4)$$

e indica a escala abaixo da qual os resultados perturbativos são duvidosos. Este problema em baixas temperaturas tornou-se conhecido como problema Kondo e dada a aparente simplicidade do modelo, despertou grande interesse teórico em busca de sua solução. Logo em seguida ao trabalho de Kondo, Abrikosov[10], deu um passo além, identificando e somando os termos logarítmicos mais importantes até ordem infinita, encontrando que a resistividade deveria ser proporcional a

$$\frac{1}{[1 - \rho J \ln(k_B T/D)]^2},$$

que diverge para $k_B T = D e^{-1/|\rho J|}$ quando $J < 0$ e é bem comportada para $J > 0$. Para uma revisão das abordagens perturbativas ao problema Kondo anteriores à abordagem de grupo de renormalização, recomenda-se o artigo de revisão de Kondo[1] e as referências lá citadas.

Considerando o hamiltoniano (1.1), temos que os termos de “spin-flip” é que tornam o problema difícil, sem eles, para $S^z = 1/2$, teríamos os elétrons de condução com spin $\uparrow$ sendo espalhados por um termo proporcional a $-J$ e os elétrons de condução com spin $\downarrow$ sendo espalhados por um termo proporcional a J , ocorrendo o contrário para $S^z = -1/2$. Ao incluirmos os termos de “spin-flip”, a cada inversão do spin da impureza, muda o potencial de espalhamento sentido por cada metade da banda de condução, e vemos, assim, a íntima relação entre o problema Kondo e o problema da singularidade na absorção de raio X. Neste último, quando um elétron de um nível profundo absorve um fóton do raio X e é ejetado do metal, os elétrons de condução passam repentinamente a sentir um potencial de espalhamento devido ao íon formado. No problema Kondo, entretanto, a situação é mais difícil, pois a seqüência de sucessivas inversões de spin é permanente e a cada inversão, tem-se um novo problema do raio X. Anderson e Yuval[11] e Anderson *et. al.*[12] [13] consideraram um modelo anisotrópico,

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} - \sum_{k,k'} \left\{ \frac{J_\pm}{2} [c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k',\downarrow} S^- + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k',\uparrow} S^+] + \frac{J_z}{2} [c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k',\uparrow} - c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k',\downarrow}] S^z \right\} \quad (1.5)$$

e guiados pela conexão entre os problemas Kondo e do raio X, utilizaram os resultados de Nozières e De Dominicis para esse último problema[14] e foram capazes de escrever a função partição para o modelo Kondo de uma maneira que os permitiu fazer sua conexão com um gás de Coulomb unidimensional. O passo mais interessante foi a idéia geral de construir modelos

equivalentes, isto é com mesma função partição , parametrizados por um “cut-off” , de tal forma que a cada “cut-off” tem-se um novo termo de interação entre o spin localizado e os elétrons de condução . Sob certas aproximações , o termo de interação do novo modelo pode ser reescrito da mesma forma que no modelo original. Variando-se infinitesimalmente o “cut-off” , chega-se a equações diferenciais que descrevem a evolução dos acoplamentos. Eventualmente os acoplamentos evoluem para um modelo solúvel ou pelo menos nos permitem extrair alguma informação relevante para o modelo original. Esta é a idéia do grupo de renormalização .

Anderson, em seguida, chegou às mesmas conclusões qualitativas de uma forma bem mais direta, que ele chamou de “a poor man’s derivation of scaling laws”. O “cut-off” é a meia largura da banda de condução . A idéia foi reduzir a meia largura de D para $D = D - \Delta D$ mantendo inalterado o resolvente, $(G = 1/\omega - H = 1/\omega - H_0 - V)$, onde V é o termo de interação em (1.5) De fato as equações foram derivadas a partir da matriz

$$T = V + VGV = V + VG_0V + VG_0VG_0V + \dots = V + VG_0T. \quad (1.6)$$

O novo modelo possui largura de banda reduzida e a contribuição à matriz T dos estados da banda de condução com energia ϵ tal que $D - \Delta D < |\epsilon| < D$ é feita por teoria de perturbação , sendo o efeito geral o de trocar V por $V + dV$ em (1.6).

Após abandonar termos irrelevantes para a física do problema Kondo, fica-se com uma variação dV tendo a mesma estrutura de V ; os novos acoplamentos, entretanto, apresentam dependência em k . Enquanto $\rho J \ll 1$, a dependência em k dos acoplamentos pode ser negligenciada e chega-se às equações de escala,

$$\frac{d\rho J_z}{dD} = \frac{(\rho J_\pm)^2}{\omega - D + \Delta}, \quad (1.7)$$

$$\frac{d\rho J_\pm}{dD} = \frac{\rho J_z \rho J_\pm}{\omega - D + \Delta}. \quad (1.8)$$

Ao dividir (1.7) por (1.8), Anderson chegou ao importante resultado

$$(\rho J_z)^2 - (\rho J_\pm)^2 = \text{const}, \quad (1.9)$$

indicando que os acoplamentos evoluem ao longo de hipérboles, como mostrado na figura 1.1. As setas indicam o sentido do fluxo quando a largura da banda é diminuída.

Figura 1.1: Linhas de fluxo para os acoplamentos $\rho J_{\pm}$ e ρJ_z à medida que a largura da banda de condução é diminuída segundo o “poor man’s scaling” de Anderson. Para acoplamentos antiferromagnéticos ($J < 0$) as linhas se afastam da origem indicando a passagem para um regime de spin fortemente acoplado. Para acoplamentos ferromagnéticos, pode haver divergência ou o fluxo pode convergir para a reta $\rho J_{\pm} = 0$, que corresponde a um modelo sem “spin-flip” e facilmente solúvel.

As equações de escala acima deixam de ser boas aproximações à medida que os acoplamentos tornam-se mais fortes, havendo divergência quando a largura da banda torna-se da ordem da temperatura Kondo. No entanto, fica clara a dificuldade essencial do problema Kondo: o tratamento perturbativo feito para $\rho J \ll 1$ torna-se inadequado, pois o modelo gradativamente torna-se fortemente acoplado, e via teoria de perturbação não é possível realizar essa mudança de regime.

K. G. Wilson foi o primeiro a formular uma abordagem não perturbativa ao problema Kondo e a resolvê-lo numericamente[5]. O tratamento é semelhante ao “poor man scaling” de Anderson, no entanto a maquinaria do grupo de renormalização é implementada de um modo totalmente original por Wilson.

Como no capítulo seguinte faremos uma descrição mais detalhada da formulação de Wilson, vamos, neste momento, apenas indicar as principais características do cálculo numérico e as conclusões obtidas a partir dele. Dada a forma do termo de interação em (1.1), ele pode ser

Figura 1.2: Discretização logarítmica da banda de condução .

reescrito como

$$-\rho J(f_{0,\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu,\nu} f_{0,\nu} \cdot \vec{S}) \quad (1.10)$$

onde

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-D}^D c_\epsilon d\epsilon, \quad (1.11)$$

onde c_ϵ destrói um elétron de condução com energia ϵ .

A banda de condução é discretizada (Fig. 1.2) em subintervalos da forma

$$[\Lambda^{-n} D, \Lambda^{-n+1} D],$$

onde $\Lambda > 1$ e é definida uma transformação do grupo de renormalização . Partindo-se do termo de interação , a cada transformação é adicionada ao hamiltoniano uma parte da banda de condução , grosseiramente um dos intervalos acima, começando com $n = 0$, depois $n = 1$, $n = 2$, e assim sucessivamente. Vemos portanto, que à medida que as transformações vão sendo feitas, estados de condução com energia cada vez menor são incorporados ao hamiltoniano. O novo hamiltoniano, com a contribuição de baixa energia, é diagonalizado, e a cada transformação têm-se auto-estados mais corretos. Para o cálculo de uma propriedade termodinâmica à temperatura T , os estados com energia (relativa à energia do estado fundamental) $E \gg k_B T$ não contribuem para o resultado, pois são amortecidos pelo fator de Boltzman, e podem ser assim descartados. Por outro lado, da forma como a transformação é definida, quando estivermos na transformação N , em que esteja sendo introduzida uma escala de energia da ordem de $k_B T$, basta fazermos mais umas poucas transformações e já estaremos em condições de obter um resultado preciso para a propriedade termodinâmica. Dessa forma, Wilson relacionou a cada transformação N uma faixa de temperaturas em que a propriedade termodinâmica poderia ser calculada. Ele calculou a contribuição da impureza à susceptibilidade magnética para qualquer $k_B T < D$,

saindo do regime fracamente acoplado típico das altas temperaturas ($T \gg T_K$), atingiu o regime fortemente acoplado em baixas temperaturas ($T \ll T_K$), para acoplamento antiferromagnético.

Baseado numa discussão geral sobre operadores marginais, Wilson foi capaz de identificar a partir dos resultados numéricos que a susceptibilidade magnética da impureza, $\chi(T)$, deveria satisfazer

$$\Phi(4k_B T \chi(T) - 1) = \Phi(\rho J) + \ln(k_B T / \tilde{D}(\rho J)), \quad (1.12)$$

para $T \gg T_K$, onde $\Phi(x)$ é uma função universal que ele determinou ser aproximadamente igual a

$$\Phi(x) = -1/x - 0.5 \ln |x| + 1.5824x + O(x^2). \quad (1.13)$$

A função $\tilde{D}(\rho J)$ é uma função analítica de ρJ , sendo aproximadamente igual a $0.85D$ para $\rho J = 0$ [15].

Para expressar mais enfaticamente a universalidade, Wilson adotou a seguinte definição para a temperatura Kondo

$$\Phi(\rho J) = \ln(\tilde{D}(\rho J) / k_B T_K), \quad (1.14)$$

ou seja,

$$k_B T_K = \tilde{D}(\rho J) e^{-\Phi(\rho J)}, \quad (1.15)$$

de modo que 1.12 pode ser escrita como

$$\Phi(4k_B T \chi(T) - 1) = \ln(T / T_K), \quad (1.16)$$

onde explicitamente vemos que $k_B T \chi(T)$ é uma função universal de T / T_K .

Para $T \ll T_K$, Wilson determinou numericamente que as transformações levavam o hamiltoniano para o ponto fixo de impureza fortemente acoplada. Rigorosamente no ponto fixo, a impureza está acoplada a um elétron da banda de condução (no estado f_0 definido em (1.11)), ficando os demais elétrons livres porém com uma defasagem de $\pi/2$ no nível de Fermi. Para temperaturas $0 < k_B T \ll T_K$, os demais elétrons não são totalmente independentes, como resquício da impureza, existe ainda uma pequena correlação entre eles, que constituem, portanto, um *líquido* de Fermi. A contribuição da impureza à uma propriedade termodinâmica, que vamos designar simplesmente como propriedade da impureza, é dada pela diferença entre

o valor dessa propriedade para o sistema todo na presença da impureza e o valor dessa propriedade para o sistema sem a impureza. Conseqüentemente, a susceptibilidade magnética da impureza para $T \ll T_K$ é igual à diferença entre as susceptibilidades magnéticas do líquido de Fermi e do gás de Fermi original, sendo portanto constante para temperaturas suficientemente baixas. O calor específico, analogamente, é proporcional à temperatura. Wilson determinou expressões para $k_B T \chi$ e $C(T)$ em baixas temperaturas. Ambas dependem de T_K , que por sua vez depende de ρJ , no entanto a razão

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C(T)}{T \chi(T)} = \frac{4\pi^2 k_B^2}{3\mathcal{R}}, \quad (1.17)$$

possui um valor universal. Wilson encontrou $\mathcal{R} = 2$. Este fator $\mathcal{R}$ passou a ser denominado razão de Wilson. Interessantemente, para um gás de Fermi esta razão é igual a 1. Para o problema Kondo, o fato de $\mathcal{R} = 2 > 1$, indica que no líquido de Fermi formado após o acoplamento forte, a interação entre os elétrons privilegia estados magnéticos. Uma elegante análise do problema Kondo em baixas temperaturas baseada na teoria do líquido de Fermi foi feita por Nozières[16].

Finalmente, em 1980, Andrei e Wiegmann determinaram a solução exata para o problema Kondo através do Bethe ansatz e confirmaram os resultados de Wilson. Esta solução, bem como uma apresentação bastante abrangente do problema de impurezas magnéticas em metais pode ser encontrada no artigo de revisão de Tsvelick e Wiegmann[17].

Resumindo, podemos dizer de modo simplista, que o efeito Kondo consiste na blindagem do spin localizado através dos elétrons de condução, quando o acoplamento entre eles é antiferromagnético. Se $S = 1/2$, a blindagem será total, e se $S > 1/2$, será apenas parcial. Vamos considerar sempre o caso $S = 1/2$. Mais precisamente, ocorre o acoplamento forte entre o spin localizado e um elétron de condução [5], que se combinam em uma configuração *singlete* (e portanto com momento magnético nulo). O fascinante nesse problema é que o acoplamento forte vai ocorrer não importa quão tênue seja o acoplamento J . O que muda é apenas a temperatura a partir da qual poderemos verificar experimentalmente esse efeito. Para cada valor inicial J , podemos definir uma escala típica, a temperatura Kondo (T_K), e abaixo dessa temperatura poderemos constatar experimentalmente o acoplamento forte. Bem abaixo de T_K ,

temos o singlete discutido acima plenamente formado de modo que o spin localizado torna-se *inacessível*. Os demais elétrons de condução tornam-se essencialmente livres, havendo, como último indício da existência da impureza, apenas uma interação residual entre eles. Do ponto de vista experimental, se fôssemos medir a contribuição do spin localizado à susceptibilidade magnética do sistema todo, não encontraríamos mais o comportamento típico de momento magnético localizado encontrado em alta temperatura ($T \gg T_K$),

$$\chi \propto \frac{1}{T},$$

a única coisa que mediríamos seria a diferença entre as susceptibilidades magnéticas do líquido de Fermi e do gás de Fermi original, obtendo assim um valor *constante*, típico de líquido de Fermi. O momento magnético localizado foi blindado pelos elétrons de condução .

1.2 O problema de duas impurezas

Retomando a discussão do problema de duas impurezas. Trata-se de um sistema físico possuindo uma segunda impureza localizada a uma determinada distância R da primeira e acoplada aos elétrons de condução da mesma forma que a aquela. A princípio não há interação direta entre os spins das impurezas localizadas, no entanto, efetivamente se estabelece uma interação dipolar da forma

$$-I \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (1.18)$$

originada de excitações virtuais na banda de condução . Essa é a interação RKKY, que naturalmente depende da distância R entre as impurezas. Ela decai muito rapidamente com o aumento de R , além de possuir comportamento oscilante, em que o acoplamento entre os spins localizados alterna entre ferromagnético e antiferromagnético à medida que a distância R é aumentada. Para separações muito grandes, temos

$$I \approx (\rho J)^2 \frac{\cos(2k_f R)}{(2k_f R)^3} D, \quad (1.19)$$

onde k_f é o momentum de Fermi.

A análise em [2] estabelece que o modelo pode apresentar essencialmente três comportamentos, dependendo da razão I/T_K , sendo T_K a temperatura Kondo do modelo de 1 impureza. Se $|I| \ll T_K$, teremos, basicamente, cada impureza sofrendo um efeito Kondo independentemente da outra. Por outro lado, para $|I| \gg T_K$, o modelo apresenta dois comportamentos novos. Pensando apenas no termo $-I\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, vemos que seus autovetores são os estados resultantes da soma dos spins $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$. Para dois spins $1/2$, a soma resulta em um singlete e um tripleto.

Quando $I < 0$ (caso antiferromagnético), teremos o congelamento das impurezas na configuração singlete quando a temperatura tornar-se menor do que I . Esse congelamento impede a manifestação do efeito Kondo, pois ele suprime o mecanismo de “spin-flip” entre os elétrons de condução e os spins localizados, uma vez que cada spin localizado não está mais livre para inverter sua orientação. Jayaprakash *et. al.* discutiram a contribuição das impurezas à susceptibilidade magnética, e previram, nesse caso, sua rápida queda a zero quando T tornar-se menor do que I . Tal previsão foi confirmada mais tarde por Silva *et. al.*[18]. Na figura 1.3, colocamos a previsão qualitativa extraída de [2] e o cálculo numérico extraído de [18].

Quando $I > 0$ (caso ferromagnético), as impurezas ficarão restritas aos estados do tripleto tão logo a temperatura torne-se menor do que I . O modelo de duas impurezas possui simetria de inversão em relação ao ponto médio do segmento que as une, além de simetria de rotação em torno desse eixo, o que, como veremos no capítulo 2, implica que o modelo seja descrito por dois canais de condução, um composto por estados pares sob inversão e outro por estados ímpares. Ocorre, em geral, que os acoplamentos desses canais aos spins localizados são diferentes, e Jayaprakash *et. al.*[2] previram o efeito Kondo de dois estágios. Inicialmente o canal mais fortemente acoplado promove a blindagem do spin $S = 1$ do tripleto, gerando um spin efetivo igual a $1/2$, que se acopla ao outro canal de condução. Como enfatizado em [2], esse spin $1/2$ é um objeto complicado, envolvendo os spins localizados e os elétrons de condução. Nesse primeiro estágio, a susceptibilidade magnética das impurezas, cai de um valor próximo de $2/3$ ($1/3S(S+1)$ para $S = 1$) a um valor próximo de $1/4$ (para $S = 1/2$). Baixando-se a temperatura ainda mais, teremos o segundo estágio do efeito Kondo, em que o segundo canal de condução blindará aquele spin $1/2$ efetivo, e a susceptibilidade magnética das impurezas decairá

a zero.

Esquemáticamente, podemos construir um diagrama para ilustrar os diferentes regimes do modelo Kondo de duas impurezas de acordo com os parâmetros ρJ e $k_f R$ (Fig. 1.4).

Nesse diagrama distinguimos três regiões, uma em que temos, essencialmente, efeito Kondo usual em cada impureza ($k_B T_K \gg |I|$), outra em que temos efeito Kondo de dois estágios e outra em que não temos efeito Kondo. Naturalmente, as fronteiras entre essas regiões não são bem definidas, as transições entre um regime e outro são suaves, e o leitor deve encarar as linhas que separam os diferentes regimes como apenas um sinalizador de que em torno delas o comportamento do modelo está fazendo uma transição e não pode ser bem enquadrado em um dos comportamentos padrão. Essas linhas representam as curvas $k_B T_K = |I|$. E devemos notar ainda que para valores pequenos de $k_f R$, estamos fazendo um certo abuso ao denotarmos a região acima da linha sinalizadora por Kondo usual. Ocorre por exemplo, que a defasagem no nível de Fermi nesta região não é igual a $\pi/2$ como acontece no problema Kondo de uma impureza. Como demonstrado em [19], esta defasagem é menor do que $\pi/2$ mesmo no limite $|I|/T_K \rightarrow 0$. À medida que a distância entre as impurezas aumenta, esse limite aproxima-se de $\pi/2$. Assim a região denotada por Kondo usual deve ser interpretada como uma região em que o modelo se comporta de modo muito semelhante a duas impurezas infinitamente distantes, mas não exatamente igual.

O modelo prosseguiu sem despertar interesse significativo na comunidade até 1988, quando B. Jones, Varma e Wilkins [20] reportaram a existência de um ponto crítico no modelo, no qual teríamos comportamento de líquido não de Fermi. Esse resultado, obtido utilizando-se o GRN, logo motivou novos estudos do modelo com outras técnicas. Fye e Hirsch[21], utilizando o método de Monte Carlo quântico, não encontraram o ponto crítico, inaugurando uma controvérsia que duraria cerca de 7 anos, com sucessivos trabalhos apontando numa e noutra direção. Em [19], há um detalhado levantamento bibliográfico dos trabalhos nesse período de controvérsia. Aos poucos foi se consolidando o entendimento de que a existência de simetria partícula-buraco na versão do modelo investigado era a responsável pela existência do ponto crítico [22][23][24].

FIG. 2. Schematic plots of $T\chi_{\text{imp}}$ for the two-impurity Kondo problem for the three cases considered in the text. In case A, where $T_K \gg |I|$, there is a slow crossover from the 2LM to the two-frozen-impurity (2FI) regime due to the Kondo effect. In case B, there is a rapid crossover from the 2LM to the 2FI regime as the antiferromagnetic RKKY interaction locks the impurity spins into a singlet. In case C, that of ferromagnetic $I \gg T_K$, we have the various regimes indicated at the top of the figure. The temperatures T_{KA} and T_{K-} refer to this case.

FIG. 1. Temperature dependence of the squared effective magnetic moment for three impurity separations [for $J = 0.1D$ and particle-hole asymmetry $D/(v_F k_F) = 1$] [16]. The bold lines are the single-impurity Bethe-ansatz curves describing Kondo crossovers, and the solid lines represent Eq. (4). The single-impurity curve ($R \rightarrow \infty, \times$) serves as a template for the low-temperature tail of the two-stage Kondo effect ($k_F R = \pi/2, \circ$). As the temperature lowers from $k_B T = D$, the susceptibility rises and falls, as a triplet forms [χ_{FM} , described by Eq. (4) with the effective ferromagnetic RKKY interaction $I = -8 \times 10^{-3}D$] and is screened, first by the even channel ($S = 1 \rightarrow 1/2$) and then by the odd one ($S = 1/2 \rightarrow 0$). By contrast, the effective moment decays rapidly ($k_F R = \pi, \bullet$) when a singlet is formed (χ_{AFM} described by the effective antiferromagnetic interaction $I = 3 \times 10^{-3}D$); at lower temperatures, the Van Vleck susceptibility (dashed line in the inset) becomes dominant.

Figura 1.3: Susceptibilidade magnética das impurezas no modelo Kondo de 2 impurezas. Acima, a previsão de Jayaprakash *et. al*[2] e abaixo a curva determinada a partir de um cálculo GRN por Silva *et. al*[18].

Figura 1.4: Diagrama ilustrativo dos diferentes regimes possíveis para o modelo Kondo de duas impurezas na versão assimétrica e sem introduzir uma interação da forma $I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. Tal interação existe via o mecanismo RKKY, podendo ser ferromagnética ou antiferromagnética. Se a temperatura Kondo (T_K) for muito maior do que a interação RKKY (I), temos, grosso modo, efeitos Kondo independentes em cada impureza. Esta é a região denotada por Kondo usual. Para interação RKKY ferromagnética e muito maior do que T_K , temos efeito Kondo de dois estágios e para interação RKKY antiferromagnética e muito maior do que T_K , não temos efeito Kondo, estando as impurezas congeladas na configuração singleto. As linhas indicando a separação entre os diferentes regimes são aquelas em que $T_K = |I|$, porém as transições são suaves, tais linhas apenas sinalizam a zona de transição.

Ocorre que os acoplamentos de cada estado eletrônico da banda de condução aos spins localizados dependem da energia. É prática corrente desprezar essa dependência no problema de uma impureza, tomando-se para o acoplamento seu valor no nível de Fermi, pois nesse caso se verifica que tal dependência é irrelevante no sentido do grupo de renormalização, isto é, não afeta os resultados universais em baixas temperaturas (naturalmente, isto vale quando ainda temos $T_K \ll D$, onde D é a semi-largura da banda de condução).

Entretanto, essa aproximação quando feita no problema de duas impurezas não significa estar desprezando apenas termos irrelevantes. Desse modo, desprezar a dependência dos acoplamentos com a energia significa, na prática, estar considerando um modelo diferente. De fato, desde então, costuma-se chamar o modelo em que não há dependência dos acoplamentos com a energia por simétrico, pois há simetria partícula-buraco.

