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

MODELO E CÁLCULO DO TEMPO DE
RELAXAÇÃO VIBRACIONAL DE MO-
LÉCULAS ADSORVIDAS QUÍMICA -
MENTE EM SUPERFÍCIES METÁLI-
CAS.

Prof.Dr.Luiz Nunes de Oliveira

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos ,
da Universidade de São Paulo pa-
ra o concurso de Livre-Docência.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos

1 9 8 4

A meus pais

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq e da FINEP.

AGRADECIMENTOS

Muitas das idéias expostas neste trabalho não teriam tomado corpo sem a participação, a atenção, e a crítica de meus companheiros de pesquisa. Agradeço, em particular, ao Abraham, ao Hinderbergue, ao Makoto, e à Marisa por sua dedicação e entusiasmo, que criam o ambiente essencial para o trabalho científico. Também com o Drugo tenho dívida de gratidão pela amizade, jovialidade, e interesse, que têm sido estímulo constante à minha vida universitária.

Agradeço àqueles que participaram da elaboração desta tese. Ao Valdeci e Valdir por desatarem nós computacionais, ao Geraldo pelos desenhos, e à Loreni, que rápida e quase que impecavelmente transformou uma sequência de garranchos nestas bem datilografadas linhas.

Finalmente, de maneira muito especial, dirijo-me à Mara, que consumiu sua carreira em favor de meu trabalho e que, no entanto, mantém acesa a chama que ilumina nossa vida. Suponho que não se possa agradecer por uma eternidade de carinho quotidiano mas não posso deixar de registrar, aqui, o meu amor por ela.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aspectos experimentais.....	1
1.2. Considerações teóricas gerais.....	6
1.3. Organização geral do trabalho.....	13
CAPÍTULO II- MODELO	15
2.1. Modelo de Anderson-Newns.....	15
2.2. Neutralidade eletrostática.....	18
2.3. Potencial eletrostático.....	20
CAPÍTULO III-ANÁLISE QUALITATIVA.....	24
3.1. Escalas de energia.....	24
A. Caso $ E_a \gg \Gamma$	24
B. Caso $\Gamma \gg E_a $	27
C. Competição entre escalas de energia.....	28
3.2. Modelo generalizado.....	28
A. Caso $ E_a \gg \Gamma$	28
B. Caso $ E_a \ll \Gamma$	29
CAPÍTULO IV- Procedimento numérico.....	33
4.1. Redução a base quântica finita.....	33
A. Discretização.....	33
B. Truncamento.....	37
4.2. Diagonalização.....	40
4.3. Cálculo da largura de linha.....	47
A. Cálculo do elemento de matriz.....	47
B. Probabilidade de transição.....	50

CAPÍTULO V - ANÁLISE DE PONTOS FIXOS.....	54
5.1. Transformação de escalas de energia...	55
A. Diagonalização do Hamiltoniano de condução.....	55
B. Transformação do grupo de renormalização e pontos fixos.....	59
C. Hierarquia de operadores.....	60
5.2. Pontos fixos.....	63
A. Pontos fixos de orbital ocupado....	64
B. Pontos fixos de orbital vazio.....	67
C. Pontos fixos de adsorção física....	68
D. Pontos fixos de adsorção química...	70
CAPÍTULO VI - RESULTADOS.....	75
6.1. Procedimento e precisão de cálculo....	75
A. Processo de cálculo.....	75
B. Precisão.....	77
6.2. Evolução no espaço dos parâmetros.....	78
6.3. Resultados para $G \neq 0$	85
A. Evolução para o ponto fixo de adsorção química.....	85
B. Evolução para o ponto fixo de orbital vazio.....	88
CAPÍTULO VII- CONCLUSÕES.....	90
APÊNDICE A1 - TRIDIAGONALIZAÇÃO DO HAMILTONIANO DE CONDUÇÃO.....	94
APÊNDICE A2 - DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE CONVOLUÇÃO.....	99
A.1. Diagonalização de H_N	99
A.2. Densidade de estados.....	104
REFERÊNCIAS.....	109