Uma diferença imediata é que a interação RKKY no modelo simétrico é sempre ferromagnética (ver seção 3 do próximo capítulo) e assim um termo da forma

$$I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (1.20)$$

com $I_0 > I$, deve ser adicionado ao hamiltoniano de modo a permitir o estudo da competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY. O modelo simétrico com o termo acima naturalmente possui um diagrama diferente, pois I_0 não depende da separação entre as impurezas, de modo que a interação RKKY se aproxima de uma constante rapidamente. No entanto, em termos gerais, os possíveis comportamentos do modelo são os mesmos do modelo assimétrico discutido acima, a não ser na região do espaço de parâmetros em que a versão simétrica apresenta os pontos críticos. Esta região é a aquela em torno da linha separando o regime antiferromagnético do regime Kondo simples. Suponha que estamos bem dentro da região antiferromagnética e que $k_f R = \pi$. No modelo simétrico, as únicas defasagens (no nível de Fermi) compatíveis com a simetria partícula-buraco são $\delta = 0$ e $\delta = \pi/2$, enquanto o modelo assimétrico permite qualquer valor para a defasagem. Assim, com $|\rho J|$ suficientemente pequeno para que $T_K \ll$ interação RKKY, a defasagem no modelo simétrico é rigorosamente igual a zero e no modelo assimétrico, praticamente igual a zero. À medida que aumentamos $|\rho J|$, a defasagem no modelo assimétrico cresce lentamente até atingirmos a região de transição, quando ela sofre uma variação rápida,

porém contínua, atingindo um valor próximo de $\pi/2$. O modelo simétrico, no entanto, segue com defasagem igual a zero até um especial valor ρJ_C , onde *descontinuamente* a defasagem passa a $\pi/2$. O ponto de descontinuidade é o ponto crítico, onde as excitações de mais baixa energia não se comportam como aquelas de um líquido de Fermi. Numericamente, se fôssemos interpretar tais excitações como quase-partículas, veríamos que as interações entre elas são tão fortes, que nem em primeira aproximação teríamos que a energia do sistema com 2 quase-partículas é igual à soma das energias dessas quase-partículas sozinhas (em [25] há exemplos de uma caracterização numérica via GRN de um comportamento de líquido não de Fermi).

Em [18] e [19] encontramos um cuidadoso tratamento via GRN do problema de duas impurezas. Nesses trabalhos, se define um parâmetro chamado assimetria (a ser apresentado mais adiante) que permite tornar o modelo simétrico (assimetria = 0) bem como variar continuamente o grau de assimetria. As propriedades de baixa temperatura foram sistematicamente estudadas em função desse parâmetro justamente ao longo da reta $k_f R = \pi$ no diagrama da Fig. 1.4. Em baixas temperaturas, como no problema de 1 impureza, o calor específico das impurezas é linear com a temperatura e a susceptibilidade magnética é constante. Silva *et. al.* [18] encontraram um elegante e até mesmo inesperado tipo de universalidade no modelo de duas impurezas, permitindo que curvas do coeficiente angular do calor específico e curvas da susceptibilidade magnética a $T = 0$ em função da razão $|I|/T_K$, obtidas para diferentes valores da assimetria, fossem colapsadas em curvas universais. Conforme já indicado na figura 1.3, nesse trabalho é também calculada a susceptibilidade magnética das impurezas como função da temperatura, desde $T = 0$ até $T \lesssim D$ ($D =$ semi-largura da banda de condução), ilustrando a extrema adequação do GRN para o tratamento desse problema. Apesar dessa excelente adequação, desde esse trabalho, sucessivas tentativas para o cálculo do calor específico das duas impurezas em função da temperatura têm falhado sistematicamente, mesmo com a utilização de fartos recursos computacionais. O objetivo central dessa tese é apresentar por que tais falhas vinham ocorrendo bem como, uma maneira de contorná-las, a qual nos permitiu obter curvas essencialmente exatas para o calor específico. Para melhor apreciação do leitor, a figura 1.5 traz a comparação entre um resultado obtido sem as melhorias introduzidas nessa

tese e um resultado incorporando essas melhorias, ambos calculados com os mesmos recursos computacionais e os mesmos parâmetros de discretização . Conforme mencionamos acima ao nos referirmos à solução de Wilson para o problema Kondo, para implementarmos o grupo de renormalização numérico é necessário fazer uma discretização do intervalo de energias correspondente à banda de condução . Uma vez feita a discretização , o Hamiltoniano deve ser reescrito em uma base discreta, o que naturalmente requer aproximações . No entanto, devemos escolher a base discreta de modo a preservar integralmente os termos de acoplamento entre os elétrons de condução e os spins localizados. Ocorre que quando há dependência com a energia nesses acoplamentos, a base discreta mais conveniente difere daquela utilizada originalmente por Wilson [5], conforme alguns autores já haviam observado[26][27][28] em outros modelos. Apesar disso todas as tentativas de cálculo do calor específico até então adotavam a base discreta de Wilson. Consequentemente, nosso primeiro passo foi fazer essa mudança de base, porém como veremos no próximo capítulo, tal mudança de base ainda não é suficiente para o adequado tratamento da assimetria partícula-buraco, principalmente se, por razões computacionais, somos obrigados a utilizar uma malha grossa na discretização mencionada acima. Essa correção adicional vem a ser a principal contribuição dessa tese. Com ela pode-se obter o calor específico com boa precisão em praticamente todo o espaço de parâmetros utilizando malhas grossas. A única exceção ocorre na zona de transição entre os regimes antiferromagnético e o regime Kondo simples, onde somos obrigados a refinar a malha de discretização para manter a qualidade do cálculo. Nessa região, como vimos acima, a defasagem dos elétrons de condução no nível de Fermi varia rapidamente de um valor quase nulo a um valor próximo de $\pi/2$. Finalmente, vale dizer que os esforços para calcular o calor específico também são motivados pelo fato de que os “crossing-overs” que ocorrem à medida que a temperatura é baixada, isto é, as sucessivas reduções do número de graus de liberdade “ativos” das impurezas, são caracterizados muito melhor no calor específico do que na susceptibilidade magnética (Fig.1.3). Enquanto na susceptibilidade magnética os “crossing-overs” aparecem como mudanças de patamares, no calor específico, eles aparecem como picos (Fig. 1.5).

Figura 1.5: Comparação entre o calor específico das duas impurezas calculado com as correções deste trabalho (discretização especial) e o calor específico calculado sem elas (discretização usual).

Capítulo 2

Os Modelos e o Grupo de Renormalização Numérico

Nesse capítulo vamos apresentar em detalhe os modelos estudados nesta tese e, em seguida, apresentaremos a abordagem de Wilson ao problema Kondo fazendo as necessárias adaptações ao problema de duas impurezas. O fato do acoplamento entre os elétrons de condução e os spins localizados depender da energia vai requerer atenção especial como veremos através da comparação entre resultados numéricos e resultados analíticos para o modelo de Anderson de duas impurezas sem correlação. A partir dessa comparação, deduziremos uma correção adicional às energias discretas da banda de condução, o que nos permitirá utilizar malhas de discretização relativamente grossas com considerável redução de custo computacional.

2.1 Modelos de duas impurezas

2.1.1 Modelo Kondo de duas impurezas

Consideremos o seguinte hamiltoniano, descrevendo dois spins localizados imersos em um banho fermiônico formado pelos elétrons de condução. Cada spin localizado representa um elétron localizado em um orbital atômico e fortemente ligado, de modo que podemos considerar a ocupação desse orbital sempre igual a 1. Trata-se de uma imediata generalização do

hamiltoniano do modelo de uma impureza para o caso de duas impurezas.

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon(\vec{k}) c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} - \frac{J}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu, \nu} \psi_\mu^\dagger(\vec{R}_i) \vec{\sigma}_{\mu, \nu} \psi_\nu(\vec{R}_i) \cdot \vec{S}_i, \quad (2.1)$$

onde $\vec{R}_1 = \vec{R}/2$ e $\vec{R}_2 = -\vec{R}/2$ e $\vec{S}_i$ o momento magnético localizado na posição $\vec{R}_i$.

O primeiro termo do hamiltoniano descreve uma banda de condução de elétrons não inte-
ragentes. Daqui para frente vamos admitir, por simplicidade, que a relação de dispersão seja
isotrópica, isto é, que as energias dependam apenas do módulo do vetor de onda,

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(k).$$

O segundo e o terceiro termos descrevem a interação entre os spins localizados nas posições $\vec{R}/2$
e $-\vec{R}/2$ e a banda de condução. Convenientemente, temos adotado um sistema de coordenadas
com a origem no ponto médio do segmento que une os dois spins. $\psi(\vec{R})$ representa o operador
de campo,

$$\psi(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_{\vec{k}}, \quad (2.2)$$

que cria um elétron na posição $\vec{R}$.

Vamos considerar que a interação entre os spins de condução e os spins localizados seja anti-
ferromagnética, ou seja, $J < 0$, permitindo o aparecimento do efeito Kondo, em que os spins dos
elétrons de condução tendem a blindar os spins localizados. Vamos considerar $S_1 = S_2 = 1/2$,
o que confina nosso modelo a um mínimo de graus de liberdade.

Todas as energias de partícula independente são dadas em relação à energia do nível de
Fermi, que daqui para frente tomaremos como sendo igual a zero. Por fim vamos considerar
que a banda de condução possua energias desde $-D$ a D .

Nosso hamiltoniano possui simetria de rotação em torno do eixo que une os dois spins
localizados, que consideraremos como o eixo z , além de haver simetria de inversão em torno da
origem.

Para tirar proveito dessas simetrias vamos descrever a banda de condução por ondas esféricas,
ao invés de ondas planas, pois elas sendo dadas por [29]

$$\varphi_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi),$$

são auto-estados de L_z e possuem paridade bem definida ($(-1)^l$). A função $j_l(kr)$ é uma função de Bessel esférica e Y_l^m um esférico harmônico.

O operador de campo pode ser escrito como

$$\psi(\vec{R}) = \sum_{l,m} \int dk \varphi_{k,l,m}(r, \theta, \phi) a_{k,l,m}, \quad (2.3)$$

onde o operador $a_{k,l,m}$ cria um elétron com energia $\epsilon(k)$ e números quânticos l e m . Como por definição os orbitais estão localizados ao longo do eixo z , correspondendo a $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, os únicos esféricos harmônicos que se acoplam a eles são aqueles com $m = 0$. Portanto, nosso hamiltoniano se divide em um termo com estados de condução com $m = 0$ e acoplados aos spins localizados, e um termo, já diagonal, com estados de condução com $m \neq 0$ e desacoplados dos spins localizados. Daqui para frente nos restringiremos ao primeiro termo. Tendo em conta que

$$\begin{aligned} Y_l^0(0, \phi) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}, \\ Y_l^0(\pi, \phi) &= (-1)^l Y_l^0(0, \phi), \end{aligned}$$

o termo de interação pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} H_{int} &= -\frac{J}{2} \sum_{l,l'} \left\{ \int dk \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kR/2) a_{k,l,0,\mu}^\dagger \right\} \vec{\sigma}_{\mu,\nu} \left\{ \int dk' \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2k'^2}{\pi}} j_{l'}(k'R/2) a_{k',l',0,\mu} \right\} \\ &\cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(l+l')} \vec{S}_2). \end{aligned} \quad (2.4)$$

A soma em l e l' acima pode ser desmembrada em quatro partes, uma com ambos pares, outra com ambos ímpares, outra com l par e l' ímpar e outra com l ímpar e l' par. Dessa forma é conveniente absorver as somas em l e l' definindo novos operadores que dependam apenas do número quântico k ,

$$c_{k,0} \equiv \frac{1}{\mathcal{N}_0} \sum_{l \text{ par}} \sqrt{2l+1} j_l(kR/2) a_{k,l,0} \quad (2.5)$$

$$c_{k,1} \equiv \frac{1}{\mathcal{N}_1} \sum_{l \text{ ímpar}} \sqrt{2l+1} j_l(kR/2) a_{k,l,0}. \quad (2.6)$$

As constantes $\mathcal{N}_p$ são determinadas impondo-se que os novos operadores tenham relações de comutação usuais,

$$\{c_{k,p}, c_{k',p}^\dagger\} = \delta(k - k'), \quad (2.7)$$

$$\{c_{k,p}, c_{k',p}\} = 0, \quad (2.8)$$

$$\{c_{k,p}^\dagger, c_{k',p}^\dagger\} = 0, \quad (2.9)$$

além de que, obviamente, operadores de paridades distintas anticomutam.

Dessa forma, o termo de interação fica igual a

$$\begin{aligned} H_{int} = & -\frac{J}{2} \sum_{p,p'} \left\{ \int dk \mathcal{N}_p(k) \sqrt{\frac{k^2}{2\pi^2}} c_{k,p,\mu}^\dagger \right\} \vec{\sigma}_{\mu,\nu} \left\{ \int dk' \mathcal{N}_{p'}(k') \sqrt{\frac{k'^2}{2\pi^2}} c_{k',p',\mu} \right\} \\ & \cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(p+p')} \vec{S}_2). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Para finalizar toda esta seqüência de mudanças de base, vamos mudar da representação dos momenta, k , para a representação das energias. Teremos no lugar dos operadores $c_{k,p}$, operadores, $c_{\epsilon,p}$, dados por

$$c_{\epsilon,p} = \sqrt{\frac{dk}{d\epsilon}} c_{k,p}, \quad (2.11)$$

de modo que

$$\{c_{\epsilon,p}, c_{\epsilon',p}^\dagger\} = \delta(\epsilon - \epsilon').$$

Lembrando que a densidade de estados por unidade de volume e por spin é dada por

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\epsilon}, \quad (2.12)$$

o termo de interação passa a ser reescrito como

$$\begin{aligned} H_{int} = & -\frac{J}{2} \sum_{p,p'} \left\{ \int d\epsilon \sqrt{\rho(\epsilon)} \mathcal{N}_p(k) c_{\epsilon,p,\mu}^\dagger \right\} \vec{\sigma}_{\mu,\nu} \left\{ \int d\epsilon' \sqrt{\rho(\epsilon')} \mathcal{N}_{p'}(k) c_{\epsilon',p',\mu} \right\} \\ & \cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(p+p')} \vec{S}_2), \quad p, p' = 0, 1 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Para determinar as constantes $\mathcal{N}_p$, vamos utilizar as seguintes relações [30]

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(z)^2 = 1, \quad (2.14)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) j_l(z)^2 = \frac{\sin(2z)}{2z}, \quad (2.15)$$

$$(2.16)$$

de onde deduzimos imediatamente que

$$\mathcal{N}_p(k) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + (-1)^p \frac{\sin(kR)}{kR} \right)}. \quad (2.17)$$

Apesar da densidade de estados $\rho(\epsilon)$ depender da energia, esta dependência não será considerada aqui. Vamos tratar este termo como constante, considerando-o igual ao seu valor no nível de Fermi. Reteremos, no entanto, a dependência com a energia presente nos coeficientes $\mathcal{N}_p(k)$. Como visto no capítulo anterior, se desconsiderarmos a dependência com a energia tanto de $\rho(\epsilon)$ quanto de $\mathcal{N}_p$, a física do problema de duas impurezas pode ser modificada a depender dos parâmetros em questão. A modificação pode ser de natureza qualitativa quando a interação $RKKY$ for aproximadamente igual à temperatura Kondo do modelo de uma impureza. Sem a dependência com a energia, o modelo exibe um ponto crítico [20], que não existe quando a dependência é mantida [18]. O fato é que a dependência com a energia existe nos dois termos, porém como o segundo é característico do problema de duas impurezas, vamos reter sua dependência com a energia e tomar o outro como constante, como feito no problema de uma impureza. Tal simplificação pode ser entendida como uma definição mais precisa do modelo que desejamos estudar.

Assim o hamiltoniano considerado daqui para frente, será

$$\begin{aligned} H = & \sum_{p,\sigma} \int d\epsilon \epsilon c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger c_{\epsilon,p,\sigma} \\ & - \frac{\rho J}{2} \sum_{p,p'} \sum_{\mu,\nu} \left\{ \int d\epsilon \mathcal{N}_p(k) c_{\epsilon,p,\mu}^\dagger \right\} \vec{\sigma}_{\mu,\nu} \left\{ \int d\epsilon' \mathcal{N}_{p'}(k) c_{\epsilon',p',\nu} \right\} \cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(p+p')} \vec{S}_2), \end{aligned} \quad (2.18)$$

que contém dois canais de condução (par e ímpar), com graus de liberdade indexados por uma variável unidimensional (k), ao invés da banda de condução original, onde tal variável era tridimensional. Tal diferença se deve ao fato de termos retido apenas os canais acoplados aos spins localizados. A parte de interação apresenta dois termos semelhantes à do modelo Kondo de uma impureza, no entanto, aparece agora o spin total das impurezas, $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Em um deles, o canal par interage com o spin total e no outro, o canal ímpar interage com ele. Os outros dois termos envolvem interação com a diferença $\vec{S}_1 - \vec{S}_2$ e produzem a destruição de um elétron num canal e a criação de outro elétron no canal oposto. Naturalmente, o hamiltoniano conserva a paridade, sendo que a diferença $\vec{S}_1 - \vec{S}_2$ compensa a inversão acima.

Pode ser útil para a melhor compreensão do modelo de duas impurezas, considerarmos, momentaneamente, o hamiltoniano (2.18) sem os termos proporcionais a $(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)$. Neste caso, as impurezas estariam ou na configuração singleto ou na configuração tripleto, não havendo possibilidade de transição entre elas. Os autoestados poderiam ser divididos em duas colunas. Em uma delas, a coluna do singleto, representamos as energias dos estados excitados a partir da energia do estado fundamental quando as impurezas estão na configuração singleto. Como $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = 0$, as bandas de condução estão desacopladas das impurezas, e os estados excitados são formados por partículas e/ou buracos nessas bandas. Na outra coluna, a do tripleto, fazemos a mesma representação das energias dos estados excitados formando um contínuo a partir da energia do estado fundamental com as impurezas no tripleto. Como veremos mais adiante, neste caso a interação RKKY é ferromagnética, de modo que a coluna do tripleto começa em uma energia I abaixo da coluna do singleto. Além do mais, agora existe acoplamento entre os elétrons de condução e as impurezas, havendo efeito Kondo, o qual deve baixar mais um pouco a energia do estado fundamental (por $k_B T_K$). Por conta do efeito Kondo, as primeiras excitações serão formadas por partículas e/ou buracos com defasagem de $\pi/2$, ao contrário das excitações na coluna do singleto, cuja defasagem é igual a zero.

Ao introduzirmos os termos proporcionais a $\vec{S}_1 - \vec{S}_2$ no hamiltoniano, haverá o acoplamento entre as colunas, pois tais termos permitem a transição entre elas. O principal efeito será a correção da interação RKKY, que recebe uma contribuição negativa podendo até mesmo tornar-se antiferromagnética. Se conseguíssemos dividir estes termos em duas partes, uma que apenas corrige a interação RKKY, digamos V_I e outra que produz transições entre as colunas sem alterar a interação RKKY, digamos V_T , ainda teríamos a imagem das colunas, com uma posição relativa corrigida e com um acoplamento efetivo entre elas. Estas situações são indicadas na figura 2.1. Variando o valor de ρJ ou o valor de $k_f R$ ou mesmo introduzindo um termo $I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, podemos alterar a disposição das colunas atingindo eventualmente uma situação em que $|I| \approx k_B T_K$. Nesta situação, o termo permitindo transições entre as colunas torna-se muito importante na determinação do estado fundamental e das primeiras excitações do modelo. Se tivermos $k_B T_K \gg |I|$, esta representação em colunas deixa de ser um bom ponto de partida,

Figura 2.1: Representação dos diferentes regimes do modelo Kondo de duas impurezas por meio das colunas do singleto e do tripleto. Da esquerda para a direita, temos primeiro o regime ferromagnético com $I \gg k_B T_K$, depois o regime antiferromagnético com $|I| \gg k_B T_K$ e por último o caso em que $k_B T_K \gg |I|$, correspondente à blindagem individual de cada spin, onde a representação por meio de colunas deixa de ser um referencial adequado para a descrição do modelo, pois não é mais possível separar as colunas.

pois neste caso a mistura entre as colunas é tão efetiva, que o ponto de partida mais adequado é aquele de duas impurezas sendo blindadas independentemente.

2.1.2 Modelo de Anderson de duas impurezas

Apesar do foco principal desta tese ser a obtenção do calor específico das impurezas no modelo de Kondo, o procedimento numérico pode ser prontamente estendido para tratar o modelo de Anderson, que é mais geral, possuindo um espaço de parâmetros maior. Há, ainda, uma faixa de parâmetros em que o modelo de Anderson pode ser mapeado no modelo de Kondo, tal mapeamento é conhecido na literatura como transformação de Schrieffer-Wolf[31]. Outro ponto importante do modelo de Anderson, é que existe um subconjunto de parâmetros para os quais o hamiltoniano é quadrático, o que do ponto de vista numérico pode ser importante, uma vez que podemos comparar resultados numéricos com resultados exatos. De fato, foi desta comparação que surgiu a idéia de como aperfeiçoar o procedimento numérico para melhor tratar a assimetria partícula-buraco, o que depois mostrou-se vital para o cálculo do calor específico

do modelo de Kondo.

Após apresentarmos o hamiltoniano do modelo de Anderson, tendo em vista o desenvolvimento da seção anterior, poderemos rapidamente simplificá-lo, em completa analogia com o que foi feito acima.

No hamiltoniano de Anderson de duas impurezas, temos dois orbitais imersos em um banho fermiônico formado pelos elétrons de condução de um metal não magnético. Cada orbital possui energia ϵ_d e há um termo de repulsão eletrostática em cada um deles, dificultando a dupla ocupação dos mesmos. Os orbitais 1 e 2 estão localizados respectivamente em $\vec{R}/2$ e $-\vec{R}/2$. A influência dos elétrons de condução sobre os orbitais se dá por um termo de hibridização entre as funções de onda localizadas dos orbitais e as funções de onda estendidas dos elétrons de condução .

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + V \sum_{\sigma} [\psi_{\sigma}^\dagger(\frac{\vec{R}}{2}) c_{d,1,\sigma} + h.c.] + V \sum_{\sigma} [\psi_{\sigma}^\dagger(\frac{-\vec{R}}{2}) c_{d,2,\sigma} + h.c.] \\ & + \epsilon_d \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma}) + U n_{1,\uparrow} n_{1,\downarrow} + U n_{2,\uparrow} n_{2,\downarrow}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Todas as considerações feitas no modelo de Kondo serão adotadas aqui.

O primeiro termo do hamiltoniano descreve uma banda de condução de elétrons não interagentes. O segundo e o terceiro termos descrevem a hibridização mencionada acima. O quarto nos diz que a energia dos orbitais é ϵ_d , e o último termo representa a repulsão eletrostática dentro dos orbitais quando houver dupla ocupação .

Nos concentrando nos termos de hibridização inicialmente, podemos introduzir as ondas esféricas da seção anterior, com isto teremos novamente que apenas as ondas esféricas com componente $L_z = 0$ se hibridizam com os orbitais localizados. Isto vai nos permitir identificar dois canais de condução , um par e outro ímpar, como feito anteriormente para o modelo Kondo. Até o momento temos

$$H_{hib} = V \sum_{l,\sigma} \int dk \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kR/2) [a_{k,l,0,\sigma}^\dagger (c_{d,1,\sigma} + (-1)^l c_{d,2,\sigma}) + h.c.]. \quad (2.20)$$

O canal par vem dos termos com l par na equação acima, que se hibridizam com a combinação par

$$c_{d,e} = (c_{d,1} + c_{d,2})/\sqrt{2}, \quad (2.21)$$

enquanto o canal ímpar vem dos termos com l ímpar, que se hibridizam com a combinação ímpar

$$c_{d,e} = (c_{d,1} - c_{d,2})/\sqrt{2}. \quad (2.22)$$

Vamos absorver as somas em l da mesma forma que na seção anterior, definindo os mesmos novos operadores fermiônicos que lá. Com isto teremos

$$H_{hib} = V \sum_{p,\sigma} \int dk \frac{k}{\pi} [\mathcal{N}_p(k) c_{k,p,\sigma}^\dagger c_{d,p,\sigma} + h.c.], \quad (2.23)$$

onde as funções $\mathcal{N}_p(k)$ são as mesmas encontradas na seção anterior.

Em seguida, mudando para a representação das energias e introduzindo a densidade de estados, teremos

$$H_{hib} = \sum_{p,\sigma} \int d\epsilon \sqrt{\rho(\epsilon)} V^2 \sqrt{2} \mathcal{N}_p(k) [c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger c_{d,p,\sigma} + h.c.]. \quad (2.24)$$

Nesse ponto, novamente simplificamos o modelo, tomando $\rho(\epsilon)$ constante segundo as mesmas considerações da seção anterior. Definindo, como no problema de 1 impureza, a grandeza Γ (largura do nível localizado ao hibridizar-se com o contínuo),

$$\Gamma \equiv \pi \rho(0) V^2, \quad (2.25)$$

teremos finalmente,

$$H_{hib} = \sum_{p,\sigma} \int d\epsilon \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi}} \mathcal{N}_p(k) [c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger c_{d,p,\sigma} + h.c.]. \quad (2.26)$$

Agora vamos voltar ao hamiltoniano original e realizar as mudanças acima nos demais termos. O termo da banda de condução contendo apenas os estados acoplados ao orbitais fica, naturalmente, composto de uma banda par e uma ímpar,

$$H_{cond} = \sum_{p,\sigma} \int d\epsilon \epsilon c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger c_{\epsilon,p,\sigma}, \quad (2.27)$$

o termo proporcional a ϵ_d torna-se igual a

$$\epsilon_d \sum_{p,\sigma} c_{d,p,\sigma}^\dagger c_{d,p,\sigma},$$

e, finalmente, o termo de repulsão Coulombiana torna-se igual a

$$\begin{aligned}
H_U = & \frac{U}{2} [c_{d,e,\uparrow}^\dagger c_{d,e,\uparrow} c_{d,e,\downarrow}^\dagger c_{d,e,\downarrow} + c_{d,o,\uparrow}^\dagger c_{d,o,\uparrow} c_{d,o,\downarrow}^\dagger c_{d,o,\downarrow} + c_{d,e,\uparrow}^\dagger c_{d,e,\uparrow} c_{d,o,\downarrow}^\dagger c_{d,o,\downarrow} + c_{d,o,\uparrow}^\dagger c_{d,o,\uparrow} c_{d,e,\downarrow}^\dagger c_{d,e,\downarrow} \\
& + c_{d,e,\uparrow}^\dagger c_{d,o,\uparrow} c_{d,e,\downarrow}^\dagger c_{d,o,\downarrow} + c_{d,o,\uparrow}^\dagger c_{d,e,\uparrow} c_{d,o,\downarrow}^\dagger c_{d,e,\downarrow} + c_{d,e,\uparrow}^\dagger c_{d,o,\uparrow} c_{d,o,\downarrow}^\dagger c_{d,e,\downarrow} + c_{d,o,\uparrow}^\dagger c_{d,e,\uparrow} c_{d,e,\downarrow}^\dagger c_{d,o,\downarrow}] \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Naturalmente, quando a repulsão de Coulomb, U , for igual a zero, o hamiltoniano torna-se quadrático e tratável analiticamente. Esse tratamento será feito mais adiante, pois ele será importante para a discussão da melhoria do tratamento numérico da assimetria partícula-buraco.

Tendo em conta o hamiltoniano de Anderson, vemos que quando a energia $\epsilon_d < 0$ e $|\epsilon_d|, U \gg \Gamma$ teremos favorecimento das configurações das impurezas com apenas um elétron em cada orbital, ou seja, com spins localizados. As demais configurações são acessadas apenas por transições virtuais, gerando um acoplamento efetivo entre os spins localizados e as bandas de condução. Tal cálculo nos conduz a um hamiltoniano efetivo igual ao da seção anterior, onde o acoplamento ρJ é dado por

$$\rho J = -\frac{2\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{-\epsilon_d} + \frac{1}{\epsilon_d + U} \right). \quad (2.29)$$

2.1.3 Assimetria

Já estabelecemos que nossa banda de condução possui energias desde $-D$ a D . Vamos adotar uma relação de dispersão linear nas bandas de condução par e ímpar,

$$\epsilon = v_f(k - k_f), \quad (2.30)$$

onde k_f é o momentum de Fermi e v_f , a velocidade de Fermi. Apesar de tal escolha, o hamiltoniano (2.18) não é simétrico sob uma transformação partícula-buraco,

$$c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger \rightarrow c_{-\epsilon,p,-\sigma},$$

pois, embora as bandas de condução o sejam, nos termos de interação, temos

$$\mathcal{N}_p(k(-\epsilon)) \neq \mathcal{N}_p(k(\epsilon)),$$

o que destrói a simetria.

Essa assimetria pode ser representada quantitativamente por um novo parâmetro [19],[18]. Para introduzi-lo, vamos considerar o produto kR ,

$$kR = \left(\frac{\epsilon}{v_f} + k_f\right)R = k_f R \left(1 + \frac{\epsilon}{k_f v_f}\right) = k_f R \left(1 + \frac{D}{k_f v_f} \frac{\epsilon}{D}\right). \quad (2.31)$$

A assimetria, Δ , é definida por

$$\Delta = \frac{D}{k_f v_f}. \quad (2.32)$$

Quando ela for muito pequena, $kR \approx k_f R$, para qualquer valor de k . Isso implica $\mathcal{N}_p(k(-\epsilon)) \approx \mathcal{N}_p(k(\epsilon)) \approx \mathcal{N}_p(k_f)$. Desse modo, se Δ diminui, nosso hamiltoniano aproxima-se de um hamiltoniano simétrico sob transformação partícula-buraco. Por outro lado, se Δ aumenta, nosso hamiltoniano torna-se cada vez mais assimétrico sob tal transformação.

Como já dito antes, o aperfeiçoamento do modo de tratar numericamente essa assimetria é um dos pontos importantes desta tese, e será discutido em detalhes mais adiante.

2.1.4 Interação RKKY

Apesar do modelo acima, Eq.(2.18), não conter explicitamente um acoplamento da forma

$$-I \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

entre os spins localizados, tal acoplamento efetivamente acontece por meio dos elétrons de condução [6][7][8]. Quando $I > 0$, o acoplamento é ferromagnético, favorecendo o estado tripleto e deixando o estado singleto (da soma $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$) a uma energia I acima daquele. Para acoplamento anti-ferromagnético, ocorre o inverso. Para chegarmos a uma estimativa desse acoplamento, podemos tratar o termo de interação como perturbação, e analisar sua contribuição à energia do estado fundamental da parte não perturbada, ou seja, dos canais de condução desacoplados dos spins localizados. Ocorre que tal estado fundamental é 4 vezes degenerado, pois, cada spin possui dois estados ($\uparrow, \downarrow$) degenerados. É fácil perceber que não há correção de primeira ordem, de modo que somos conduzidos a considerar a perturbação em segunda ordem.

Dado que o termo de interação em (2.18) contém termos proporcionais à soma dos spins localizados, $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$, é conveniente considerarmos os auto-estados dessa soma. Desde que, na

ausência de interação, os estados de energia mais baixa são compostos pelos spins localizados mais as bandas de condução par e ímpar semi-preenchidas, vamos identificá-los simplesmente por

$$|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \text{ e } |0, 0\rangle.$$

Ou seja, o estado $|1, 1\rangle$, por exemplo, denota os spins no estado $j = 1$, $m = 1$ mais as bandas par e ímpar semi-preenchidas

Em segunda ordem, vamos construir a matriz $H(4 \times 4)$ cujos elementos são

$$\langle j, m | H | j', m' \rangle = \sum_I \frac{\langle j, m | H_{int} | I \rangle \langle I | H_{int} | j', m' \rangle}{E_0 - E_I}, \quad (2.33)$$

onde E_0 é a energias dos estados fundamentais degenerados e

$$H_{int} = -\frac{J}{2} \sum_{p,p'=0}^1 \left\{ \int d\epsilon \mathcal{N}_p(k) c_{\epsilon,p,\mu}^\dagger \right\} \vec{\sigma}_{\mu,\nu} \left\{ \int d\epsilon' \mathcal{N}_{p'}(k) c_{\epsilon',p',\nu} \right\} \cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(p+p')} \vec{S}_2). \quad (2.34)$$

Os estados intermediários $|I\rangle$ serão, portanto, formados por uma excitação partícula-buraco mais uma configuração qualquer dos spins localizados. Os termos de H_{int} proporcionais a $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$ dão origem a estados intermediários em que partícula e buraco têm mesma paridade, enquanto os termos proporcionais a $\vec{S}_1 - \vec{S}_2$ permitem apenas estados intermediários em que partícula e buracos possuem paridades opostas.

Ao construirmos a matriz H , vemos que há apenas elementos diagonais, sendo a correção à energia dos estados do tripleto igual a

$$\Delta E_t = -\frac{(\rho J)^2}{4} \sum_{p=0}^1 \int_0^D d\epsilon \int_{-D}^0 d\epsilon' \left[\frac{4 [\mathcal{N}_p(\epsilon) \mathcal{N}_p(\epsilon')]^2}{\epsilon - \epsilon'} + \frac{2 [\mathcal{N}_p(\epsilon) \mathcal{N}_{1-p}(\epsilon')]^2}{\epsilon - \epsilon'} \right] \quad (2.35)$$

e a correção à energia do singleto igual a

$$\Delta E_s = -\frac{(\rho J)^2}{4} \sum_{p=0}^1 \int_0^D d\epsilon \int_{-D}^0 d\epsilon' \left[\frac{6 [\mathcal{N}_p(\epsilon) \mathcal{N}_{1-p}(\epsilon')]^2}{\epsilon - \epsilon'} \right]. \quad (2.36)$$

A interação RKKY, I , é dada pela diferença $\Delta E_s - \Delta E_t$,

$$I = (\rho J)^2 \sum_{p=0}^1 \int_0^D d\epsilon \int_{-D}^0 d\epsilon' \left[\frac{[\mathcal{N}_p(\epsilon) \mathcal{N}_p(\epsilon')]^2}{\epsilon - \epsilon'} - \frac{[\mathcal{N}_p(\epsilon) \mathcal{N}_{1-p}(\epsilon')]^2}{\epsilon - \epsilon'} \right]. \quad (2.37)$$

Assim chegamos a uma estimativa para a interação RKKY. Ela depende de $k_f R$ e da assimetria Δ (escondidos nas funções $\mathcal{N}_p$, ver Eq.(2.17)) e naturalmente de ρJ . Variando-se a

Figura 2.2: Interação RKKY para o modelo de Kondo de duas impurezas assimétrico, em que tal interação pode ferromagnética ou antiferromagnética dependendo da separação entre as impurezas.

separação entre os spins, essa interação pode passar de ferromagnética a anti-ferromagnética e vice-versa, sendo que sua intensidade vai decaindo rapidamente. É interessante notar que para a interação ser antiferromagnética, o segundo termo no integrando da Eq.(2.37) deve predominar sobre o primeiro, e desde de que ele vem dos termos proporcionais a $(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)$, esses termos estão predominando sobre aqueles proporcionais a $(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)$. Essa mudança de caráter da interação RKKY se reflete diretamente nas propriedades termodinâmicas das impurezas.

2.2 Grupo de Renormalização Numérico

As teorias de renormalização surgiram na eletrodinâmica quântica para eliminar divergências espúrias. Estas divergências aparecem essencialmente quando muitas escalas de energia (um número infinito delas) contribuem para o cálculo de alguma grandeza física, ou, ainda mais, quando estas várias escalas formam a física do problema. O grupo de renormalização é uma ferramenta desenvolvida para se lidar com este tipo de problema, que é caracterizado pela presença simultânea de muitas escalas, ou de energia ou de distância ou de tempo, que, de fato, não é incomum e pode ser encontrado em diferentes áreas da física. Podemos citar,

por exemplo, o problema Kondo em estado sólido, fenômenos críticos em física estatística, turbulência em hidrodinâmica, ligações químicas em moléculas grandes na química quântica e em problemas de eletrodinâmica quântica e teoria quântica de campos.

O grupo de renormalização originalmente foi concebido em uma formulação diagramática e uma das grandes realizações de K. G. Wilson foi captar o caráter geral desses problemas, fazendo com que o grupo de renormalização pudesse ser formulado independentemente de diagramas de Feynman. Segundo Wilson, as formulações diagramáticas escondem a física das várias escalas, e neste aspecto o grupo de renormalização numérico se insere, ao menos em princípio, com grande potencial, pois é um método não perturbativo em que toda esta física de várias escalas aparece explicitamente. Nas palavras do próprio Wilson[5]: “The fourth aspect of renormalization group theory is the construction of nondiagrammatic renormalization group transformations, which are then solved numerically, usually using a digital computer. This is the most exciting aspect of the renormalization group, the part of the theory that makes it possible to solve problems which are unreachable by Feynman diagrams”.

A idéia básica do grupo de renormalização é que estas várias escalas estão acopladas localmente, isto é, uma determinada escala de energia, por exemplo, influencia diretamente de modo significativo apenas as escalas vizinhas, de modo que visualizamos o sistema em uma forma de cascata. O desafio ao se tentar aplicar o grupo de renormalização a um determinado problema, é conseguir isolar as várias escalas e acoplá-las localmente. Isto não é tarefa simples para a qual se tenha um caminho direto, para cada problema este caminho deve ser descoberto.

O ponto mais forte do grupo de renormalização numérico é o fato de ser não perturbativo e de todas as aproximações envolvidas serem controláveis. Entretanto, o escopo dos problemas abordados eficientemente pelo grupo de renormalização numérico tem sido alargado lentamente nesses 30 anos desde o trabalho inicial de Wilson. Dentro do problema de impurezas em metais, a adaptação da técnica GRN para o cálculo de propriedades dinâmicas, iniciada no início da década de 80 no contexto do problema do raio X, [32], veio, a partir da segunda metade da década de 90, a impulsionar a utilização do GRN para a abordagem de modelos como o de Hubbard através da utilização da aproximação DMFT (“Dinamical Mean Field Theory”), uma

vez que nesta aproximação o modelo original é mapeado em um modelo de uma impureza (com requerimentos de auto-consistência). [33] [34]. O outro significativo desdobramento do trabalho de Wilson foi o desenvolvimento da técnica DMRG (“Density Matrix Renormalization Group”)[35], utilizada com bastante sucesso para o estudo de modelos unidimensionais, ainda que restrita a propriedades do estado fundamental.

Neste capítulo, apresentaremos o caminho adotado por Wilson para resolver o problema Kondo, adaptando-o ao modelo de duas impurezas. À medida que formos prosseguindo, os pontos mencionados acima se tornarão mais claros, ao mesmo tempo que alguns outros conceitos característicos do grupo de renormalização serão introduzidos. A referência fundamental é o artigo de Wilson [5], e também recomendamos as referências [36] e [37].

2.2.1 Discretização logarítmica da banda de condução

A partir daqui, vamos passar a medir a energia em unidades da meia-largura D , de modo que nossas bandas de condução, correspondam a intervalos $[-1, 1]$.

Vamos seguir a idéia original de Wilson [5],[36] de como implementar o procedimento do grupo de renormalização para o estudo do modelo de Kondo de uma impureza, adaptando-o coerentemente para tratar a assimetria partícula-buraco discutida acima.

Inicialmente, definimos operadores fermiônicos $f_{0,p}$, tais que possamos representar os termos de interação completamente através deles,

$$f_{0,p} = \frac{1}{\mathcal{C}_p} \int_{-1}^1 d\epsilon \mathcal{N}_p(k) c_{\epsilon,p,\mu}^\dagger, \quad (2.38)$$

onde $\mathcal{C}_p$ é determinada impondo-se que $\{f_{0,p}, f_{0,p}^\dagger\} = 0$,

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_p &= \sqrt{\int_{-1}^1 d\epsilon \mathcal{N}_p^2(k)} \\ &= \sqrt{\int_{-1}^1 d\epsilon \frac{1}{2} (1 + (-1)^p \frac{\sin(k_f R(1 + \Delta\epsilon))}{k_f R(1 + \Delta\epsilon)}),} \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde temos utilizado a Eq.(2.17).

Tendo em conta as definições acima, o hamiltoniano de interação fica compactamente escrito

como

$$H_{int} = \sum_{p,p'} J_{p,p'} f_{0,p,\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu,\nu} f_{0,p',\nu} \cdot (\vec{S}_1 + (-1)^{(p+p')} \vec{S}_2), \quad (2.40)$$

onde temos definido,

$$J_{p,p'} = C_p C_{p'} \frac{\rho J}{2}. \quad (2.41)$$

A idéia de Wilson foi manter o termo de interação exato, fazendo aproximações apenas sobre a banda de condução . No caso de duas impurezas, há dois canais de condução , porém vamos tratá-los de forma análoga ao tratamento de Wilson para a banda de condução no caso de uma impureza, de modo que abandonaremos o índice de paridade por ora. Também abandonaremos o índice de spin, por simplicidade. O grupo de renormalização é implementado através da incorporação paulatina das diferentes escalas de energia presentes no modelo. Os tratamentos perturbativos do modelo Kondo apresentam divergências logarítmicas vindas de integrais da forma

$$\int \frac{1}{\omega} d\omega,$$

que sinalizam a contribuição igualmente importante de todas as escalas de energia. Para isolar essas escalas, a banda de condução é subdividida em intervalos cujos extremos decaem geometricamente. Assim a meia-largura da banda de condução é subdividida nos subintervalos (Fig. 2.3)

$$I_0^+ = [\Lambda^{-z}, 1], I_1^+ = [\Lambda^{-z-1}, \Lambda^{-z}], \dots, I_m^+ = [\Lambda^{-z-m}, \Lambda^{-z-m+1}], \dots,$$

onde Λ é uma constante positiva maior que 1, e z uma constante positiva qualquer, porém não muito superior à unidade de modo que o primeiro intervalo não se torne demasiadamente grande. Vale notar que o parâmetro de discretização z foi introduzido [38] posteriormente à formulação original, na qual $z = 1$. Variando-se este parâmetro, os extremos dos intervalos varrem a banda de condução continuamente. Do lado negativo, $[-1, 0]$, temos intervalos correspondentes.

Para imbutir esta subdivisão no modelo, Wilson introduziu, em cada um destes sub-intervalos, uma base discreta para descrever funções de ϵ . Assim no intervalo I_m^+ , teremos uma base composta pelas funções

$$\{\Phi_{m,n}^+(\epsilon), n \in \mathbf{Z}\}.$$

Figura 2.3: Subintervalos correspondentes à discretização logarítmica da banda de condução . As energias são divididas pela meia-largura D .

Em seguida definimos os operadores $a_{m,n}^\dagger$ e $a_{m,n}$ que criam e destróem elétrons nos estados cujas funções de onda são dadas por $\Phi_{m,n}^+(\epsilon)$, bem como os correspondentes operadores $b_{m,n}^\dagger$ e $b_{m,n}$ que criam e destróem elétrons nos estados $\Phi_{m,n}^-(\epsilon)$ do lado negativo. Ao reescrevermos o hamiltoniano em termos desses operadores, voltamos a ter uma descrição discreta para ele. A descrição contínua é recuperada no limite $\Lambda \rightarrow 1$.

A base a ser utilizada em cada subintervalo é, em princípio, arbitrária, sendo mais um artifício técnico do que algo fundamental. Wilson a escolheu como sendo a base de Fourier,

$$\Phi_{m,n}^+(\epsilon) = \begin{cases} \frac{e^{in\omega_m\epsilon}}{\sqrt{L_m}} & : x \in I_m^+ \\ 0 & : x \notin I_m^+ \end{cases} \quad (2.42)$$

onde L_m representa o comprimento do intervalo I_m e $\omega_m = 2\pi/L_m$. Naturalmente, temos definições análogas para o lado negativo da banda de condução .

Quando a função $\mathcal{N}(\epsilon)$ é constante, essa escolha de base é conveniente, pois $\mathcal{N}(\epsilon)$ é ortogonal a todas as funções das bases acima, exceto àquelas indexadas por $n = 0$. Desta forma, o termo de interação conterá apenas operadores que criam (destróem) elétrons em estados $\Phi_{m,0}$. Isto abre caminho para negligenciarmos os operadores que criam (destróem) elétrons em estados $\Phi_{m,n}^{+(-)}$ com $n \neq 0$ que aparecem no termo correspondente à banda de condução . Do ponto de vista matemático, trata-se de uma simplificação enorme, porém tem-se mostrado também uma excelente aproximação (verificada a posteriori), ainda que à primeira vista possa parecer grosseira. Vale ressaltar que esta aproximação é tão melhor, quanto menor o valor de Λ , no

entanto mesmo para valores grandes do parâmetro de discretização ($\Lambda = 10$), podem-se obter excelentes resultados.

Quando a função $\mathcal{N}(\epsilon)$ não for constante, a adoção da base de Fourier implicará a presença de, em princípio, todos os operadores $a_{m,n}$ e $b_{m,n}$ no termo de interação, o que tornaria o tratamento matemático do problema muito complicado.

Vamos, portanto, escolher uma nova base apropriadamente. Uma das funções desta base, digamos aquela indexada por $n = 0$, é escolhida como sendo proporcional à função $\mathcal{N}(\epsilon)$, e as demais funções serão, por construção, ortogonais a ela. Dessa forma, novamente o termo de interação conterá apenas operadores $a_{m,0}$ e $b_{m,0}$, e, como acima, os demais operadores ($n \neq 0$) serão negligenciados. Ou seja, estamos seguindo exatamente o procedimento original, o único preço que pagamos é o de construir uma nova base. No entanto, como veremos a seguir, a tarefa de construir explicitamente a nova base não precisa ser feita completamente, bastará determinar apenas a função proporcional a $\mathcal{N}(\epsilon)$.

Explicitamente, temos,

$$c_\epsilon = \sum_{m,n} (\Phi_{m,n}^+(\epsilon))^* a_{m,n} + (\Phi_{m,n}^-(\epsilon))^* b_{m,n} \quad (2.43)$$

As funções com índice $n = 0$, são proporcionais à $\mathcal{N}(\epsilon)$ e são ortonormais,

$$\Phi_{m,0}^+(\epsilon) = \frac{1}{\alpha_m} \mathcal{N}(\epsilon) \quad : \quad \epsilon \in I_m^+ \quad (2.44)$$

$$\Phi_{m,0}^-(\epsilon) = \frac{1}{\beta_m} \mathcal{N}(\epsilon) \quad : \quad \epsilon \in I_m^- \quad (2.45)$$

onde

$$\alpha_m = \left(\int_{I_m^+} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 d\epsilon \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

$$\beta_m = \left(\int_{I_m^-} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 d\epsilon \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.47)$$

Substituindo as equações acima na Eq.(2.38), teremos

$$f_0 = \frac{1}{\mathcal{C}} \sum_m (\alpha_m a_{m,0} + \beta_m b_{m,0}). \quad (2.48)$$

Para finalizar, vamos escrever o termo correspondente à banda de condução em termos dos operadores $a_{m,n}$ e $b_{m,n}$. A banda de condução é representada por

$$H_{bc} = \int_{-1}^1 \epsilon c_\epsilon^\dagger c_\epsilon d\epsilon \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{m,n,n'} \left(\int_{I_m^+} \epsilon \Phi_{m,n}^+(\epsilon)^* \Phi_{m,n'}^+(\epsilon) d\epsilon a_{m,n}^\dagger a_{m,n'} + \int_{I_m^-} \epsilon \Phi_{m,n}^-(\epsilon)^* \Phi_{m,n'}^-(\epsilon) d\epsilon b_{m,n}^\dagger b_{m,n'} \right) \\ &\approx \sum_m \left(\int_{I_m^+} \epsilon \frac{|\mathcal{N}(\epsilon)|^2}{\alpha_m^2} d\epsilon a_{m,0}^\dagger a_{m,0} + \int_{I_m^-} \epsilon \frac{|\mathcal{N}(\epsilon)|^2}{\beta_m^2} d\epsilon b_{m,0}^\dagger b_{m,0} \right) \end{aligned} \quad (2.50)$$

onde na última linha negligenciamos os termos com $n(n') \neq 0$.

Se definirmos as energias médias nos intervalos $I_m^{+(-)}$,

$$\epsilon_m^+ \equiv \int_{I_m^+} \epsilon \frac{|\mathcal{N}(\epsilon)|^2}{\alpha_m^2} d\epsilon, \quad (2.51)$$

$$\epsilon_m^- \equiv \int_{I_m^-} \epsilon \frac{|\mathcal{N}(\epsilon)|^2}{\beta_m^2} d\epsilon, \quad (2.52)$$

$$(2.53)$$

o termo da banda de condução fica igual a

$$H_{bc} = \sum_m \epsilon_m^+ a_{m,0}^\dagger a_{m,0} + \epsilon_m^- b_{m,0}^\dagger b_{m,0}. \quad (2.54)$$

Neste ponto, é oportuno fazermos uma observação sobre a transformação partícula-buraco

$$\begin{aligned} c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger &\rightarrow c_{-\epsilon,p,\sigma}, \\ c_{i,\sigma}^\dagger &\rightarrow c_{i,-\sigma} \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (2.55)$$

nos termos de interação e de condução. O operador $c_{i,\sigma}^\dagger$ cria um elétron no orbital localizado na posição $\vec{R}_i$.