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Espectro vibracional do óxido de metila adsorvido em Cu (100).....	3
Figura 2 - Tempo de relaxação de vibração molecular em função da distância de superfície metálica.....	7
Figura 3 - Modelo de Anderson-Newns.....	9
Figura 4 - Largura de linha de absorção no modelo de Anderson Newns.....	12
Figura 5 - Competição entre escalas de energia.....	25
Figura 6 - Sumário dos resultados.....	32
Figura 7 - Discretização da banda de condução.....	34
Figura 8 - Invariância da banda de condução por mudanças na escala de energia.....	34
Figura 9 - Processo de convolução.....	51
Figura 10- Níveis de energia de H_N para N ímpar.....	56
Figura 11- Níveis energéticos de H_N para N par.....	58
Figura 12- Níveis de energia para $G>0$	66
Figura 13- Determinação de E_a^*	71
Figura 14- Comparação entre resultados numéricos e analíticos para $G=0$	79
Figura 15- Trajetórias de H_N no espaço paramétrico.....	81
Figura 16- Resultados para $\Gamma > E_a - E_a^* $	86
Figura 17- Resultados para $\Gamma < E_a - E_a^* $	89

Lista de Tabelas

Tabela I - Auto-valores e auto-vetores de H_0	43a
Tabela II- Base primitiva da iteração $N=1$	43b
Tabela III-Matriz a^+ na base dos auto-valores de H_0	48

iii
RESUMO

Mostra-se que o modelo de Anderson-Newns para adsorção química em superfícies metálicas transgride a regra de soma de Friedel. Para garantir que o sistema seja eletricamente neutro, introduz-se uma repulsão G entre os elétrons de condução e a carga transferida para o adsorvido. O Hamiltoniano de muitos corpos resultante se diagonaliza por um procedimento numérico fundamentado na teoria do grupo de renormalização. Para mostrar que o potencial G influencia a interpretação de resultados experimentais, aplica-se o modelo ao sistema carbono-hidrogênio no óxido de metila (CH_3O^-) adsorvido em $\text{Cu}(100)$, cujo espectro vibracional foi recentemente medido. Comparando as frequências vibracionais desse sistema com as do metanol (CH_3OH) gasoso, estabelece-se um limite superior V_{max} para o acoplamento V entre estados de Bloch e orbitais moleculares da ligação C-H. Para $V < V_{\text{max}}$, ao arrepio dos resultados para $G=0$, o modelo generalizado prevê larguras de linha de absorção que concordam com os dados experimentais.

ABSTRACT

It is shown that the Anderson-Newns model for chemisorption on metallic surfaces violates the Friedel sum rule; to ensure electrical neutrality, a repulsion G between the conduction electrons and the charge transferred to the adsorbate is introduced. A renormalization group procedure diagonalizes the resulting many-body Hamiltonian. The model is applied to the carbon-hydrogen system in methoxide (CH_3O^-) chemisorbed on $\text{Cu}(100)$, the infrared absorption spectrum of which was recently measured. On the basis of a comparison with the vibrational frequencies in methanol (CH_3OH) gas, an upper bound V_{max} for the coupling V between Bloch states and C-H molecular orbitals is established. For $V < V_{\text{max}}$, in contrast with the (Anderson-Newns) $G=0$ case, the absorption linewidths calculated for the generalized model agree well with the experimental results.

CAPÍTULO I

A adsorção química de moléculas em superfícies metálicas vem-se constituindo¹ em um dos principais tópicos de pesquisa em física de superfícies. Distingüindo-se da adsorção física por envolver reestruturação dos orbitais do adsorvido, esse fenômeno foi reconhecido, no início da década de 60, como ingrediente essencial para a catálise heterogênea² de reações químicas. Desde então, numerosos autores¹ têm a ele se dedicado intensificada e diversificadamente, empregando (principalmente) métodos espectroscópicos e de difração e frequentemente desenvolvendo técnicas especiais de limpeza de superfícies, deposição, vácuo ultra elevado ou alta pressão. A investigação teórica na área tem crescido proporcionalmente, embora em escala mais reduzida.