Se a função $\mathcal{N}(\epsilon)$ não for simétrica, o termo de interação em (2.18), não é invariante sob a transformação partícula-buraco. Essa assimetria é uma característica importante do modelo de duas impurezas abordado nesta tese, no sentido de que negligenciá-la pode conduzir a propriedades físicas qualitativamente diferentes, conforme mencionado anteriormente, ainda que numa região pequena do espaço de parâmetros. E note ainda que a simetria partícula-buraco é totalmente artificial, sem correspondência com uma eventual situação experimental.

A banda de condução em (2.18), por outro lado, é invariante sob a transformação partícula-buraco. Essa simetria original, não fica aparente quando analisamos a banda de condução discretizada, Eq.(2.54), pois, o espectro desse hamiltoniano discretizado não é mais simétrico (salvo o caso $\mathcal{N}(\epsilon)$ par). No entanto, devemos ser cautelosos e notar que a transformação partícula-buraco definida acima não nos conduz à transformação

$$a_{m,0,\sigma}^\dagger \rightarrow b_{m,0,-\sigma}, \quad (2.56)$$

de modo que não somos obrigados a ter um espectro simétrico para a banda de condução discretizada.

Nos primeiros trabalhos baseados em GRN, em que a assimetria partícula-buraco no modelo de duas impurezas foi levada em conta cuidadosamente[18][19], optou-se por fazer um procedimento usual de discretização da banda de condução, ou seja, com a adoção da base de Fourier em cada sub-intervalo $I_m^\pm$. Dessa forma, a banda de condução discretizada é ainda simétrica e toda a assimetria fica contida no operador f_0 . Neste caso, o operador f_0 , é uma combinação linear de todos os operadores $a_{m,n}$ e $b_{m,n}$, e para deixar o problema tratável, são negligenciados os termos com $n \neq 0$. O operador f_0 , fica, portanto, representado por uma combinação linear dos operadores $a_{m,0}$ e $b_{m,0}$ e a assimetria partícula-buraco fica refletida no fato de que o coeficiente que multiplica o operador $a_{m,0}$ nessa combinação linear é diferente daquele que multiplica o operador $b_{m,0}$. Ainda que, didaticamente, seja conveniente termos uma banda de condução discreta com espectro simétrico, cometemos um erro maior ao negligenciarmos os termos $p \neq 0$ do que o fazemos quando adotamos o procedimento descrito acima, em que, pela escolha apropriada das bases nos intervalos $I_m^\pm$, o termo de interação *não* contém tais termos.

Para o cálculo da susceptibilidade magnética, esse erro não é significativo, entretanto, é necessário evitá-lo no cálculo do calor específico.

2.2.2 Ajuste no tratamento numérico da assimetria partícula-buraco

Nesta seção, vamos utilizar o modelo de Anderson sem repulsão eletrostática ($U = 0$) para comparar os resultados numéricos com resultados analíticos, que nesse caso podem ser obtidos facilmente. Serão comparados resultados numéricos utilizando a discretização logarítmica

discutida acima (com escolha especial das bases discretas em cada subintervalo da banda de condução , de modo que o termo de hibridização é preservado integralmente), bem como resultados numéricos obtidos com o esquema usual de discretização (base de Fourier nos subintervalos).

Vamos nos ater à densidade espectral dos níveis localizados, mais especificamente, das combinações par e ímpar desses estados (Eqs. (2.21) e (2.22)) As Figs. 2.4 e 2.5 ilustram essas comparações . Podemos identificar problemas nos resultados numéricos de ambos os esquemas de discretização . O objetivo dessa seção é deduzir a correção no procedimento numérico que remove tais desvios o qual depois será utilizado para o tratamento do modelo Kondo de duas impurezas.

Inicialmente, vamos determinar a expressão analítica para as densidades espectrais par e ímpar. Sem correlação eletrônica, o hamiltoniano de Anderson se separa em uma parte par e outra ímpar que podem ser tratadas separadamente. Cada uma dessas partes corresponde a um modelo de nível ressonante com hibridização dependente da energia,

$$H = \int_{-1}^1 d\epsilon \epsilon c_\epsilon^\dagger c_\epsilon + \int_{-1}^1 d\epsilon \sqrt{\frac{\Gamma(\epsilon)}{\pi}} [c_\epsilon^\dagger c_d + h.c.] + \epsilon_d c_d^\dagger c_d \quad (2.57)$$

onde, por simplicidade abandonamos o índice de spin.

A densidade espectral do nível localizado é definida por

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im \{G_d(\omega + i\delta)\}, \quad (2.58)$$

onde $G_d(z)$ é a função de Green.

Tratando o termo de hibridização como perturbação , temos que essa função de Green satisfaz a equação de Dyson,

$$G_d(\omega) = G_d^0(\omega) + G_d^0(\omega) \left[\int_{-1}^1 d\epsilon \sqrt{\frac{\Gamma(\epsilon)}{\pi}} G_\epsilon^0(\omega) \sqrt{\frac{\Gamma(\epsilon)}{\pi}} \right] G_d(\omega). \quad (2.59)$$

As funções de Green não perturbadas são dadas simplesmente por

$$\begin{aligned} G_d^0(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_d}, \\ G_\epsilon^0(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon}. \end{aligned}$$

A integral entre colchetes na Eq.(2.59) é a auto-energia do nível d quando há hibridização com o contínuo, que será designada por $\Sigma_d(\omega)$. Sua parte real representa um deslocamento

na energia desse nível e sua parte imaginária, a largura desse nível, que agora adquire uma incerteza, ou, em outros termos, passa a ter um tempo de vida finito.

$$\begin{aligned}\Sigma_d(\omega) &= \int_{-1}^1 d\epsilon G_\epsilon^0(\omega) \Gamma(\epsilon) / \pi \\ &= \mathcal{P} \int_{-1}^1 d\epsilon \frac{1}{\omega - \epsilon} \frac{\Gamma(\epsilon)}{\pi} - i\Gamma(\omega)\end{aligned}\quad (2.60)$$

Isolando-se a função de Green na Eq.(2.59), teremos

$$G_d(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \Re\{\Sigma_d(\omega)\} - i\Im\{\Sigma_d(\omega)\}} \quad (2.61)$$

e, conseqüentemente a densidade espectral será dada por

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Im\{\Sigma_d(\omega)\}}{(\omega - \epsilon_d - \Re\{\Sigma_d(\omega)\})^2 + \Im\{\Sigma_d(\omega)\}^2}. \quad (2.62)$$

Agora podemos voltar à Eq.(2.26) e reintroduzir o índice de paridade , identificando quem é a função $\Gamma(\epsilon)$ nos casos par e ímpar. De modo geral, teremos

$$\Gamma_p(\epsilon) = 2\Gamma\mathcal{N}_p^2(\epsilon) = \Gamma(1 + (-1)^p \frac{\sin(k_f R(1 + \Delta\epsilon))}{k_f R(1 + \Delta\epsilon)}), \quad p = 0, 1, \quad (2.63)$$

onde temos feito uso das Eqs.(2.17),(2.31) e (2.32).

Nas figuras 2.4 e 2.5, temos adotado assimetria $\Delta = 1$ e $k_f R = \pi/2$. O cálculo numérico foi feito com o parâmetro de discretização $\Lambda = 10$. Acompanhando cada curva numérica no sentido crescente de $|\omega|$, todo intervalo de tamanho $\log_{10}(\Lambda)$ possui 10 pontos, sendo cada ponto proveniente de um valor diferente para o parâmetro de discretização z . Temos utilizado o conjunto $\{z = 0.2 + n0.1 \mid 0 \leq n \leq 10\}$.

Vemos nos gráficos que a discretização que deixa intacto o termo de hibridização posiciona o pico corretamente, ainda que erre um pouco na sua altura. Para $\omega \rightarrow 0$, há também uma melhora, no entanto, vemos uma dependência em z espúria e extremamente indesejável.

No nível de Fermi ($\omega = 0$), a parte imaginária da auto-energia é uma constante cujo valor numérico depende apenas dos parâmetros do modelo e portanto não pode dar origem a nenhuma dependência com o parâmetro de discretização z . Por outro lado, a parte real é uma constante dada por uma integração sobre toda a banda de condução . Quando o modelo é discretizado para o tratamento numérico, os intervalos de discretização dependem de z e a integral acima

Figura 2.4: Densidade espectral da combinação par dos orbitais localizados para freqüências negativas (fotoemissão). A linha contínua corresponde ao cálculo analítico (Eq.(2.62) e os pontos correspondem a cálculos numéricos com GRN. São comparadas três discretizações : a usual (com base de Fourier nos subintervalos da banda de condução), a especial (com base especialmente escolhida para preservar o termo de hibridização) e a especial corrigida (a especial com as energias nos subintervalos modificadas de modo a recuperar o valor correto da parte real da auto-energia, Eqs.(2.64) e (2.65)). Na inserção, temos ampliado a região próxima do nível de Fermi. Foi utilizada assimetria $\Delta = 1$.

Figura 2.5: Densidade espectral da combinação ímpar dos orbitais localizados para frequências negativas (fotoemissão). A linha contínua representa o cálculo analítico, enquanto os pontos representam cálculos GRN segundo três discretizações diferentes conforme descrito para a densidade espectral par. A assimetria é $\Delta = 1$. Para o valor de $k_f R$ utilizado, a hibridização da combinação ímpar com a banda ímpar é menor que a hibridização no caso par, por isso o pico nas vizinhanças de ϵ_d é aqui mais estreito e mais alto do que no caso par. Na inserção, ampliamos a região próxima do nível de Fermi.

passa a ser representada por uma soma discreta que pode depender e, de fato, como comprovam os gráficos, depende de z . Desta forma, propomos a seguinte correção : alterar as energias da banda discretizada de modo que, por construção , a parte real da auto-energia seja exata. Ao invés de termos as energias da banda de condução dadas pelas Eqs.(2.51) e (2.52), elas passam a ser dadas por

$$\epsilon_m^+ = A_\Lambda \frac{\int_{I_m^+} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 d\epsilon}{\int_{I_m^+} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 / \epsilon d\epsilon}, \quad (2.64)$$

$$\epsilon_m^- = A_\Lambda \frac{\int_{I_m^-} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 d\epsilon}{\int_{I_m^-} |\mathcal{N}(\epsilon)|^2 / \epsilon d\epsilon}, \quad (2.65)$$

onde a constante A_Λ é recorrente em expressões do Grupo de Renormalização Numérico, sendo igual a

$$A_\Lambda = \frac{\Lambda + 1}{\Lambda - 1} \frac{\log(\Lambda)}{2}. \quad (2.66)$$

Os pontos azuis nas figuras 2.4 e 2.5 são obtidos com essa correção nas energias da banda de condução discretizada. Embora essa correção tenha sido motivada por uma observação no caso não interagente, a parte real da auto-energia acima pode ser interpretada como uma propriedade da banda de condução juntamente com a hibridização , e assim deveria ser preservada quando passamos ao caso interagente, uma vez que a interação ocorre apenas nos orbitais das impurezas.

Para deduzir as Eqs.(2.64) e (2.65), consideremos um intervalo genérico I_m^+ da discretização logarítmica ($\epsilon \in [\Lambda^{-m-z}, \Lambda^{-m-z+1}]$). Para fixar idéias, estamos considerando um subintervalo com energias positivas, porém tudo pode ser repetido com os subintervalos de energia negativa.

Nesse intervalo, o estado criado pelo operador $a_{m,0}^\dagger$ possui projeção sobre o estado criado pelo operador $f_0^\dagger$, (ver Eqs.(2.48),(2.46) e (2.39)), igual a

$$\frac{\alpha_m}{\mathcal{C}} = \left[\frac{\int_{I_m} \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon}{\int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon} \right]^{1/2}.$$

Sendo

$$\epsilon_m = \frac{\int_{I_m} \epsilon \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon}{\int_{I_m} \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon},$$

a energia do estado criado pelo operador $a_{m,0}^\dagger$, vamos definir em cada intervalo I_m^+ a razão

$$R_m^+ = \frac{(\alpha_m/\mathcal{C})^2}{\epsilon_m}, \quad (2.67)$$

e analogamente,

$$R_m^- = \frac{(\beta_m/\mathcal{C})^2}{\epsilon_m}, \quad (2.68)$$

para os intervalos de energia negativa.

Somando as razões de todos os intervalos, teremos no limite $\Lambda \rightarrow 1$ (que recupera o contínuo),

$$\lim_{\Lambda \rightarrow 1} \sum_{m=0}^{\infty} (R_m^+ + R_m^-) = \frac{\mathcal{P} \int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon)/\epsilon d\epsilon}{\int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon} = \frac{-\Re \Sigma_d(\omega = 0)}{\frac{2\Gamma}{\pi} \int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon}, \quad (2.69)$$

onde na última passagem temos utilizado as Eqs.(2.60) e (2.63) para $\omega = 0$ (nível de Fermi).

Desta forma, vamos escolher as energias ϵ_m de modo que, por construção, a razão R_m^+ corresponda à contribuição à parte real da auto-energia vinda do intervalo I_m , designada por $\Re \Sigma_d(\omega = 0)_m$, para qualquer valor de Λ , ou seja,

$$R_m^+ = \frac{\int_{I_m} \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon}{\int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon} = \frac{-\Re \Sigma_d(\omega = 0)_m}{\frac{2\Gamma}{\pi} \int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon}, \quad (2.70)$$

que nos dá

$$\frac{2\Gamma}{\pi} \int_{-1}^1 \mathcal{N}^2(\epsilon) d\epsilon \times R_m^+ = -\Re \Sigma_d(\omega = 0)_m. \quad (2.71)$$

Neste momento, observamos que o lado direito da Eq.(2.71) representa um valor analítico que queremos reproduzir numericamente, enquanto, o lado esquerdo, um valor numérico. Esta observação é importante porque numericamente o parâmetro Γ deve ser multiplicado por $A_\Lambda = (\Lambda + 1)/(\Lambda - 1) \log(\Lambda)/2$, para um cálculo GRN reproduzir os valores corretos [15],[39]. Dessa forma do lado esquerdo (numérico) devemos fazer essa multiplicação. Agora podemos utilizar novamente a Eq.(2.60) e a definição de α_m para obter as Eqs.(2.64) e (2.65).

Devemos observar que apenas estudamos esta correção das energias discretas no caso da função $\mathcal{N}(\epsilon)$, característica do problema de duas impurezas, alvo desta tese. Seria extremamente oportuno um estudo sistemático para outras funções, de modo a validar (ou não) o procedimento de modo geral. O tratamento de densidades de estado dependentes da energia através do GRN começou a ser feito apenas a partir da segunda metade da década de 90 [26],[27],[28], e a garantia de um procedimento confiável se fez fundamental para a utilização do GRN como ferramenta auxiliar nos cálculos baseados na aproximação DMFT (“Dynamical

Mean Field Theory”). Como já mencionado, nessa aproximação, modelos como o de Hubbard, podem ser aproximadamente mapeados em um modelo de Anderson onde a densidade de estados é uma função desconhecida que deve ser encontrada auto-consistentemente [34],[40]. Em geral, esses cálculos são feitos com valores de Λ da ordem de 2, onde a correção discutida acima não deve ser tão crucial, por outro lado, o custo computacional cresce rapidamente com a diminuição de Λ , e o domínio da técnica para utilizar valores maiores de Λ pode ser importante. Embora nossa obtenção de uma nova expressão para as energias da banda de condução discretizada tenha sido feita como apresentado acima, isto é, através da comparação entre o cálculo numérico da densidade espectral do modelo de Anderson sem correlação e o cálculo analítico (exato); é possível fazer um desenvolvimento formal generalizando o procedimento da seção 2.2.1, em que a nova expressão para as energias da banda de condução pode ser acomodada. Tal desenvolvimento está feito no Apêndice A.

2.2.3 Tridiagonalização

A implementação numérica, segundo Wilson, do grupo de renormalização para o estudo dos modelos de Kondo e Anderson requer dois passos preliminares: discretização logarítmica, que explicamos na seção anterior, e a tridiagonalização, que explicaremos a seguir.

Trata-se, basicamente, de uma mudança de base após a qual a banda de condução originalmente na forma diagonal (em termos dos operadores $a_{m,0}$ e $b_{m,0}$), passa a ter uma representação matricial tridiagonal: com elementos não nulos apenas na diagonal e nas codiagonais inferior e superior. Dessa forma a banda de condução é mapeada em uma cadeia unidimensional de sítios, cada um dos quais acoplado apenas a seus vizinhos mais próximos. Tal mudança de base surge de modo relativamente natural se estabelecemos como princípio de cálculo que queremos tratar o termo de interação (2.34) exatamente. Isto nos obriga a considerar o estado criado pelo operador

$$f_0^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n a_n^\dagger + \beta_n b_n^\dagger$$

como parte da nossa base, a qual portanto, deverá ser diferente da base de estados criados pelos operadores $a_n^\dagger$ e $b_n^\dagger$. Para manter a máxima simplicidade possível, vamos estabelecer que

Figura 2.6: Após a tridiagonalização, a banda de condução é representada por uma cadeia unidimensional de sítios com acoplamentos apenas entre primeiros vizinhos. Esses acoplamentos decaem exponencialmente à medida que nos afastamos do sítio 0.

ao mudarmos para a nova base, o hamiltoniano da banda de condução passa de diagonal para tridiagonal apenas. Teremos portanto,

$$H_{bc} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma} (t_n f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + h.c.) + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma} \eta_n f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n,\sigma} \quad (2.72)$$

Pode-se facilmente [5] escrever equações para os operadores f_n , $n = 1, 2, \dots$ e para os coeficientes t_n e η_n . No entanto, a determinação de fórmulas analíticas para eles não é imediata. Em [5], Wilson obteve tais fórmulas quando $\mathcal{N}(\epsilon)$ é constante e o parâmetro de discretização $z = 1$. Porém, em geral, utilizamos cálculo numérico para determinarmos esses operadores e coeficientes. Notamos apenas que quando há simetria partícula-buraco, os coeficientes diagonais, η_n , são nulos. Se essa simetria não é violada muito fortemente, esperamos que esses coeficientes sejam pequenos. Verifica-se em geral que os coeficientes codiagonais, t_n , aproximam-se rapidamente da fórmula assintótica

$$t_n = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{1-z-n/2} \quad (2.73)$$

e os coeficientes η_n decaem muito aproximadamente com Λ^{-n} , mas não temos encontrado uma fórmula assintótica simples para eles.

2.2.4 Procedimento Iterativo

Nessa seção vamos apresentar o esquema geral de implementação do GRN nos modelos de impureza magnética em metais. A idéia básica está na tridiagonalização, onde a banda de condução passou a ser representada por uma cadeia unidimensional de sítios. Ao invés de se

tentar fazer a diagonalização com uma cadeia enorme já de início, o que se faz é introduzir um sítio de cada vez e diagonalizar o hamiltoniano correspondente a essa cadeia truncada. Naturalmente, a diagonalização de uma cadeia enorme logo de início seria inviável por uma questão de falta de memória de computador, no entanto, há uma razão mais sutil para a adoção do procedimento paulatino de adicionar um sítio por vez. O ponto é que, identificando os sítios da cadeia por $N = 0, 1, 2, \dots$, o acoplamento entre os sítios N e $N+1$ decai rapidamente, segundo $\Lambda^{-N/2}$, de modo que a inclusão do sítio $N+1$ tem um efeito cada vez menor sobre os estados da cadeia com N sítios. Como muito bem esclarecido em [5] e [41], a diagonalização de uma grande cadeia seria extremamente perigosa, pois fatalmente a mistura de várias escalas de energia de uma única vez, conduziria a uma perda de precisão numérica. Repetindo Wilson, seria como, em física atômica, escrever um hamiltoniano contendo as correções hiperfinas juntamente com a energia cinética e potencial de Coulomb e tentar calcular os níveis de energia com a precisão na escala da interação hiperfina. Fatalmente não daria certo. É muito melhor obter as correções devido à interação hiperfina, tratando essa interação na base que *já diagonaliza* o hamiltoniano contendo as escalas de energia dominantes, vindas das energias cinética e de Coulomb. Isto é feito em nosso caso, onde o hamiltoniano com $N+1$ sítios é escrito na base de autovetores do hamiltoniano com N sítios.

O grupo de renormalização é implementado da seguinte forma. Consideramos a sequência de hamiltonianos reescalados e truncados H_N

$$H_N = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{\sigma} t_n f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + h.c. \right\} + \sum_{n=0}^N \sum_{\sigma} \eta_n f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n,\sigma} + H_{int} \quad (2.74)$$

Reescalando as energias a cada N pelo fator $\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \Lambda^{\frac{N-1}{2}}$, temos, tendo em conta a fórmula assintótica (2.73), que as energias mais baixas de H_N serão sempre próximas da unidade, para todo N . De fato, as energias *mais baixas* de H_N tendem a se repetir sempre que aumentamos N por 2 ($t_n \sim \Lambda^{n/2}$). Isto fica mais claro reescrevendo a equação anterior através de uma fórmula de recorrência,

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \sum_{\sigma} \tilde{t}_N f_{N,\sigma}^{\dagger} f_{N+1,\sigma} + h.c. + \sum_{\sigma} \tilde{\eta}_N \Lambda^{-1/2} f_{N+1,\sigma}^{\dagger} f_{N+1,\sigma}, \quad (2.75)$$

onde

$$\tilde{t}_n(\tilde{\eta}_n) = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{n/2} t_n(\eta_n). \quad (2.76)$$

A cada novo N estamos fazendo uma transformação do grupo de renormalização, em que reescalamos as energias e introduzimos um novo operador, f_N . Para a transformação ficar completa, a cada N , deslocamos as energias de tal forma que o estado fundamental tenha energia nula. Ou seja, a cada transformação, nos posicionamos no estado fundamental e aumentamos a nossa resolução, de modo que podemos estudar excitações de energia cada vez mais baixa. *Essas excitações são o alvo do GRN.* Por questões de memória e tempo de computação, somos obrigados, a cada N , a descartar estados de energia mais alta (tipicamente cerca de 75% dos estados são descartados), do contrário, teríamos de reter um número exponencialmente crescente de estados, o que rapidamente tornar-se-ia impossível. No entanto, desde que tal descarte seja feito de modo apropriado, não estaremos afetando significativamente as excitações mais baixas. Em geral, definimos uma energia de “cut-off” apropriada e descartamos todos os estados com energia superior a ela.

Assim, à medida que variamos N , vamos percorrendo uma trajetória no espaço dos hamiltonianos reescalados (cada ponto desse espaço pode ser interpretado como representando uma lista de energias e autovetores). Eventualmente as energias mais baixas de H_N podem ficar praticamente inalteradas durante algumas transformações, indicando que, em nossa trajetória, estamos próximos de um *ponto fixo* da transformação. A partir de certo N , a trajetória pode começar a se afastar deste ponto fixo, notamos que as energias não se repetem mais durante algumas transformações. Mais adiante as energias podem voltar a se repetir, mas com um padrão diferente da repetição anterior, estaríamos, neste caso, próximos de um outro ponto fixo e assim sucessivamente. Cada trajetória é governada pelos parâmetros do modelo, que definem escalas de energia características, além de eventuais escalas não triviais, como a temperatura Kondo. Sempre que $\Lambda^{-\frac{N-1}{2}}$ for da ordem de uma dessas escalas, a trajetória se afasta de um ponto fixo, que portanto, não é estável para os parâmetros em questão. No modelo de Kondo analisado nesta tese, para N suficientemente grande, a trajetória converge para um ponto fixo estável. Vale notar que para assimetria $\Delta = 0$, o modelo seria invariante por trans-

formação partícula-buraco, e nesse caso é possível encontrar parâmetros muito específicos para os quais a trajetória converge para um ponto fixo instável, como descoberto por B. A. Jones *et. al.* [20].

A Fig. 2.7 ilustra essas trajetórias por meio de curvas da energia de auto-estados em função de N .

É oportuno, para melhor assimilação do procedimento iterativo e das respectivas transformações do grupo de renormalização, implementarmos tal procedimento no caso do hamiltoniano sem impureza, isto é, com apenas a banda de condução.

No caso de haver somente a banda de condução, ela possui simetria partícula-buraco e os coeficientes diagonais, η_n , são nulos. Por simplicidade, vamos adotar para os coeficientes codiagonais, t_n , a forma assintótica (2.73), e também faremos $z = 1$, o que nos dá

$$\tilde{t}_n = 1$$

para todo n , ver Eq.(2.76).

Vamos sempre considerar um hamiltoniano tridiagonal truncado, isto é, com um número finito de sítios. Naturalmente, por simetria, quando o número de sítios for ímpar, haverá um nível com energia igual a zero.

Tudo começa com apenas o sítio 0. Como $\eta_0 = 0$, temos que a única energia é zero, e o próprio estado criado por $f_0^\dagger$ é auto-vetor. Consideremos agora a adição do sítio 1. O hamiltoniano reescalado e truncado é (Eq.(2.75))

$$H_1 = f_0^\dagger f_1 + f_1^\dagger f_0,$$

e as energias e auto-estados passam a ser

$$\begin{aligned} E_{-1} &= -1 ; \quad |-1\rangle = g_{1,-1}^\dagger |\emptyset\rangle = (f_0^\dagger - f_1^\dagger)\sqrt{2} |\emptyset\rangle \\ E_1 &= 1 ; \quad |1\rangle = g_{1,1}^\dagger |\emptyset\rangle = (f_0^\dagger + f_1^\dagger)\sqrt{2} |\emptyset\rangle \end{aligned}$$

Num contexto de muitos corpos, o estado fundamental seria aquele com o nível -1 duplamente ocupado, de modo que para completar a transformação do grupo de renormalização, somaríamos 2 a todas as energias (de muitos corpos). As excitações poderiam ser tipo partícula,

Figura 2.7: Este gráfico mostra a evolução da energia mais baixa de vários subespaços (indicados na legenda pelos números quânticos carga, spin e paridade – ao invés do spin, utilizamos o dobro do spin, para termos sempre número inteiros) ao longo do processo iterativo. As linhas contínuas estão conectando os pontos numéricos correspondentes apenas às iterações *ímpares* e calculados com $\Lambda = 10$ e $z = 1$. As energias do gráfico são autovalores de H_N , ou seja do hamiltoniano truncado e reescalado pelo fator $2/(1 + \Lambda^{-1})\Lambda^{(N-1)/2}$. Os patamares indicam que o hamiltoniano H_N está próximo de um ponto fixo. No entanto, se para os parâmetros do modelo, este ponto fixo não for estável, quando $\Lambda^{-N/2}$ tornar-se da ordem de uma escala de energia típica associada com a perturbação que desvia o hamiltoniano do ponto fixo, veremos uma variação rápida nas energias e uma mudança de patamares, caracterizando um “crossing-over” das vizinhanças de um ponto fixo para as vizinhanças de outro. Em torno de $N = 5$, a energia típica é a interação RKKY, que no caso acima, onde $k_f R = \pi/2$, é ferromagnética. Após passarmos por RKKY, os elétrons de condução efetivamente interagem com um spin 1 (triplete) e o blindam em dois estágios. O primeiro estágio acontece em torno de $N = 9$, e o segundo em torno de $N = 25$. Para $N > 30$, o hamiltoniano H_N aproxima-se de um ponto fixo estável. Esta porção do fluxo foi ampliada e disposta na inserção .

com a ocupação do nível 1 e/ou tipo buraco, com a remoção de partículas do nível -1 . Como no caso do hamiltoniano ser quadrático basta analisarmos o espectro de partículas independentes para construir todos os estados de muitos corpos, não vamos ficar retirando a energia do estado fundamental, sendo o comentário acima apenas para lembrar que um programa muitos corpos deve fazer essa subtração a cada iteração .

Muito bem, passemos agora à inclusão do sítio 2,

$$H_2 = \Lambda^{1/2} H_1 + (f_1^\dagger f_2 + f_2^\dagger f_1).$$

Por simetria, haverá uma energia igual a zero, e as energias $\pm\sqrt{\Lambda}$ serão levemente afastadas da origem. Em segunda ordem, teríamos os seguintes níveis de energia

$$E_{-1} = -\sqrt{\Lambda} - 1/(2\sqrt{\Lambda}),$$

$$E_0 = 0,$$

$$E_1 = \sqrt{\Lambda} + 1/(2\sqrt{\Lambda}),$$

para os estados criados pelos operadores $g_{2,j}^\dagger$, $j = -1, 0, 1$.

Vamos dar mais um passo e incluir o sítio 3,

$$H_3 = \Lambda^{1/2} H_2 + (f_2^\dagger f_3 + f_3^\dagger f_2).$$

Sem o último termo de H_3 , o estado criado por $f_3^\dagger$ seria degenerado com o nível de energia zero vindo da iteração anterior. O termo $(f_2^\dagger f_3 + f_3^\dagger f_2)$, levanta a degenerescência, gerando dois níveis simétricos em relação ao nível de Fermi, cujas energias, em primeira ordem, seriam

$$\pm\{f_2, g_{2,0}^\dagger\}.$$

Como a projeção do estado criado por $g_{2,0}^\dagger$ sobre o estado criado por $f_2^\dagger$ é próxima de 1 (mas menor), teremos dois níveis quase em ± 1 . As energias dos estados criados por $g_{2,-1}^\dagger$ e $g_{2,1}^\dagger$ vindos de H_2 são levemente afetados pelo novo sítio, ficando com energias da ordem de $-\Lambda$ e Λ respectivamente.

Quando acrescentarmos o sítio 4, ficaremos com uma energia no nível de Fermi, os estados criados por $g_{3,-1}^\dagger$ e $g_{3,1}^\dagger$, que na iteração anterior tinham energias próximas de -1 e 1 respectivamente, são afetados pelo novo sítio, sendo levemente afastados da origem, e devido à mudança

N=0	N=1	N=2	N=3	N=4	N=5	N=6	N=7	N=8	N=9	N=10	N=11
											1024.000
										512.0000	
									256.0000		256.0000
								128.0000		128.0000	
							64.00000		64.00000		64.00000
						32.0000		32.00000		32.00000	
					16.00000		16.00000		16.00000		16.00000
				8.00000		8.00000		8.00000		8.00000	
			3.99952		3.999457		3.999453		3.99945		3.99945
		1.98528		1.98341		1.98329		1.98328		1.98328	
	0.87287		0.85978		0.858958		0.858906		0.85890		0.85890
0.00000		0.00000		0.00000		0.00000		0.00000		0.00000	
	-0.87287		-0.85978		-0.858958		-0.858906		-0.85890		-0.85890
		-1.98528		-1.98341		-1.98329		-1.98328		-1.98328	
			-3.99952		-3.999457		-3.999453		-3.99945		-3.99945
				-8.00000		-8.00000		-8.00000		-8.00000	
					-16.00000		-16.00000		-16.00000		-16.00000
						-32.0000		-32.00000		-32.00000	
							-64.00000		-64.00000		-64.00000
								-128.0000		-128.0000	
									-256.0000		-256.0000
										-512.0000	
											-1024.000

Tabela 2.1: Energias da banda de condução livre, isto é, na ausência de impurezas, para $\Lambda = 4$ e $z = 1$. As energias mais próximas do nível de Fermi são visivelmente afetadas pelo truncamento da cadeia de sítios f_n , mas à medida que nos afastamos dessa região, as energias passam a corresponder exatamente às energias originais da banda de condução (antes da tridiagonalização).

de escala, ficam com energias quase iguais a $-\sqrt{\Lambda}$ e $\sqrt{\Lambda}$. Os demais níveis de H_3 são ainda menos afetados pela inclusão do novo sítio.

A tabela (2.1) ilustra uma sequência de iterações, de $N = 0$ a $N = 11$ mostrando os níveis de energia da banda de condução correspondentes a uma discretização com $\Lambda = 4$ e $z = 1$.

Fica claro que as energias para N par começam a se repetir, bem como as energias para N ímpar. Isto caracteriza um ponto fixo, no caso, o ponto fixo de elétrons livres. Se um espectro para N ímpar e o espectro para $N + 1$ (par) fossem trazidos para a escala original (com energias de -1 a 1), veríamos que as energias coincidiriam, salvo as energias mais próximas do nível de Fermi e, obviamente, salvo o nível na origem presente apenas no espectro de $N + 1$. Essas energias coincidentes, obviamente, nada mais são do que as energias da banda de condução original, antes da tridiagonalização. As energias mais próximas do nível de Fermi não são

exatamente iguais às energias da banda original devido ao truncamento da cadeia. À medida que a cadeia vai aumentando, energias menores vão sendo inseridas nas vizinhanças do nível de Fermi, e as energias que anteriormente estavam incorretas adquirem rapidamente os valores corretos.

Ressaltamos novamente que com um programa muitos corpos, nossas energias sempre correspondem a excitações sobre o estado fundamental, sendo essas excitações em larga medida semelhantes às energias mais baixas de partículas independentes (em módulo) da banda de condução e a combinações delas quando as excitações envolverem a criação de mais de uma partícula e/ou buraco. Desvios em relação às energias da banda de condução ao longo da trajetória sinalizam a manifestação de alguma escala típica do modelo em questão, por exemplo, a energia RKKY ou a temperatura Kondo.

Para uma apresentação detalhada dos aspectos esboçados acima, o leitor deve consultar [36].

Finalizamos esta seção listando os pontos fixos do modelo Kondo de duas impurezas.

a) Ponto fixo de elétrons livres: na ausência de impurezas, teremos apenas elétrons de condução, cujas energias são descritas pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma,p} t_n (f_{n,\sigma,p}^{\dagger} f_{n+1,\sigma,p} + h.c.), \quad (2.77)$$

sendo que os hamiltonianos truncados e reescalados pelo fator $\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \Lambda^{-\frac{N-1}{2}}$ possuem energias de partícula independente da forma

$$\eta_j = \begin{cases} \pm \Lambda^{j-z}, & N \text{ ímpar} \\ \pm \Lambda^{j-z+1/2}, & N \text{ par} \end{cases} \quad (2.78)$$

para $j \gg 1$ e não muito próximo de $(N+1)/2$ (compare com a tabela acima, onde $\Lambda = 4$ e $z = 1$). Cada estado da banda de condução se combina com os quatro estados degenerados dos spins localizados.

b) Ponto fixo de impurezas infinitamente afastadas e fortemente acopladas: se fizermos a separação R entre as impurezas tender a infinito, teremos dois problemas Kondo de uma impureza, cujas trajetórias convergem para o ponto fixo de impureza fortemente acoplada, cujo

hamiltoniano efetivo é obtido fazendo-se $\rho J \rightarrow \infty$,

$$H = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\sigma,p} t_n (f_{n,\sigma,p}^{\dagger} f_{n+1,\sigma,p} + h.c.), \quad (2.79)$$

onde observamos que a soma começa em $n = 1$, pois os orbitais f_0 ficaram infinitamente acoplados aos spins localizados. Dessa forma os hamiltonianos truncados e reescalados possuem energias de partícula independente da forma

$$\eta_j = \begin{cases} \pm \Lambda^{j-z}, & N \text{ par} \\ \pm \Lambda^{j-z+1/2}, & N \text{ ímpar.} \end{cases} \quad (2.80)$$

onde o comportamento para um dado N está invertido comparado ao caso anterior. Isto corresponde a uma defasagem de $\pi/2$ no nível de Fermi.

c) Ponto fixo antiferromagnético: ponto fixo caracterizado por uma interação RKKY antiferromagnética de intensidade infinita. O hamiltoniano efetivo é o mesmo do item a), as impurezas estando, no entanto, congeladas na configuração singleto.

d) Ponto fixo ferromagnético com spin compensado: ponto fixo caracterizado por uma interação ferromagnética de intensidade infinita. Nesse caso, as impurezas ficam restritas aos estados do tripleto, e após os dois estágios do efeito Kondo, o spin $S = 1$ do tripleto é totalmente compensado pelos dois elétrons dos dois canais de condução. O hamiltoniano efetivo é o mesmo do item b).

e) Ponto fixo ferromagnético com spin parcialmente blindado: se fizermos a separação entre os spins localizados igual a zero, podemos ver da Eq. (2.17) que o canal ímpar se desacopla. Para esta separação a interação RKKY já é ferromagnética, porém se a fizermos infinita, teremos rigorosamente os spins localizados restritos ao tripleto, que agora será apenas parcialmente blindado pelo canal par. O hamiltoniano efetivo será

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma} t_n (f_{n,\sigma,o}^{\dagger} f_{n+1,\sigma,o} + h.c.) + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\sigma} t_n (f_{n,\sigma,e}^{\dagger} f_{n+1,\sigma,e} + h.c.), \quad (2.81)$$

com as energias da banda de condução par (e) seguindo aquelas do item b) e, portanto, com defasagem $\pi/2$, enquanto as energias da banda ímpar (o) seguem aquelas do item a).

Os pontos fixos acima apresentam simetria partícula-buraco, portanto, as trajetórias do modelo para um conjunto de parâmetros $(k_f R, \rho J \text{ e } \Delta)$ genéricos não vai convergir rigorosamente

para nenhum deles. Devemos acrescentar um termo da forma

$$K_e f_{0,\sigma,e}^\dagger f_{0,\sigma,e} + K_o f_{0,\sigma,o}^\dagger f_{0,\sigma,o},$$

a cada hamiltoniano efetivo listado acima de modo a representar adequadamente as energias para valores altos de N . Como K_e e K_o dependem dos parâmetros iniciais, os pontos fixos agora se distribuem em uma superfície no plano $K_e \times K_o$. A partir das energias obtidas numericamente, podemos determinar os valores de K_e e K_o que fazem com que o hamiltoniano efetivo reproduza essas energias.

Para tornar a discussão acima mais concreta, vamos seguir no diagrama da Fig. 1.4 a linha $k_f R = \pi$, de $\rho_J \rightarrow 0^+$ a $\rho_J \rightarrow \infty$. Como a temperatura Kondo ($\sim e^{-1/\rho J}$) decresce muito mais rapidamente do que a interação RKKY ($\propto (\rho J)^2$) com a diminuição de ρJ , para valores de ρJ próximos de zero, $I/T_K \gg 1$ e estaremos próximos do ponto fixo antiferromagnético, ou seja, o modelo converge para um ponto fixo com valores de K_e e K_o quase nulos. ‘A medida que aumentamos ρJ a temperatura Kondo cresce rapidamente e temos claramente a competição entre o efeito Kondo tendendo a blindar cada spin individualmente e a interação RKKY tendendo a correlacionar os spins localizados. Entrando na região de “crossing-over” ($|I| \approx T_K$), a defasagem no nível de Fermi aumenta rapidamente e o ponto fixo se afasta da origem no plano $K_e \times K_o$. Continuando a aumentar ρJ , os valores de $K_{e(o)}$ aproximam-se de limites bem determinados. O ponto fixo do item b) é descrito por valores infinitos para $K_{e(o)}$.

2.2.5 Programa Muitos Corpos

Vamos agora sucintamente apresentar a organização do programa para tratar o problema de muitos corpos, de modo que o leitor possa seguir o que foi feito, sem, no entanto, apresentar detalhes de implementação. Mais uma vez remetemos o leitor interessado em implementar um programa desses à referência [36].

Para fixar idéias, vamos tratar o modelo de Kondo de duas impurezas, Eq. (2.18). Para evitar desperdício de memória e de tempo é extremamente importante tirar proveito das simetrias do hamiltoniano. O hamiltoniano (2.18) conserva o número de partículas, o spin total

(as três componentes) e a paridade (invariante por inversão em torno da origem). Assim, a cada iteração N , vamos escrever a matriz do hamiltoniano em uma base de autovetores dos operadores

$$Q_N = \text{carga} = (\text{número de elétrons} - 2(N+2)),$$

$$S_N^2 = \text{quadrado do spin total},$$

$$S_N^z = \text{componente z do spin total},$$

$$P_N = \text{paridade}$$

de modo que a matriz do hamiltoniano se fragmente em uma série de blocos de dimensão reduzida, otimizando a diagonalização. A definição acima para a carga quer dizer número de elétrons - número de sítios até a iteração N , o que nos dá 2 sítios para os spins localizados mais $N + 1$ sítios para cadeia de f'_n s equivalente à banda par e mais $N + 1$ sítios para a cadeia equivalente à banda ímpar. Com essa definição os autovalores distribuem-se simetricamente em relação ao valor zero, carga negativa significando predomínio de buracos e carga positiva, predomínio de partículas.

Desde de que o hamiltoniano comuta com as três componentes do spin total, as energias não dependem do autovalor de S_z , de modo que efetivamente nos restringimos a apenas um dos $2S + 1$ autovalores de S_z para cada autovalor $S(S + 1)$ de S^2 . Assim nossos estados carregarão os números quânticos Q, S e P . Em cada subespaço, um quarto índice ordena os auto-estados do hamiltoniano em ordem crescente de energia.

O procedimento se inicia com o espaço de Hilbert restrito ao espaço dos dois spins localizados. Vamos identificar essa iteração com $N = -1$. O hamiltoniano para essa iteração é identicamente nulo precisamos apenas encontrar uma base que diagonalize os operadores de carga, spin e paridade. Naturalmente, esses estados são o singlete

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger - c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\uparrow}^\dagger)|\emptyset\rangle = |Q = 0, S = 0, P = 0, 1\rangle$$

e os estados do tripleto,

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow}^\dagger|\emptyset\rangle = |Q = 0, S = 1, S_z = 1, P = 1, 1\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger + c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\uparrow}^\dagger)|\emptyset\rangle = |Q = 0, S = 1, S_z = 0, P = 1, 1\rangle,$$

$$c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger|\emptyset\rangle = |Q = 0, S = 1, S_z = -1, P = 1, 1\rangle,$$

onde apesar de termos escrito os 3 auto-estados com $S = 1$, efetivamente precisaríamos de apenas um deles. Temos representado os spins localizados como elétrons criados pelos operadores $c_1^\dagger$ e $c_2^\dagger$.

O hamiltoniano (2.18) contém duas bandas de condução, de modo que na próxima iteração, $N = 0$, devemos adicionar o sítio $f_{0,e}$ que inicia a cadeia correspondente à banda par e o sítio $f_{0,o}$ que inicia a cadeia correspondente à banda ímpar. Estamos cometendo um abuso de linguagem ao designar o sítio pelo operador f correspondente. Tal abuso se justificar somente pelo fato de simplificar a discussão e, desde que ele fica bastante claro no presente contexto, não deve gerar confusão. O espaço de Hilbert é expandido, sendo o número de estados aumentado por um fator 16, desde que cada novo sítio possui 4 configurações possíveis: vazio, $\uparrow$, $\downarrow$ e duplamente ocupado. Embora na iteração $N = 0$, o aumento do número de estados por um fator 16 não represente nenhum problema computacional, em iterações subsequentes essa taxa de aumento pode tornar-se muito custosa. Para diminuir a taxa de aumento, introduzimos um sítio de cada vez, isto é, incorporamos ao hamiltoniano primeiro o sítio f_N ímpar, escrevemos a matriz desse hamiltoniano, a diagonalizamos e só depois introduzimos o sítio f_N par, montamos a nova matriz do hamiltoniano e a diagonalizamos, completando a iteração N . Desta forma, cada iteração é decomposta em duas fases. Aparentemente isto não representa vantagem nenhuma. De fato, se fôssemos reter todos os estados, estaríamos fazendo uma passagem intermediária desnecessária. Entretanto, a retenção de todos os estados pode ser feita apenas nas primeiras iterações, tornando-se inviável a partir de $N = 3$. Decompondo cada iteração em duas fases, descartamos os estados com energia superior a um “cut-off” apropriado após diagonalizarmos a matriz da primeira fase, e fazemos outro descarte de estados após diagonalizarmos a matriz da segunda fase. Ou, seja, imagine que terminamos a iteração $N - 1$, e seus subespaços após os cortes apropriados possuem certas dimensões. Não construiremos matrizes 16 vezes maiores que as dimensões encontradas ao final de $N - 1$, para só então as diagonalizarmos e fazermos os cortes necessários, ao invés, introduziremos o sítio ímpar e construiremos matrizes apenas

4 vezes maiores do que as dimensões em $N - 1$, que diagonalizadas, já nos darão um número significativo de estados acima do “cut-off” que, portanto, podem ser eliminados, aliviando a tarefa para a próxima fase, quando será introduzido o sítio par.

Em resumo, o procedimento é, finda a iteração $N - 1$, introduzimos o sítio f_N ímpar. Combinamos os auto-estados de H_{N-1} com as possíveis ocupações desse sítio, escrevendo uma base de autovetores dos operadores carga, spin e paridade, além do hamiltoniano H_{N-1} . Nesta nova base, escrevemos o hamiltoniano correspondente à primeira fase da iteração N e o diagonalizamos, fazendo os cortes apropriados. Em seguida introduzimos o sítio f_N par e repetimos o procedimento para completar a iteração N . Depois introduzimos o sítio f_{N+1} ímpar e assim sucessivamente até nossa trajetória atingir um ponto fixo estável.

2.2.6 Cálculo de Propriedades Termodinâmicas

A contribuição das impurezas a uma propriedade termodinâmica como a susceptibilidade magnética, o calor específico ou a entropia, por exemplo, é calculada subtraindo do valor da respectiva propriedade para o sistema todo (impurezas + elétrons de condução) o valor dessa propriedade para o sistema sem impurezas. À primeira vista, esse procedimento parece muito ruim, pois estaríamos fazendo a subtração de duas quantidades extensivas e portanto divergentes no limite termodinâmico, para extrair uma quantidade finita. No entanto, devemos lembrar que após todas as mudanças de base feitas, o Hamiltoniano do modelo escrito em termos dos operadores f_n é tal que o acoplamento entre o sítio N e o sítio $N + 1$ decai segundo $\Lambda^{-N/2}$, e desta forma as duas quantidades acima não crescem proporcionalmente ao tamanho da rede, pelo contrário, elas se aproximam de valores finitos. A fonte principal de erro está nas aproximações feitas até o momento e não nessa subtração.

Lembrando que, a cada novo sítio f_N introduzido na rede, somos obrigados a descartar a parte do espectro com energia acima de um certo “cut-off”, não podemos introduzir muitos sítios na rede e só depois avaliar a propriedade termodinâmica em uma temperatura T tal que $k_B T/D \gg \Lambda^{-N/2}$, pois nesse momento do processo iterativo, grande parte dos estados termicamente acessíveis teria sido descartada. Assim a cada iteração N , temos uma faixa de

temperaturas para as quais podemos determinar o valor da propriedade termodinâmica. Na iteração N , o hamiltoniano original foi multiplicado pelo fator

$$\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{(N-1)/2}$$

de modo que ao avaliar os fatores de Boltzman devemos dividir os auto-valores numéricos por esse fator,

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta(\frac{1+\Lambda^{-1}}{2})\Lambda^{-(N-1)/2}E_{num}}.$$

Assim definimos

$$\bar{\beta} = \beta \left(\frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \right) \Lambda^{-(N-1)/2}, \quad (2.82)$$

ou seja,

$$k_B T = \left(\frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \right) \Lambda^{-(N-1)/2} / \bar{\beta}, \quad (2.83)$$

e o fator de Boltzman é reescrito mais simplificadaamente como $e^{-\bar{\beta}E_{num}}$.

Em uma iteração N , devemos escolher uma faixa de $\bar{\beta}'s$ de tal modo que as correspondentes temperaturas não sejam muito altas, ou seja o valor mínimo de $\bar{\beta}$ depende do “cut-off” adotado. Por outro lado, desde que estamos na iteração N , nossa cadeia é truncada, e não temos ainda determinado acuradamente a parte do espectro com energias menores do que $\Lambda^{-(N-1)/2}$, e portanto, nossa temperatura mínima deve ser bem maior do que esse valor. Na prática, utilizamos um intervalo de $\bar{\beta}'s$ da forma

$$[\bar{\beta}_{min}, \sqrt{\Lambda}\bar{\beta}_{min}],$$

e assim, cada iteração N fornece-nos a propriedade termodinâmica em uma faixa de temperaturas de largura $\frac{1}{2} \log \Lambda$ em escala logarítmica. O valor $\bar{\beta}_{min}$ é escolhido como aquele que permite o melhor casamento entre os resultados de iterações sucessivas. Quanto maior puder ser o “cut-off”, melhor, pois assim, $\bar{\beta}_{min}$ pode ser menor e a temperatura mínima ficaria cada vez mais distante de $\Lambda^{-(N-1)/2}$, evitando a introdução de erro devido ao truncamento da cadeia. Quando o “cut-off” não puder ser suficientemente grande, pode ser necessário fazer uma correção perturbativa tratando o restante da cadeia como a perturbação. Vale notar, entretanto, que a adoção de valores de $\Lambda \approx 10$ em geral torna desnecessária tal correção perturbativa,

pois como as escalas de energia tornam-se mais separadas, o truncamento da cadeia afeta uma fração menor do espectro calculado a cada iteração .