1.1. Aspectos experimentais

Grosso modo, os temas das pesquisas podem ser agrupados em três classes: (1) propriedades estruturais das camadas adsorvidas (tais como estruturas cristalina ou de bandas), (2) dinâmica e geometria de adsorção (por exemplo, determinação do sítio de adsorção de determinada impureza adsorvida em determinado metal) e (3) propriedades locais do adsorvido, em que centralmente se estudam a ligação química substrato-adsorvido e sua influência sobre os níveis eletrônicos do sistema.

Exemplos de medidas pertencentes a essa última classe são as espectroscopias de fotoemissão³ e de perda de energia por elétrons⁴ (EELS) e a ressonância magnética nuclear⁵ (NMR), mas a espectroscopia de reflexão infravermelha (IRS) desponta nos últimos anos como técnica promissora e florescente⁶⁻⁸.

As medidas de IRS, que determinam as características dos modos vibracionais de moléculas adsorvidas, são infelizmente difíceis, devido à baixa absortividade ótica das mesmas; o caso excepcional da ligação química do radical carbonila (CO), que tem momento de dipolo relativamente grande e, portanto, alta absortividade infravermelha, tem sido amplamente pesquisado⁶.

Em contraste, a literatura mostra^{4,9} que a espectroscopia eletrônica EELS, dotada de alta sensibilidade, pode ser aplicada a uma variedade maior de sistemas adsorvido-metal. No entanto essa vantagem em relação à espectroscopia infravermelha é contrapeçada por uma resolução tipicamente uma ordem de magnitude inferior, os espectros de perda de energia eletrônica trazendo praticamente nenhuma informação a respeito das larguras de linha de absorção. Como ilustração, a Fig.1 mostra o espectro⁴ de EELS do óxido metílico (CH_3CO) adsorvido em cobre, sistema cujo espectro de IRS será discutido adiante; particularmente dignos de nota são a destacada absortividade da ligação carbonílica e a baixa resolução (cerca de 50cm^{-1}) do espectro (cujas linhas têm largura natural⁸ da ordem de 10cm^{-1}).

A largura das linhas de absorção mede a probabilidade do decaimento dos modos vibracionais excitados e contém informações potencialmente importantes sobre a interação entre adsorvido e substrato metálico. Por isso, nos últimos anos, esforços têm sido canalizados^{7,8,10} para a melhoria da sensibilidade dos detetores de IRS. A determinação⁸ das larguras das linhas associadas à vibração da ligação química CH no óxido metílico (ver Fig.1) é um interessante resultado desse trabalho experimental.

Ao contrário da carbono-oxigênio, a ligação carbono-hidrogênio pode ser deuterada^{8,11}. Dessa forma, consegue-se mudar consideravelmente sua massa reduzida e frequência vibracional sem

Figura 1a. Espectro de perda de energia eletrônica (EELS) do óxido de metila adsorvido em Cu (100). A inserção mostra a estrutura química de adsorção, inferida por comparação com o espectro do metanol. Tirado da Ref.4.

Figura 1b. Largura da linha de absorção ótica (espectro inserido) dos modos simétrico (círculos cheios) e assimétrico (círculos vazios) de vibração do complexo CH no óxido metílico adsorvido em Cu (100), como função da razão de recobrimento superficial. Para razões inferiores a 0,2 as larguras de linha são independentes da concentração do óxido, indicando que a interação entre adsorvidos é desprezível.

alterar a estrutura eletrônica da ligação; daí a importância do resultado .