Pelo que vimos acima poderíamos ter a falsa impressão de que não há razão alguma para utilizar valores pequenos de Λ , no entanto, uma olhada na Fig. 2.8 rapidamente nos convenceria do contrário. Com valores grandes de Λ , as propriedades termodinâmicas são funções oscilando fortemente em função da temperatura, e a amplitude dessas oscilações cresce com Λ segundo $e^{-\pi^2/\ln\Lambda}$ [38]. Agora entra em ação o parâmetro de discretização z introduzido por L. N. Oliveira e colaboradores [38][42]. Ocorre que as propriedades termodinâmicas calculadas com diferentes valores de z possuem oscilações com fases diferentes e daí surge imediatamente a idéia de remover as oscilações somando resultados obtidos com diferentes valores do parâmetro z .

Salvo nos extremos da banda de condução , os intervalos da discretização logarítmica correspondentes a dois valores de z diferindo por 1 são rigorosamente iguais. Portanto uma propriedade termodinâmica, a uma dada temperatura T fixa (suficientemente menor do que D para nos livrarmos dos extremos da banda), será uma função periódica de z , com período igual a 1. Portanto sendo $f(T, z)$ uma propriedade termodinâmica qualquer, temos que

$$f(T, z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T) \cos(2\pi n z + \phi_n(T)). \quad (2.84)$$

Agora, a dependência em z em um cálculo termodinâmico está implícita na dependência em z das energias. No expoente do fator de Boltzman, as energias de condução se comportam como Λ^{-z} e temos a razão

$$\frac{\Lambda^{-z}}{k_B T} = \Lambda^{-z - \log(k_B T)/\log \Lambda},$$

assim reescrevemos (2.84) como

$$f(T, z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T) \cos(2\pi n (z + \frac{\log(k_B T/D)}{\log \Lambda}) + \tilde{\phi}_n(T)). \quad (2.85)$$

Numericamente vemos que a fase $\tilde{\phi}_n(T)$ depende muito suavemente da temperatura de modo que muito aproximadamente, para z fixo, teremos as oscilações com períodos múltiplos de $\log \Lambda$. Na Fig. 2.8, vemos nitidamente a oscilação com período $\log \Lambda$ e os demais harmônicos possuem amplitudes muito baixas de tal forma que não podem ser visivelmente distinguidos. Este é um fato geral, as amplitudes $a_n(T)$ decaem muito rapidamente com n [38].

Figura 2.8: Contribuição das duas impurezas ao calor específico. Os pontos são o resultado do cálculo utilizando $\Lambda = 10$ e $z = 1$. A amplitude das oscilações é enorme devido ao valor elevado de Λ . Entretanto, mascarado sob essas oscilações encontra-se o resultado correto, que pode ser extraído com o uso dos resultados numéricos para $z = 0.25, 0.5$ e 0.75 , conforme explicado no texto. Esse resultado está representado pela linha contínua.

Podemos, finalmente, formular a estratégia para a eliminação sucessiva das oscilações e assim chegar a um método confiável para o cálculo de propriedades termodinâmicas utilizando valores de $\Lambda \approx 10$. Inicialmente, desde que a propriedade termodinâmica de interesse não depende do parâmetro de discretização z , ela será dada pelo coeficiente $a_0(T)$ da série de Fourier acima. Considerando dois valores de z , z_0 e $z_0 - 1/2$, teremos

$$\begin{aligned} f_2(T, z_0) &= \frac{f(T, z_0) + f(T, z_0 - 1/2)}{2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}(T) \cos(4\pi n (z_0 + \frac{\log(k_B T/D)}{\log \Lambda}) + \tilde{\phi}_{2n}(T)), \end{aligned} \quad (2.86)$$

isto é, com dois valores de z diferindo por $1/2$, eliminamos todas as oscilações vindas dos termos com n ímpar. Para o cálculo da susceptibilidade magnética das impurezas, a amplitude $a_2(T)$ é desprezível, e a média acima tem se mostrado suficiente. Entretanto, para o calor específico, é necessário eliminar também o termo $n = 2$ da série de Fourier. Para isto considere 4 valores de z : z_0 , $z_0 - 1/4$, $z_0 - 1/2$ e $z_0 - 3/4$. Analogamente ao caso acima, teremos,

$$\begin{aligned} f_2(z_0 - 1/4) &= \frac{f(T, z_0 - 1/4) + f(T, z_0 - 3/4)}{2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}(T) \cos(4\pi n (z_0 - 1/4 + \frac{\log(k_B T/D)}{\log \Lambda}) + \tilde{\phi}_{2n}(T)) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}(T) \cos(4\pi n (z_0 + \frac{\log(k_B T/D)}{\log \Lambda}) + \tilde{\phi}_{2n}(T) - n\pi), \end{aligned} \quad (2.87)$$

logo, teremos

$$\begin{aligned} f_4(T, z_0) &= \frac{f(T, z_0) + f(T, z_0 - 1/4) + f(T, z_0 - 1/2) + f(T, z_0 - 3/4)}{4} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{f(T, z_0) + f(T, z_0 - 1/2)}{2} + \frac{f(T, z_0 - 1/4) + f(T, z_0 - 3/4)}{2} \right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{4n}(T) \cos(8\pi n (z_0 + \frac{\log(k_B T/D)}{\log \Lambda}) + \tilde{\phi}_{4n}(T)). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Portanto após a média com 4 valores de z , a série de Fourier tem apenas os termos em que n é múltiplo de 4. Como o coeficiente a_4 é desprezível no caso do calor específico, paramos nesse momento. No entanto, o procedimento pode ser continuado: utilizando 8 valores de z ficaremos com uma série contendo apenas os termos em que n é múltiplo de 8, com 16 valores de z teremos apenas n 's múltiplos de 16 e assim sucessivamente. Agora a Fig. 2.8 não causa mais

espanto, por trás das formidáveis oscilações, esconde-se o valor correto, que pode ser extraído de maneira sistemática. Naturalmente que erros numéricos nas curvas oscilantes vindas de cada z podem ser desastrosos quando calculamos a propriedade termodinâmica das impurezas. Por exemplo, se as oscilações tiverem amplitude 10 vezes maior do que o valor final (obtido pela média em z), um erro de 5% nas curvas de cada z pode significar um erro de 50% para a propriedade termodinâmica.

A seguir listamos as expressões de algumas propriedades termodinâmicas para eventual consulta.

Função partição :

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (2.89)$$

Susceptibilidade magnética:

$$\chi = \frac{(\mu_B g)^2}{k_B T} \frac{1}{3} \sum_n S_n(S_n + 1) e^{-\beta E_n} / Z, \quad (2.90)$$

onde S_n é o spin total do estado n e g é o fator giromagnético que estamos admitindo como sendo o mesmo para os elétrons de condução e para os elétrons localizados nas impurezas.

Energia livre de Hemholtz:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (2.91)$$

Entropia:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln(Z) + \frac{1}{T} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} / Z \quad (2.92)$$

Calor Específico:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \left[\sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} / Z - \left(\sum_n E_n e^{-\beta E_n} / Z \right)^2 \right] \quad (2.93)$$

Nas expressões acima as energias E_n são tomadas em relação à energia do estado fundamental.

No caso sem impurezas, os estados são compostos por partículas independentes e as expressões anteriores se particularizam,

$$Z_0 = \prod_j (1 + e^{-\beta |\epsilon_j|})^2 \quad (2.94)$$

$$\frac{k_B T \chi_0}{(\mu_B g)^2} = \frac{1}{2} \sum_j f(\epsilon_j)(1 - f(\epsilon_j)) \quad (2.95)$$

$$F_0 = -2k_B T \sum_j \ln(1 + e^{-\beta|\epsilon_j|}) \quad (2.96)$$

$$S_0 = -2k_B \sum_j f(\epsilon_j) \ln(f(\epsilon_j)) + (1 - f(\epsilon_j)) \ln(1 - f(\epsilon_j)) \quad (2.97)$$

$$C_0 = 2 \sum_j \epsilon_j^2 f(\epsilon_j)(1 - f(\epsilon_j)), \quad (2.98)$$

onde as somas em j são sobre todas as energias de partícula independente e a soma sobre spin já está embutida nos diversos fatores 2 acima.

Antes de terminar essa seção, é oportuno analisar com um pouco mais de cuidado a Eq.(2.84), expressando o fato de que $f(z, T)$ deve ser periódica em z . Essa periodicidade advém dos intervalos da discretização com z e $z + 1$ serem idênticos. Mas não é apenas disto. Ela também advém de estarmos supondo implicitamente que durante todo o ciclo iterativo de transformações do grupo de renormalização, todas as correções ao hamiltoniano do ponto fixo mais próximo (para uma dada iteração) serão independentes do parâmetro z . Essa é uma propriedade difícil de garantir. Para os modelos de uma impureza esta hipótese se verifica. Se calculamos apenas a susceptibilidade magnética do modelo de duas impurezas discutido nesta tese, teremos a impressão de que a hipótese também é válida, porém ao calcularmos o calor específico, mesmo introduzindo as correções para lidar melhor com a assimetria partícula-buraco, encontramos, para alguns parâmetros, uma oscilação residual de período $\log \Lambda$. Isto indica que a dependência em z da função $f(z, T)$ nesses casos patológicos pode ser ligeiramente diferente da Eq.(2.84). Poderíamos imaginar que os coeficientes a_n e/ou as fases $\tilde{\phi}$ possuem uma pequena dependência em z , o que seria suficiente para impedir os perfeitos cancelamentos demonstrados acima. É verdade que fazer a discretização logarítmica com uma base mais adequada do que a de Fourier, conforme explicado na seção (2.2.1), e a posterior correção para refinar o tratamento da assimetria partícula-buraco têm gerado resultados (os desta tese) significativamente melhores do que os encontrados anteriormente, contudo, gostaria de prevenir o leitor de que ainda tem nos escapado um pouco das artimanhas da assimetria partícula-buraco no modelo Kondo de duas impurezas. Naturalmente que fazer os cálculos com valores menores de Λ deve diminuir as oscilações ainda presentes em alguns casos e, por enquanto, essa é a única alternativa que

podemos seguir.

Capítulo 3

Calor específico e Entropia de duas impurezas

Nesse capítulo vamos apresentar os resultados numéricos para a contribuição das duas impurezas ao calor específico e à entropia. Essas propriedades são naturalmente relacionadas, pois,

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad (3.1)$$

ou de forma equivalente,

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C d(\ln T). \quad (3.2)$$

Em relação ao diagrama do primeiro capítulo, Fig. 1.4, vamos apresentar resultados ao longo da linha horizontal $\rho J = 0.1$, escolhendo valores adequados para $k_f R$, de modo a ter bem representados os 3 regimes característicos do modelo Kondo de duas impurezas: $k_f R = \pi/2$, regime ferromagnético; $k_f R = \pi$, regime antiferromagnético e $k_f R = \infty$, para o regime Kondo de impurezas independentes. Apresentaremos ainda resultados ao longo da linha vertical $k_f R = \frac{4}{3}\pi$, onde podemos comprovar a competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo, vendo o modelo passar do regime antiferromagnético ao regime de impurezas independentes à medida que o acoplamento ρJ é aumentado.

Em todos os casos apresentados adotamos assimetria igual a 1 (Eqs.(2.32) (2.39)). Fora as propriedades a $T \rightarrow 0$, a física depende muito fracamente da assimetria de modo que utilizar um valor para a assimetria é suficiente para um estudo geral do modelo.

Figura 3.1: Calor específico e entropia para duas impurezas infinitamente separadas. O excelente ajuste entre os pontos numéricos e as curvas universais do problema Kondo de uma impureza multiplicadas por 2 comprova a correteza do código computacional desenvolvido.

3.1 Regime de impurezas independentes: $R \rightarrow \infty$

No limite $R \rightarrow \infty$ é imediato que recuperamos a simetria partícula-buraco. Mais ainda, podemos ver facilmente que a transformação

$$f_{n,1} = \frac{f_{n,e} + f_{n,o}}{\sqrt{2}}, \quad (3.3)$$

$$f_{n,2} = \frac{f_{n,e} - f_{n,o}}{\sqrt{2}}, \quad (3.4)$$

nos permite reescrever o hamiltoniano original (Eqs.(2.18),(2.74)) como

$$H = \sum_{l=1}^2 \left\{ \sum_{n,\sigma} t_n (f_{n,\sigma,l}^\dagger f_{n+1,\sigma,l} + h.c.) + \rho J f_{0,\mu,l}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu,\nu} f_{0,\nu,l} \cdot \vec{S}_l \right\}, \quad (3.5)$$

que equivale a dois problemas Kondo de uma impureza totalmente independentes, como deveria ser. Apenas como teste para o código computacional calculamos o caso $R \rightarrow \infty$ a partir do hamiltoniano original, sem fazer a transformação acima. A figura 3.1 apresenta o resultado numérico perfeitamente ajustado por duas vezes a curva universal para o efeito Kondo de uma impureza.

3.2 Regime antiferromagnético

Neste regime, a interação RKKY (I) é negativa, e o estado singleto para as impurezas é favorecido. Vamos considerar um conjunto de parâmetros para os quais a interação RKKY seja muito maior que a temperatura Kondo do problema de uma impureza. Em altas temperaturas, $k_B T \gg |I|$, temos duas impurezas fracamente acopladas aos elétrons de condução. À medida que a temperatura vai diminuindo, dois processos concorrentes, ainda que originados do mesmo acoplamento entre elétrons de condução e spins localizados, vão se desenvolvendo. Começa a se fazer notar uma diferença de energia entre a configuração tripleto para as impurezas e a configuração singleto, e cada spin localizado vai começando a ser blindado pelos elétrons de condução. Porém, desde que $|I| \gg T_K$, muito antes de cada um dos spins ser individualmente blindado pelos elétrons de condução, eles se congelarão na configuração singleto. Tal congelamento interrompe o efeito Kondo que vinha lentamente se manifestando em temperaturas da ordem da interação RKKY, pois ele suprime o mecanismo de “spin-flip”: desde que os estados do tripleto tornam-se termicamente inacessíveis, a componente z do spin total ($\vec{S}_1 + \vec{S}_2$) é sempre nula.

Em temperaturas bem menores do que a interação RKKY, teremos as bandas de condução essencialmente desacopladas das impurezas. Há apenas uma pequena defasagem, que, devido à assimetria partícula-buraco, deve existir. Nas figuras (3.2) e (3.3) vemos a contribuição das impurezas à entropia e ao calor específico quando a separação entre elas é tal que $k_f R = \pi$ e o acoplamento $\rho J = 0.1$. Com esses parâmetros podemos determinar a temperatura Kondo do modelo de uma impureza, T_K , e o valor da interação RKKY. No modelo de uma impureza, sua contribuição à susceptibilidade magnética tende a uma constante no limite $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi(T) = \frac{0.1032}{k_B T_K} (g \mu_B)^2, \quad (3.6)$$

onde o fator 0.1032 entra para tornar o valor da temperatura Kondo determinado pela equação acima idêntico ao obtido pela definição de Wilson para a temperatura Kondo [5][43]. Dado $\rho J = 0.1$, um cálculo numérico rápido (GRN) nos permite obter o lado esquerdo de (3.6), e

temos

$$k_B T_K / D = 1.807 \times 10^{-5}. \quad (3.7)$$

Para a interação RKKY (I), poderíamos utilizar a Eq.(2.37) e obter um valor para ela. No entanto, tal equação é apenas uma estimativa baseada num cálculo perturbativo que não leva em conta o efeito Kondo, que apesar de se manifestar marcadamente apenas em baixas energias ($T_K \ll |I|$), é um processo que vem lentamente se formando desde altas energias. A separação em energia dos estados singleto e tripleto pode ser um pouco diferente do valor perturbativo, sendo mais correto para um ajuste numérico, extrair o valor dessa interação a partir dos autovalores obtidos numericamente. Vale notar, entretanto, que parte da discrepância entre a interação RKKY extraída dos autovalores e aquele calculado perturbativamente tem origem na discretização da banda de condução, e *seria nula* no limite $\Lambda \rightarrow 1$. Uma influência direta da discretização vem do fato de multiplicarmos ρJ pelo fator A_Λ (como já mencionado na seção 2), o que afeta o valor de I , uma vez que ela é proporcional a $(\rho J)^2$. Além desse fator multiplicativo, o fato de I ser calculada a partir de uma integração sobre a banda de condução, deve introduzir mais uma dependência com a discretização. Isto fica claro ao verificarmos que corridas do programa com diferentes valores de z fornecem valores de I ligeiramente diferentes (tabela 3.1). Essa dependência com o parâmetro z , pode ser perigosa, pois ela quebra a periodicidade em z , central para o cálculo das propriedades termodinâmicas discutido na seção anterior. De fato, conforme já mencionado anteriormente, para alguns parâmetros do modelo temos obtido curvas com oscilações residuais, e vemos agora, uma possível explicação para elas. Voltaremos a essa questão mais adiante, por ora, desde que as oscilações residuais na entropia e no calor específico para $k_f R = \pi$ e $\rho J = 0.1$ não são muito sérias, vamos continuar como se não houvesse o problema. Utilizaremos o valor numérico (média em z),

$$I/D = -2.0101 \times 10^{-3}, \quad (3.8)$$

para a interação RKKY. O valor extraído da Eq.(2.37) e multiplicado pelo fator A_Λ^2 (Eq.(2.66)) é igual a -1.6×10^{-3} .

Para temperaturas maiores do que a interação RKKY, conseguimos um razoável ajuste para os pontos numéricos através do seguinte raciocínio: consideramos como primeira aproximação

Dependência da interação RKKY com z

z	$(I/D)/10^{-3}$
0.25	-1.9040
0.50	-2.0126
0.75	-2.0197
1.00	-2.1041

Tabela 3.1

um sistema de dois spins com as configurações singleto e tripleto separadas pela energia $|I|$ e desacoplados das bandas de condução. Esse sistema possui a entropia S_{livre} . Para corrigir essa aproximação, consideramos que cada grau de liberdade dos dois spins é reduzido devido ao efeito Kondo.

Inicialmente vamos determinar S_{livre} . Desde que a diferença entre a energia dos estados do tripleto e a energia do singleto é $|I|$, a probabilidade de termos o sistema em um dos estados do tripleto e a probabilidade de o termos no singleto são respectivamente,

$$p_T = e^{-\beta|I|}/(1 + 3e^{-\beta|I|}), \quad (3.9)$$

$$p_S = 1/(1 + 3e^{-\beta|I|}), \quad (3.10)$$

e portanto,

$$S_{livre} = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) = \ln(1 + 3e^{-\beta|I|}) + \frac{3\beta|I|}{3 + e^{\beta|I|}}. \quad (3.11)$$

A curva em azul na figura 3.2 representa S_{livre} . Podemos ver que ela descreve razoavelmente bem a entropia das duas impurezas para temperaturas maiores do que $|I|$, no entanto vemos que S_{livre} superestima ligeiramente essa entropia, o que sinaliza naturalmente que o acoplamento com os elétrons de condução não produz apenas a interação RKKY, havendo um pequeno efeito Kondo, que para temperaturas altas, deve ser um efeito Kondo de uma impureza acontecendo separadamente em cada spin localizado.

Conforme mencionado acima, vamos incorporar esse efeito Kondo diminuindo os graus de liberdade das impurezas, ou seja, vamos descontar os graus de liberdade perdidos pelo efeito

Kondo,

$$\Omega_p = 4 - e^{\frac{2S_K}{k_B}}, \quad (3.12)$$

onde S_K é a contribuição de uma impureza à entropia num problema Kondo de *uma* impureza.

Dessa forma o número de graus de liberdade passa a ser

$$\Omega = e^{S_{livre}/k_B} - 4 + e^{2S_K/k_B} \quad (3.13)$$

e a entropia passa a ser

$$S = k_B \ln(e^{S_{livre}/k_B} - 4 + e^{2S_K/k_B}). \quad (3.14)$$

A curva em vermelho na figura 3.2 representa essa expressão para a entropia das duas impurezas. Em temperaturas bem maiores do que I , temos uma excelente concordância entre ela e os pontos numéricos. Naturalmente para temperaturas da ordem da largura da banda de condução todas as curvas se aproximam de $\ln(4)$, à medida que a temperatura é reduzida e aproxima-se de $|I|$, começa a haver um desvio em relação aos pontos numéricos, o que se entende, pois o efeito Kondo começa a ser suprimido, além de passar a acontecer mais sobre o tripleto do que sobre as impurezas isoladamente. Desta forma, nossa expressão implica uma redução mais acentuada do número de graus de liberdade do que aquela ocorrendo de fato, e assim, a curva em vermelho passa gradualmente a ficar menor do que a curva numérica.

Após a temperatura tornar-se menor do que $|I|$, a entropia começa a cair rapidamente, pois o estado tripleto vai-se tornando termicamente inacessível. Para impurezas livres da banda de condução, a única maneira do tripleto ser acessado é termicamente, e essa probabilidade passa a decair exponencialmente. Embora o efeito Kondo esteja suprimido, uma vez que o tripleto não é mais acessível, devemos ainda considerar os termos proporcionais a $(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)$ do modelo de Kondo. Estes termos permitem transições virtuais para o tripleto e fazem com que a entropia não decaia tão rapidamente, adquirindo gradativamente um comportamento linear com a temperatura quando $T \rightarrow 0$, conforme destacado na inserção da figura 3.2.

Essa argumentação pode ser feita mais precisa se considerarmos que, a baixas temperaturas ($k_B T \ll |I|$), o sistema seja descrito pelo hamiltoniano efetivo

$$H_{eff} = \sum_{\sigma,p} \int_{-D'}^{D'} d\epsilon \epsilon c_{\epsilon,\sigma,p}^\dagger c_{\epsilon,\sigma,p}$$

$$+ \frac{\rho J_{eff}}{2} \int_{-D'}^{D'} \mathcal{N}_p(0) c_{\epsilon, \mu, p}^\dagger d\epsilon \vec{\sigma}_{\mu, \nu} \int_{-D'}^{D'} \mathcal{N}_p(0) c_{\epsilon', \nu, p} d\epsilon' \cdot (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) \quad (3.15)$$

onde ρJ_{eff} é diferente do original. Por uma análise baseada no procedimento de “scaling” termodinâmico [3], em que a largura da banda de condução é continuamente diminuída e todos os parâmetros devem ser apropriadamente renormalizados de modo a preservar as propriedades termodinâmicas a baixas temperaturas ($k_B T <$ semi-largura da banda neste momento), Jayaprakash *et. al.*[2] sugeriram que o acoplamento ρJ vai sendo renormalizado como no problema de uma impureza. Em segunda ordem em $\rho J'$, teríamos

$$\frac{d\rho J'}{d \ln(D'/D)} = (\rho J')^2 \quad (3.16)$$

ou seja,

$$\rho J' = \frac{\rho J}{1 - \rho J \ln(D'/D)}, \quad (3.17)$$

onde D' é a semi-largura decrescente da banda de condução e $\rho J'$ o valor do acoplamento para D' . Quando $D' = D$, $\rho J' = \rho J$. No entanto, esse processo de renormalização deve ser interrompido quando D' tornar-se da ordem da interação RKKY, pois a partir daí o efeito Kondo é suprimido. Disto resulta uma expressão para ρJ_{eff} ,

$$\rho J_{eff} = \rho J'(D' = |I|) \approx -\frac{1}{\ln(|I|/T_K)} \quad (3.18)$$

onde temos utilizado a expressão aproximada para a temperatura Kondo $T_K \approx D e^{-1/|\rho J|}$. Tratando o hamiltoniano efetivo acima em teoria de perturbação de segunda ordem (onde aparecem explicitamente as transições virtuais para o tripleto), encontraremos que a entropia deve ser da forma

$$S = \gamma T, T \rightarrow 0,$$

onde γ é proporcional a $(\rho J_{eff})^2/|I|$, ou seja,

$$\gamma \propto \frac{1}{|I|(\ln(|I|/T_K))^2}.$$

Uma análise completa, baseada em resultados numéricos do GRN, para a constante de proporcionalidade entre $S(T)$ ou $C(T)$ e a temperatura, no limite $T \rightarrow 0$, foi desenvolvida

na tese de Lima [19] e também pode ser encontrada em [18]. Para $|I| \gg k_B T_K$, tal análise é sintetizada muito elegantemente em uma relação universal, $y = f(x)$ entre as variáveis

$$x = \frac{\ln(\alpha_C |I| / k_B T_K)}{w_C} \quad (3.19)$$

$$y = \frac{(0.1/\delta_0) k_B T_K + |I|}{N_C} \gamma \quad (3.20)$$

onde α_C , w_C , N_C e δ_0 dependem do valor da assimetria e da separação entre as impurezas. Note particularmente a presença da constante α_C . Tendo em conta a origem de um termo do tipo $\ln(|I|/T_K)$ (ver Eq. (3.18)), vemos que a semi-largura D' correta não é $|I|$, mas sim $\alpha_C |I|$, e depende dos parâmetros do modelo. Para o nosso caso, $\Delta = 1$ e $k_f R = \pi$, a tabela 1 em [18] fornece os valores dessas constantes. No entanto, ao extrairmos da curva universal (Fig. 3 de [18]) o valor para γ , obtemos um valor diferente daquele extraído de nossos resultados numéricos (ver inserção das figuras 3.2 e 3.3). Essa diferença vem do tratamento mais adequado para a assimetria partícula-buraco aqui apresentado. A análise feita em [19] está correta, o que muda são os valores numéricos para as constantes dependentes da assimetria e da separação entre as impurezas. Ainda não temos feito a atualização desses valores.

3.3 Regime ferromagnético

Vamos considerar nessa seção o modelo de Kondo de duas impurezas com parâmetros $k_f R$ e ρJ , tais que a interação RKKY seja negativa, ou seja, ferromagnética, e, em módulo, muito maior do que a temperatura Kondo do modelo de uma impureza. Neste caso, a interação RKKY não impede a existência do efeito Kondo, mas altera de modo extraordinário o modo como o efeito acontece. Temos agora o efeito Kondo de dois estágios, conforme previsto por Jayaprakash *et. al.* muito anteriormente aos cálculos numéricos. Desde que os estados do tripleto são favorecidos, tão logo a temperatura se torne menor do que a interação RKKY, ficaremos efetivamente com um spin $S = 1$ acoplado antiferromagneticamente a dois canais de condução, os canais par e ímpar. Esse acoplamento não é o mesmo (ver Eq.(2.18)) e o canal mais acoplado vai blindar parcialmente o spin $S = 1$, após o que, teremos efetivamente um spin

Figura 3.2: Entropia das duas impurezas para $k_f R = \pi$ e $\rho J = 0.1$. Para temperaturas mais altas do que $|I|$, a entropia vem caindo lentamente a partir do valor $k_B \ln 4$. Quando $k_B T \approx |I|$, a entropia decai rapidamente, o tripleto é acessado apenas por transições virtuais o que leva ao comportamento linear com a temperatura para $k_B T \ll |I|$, que está destacado na inserção. A curva em azul representa a entropia de um sistema constituído apenas pelas impurezas onde o tripleto possui energia $|I|$ acima da energia do singlete. A curva em vermelho representa uma correção à curva em azul, levando em conta a presença dos elétrons de condução. Em verde temos apenas um ajuste na região em que $S \propto T$.

Figura 3.3: Calor específico das duas impurezas para $k_f R = \pi$ e $\rho J = 0.1$. Correspondentemente à queda da entropia, temos um pronunciado pico no calor específico centrado em uma temperatura da ordem de $|I|/k_B$. Para temperaturas $T \ll |I|/k_B$, o calor específico é linear, comportando-se da mesma maneira que a entropia. As curvas apresentadas são simplesmente os calores específicos correspondentes às curvas da figura anterior.

$S = 1/2$ acoplado antiferromagneticamente ao outro canal. Daí para frente, passamos a ter um modelo Kondo de uma impureza.

Vamos inicialmente proceder a uma discussão das curvas de entropia e calor específico para o modelo com $\rho J = 0.1$ e $k_f R = \pi/2$. Esses parâmetros são bastante convenientes, pois todas as escalas características estão bem separadas (Figs. 3.4 e 3.5), e podemos comprovar a interpretação acima de modo muito contundente. A altas temperaturas, as impurezas estão efetivamente desacopladas, e sua contribuição à entropia é igual a $k_B \ln(4)$. À medida que a temperatura é reduzida, a separação entre o singleto e o tripleto começa a ser notada, além de haver um sinal de efeito Kondo ainda em seus estágios iniciais. Em torno da temperatura I/k_B , a entropia cai rapidamente, correspondendo essencialmente à perda de um grau de liberdade para as impurezas (o singleto desaparece). A entropia cai a um patamar ligeiramente abaixo de $k_B \ln(3)$, o que reforça a interpretação de que também esteja ocorrendo um pouco de efeito Kondo.

A interação RKKY obtida a partir dos autovalores numéricos é igual a

$$I = 7.1822 \times 10^{-3} D,$$

e para temperaturas maiores do que I , as curvas da entropia e do calor específico podem ser bem ajustadas seguindo a mesma argumentação utilizada anteriormente no caso antiferromagnético. O valor extraído da Eq. (2.37) e multiplicado pelo fator A_Λ^2 é 8.758×10^{-3} .

A tabela 3.2 nos mostra a dependência da interação RKKY com o parâmetro z . Comparada ao caso antiferromagnético acima, agora temos uma dependência mais acentuada, particularmente porque a interação RKKY é mais intensa. Sendo mais intensa, ela tem seu valor determinado por estados mais próximos às bordas da banda de condução, e assim são estados bastante influenciados por operadores irrelevantes que podem apresentar forte dependência com z .

Após o pico em RKKY, a configuração singleto das impurezas torna-se inacessível, e passamos a ter a configuração tripleto, e portanto, um spin $S = 1$ acoplado aos dois canais de condução. Os acoplamentos a cada canal são diferentes, e se tomamos seus valores no nível de

Dependência da interação RKKY com z

z	$(I/D)/10^{-3}$
0.3	7.5007
0.4	7.4239
0.5	7.3486
0.6	7.2848
0.7	7.2270
0.8	7.1509
0.9	6.9824
1.0	6.5397

Tabela 3.2

Fermi,

$$\rho J_{par} = \rho J \left(1 + \frac{2}{\pi}\right) = 0.163662..., \quad (3.21)$$

$$\rho J_{imp} = \rho J \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) = 0.036338..., \quad (3.22)$$

vemos que o canal par é bem mais acoplado que o canal ímpar. Em primeira aproximação poderíamos negligenciar o canal ímpar e tratar o problema de um spin $S = 1$ acoplado a um canal de condução. Esse problema possui solução exata [17], obtida por Bethe Ansatz, existindo como no caso do spin $S = 1/2$, curvas universais para o calor específico e para a entropia. O excelente ajuste destas curvas universais ao segundo pico na curva do calor específico e à porção correspondente na curva da entropia indica que temos essencialmente o canal par acoplado ao spin $S = 1$, com o canal ímpar inerte nessa faixa de temperaturas.

Ao invés de apenas transladar uma curva universal até encontrar um bom ajuste, podemos fazer algo um pouco mais esclarecedor. Com o GRN, podemos facilmente calcular o calor específico de um spin $S = 1$ acoplado a um canal de condução. Se fizermos o cálculo para um modelo com banda de condução de semi-largura igual a D e $\rho J = \rho J_{par}$ encontraremos uma curva centrada em uma temperatura, que daqui pra frente denotaremos por T_K^* , bem maior do

que aquela em que o segundo pico do calor específico das duas impurezas está centrado, que denotaremos por T_K^0 . Desde que o modelo efetivo de um spin $S = 1$ só começou a valer quando a temperatura tornou-se menor do que a interação RKKY, esse modelo efetivo deve possuir uma banda de condução cuja semi-largura seja da ordem de I . Para estabelecermos um critério de comparação, podemos adotar dois pontos de vista:

1) admitir que $\rho J_{efetivo} = \rho J_{par}$, e assim inferir a semi-largura de banda efetiva, D' . Desde que

$$\frac{T_K^0}{D'} = \frac{T_K^*}{D} = f(\rho J), \quad (3.23)$$

onde $f(\rho J)$ é uma função que pode ser determinada numericamente, temos

$$D' = \frac{T_K^0}{T_K^*} D \cong 3.1623 \times 10^{-3} D = 0.433 I, \quad (3.24)$$

que é de fato da ordem da interação RKKY;

2) ou podemos admitir que a semi-largura de banda efetiva é fixada, por exemplo, $D' = I$, e assim determinar $\rho J_{efetivo}$ como aquele que satisfaz

$$f(\rho J_{efetivo}) = \frac{T_K^0}{D'}. \quad (3.25)$$

Para $D' = I$, encontramos numericamente que $\rho J_{efetivo} \cong 0.1475$, que é comparável a ρJ_{par} .

Para temperaturas bem abaixo de T_K^0 , temos efetivamente um spin $S = 1/2$, resultado do primeiro estágio do efeito Kondo, acoplado a um canal de condução. Para sermos mais corretos, numericamente podemos identificar um acoplamento ferromagnético entre este spin $1/2$ e o canal par, no entanto, um acoplamento ferromagnético é uma variável marginal que diminui com a decréscimo da temperatura (Eq.(3.17) com $\rho J > 0$), tornando-se irrelevante. Temos basicamente um problema Kondo típico, só que com uma temperatura Kondo extremamente baixa (para os parâmetros utilizados),

$$T_K^1 = 3.4 \times 10^{-13} D.$$

Isto é também confirmado pelo ajuste com a curva universal transladada apropriadamente. O fato da curva numérica apresentar uma leve oscilação de período $\ln \Lambda$ tem uma provável

explicação. Como vimos no capítulo anterior, o cálculo das propriedades termodinâmicas utilizando valores de Λ grandes (da ordem de 10) torna-se possível através da média dos resultados obtidos com diferentes valores de z , o outro parâmetro de discretização, e se baseia no fato de que estes resultados devem satisfazer uma periodicidade na variável z . Se essa periodicidade for ligeiramente perdida, os cancelamentos rigorosos nas médias em z deixam de existir e as curvas passam a apresentar oscilações em torno do resultado correto. Devemos, portanto, compreender a razão desta perda de periodicidade em z . A razão principal para isto vem do fato do valor da interação RKKY estar apresentando dependência em z . Isto é um erro, não deveria ser assim. Tal dependência ocorre porque a interação RKKY, sendo originalmente expressa por meio de uma integração ao longo da banda de condução, é, na versão discretizada do modelo, muito sensível à malha de discretização adotada. Malhas grossas terão fatalmente erros maiores do que malhas finas. Interessantemente, essa dependência de RKKY com z só veio se manifestar em temperaturas extremamente baixas (com as correções às energias da banda de condução discretizada introduzidas neste trabalho, caso contrário, as oscilações se manifestariam bem mais cedo, Fig. 1.5). Isto ocorre, pois como vimos acima, o valor I representa uma largura efetiva a partir da qual as renormalizações dos acoplamentos ρJ passam a ser como aquelas de modelos em que estes acoplamentos não têm dependência com a energia. Desse modo, valores de I diferentes, representam pontos de partida diferentes para tais renormalizações. Se a dispersão dos valores de I em função de z for pequena, vai demorar muito para que ela se faça notar, ou seja, esse efeito só vai ser evidente em nossas curvas a temperaturas suficientemente baixas.

Há dois procedimentos numéricos para se lidar com tal problema enquanto não é feita uma correção ainda mais eficaz. Poderíamos escolher um valor de z como referência e para os demais iríamos, por tentativa e erro, variando algum operador *irrelevante* até atingirmos o mesmo valor para a interação RKKY que aquele para o z de referência. Tal procedimento tem o inconveniente de requerer um ciclo de sucessivas tentativas e erros até a uniformização da interação RKKY. Alternativamente, podemos sempre diminuir o valor de Λ e trabalhar com malhas mais finas, o que nos dará curvas mais corretas porque além de termos mais uniformidade em z , o valor

da interação RKKY será mais próximo do valor do contínuo. O inconveniente neste caso, é a elevação do custo computacional.

Apesar de nossas curvas ainda apresentarem oscilações residuais, estas possuem agora amplitude suficientemente pequena para nos permitir análises mais quantitativas. Uma questão prática que poderia ser investigada numericamente seria: dados os parâmetros iniciais do modelo, Δ , ρJ e $k_f R$ (na região do espaço dos parâmetros em que temos efeito Kondo de dois estágios), quais os valores de T_K^0 e T_K^1 ? A resposta a essa questão ampliaria nosso conhecimento sobre o modelo de duas impurezas. Eventualmente há também no regime ferromagnético relações universais no espírito daquelas reportadas em [18] e [19](Eqs.(3.19),(3.20)). Tal estudo quantitativo tem sido apenas iniciado.

Figura 3.4: Contribuição das duas impurezas á entropia para $k_f R = \pi/2$. Obtemos excelentes ajustes para as três partes características da curva. Para altas temperaturas, $k_B T > I$, há essencialmente quatro graus de liberdade para as impurezas, salvo uma pequena redução devido ao acoplamento das mesmas com os elétrons de condução. Imediatamente após $k_B T$ tornar-se menor do que I , a entropia é ajustada pela curva universal do problema de um spin 1 acoplado a um canal de condução. Em baixíssimas temperaturas, temos o segundo estágio do efeito Kondo, sendo a curva bem ajustada pela curva universal de um spin 1/2 acoplado a um canal de condução.

Figura 3.5: Valem aqui todas considerações da legenda da figura anterior. Duas características numéricas são visíveis: a curva numérica possui periodicamente trechos sem pontos e, a baixas temperaturas, há claramente uma oscilação de período 1 ($=\ln \Lambda / \ln 10$). Os trechos falhados se devem à adoção de uma energia de corte ligeiramente menor do que a ideal, de modo que para algumas temperaturas os resultados se desviam de modo característico da curva correta e foram retirados da figura. As oscilações, no entanto, não derivam de uma energia de corte baixa, mas sim do fato de que o tratamento da assimetria partícula-buraco ainda não foi suficientemente bom principalmente porque utilizamos $\Lambda = 10$. Na inserção vemos o resultado da média do calor específico calculado com $\Lambda = 10$ com o calculado com $\Lambda = 9$. Desde que as oscilações de cada uma dessas curvas têm períodos levemente diferentes, na região do segundo pico Kondo aconteceu de suas oscilações estarem fora de fase e assim pudemos obter um excelente resultado fazendo a média dessas curvas.

3.4 Competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY

Nessa última seção, acompanharemos o “crossing-over” do regime antiferromagnético para o regime de duas impurezas “infinitamente” afastadas, onde as aspas no termo infinitamente nos lembram que embora estejamos qualitativamente próximos da situação de dois efeitos Kondo independentes, o ponto fixo que descreve as energias para valores grandes de N é dado por um hamiltoniano com $|K_{e(o)}| < \infty$ como discutido no final da seção 2.2.5.

Conforme já havíamos antecipado, ainda não temos conseguido acompanhar a transição de um regime para outro utilizando valores de $\Lambda \approx 10$. Os resultados desta seção foram obtidos com $\Lambda = 4$. Vamos acompanhar a transição ao longo da reta $k_f R = 4\pi/3$, para a qual a interação RKKY é antiferromagnética. Para ρJ suficientemente pequeno, tal que $|I| \gg k_B T_K$, esperamos uma curva razoavelmente bem aproximada pela curva correspondente ao sistema composto apenas pelo singleto e pelo tripleto, separados pela energia I , sem elétrons de condução. Quanto maior for a razão $|I|/k_B T$, mais esta aproximação se verificará. Como vimos na seção 3.2 dedicada ao regime antiferromagnético, para temperaturas bem abaixo da interação RKKY, os comportamentos do calor específico e da entropia serão sempre lineares com a temperatura. Em baixa temperatura, as excitações são somente compostas por partículas e buracos na banda de condução e, apesar das impurezas estarem essencialmente congeladas na configuração singleto, suas presenças ainda podem ser notadas (há transições virtuais para o tripleto) e a densidade de estados no nível de Fermi é ligeiramente aumentada em relação à densidade de estados sem impurezas.

Na figura 3.6, as curvas da esquerda para direita estão ordenadas no sentido de ρJ crescente. A primeira delas é perfeitamente ajustada pela curva de impurezas isoladas (mas com interação RKKY), salvo em baixíssima temperatura onde o calor específico é linear com a temperatura. Seria necessário ampliarmos a figura para podermos visualizar este comportamento. Aumentando ρJ , o modelo se aproxima da região de transição, $|I| \approx k_B T_K$, o formato da curva vai rapidamente passando de um pico Schottky estreito para o formato da curva universal do efeito Kondo de uma impureza multiplicada por 2. De fato, vemos que as duas curvas mais à direita já são bem ajustadas pela curva universal, indicando claramente a mudança de regime

e mais ainda, indicando que para $T_K \gg |I|$, temos essencialmente dois efeitos Kondo de um impureza independentes. Em baixas energias, no entanto, podemos notar diferenças entre um regime Kondo perfeito e aquele realmente acontecendo para impurezas separadas por apenas $4/3\pi \times k_f R$. Na tabela 3.3 apresentamos as defasagens no nível de Fermi para os canais par e ímpar. As defasagens são determinadas ajustando o espectro para grandes valores de N ao espectro do hamiltoniano que descreve o ponto fixo,

$$H^* = \sum_{p,\sigma} \int d\epsilon \epsilon c_{\epsilon,p,\sigma}^\dagger c_{\epsilon,p,\sigma} + \rho G_e \sum_{\sigma} \int \int d\epsilon d\epsilon' c_{\epsilon,e,\sigma}^\dagger c_{\epsilon',e,\sigma} + \rho G_o \sum_{\sigma} \int \int d\epsilon d\epsilon' c_{\epsilon,o,\sigma}^\dagger c_{\epsilon',o,\sigma} \quad (3.26)$$

que após discretização logarítmica, passa a ser

$$H^* = \sum_{n,p,\sigma} t_n (f_{n,p,\sigma}^\dagger f_{n+1,p,\sigma} + h.c.) + K_e \sum_{\sigma} f_{0,e}^\dagger f_{0,e} + K_o \sum_{\sigma} f_{0,o}^\dagger f_{0,o}, \quad (3.27)$$

onde

$$2\rho K_{e(o)} A_\Lambda = \rho G_{e(o)}. \quad (3.28)$$

Encontrados os valores de K_e e K_o que permitem um bom ajuste ao espectro numérico, as defasagens no nível de Fermi são determinadas imediatamente,

$$\delta_{e(o)} = \arctan(\pi \rho G_{e(o)}). \quad (3.29)$$

Na tabela 3.3 vemos que, dentro de um erro numérico de cerca de 4%, $\delta_e = -\delta_o$, em acordo com a regra de Soma de Friedel[44] [45]. Langreth obteve a regra de Soma de Friedel para o modelo de Anderson, o modelo de Kondo é um caso particular desse modelo, onde a ocupação do nível localizado é sempre igual a 1. Em [45], o resultado de Langreth é generalizado para o modelo de Anderson de duas impurezas,

$$\delta_e + \delta_o = \frac{\pi}{2} \times (\text{ocupação nas impurezas}), \quad (3.30)$$

onde as defasagens são definidas no intervalo $[0, \pi)$. Se na tabela 3.3 somarmos π às defasagens pares, teremos $\delta_e + \delta_o = \pi$, como nos dá a equação (3.30) com ocupação nas impurezas igual a 2 (um elétron em cada impureza).

Figura 3.6: Transição do regime antiferromagnético para o regime Kondo de uma impureza. Como foi utilizado $\Lambda = 4$ e a energia de corte utilizada não foi suficientemente alta, as curvas possuem menos pontos do que as anteriores, obtidas com $\Lambda = 10$. O tempo de processamento aumentou cerca de três vezes e se fôssemos obter mesma densidade de pontos, o tempo aumentaria significativamente.

Defasagens no nível de Fermi

ρJ	$ I /k_B T_K$	ρG_o	δ_o/π	ρG_e	δ_e/π
0.03	2.5984×10^{10}	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-4}	-2.6×10^4	-2.6×10^4
0.09	26.596	1.889×10^{-2}	1.889×10^{-2}	-1.817×10^{-2}	-1.815×10^{-2}
0.12	2.3962	0.2400	0.2056	-0.2385	-0.2046
0.13	1.3962	0.5064	0.3214	-0.5029	-0.3237
0.14	0.8823	0.7259	0.3684	-0.7191	-0.3673
0.20	0.1569	1.1499	0.4140	1.1014	-0.4104

Tabela 3.3

Capítulo 4

Conclusões

Neste breve capítulo conclusivo, vou procurar destacar os aspectos mais importantes do presente trabalho, apontar suas limitações e levantar suas conseqüências e possíveis desdobramentos.

Resultados para o calor específico nestes modelos de impurezas magnéticas em metais são notoriamente difíceis de ser obtidos. Foi assim com o modelo o modelo Kondo de uma impureza, em que o calor específico só pôde ser obtido pelo grupo de renormalização numérico ainda em 1981[43], graças à observação de que esse modelo poderia ser mapeado num modelo sem spin e portanto, ter o custo computacional enormemente reduzido. A obtenção do calor específico diretamente a partir do modelo Kondo de uma impureza bem como para outros modelos de uma impureza a custos computacionais razoáveis teve de esperar até o início da década de 90, tendo tornado-se viável em virtude da idéia de utilizar o parâmetro z durante a discretização , o que, como vimos, permite a adoção de malhas bastante grossas ($\Lambda \sim 10$).

Com o modelo de duas impurezas, o “truque” do z já havia sido descoberto e no entanto, os resultados obtidos ainda não eram satisfatórios. Aparentemente poderia ser apenas um problema de carência de recursos computacionais, pois como vimos as curvas a partir das quais extraímos o calor específico apresentam oscilações com amplitudes significativamente maiores (uma ou até duas ordens de magnitude) do que o resultado final, de modo que poderia se suspeitar da falta de precisão na geração dos dados para cada valor de z e do conseqüente comprometimento do resultado final. Esta hipótese foi sendo descartada após tentativas explorando cada vez mais recursos computacionais apresentarem os mesmos resultados.

O mérito desta contribuição à técnica do grupo de renormalização numérico foi reconhecer uma limitação do procedimento de discretização para malhas grossas, que uma vez corrigida possibilitou a obtenção do calor específico. A correção aqui introduzida ainda requer uma justificativa mais rigorosa e mesmo uma formulação que permita dominar completamente o uso de malhas grossas para problemas em que a dependência dos acoplamentos com a energia seja fisicamente relevante. A limitação aparece claramente quando consideramos parâmetros na região de transição entre os regimes antiferromagnético e Kondo de uma impureza, onde fomos obrigados a refinar a malha de discretização. Acredito ser possível depurar a correção à discretização de modo a possibilitar trabalhar com valores de Λ da ordem de 10 também nessa zona de transição.

No que concerne o modelo Kondo de duas impurezas, conforme estabelecemos desde o início, sua física já é essencialmente entendida desde o trabalho de Jayaprakash *et. al.*[2], no entanto, ainda podem ser feitas análises mais minuciosas, capturando aspectos mais sutis do modelo, que demandam ou sua solução exata ou um extenso trabalho numérico. No último caso, a possibilidade de utilizar malhas mais grossas com confiança é extremamente bem-vinda.

Um estudo imediato a ser feito é o exame do procedimento desenvolvido nesta tese frente à diferentes dependências com a energia para os acoplamentos. Tal estudo deveria, prioritariamente, ser feito no modelo de Anderson de uma impureza, onde a dependência dos acoplamentos com a energia é o ingrediente essencial dentro da aproximação DMFT (“Dynamical Mean Field Theory”)[33]. Um possível plano para isto seria inicialmente testar o caso não interagente comparando com a solução exata. Havendo sucesso nesta etapa, trataríamos o caso interagente comparando resultados obtidos com uma malha grossa ($\Lambda \sim 10$) com aqueles obtidos com uma malha fina ($\Lambda \sim 2$), onde os resultados são essencialmente exatos.

Apesar das limitações ainda existentes, a correção introduzida abre a perspectiva de desenvolver estudos para o modelo de Anderson de duas impurezas, que é um modelo mais rico que o modelo Kondo, apresentando uma variedade maior de regimes. De fato, temos dado seqüência à investigação da densidade espectral dos níveis localizados iniciada na tese de C. A. de Paula[46]. Neste trabalho, foram encontradas dificuldades na interpretação dos resultados para o regime

antiferromagnético, que, agora, acreditamos serem possíveis de ser superadas. O estudo do modelo de Anderson de duas impurezas tem duas motivações : uma é puramente teórica, de compreender completamente o modelo; a outra, muito mais instigante, é a possibilidade de fazer contato com realizações experimentais.

Há situações experimentais para as quais o modelo de Anderson de duas impurezas pode ser adequado. Uma delas é a generalização do dispositivo que ficou conhecido como SET (“Single electron transistor”)[47] que passaria a conter dois pontos quânticos, cada um deles efetivamente descrito como uma impureza[48], que na situação mais simples teria apenas um orbital. Dado que com um ponto quântico o modelo de Anderson tem permitido compreender adequadamente o comportamento do dispositivo, a presença de dois pontos quânticos nos conduz diretamente ao modelo de duas impurezas[49] [50]. Há a possibilidade de dois arranjos experimentais básicos, um em que os pontos quânticos estejam em série (com acoplamento inter-dots) e outro em que eles estejam em paralelo (com ou sem acoplamento inter-dots). A segunda realização experimental envolvendo o modelo de Anderson de duas impurezas é aquela de duas impurezas magnéticas adsorvidas sobre a superfície de um metal não-magnético, por exemplo átomos de cobalto sobre ouro. Este sistema é estudado pela técnica de STM (“Scanning Tunneling Microscopy”) e, interessante, com o uso da ponta do microscópio é possível arrastar um átomo, de cobalto por exemplo, e deixá-lo em uma determinada posição com uma precisão de poucos angstroms. Isto permite a confecção de um sistema em que duas impurezas estejam próximas uma da outra e suficientemente afastadas de todas as demais, configurando uma situação excelente para a descrição por um modelo de duas impurezas.

O fato das impurezas estarem sobre a superfície naturalmente introduz diferenças em relação ao caso normalmente considerado, em que as impurezas estão imersas no metal, porém isto não deve ser um obstáculo muito grande à formulação do modelo, ainda que se saiba experimentalmente que os detalhes microscópicos da superfície (orientação , parâmetro de rede) devam ser levados em consideração para eventual comparação com resultados experimentais. Para a análise dos experimentos de STM, a propriedade relevante é exatamente a densidade espectral dos orbitais localizados[51], de modo o presente trabalho, tornando mais confiáveis os resultados

para a densidade espectral, vem contribuir para um futuro trabalho objetivando a interpretação de experimentos com duas impurezas magnéticas adsorvidas sobre uma superfície metálica.

Gostaria de mencionar, finalmente, o possível estudo de um problema de três impurezas, em que também haverá dependências típicas dos acoplamentos com a energia, e dado seu elevado custo computacional (três canais de condução), torna-se imperativo o uso de malhas grossas. O gradativo aumento do número de impurezas pode trazer informações relevantes para a classe de materiais genericamente chamados de férmions pesados, cujo comportamento físico, acredita-se, possa ser razoavelmente bem descrito por um modelo de Anderson periódico.

Apêndice A

Discretização logarítmica para as novas energias de condução

Vamos considerar o modelo de Anderson sem correlação para desenvolver o procedimento de discretização , que, entretanto, é facilmente adaptável ao modelo Kondo,

$$H = \int_{-1}^1 \xi c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi} d\xi + \int_{-1}^1 d\xi \omega(\xi) (c_{\xi}^{\dagger} c_d + h.c.) + \epsilon_d c_d^{\dagger} c_d. \quad (\text{A.1})$$

Definimos o operador

$$f_0 = A^{-1} \int_{-1}^1 d\xi \omega(\xi) c_{\xi}, \quad (\text{A.2})$$

onde

$$A = \sqrt{\int_{-1}^1 d\xi \omega^2(\xi)} \quad (\text{A.3})$$

garante que $\{f_0, f_0^{\dagger}\} = 1$. Com f_0 , o hamiltoniano é reescrito como

$$H = \int_{-1}^1 \xi c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi} d\xi + A(f_0^{\dagger} c_d + h.c.) + \epsilon_d c_d^{\dagger} c_d. \quad (\text{A.4})$$

Tendo em conta a banda de condução discretizada logaritmicamente, dentro de cada intervalo vamos introduzir uma base discreta, cujos estados serão criados pelos operadores

$$a_{np}^{\dagger} \equiv \int_{I_n} \Phi_{np}(\xi) c_{\xi}^{\dagger} d\xi, \quad (\text{A.5})$$

sendo as funções $\Phi_{np}(\xi)$ escolhidas de modo que, para cada n , ou seja, para cada intervalo, tenhamos uma base completa com respeito às funções restritas a I_n . As funções $\Phi_{np}(\xi)$ serão,

por definição, nulas fora do intervalo I_n e serão tomadas como ortogonais segundo o produto escalar

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{I_n} g_n(\xi) \psi^*(\xi) \phi(\xi) d\xi. \quad (\text{A.6})$$

Note que estamos permitindo a presença de uma *função peso*, $g(\xi)$, na definição do produto escalar. Tal função será escolhida de modo conveniente, no entanto, devemos frisar que estamos sendo mais gerais do que no procedimento padrão, em que tal função é simplesmente constante e igual a 1. Por ora, vamos apenas estabelecer que $g(\xi)$ será real e positiva (para termos um produto escalar positivo definido).

Teremos, portanto, a seguinte relação de ortogonalidade,

$$\langle \Phi_{np} | \Phi_{np'} \rangle = \mathcal{N}_{np} \delta_{p,p'}, \quad (\text{A.7})$$

onde a constante de normalização será definida oportunamente.

O próximo passo será inverter a relação (A.5),

$$c_\xi^\dagger = \sum_{np} \beta_{np}(\xi) a_{np}^\dagger. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo (A.5) em (A.8), temos

$$\begin{aligned} c_\xi^\dagger &= \sum_{np} \beta_{np}(\xi) \int_{I_n} \Phi_{np}(\xi') c_{\xi'}^\dagger d\xi \\ &= \int d\xi' \left[\sum_{np} \beta_{np}(\xi) \Phi_{np}(\xi') \right] c_{\xi'}^\dagger, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

de onde obtemos que o termo entre colchetes na equação (A.9) deve ser igual a função δ -Dirac,

$$\left[\sum_{np} \beta_{np}(\xi) \Phi_{np}(\xi') \right] = \delta(\xi' - \xi). \quad (\text{A.10})$$

Multiplicando ambos os lados de (A.10) por $g(\xi') \Phi_{n'p'}^*(\xi')$ e integrando em ξ' ao longo do eixo real, teremos

$$\beta_{n'p'}(\xi) = \frac{g(\xi) \Phi_{n'p'}^*(\xi)}{\mathcal{N}_{n'p'}} \quad (\text{A.11})$$

que levada à Eq.(A.8) nos permite completar a inversão,

$$c_\xi^\dagger = \sum_{np} \frac{g(\xi) \Phi_{np}^*(\xi)}{\mathcal{N}_{np}} a_{np}^\dagger. \quad (\text{A.12})$$

Da definição (A.5) temos

$$\{a_{np}, a_{n'p'}^\dagger\} = \delta_{n,n'} \int_{I_n} d\xi \Phi_{np}^*(\xi) \Phi_{n'p'}(\xi), \quad (\text{A.13})$$

que, dada a relação de ortogonalidade satisfeita pelas funções Φ_{np} , pode não ser igual a $\delta_{n,n'} \delta_{p,p'}$, ou seja, os estados ocupados por elétrons criados pelos operadores $a_{np}^\dagger$ formam uma base *que não é ortonormal*.

Vamos agora substituir (A.12) em (A.2) para escrever o operador f_0 em termos dos operadores a_{np}

$$f_0 = A^{-1} \sum_{np} \left[\int_{I_n} d\xi \omega(\xi) \frac{g(\xi) \Phi_{np}(\xi)}{\mathcal{N}_{np}} \right] a_{np}. \quad (\text{A.14})$$

Para abrir caminho à simplificação usual do procedimento GRN, vamos escolher as funções Φ_{np} de modo que

$$\Phi_{n0}^*(\xi) = \alpha_n \omega(\xi), \quad (\text{A.15})$$

nos permitindo, em virtude da relação de ortogonalidade (A.7), eliminar exatamente todos os estados com $p \neq 0$ da expressão para f_0 . Ou seja, estamos escolhendo nossa base de funções do modo mais conveniente. De fato, vamos explicitamente definir apenas uma função em cada intervalo, como veremos mais adiante, as demais funções não precisarão ser determinadas explicitamente. Como o lado direito de (A.15) é real, $\Phi_{n0}(\xi)$ é real. Os coeficientes α_n serão determinados mais adiante.

Temos portanto,

$$\begin{aligned} f_0 &= A^{-1} \sum_n \alpha_n^{-1} \left[\int_{I_n} dx \Phi_{n0}^2 g^*(\xi) \right] / \mathcal{N}_{n0} a_{n0} \\ &= A^{-1} \sum_n \alpha_n^{-1} a_{n0}. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

O passo seguinte será reescrever o termo da banda de condução no hamiltoniano (A.1) em termos dos operadores a_{np} . Para compatibilidade com a etapa subsequente de tridiagonalização, é conveniente que os estados da nossa base sejam normalizados. Desse modo vamos definir os operadores

$$\tilde{a}_{np} = \gamma_{np} a_{np}, \quad (\text{A.17})$$

onde as constantes γ_{np} são escolhidas de modo que $\{\tilde{a}_{np}, \tilde{a}_{np}^\dagger\} = 1$, e pela Eq.(A.13), temos

$$\gamma_{np}^2 = \frac{1}{\int_{I_n} d\xi \Phi_{np}^*(\xi) \Phi_{np}(\xi)}. \quad (\text{A.18})$$

Em particular, para $p = 0$, temos,

$$\gamma_{n0}^2 = \frac{1}{\alpha_n^2 \int_{I_n} d\xi \omega^2(\xi)}. \quad (\text{A.19})$$

A banda de condução (o primeiro termo do lado direito da Eq.(A.1)) ao ser reescrita em termos dos operados $\tilde{a}_{np}^\dagger$ e $\tilde{a}_{np}$ adquire a forma

$$H_{bc} = \sum_{n,p,p'} h_{p,p'}^n \tilde{a}_{np}^\dagger \tilde{a}_{np'}, \quad (\text{A.20})$$

sendo os elementos de matriz

$$h_{p,p'}^n = \frac{\int_{I_n} d\xi \xi g^2(\xi) \Phi_{np}(\xi) \Phi_{np'}(\xi)}{\mathcal{N}_{np}^2 \gamma_{np} \gamma_{np'}}. \quad (\text{A.21})$$

Até o momento, temos escolhido convenientemente as funções $\Phi_{n0}(\xi)$, garantindo que a impureza se acople apenas aos estados $(n, p = 0)$. No entanto, ainda não temos determinado a função peso $g(\xi)$. Devido ao desacoplamento entre os estados $(n, p \neq 0)$ e a impureza, é prática corrente na aplicação do grupo de renormalização numérico a estes modelos de impureza descartar todos os termos os estados $(n, p \neq 0)$, verificando, *a posteriori*, que tal aproximação foi de fato boa. Tal aproximação é tanto melhor quanto menor for o parâmetro de discretização Λ , de modo que para acelerarmos a convergência de um cálculo feito com valor de Λ relativamente grande para o resultado do limite $\Lambda \rightarrow 1$ (o contínuo), seria extremamente desejável que nós pudéssemos descartar *exatamente* aqueles estados $(n, p \neq 0)$. Tendo em vista a Eq.(A.21) e a relação de ortogonalidade, Eq.(A.7)), se fizermos

$$\xi g^2(\xi) = C g(\xi), \quad (\text{A.22})$$

ou seja,

$$g(\xi) = \frac{C}{\xi}, \quad (\text{A.23})$$

onde C é uma constante qualquer, os elementos de matriz fora da diagonal serão nulos. Por simplicidade, vamos adotar $C = 1$ para $\xi > 0$ e $C = -1$ para $\xi < 0$, ou seja,

$$g(\xi) = \frac{1}{|\xi|}. \quad (\text{A.24})$$

Embora aparentemente tenhamos conseguido uma maneira exata de descartar os estados $(n, p \neq 0)$, na verdade isto não foi atingido de modo rigoroso, pois estados no mesmo subintervalo I_n com diferentes índices p não são ortogonais (Eq. (A.13)). Assim o estado $a_{n,0}^\dagger|\emptyset\rangle$ tem projeção sobre os demais estados $a_{n,p}^\dagger|\emptyset\rangle$, $p \neq 0$. Esta é origem da melhoria do processo de discretização que aqui formulamos: mesmo descartando os estados com $p \neq 0$ de nosso hamiltoniano, mantemos alguma projeção sobre eles, o que não acontece no procedimento tradicional, onde restando apenas os estados com $p = 0$ e removendo do hamiltoniano os termos de acoplamento desses estados com os de $p \neq 0$, toda a contribuição desses últimos é perdida.

Assim, a banda de condução é simplificada para

$$H_{bc} = \sum_n \epsilon_n \tilde{a}_{n0}^\dagger \tilde{a}_{n0}, \quad (\text{A.25})$$

com $\epsilon_n = h_{00}^n$.

As constantes de normalização $\mathcal{N}_{n0}$ podem ser prontamente determinadas, uma vez que temos as funções $\Phi_{n0}(\xi) = \alpha_n \omega(\xi)$ e a função peso $g(\xi) = 1/|\xi|$,

$$\mathcal{N}_{n0} = \int_{I_n} g(\xi) \Phi_{n0}^2(\xi) d\xi = \alpha_n^2 \int_{I_n} \omega^2(\xi)/|\xi| d\xi. \quad (\text{A.26})$$

Levando a expressão de $\mathcal{N}_{n0}$, γ_{n0} e $\Phi_{n0}(\xi)$ em (A.21), obtemos, finalmente as energias da banda de condução discretizada utilizadas nos cálculos dessa tese,

$$\epsilon_n = \frac{\int_{I_n} \omega^2(\xi) d\xi}{\int_{I_n} \omega^2(\xi)/\xi d\xi}. \quad (\text{A.27})$$

Embora, essas energias tenham sido determinadas, como explicado no capítulo 2, de uma forma *ad hoc*, elas, de fato, são a melhor escolha que poderíamos ter feito e ficam agora perfeitamente justificadas.

Notemos ainda que a constante de proporcionalidade α_n não precisou ser determinada, ela desaparece da expressão para as energias ϵ_n , sendo, portanto, uma constante arbitrária, que poderíamos ter feito igual a 1 desde o início. Vale notar que duas funções $g(\xi)$ diferindo por uma constante multiplicativa também gerariam as mesmas energias ϵ_n .

Vamos ressaltar alguns aspectos da Eq.(A.27). Para uma função $\omega(\xi) = \text{constante}$, as energias resultantes seriam iguais às energias habitualmente utilizadas nos cálculos GRN (obtidas

ao se adotar $g(\xi) = 1$) divididas por

$$A_\Lambda = \frac{\Lambda + 1}{\Lambda - 1} \frac{\ln \Lambda}{2}. \quad (\text{A.28})$$

Este fato é extremamente interessante, pois, a princípio, nos permite deixar de introduzir o fator A_Λ nos hamiltonianos a serem resolvidos por *GRN*. Em todos os testes que temos feito, tanto no modelo de Anderson quanto no modelo Kondo, isto se verifica, e nos casos em que os resultados numéricos convergem mais lentamente para o limite do contínuo, a Eq.(A.27) tem se mostrado mais eficiente para essa convergência, isto é, para um dado $\Lambda > 1$, a Eq.(A.27) fornece um resultado mais próximo daquele referente ao contínuo do que a forma usual para as energias. Em vista do desacoplamento total, visto acima, decorrente da correta escolha da função peso, essa maior rapidez de convergência não é surpreendente. E, como visto na tese, tal ganho em convergência foi absolutamente imprescindível para o cálculo do calor específico do modelo Kondo de duas impurezas trabalhando-se com malhas grossas de discretização .

Com relação aos resultados para o modelo Kondo de 2 impurezas, não tínhamos nos dado conta de que poderíamos deixar de introduzir o fator A_Λ no hamiltoniano, de modo que também multiplicamos as energias de condução obtidas pela Eq.(A.27) por esse fator (para recuperar a fórmula padrão, que julgávamos ser a correta ao menos para acoplamentos independentes da energia). Assim tudo se passa como se tivéssemos multiplicado todo o hamiltoniano por A_Λ . O resultado líquido é que as propriedades termodinâmicas obtidas por nós em uma dada temperatura T correspondem de fato à propriedade à temperatura T/A_Λ , ou

$$Prop_{real}(T) = Prop_{nosso}(A_\Lambda T),$$

de modo que precisamos transladar nossas curvas de $\log A_\Lambda$ para a esquerda (as curvas em escala logarítmica).

Cabe ressaltar que para problemas em que os acoplamentos dependem da energia, as energias da banda de condução obtidas pela Eq.(A.27) e as energias obtidas pelo procedimento padrão (com $g(\xi) = 1$) não mais diferem apenas por uma constante multiplicativa. Os nossos resultados tanto no caso do modelo de Anderson de duas impurezas e sem correlação quanto para o modelo Kondo de duas impurezas apontam na direção de que a Eq.(A.27) propicia uma convergência

ao limite do contínuo muito mais rápida.

Se considerarmos que

$$\epsilon_n = \frac{\int_{I_n} \omega^2(\xi) d\xi}{\int_{I_n} \omega^2(\xi)/\xi d\xi} = \frac{\int_{I_n} \xi \omega^2(\xi) d\ln(|\xi|)}{\int_{I_n} \omega^2(\xi) d\ln(|\xi|)}, \quad (\text{A.29})$$

podemos ver mais claramente o significado desta expressão para as energias. Com relação à linha geral de discretização logarítmica visando dar pesos iguais a todas as escalas, parece, no final das contas, mais natural que as energias da banda de condução discretizada logaritmicamente sejam dadas por médias com pesos $d\ln(|\xi|)$ ao invés de pesos $d\xi$.

Bibliografia

- [1] J. Kondo. *Solid State Physics*, volume 23, page 183. Academic, New York, 1969.
- [2] C. Jayaprakash et al. Two-Impurity Kondo problem. *Phys. Rev. Lett.*, 47(10):737, 1981.
- [3] H. R. Krishna-Murthy and C. Jayaprakash. Thermodynamic scaling theory for impurities in metals. *Phys. Rev. B*, 30(5):2806, 1984.
- [4] P. W. Anderson. A poor man's derivation of scaling laws for the kondo problem. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 3:2436, 1970.
- [5] K. G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4):773, 1975.
- [6] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99, 1954.
- [7] T. Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetic on zener's model. *Prog. Theor. Phys.*, 16:45, 1956.
- [8] K. Yosida. Anomalous electrical resistivity and magnetoresistance due to s-d interaction in cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, 107:396, 1957.
- [9] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81:440, 1951.
- [10] A. A. Abrikosov. *Physics*, 2:5, 1965.

- [11] G. Yuval and P. W. Anderson. Exact results for the Kondo problem: one-body theory and extension to finite temperature. *Phys. Rev. B*, 1:1522, 1970.
- [12] P. W. Anderson et al. Exact results in the Kondo problem II. Scaling theory, qualitatively correct solution and some new results on one-dimensional classical statistical models. *Phys. Rev. B*, 1:4464, 1970.
- [13] P. W. Anderson et al. Scaling theory for the Kondo and one-dimensional Ising model. *Solid State Commun.*, 8:1033, 1970.
- [14] P. Nozières and C. T. De Dominicis. Singularities in X-ray absorption and emission of metals. III. One-body theory exact solution. *Phys. Rev.*, 178:1097, 1969.
- [15] L. N. Oliveira. *Renormalization Group Approach to the X-ray absorption problem and application to the Vigman-Findelshtein model for magnetic impurities in metals*. PhD thesis, Cornell University, 1981.
- [16] P. Nozieres. A Fermi liquid description of the Kondo problem at low temperature. *J. Low. Temp. Phys.*, 17:31, 1974.
- [17] A. M. Tsvelick and P. B. Wiegmann. Exact results in the theory of magnetic alloys. *Adv. Phys.*, 32:453, 1983.
- [18] J. B. Silva et al. Particle-hole asymmetry in the two-impurity Kondo model. *Phys. Rev. Lett.*, 76(2):275, 1996.
- [19] W. L. C. Lima. *Assimetria partícula-buraco no modelo Kondo de duas impurezas*. PhD thesis, Instituto de Física de São Carlos - USP, 1997.
- [20] B. J. Jones et al. Low-temperature properties of the two-impurity Kondo hamiltonian. *Phys. Rev. Lett.*, 61(1):125, 1988.
- [21] R. M. Fye and J. E. Hirsch. Quantum Monte Carlo study of the two-impurity Kondo hamiltonian. *Phys. Rev. B*, 40:4780, 1989.

- [22] B. A. Jones. Pair correlation effects in heavy fermions. *Physica B*, 171:53, 1991.
- [23] R. M. Fye. Anomalous fixed point behaviour of two Kondo impurities: a reexamination. *Phys. Rev. Lett.*, 76:916, 1994.
- [24] I. Affleck et al. Conformal-field-theory approach to the two-impurity Kondo problem: Comparison with numerical renormalization-group results. *Phys. Rev. B*, 52:9528, 1995.
- [25] J. V. B. Ferreira. *Modelo de Anderson de dois canais*. PhD thesis, Instituto de Física de São Carlos - USP, 2000.
- [26] K. Ingersent. Behavior of magnetic impurities in gapless Fermi systems. *Phys. Rev. B*, 54:11936, 1996.
- [27] R. Bulla et al. Anderson impurity in pseudo-gap Fermi systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:10463, 1997.
- [28] K. Chen and C. Jayaprakash. X-ray-edge singularities with nonconstant density of states: a renormalization-group approach. *Phys. Rev. B*, 52:14436, 1995.
- [29] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Lalöe. *Quantum Mechanics Vol.2*. John Wiley & Sons, second edition, 1977.
- [30] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, ninth edition, 1970.
- [31] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. *Phys. Rev. B*, 149:491, 1966.
- [32] L. N. Oliveira and J. W. Wilkins. New approach to the x-ray-absorption problem. *Phys. Rev. B*, 24:4863, 1981.
- [33] A. Georges et al. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68:13, 1996.

- [34] R. Bulla. Zero temperature metal-insulator transition in the infinite-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, 83(1):136, 1999.
- [35] S. R. White. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2863, 1992.
- [36] H. R. Krishna-murthy et al. Renormalization-group approach to the anderson model of dilute magnetic alloys. I. Static properties for the symmetric case. *Phys. Rev. B*, 21(3):1003, 1980.
- [37] L. N. Oliveira. The numerical renormalization group and the problem of impurities in metals. *Brazilian Journal of Physics*, 22:155, 1992.
- [38] W. C. Oliveira and L. N. Oliveira. Generalized numerical renormalization-group method to calculate the thermodynamical properties of impurities in metals. *Phys. Rev. B*, 49(17):11986, 1994.
- [39] M. Yoshida et al. Renormalization-group calculation of excitation properties for impurity models. *Phys. Rev. B*, 41(13):9403, 1990.
- [40] R. Bulla et al. Numerical renormalization group calculations for the self-energy of the impurity Anderson model. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:8365, 98.
- [41] K. G. Wilson. Renormalization group methods. *Adv. Math.*, 16:170, 1975.
- [42] L. N. Oliveira et al. Renormalization-group calculation of dynamical properties for impurity models. *Physica B*, 171:61–68, 1991.
- [43] L. N. Oliveira and J. W. Wilkins. Specif heat of the Kondo model. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1553, 1981.
- [44] D. Langreth. Friedel sum rule for Anderson’s model of localized impurity sates. *Phys. Rev.*, 150:516, 1966.

- [45] C. A. Paula et al. Low energy spectral density for the Alexander-Anderson model. *Phys. Rev. B*, 59:85, 1999.
- [46] C. A. Paula. *Densidade espectral para o modelo de Anderson de duas impurezas*. PhD thesis, Instituto de Física de São Carlos - USP, 1998.
- [47] D. Goldhaber-Gordon et al. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391:156, 1998.
- [48] P. A. Lee. Few electrons nanostructure: a laboratory for studying strongly interacting systems. *Physica B*, 189:1, 1993.
- [49] R. Aguado and D. C. Langreth. Kondo effect in coupled quantum dots: a noncrossing approximation study. *Phys. Rev. B*, 67:245307, 2003.
- [50] H. Jeong et al. The Kondo effect in an artificial quantum dot molecule. *Science*, 293:2221, 2001.
- [51] A. Schiller and S. Hershfield. Theory of scanning tunneling microscopy of a magnetic adatom on a metallic surface. *Phys. Rev. B*, 61:9036, 2000.