Com efeito, os dados experimentais da Ref.8 revelam um efeito isotópico , as larguras de linha variando em proporção inversa à massa reduzida da ligação. Persson e Ryberg¹¹, mostrando que esse efeito relaciona o decaimento das excitações vibracionais no adsorvido com a produção de pares elétron-buraco no metal, conseguiram derivar a seguinte expressão para a largura W da linha de frequência Ω :

$$W = (\pi/m^* \Omega) \int_0^{\hbar\Omega} \rho(\epsilon_k) \rho(\epsilon_k - \hbar\Omega) |M_{kk'}|^2 d\epsilon_k \quad (1.1)$$

onde m^* é a massa reduzida do modo vibracional, $\rho(\epsilon_k)$ é a densidade de estados na energia de condução ϵ_k (medida em relação ao nível de Fermi) e $M_{kk'}$ é o elemento de matriz da perturbação que causa o decaimento, calculado entre o estado fundamental da banda de condução e um estado que contém excitação elétron-buraco com energia $\epsilon_k - \epsilon_{k'} = \hbar\Omega$.

Observando que o pequeno momento de dipolo da ligação CH (medido pela intensidade das linhas de absorção) não pode ser responsabilizado¹² pela produção de excitações na banda de condução que amortecem as vibrações com as taxas observadas⁸ (larguras de linha $W \approx 15\text{cm}^{-1}$), os autores recorrem¹¹ ao modelo de Anderson - Newns^{13,14} para explicar os resultados experimentais. Nesse modelo, um dos orbitais anti-ligantes do adsorvido, devido à sua superposição espacial com os estados de Bloch do metal, acopla-se com os níveis de condução e introduz uma ressonância de largura Γ na banda. O acoplamento eleva consideravelmente a densidade de estados de condução, que assume a forma¹⁵

$$\rho(\epsilon) = \Gamma/\pi[\Gamma^2 + (\epsilon - E_a)^2], \quad (1.2)$$

onde E_a é a energia do orbital anti-ligante.

Uma vez que a vibração dos átomos de carbono e hidrogênio torna oscilante essa energia E_a , o acoplamento entre banda e orbital anti-ligante cria excitações elétron-buraco na banda, isto é, estabelece um elemento de matriz $M_{kk} \neq 0$ que, de acordo com a Eq.(1.1), alarga as linhas de absorção. Em particular, supondo esse elemento de matriz lentamente variável com as energias ϵ_k e $\epsilon_{k'}$, que $E_a \approx 0$, e admitindo que $\hbar\Omega \ll \Gamma$, da Eq.(1.1) chega-se facilmente ao resultado

$$W \approx \pi |M_{kk}|^2 \hbar \rho^2(0)/m^* \quad (1.3)$$

derivado na Ref.11.

A dependência de W com m^* na Eq.(1.3) concorda com os resultados experimentais⁸. Mais ainda, o incremento na densidade $\rho(0)$ de estados na energia de Fermi devido ao acoplamento com o adsorvido explica as larguras relativamente grandes¹². Não obstante, a condição sublinhada, necessária para a Eq.(1.3), impõe que $\Gamma \gg \hbar\Omega \approx 0,3\text{eV}$. Esse limite inferior para Γ implica em forte acoplamento entre orbitais moleculares do adsorvido e o metal, com consequente alteração desses orbitais em relação àqueles encontrados¹⁶ na molécula de metanol. Dado que as frequências de vibração dos sistemas carbono-hidrogênio no álcool¹⁶ e no adsorvido¹¹ diferem de 2%, essa conclusão e o valor de Γ que a ela leva são inquietantes.

Esta tese procura mostrar que essa dificuldade de interpretação dos resultados experimentais se deve a um defeito do modelo utilizado nas Refs.11 e 12, o qual desconsidera a interação ele

trostática entre a carga transferida para o adsorvido e os elétrons de condução do metal. Generalizado para incluir essa interação, o modelo de Anderson-Newns prevê larguras de linha que concordam com os resultados de Ryberg⁸ mesmo para $\Gamma=10^{-2}$ eV. Esse valor é consistente com as pequenas variações acima mencionadas nas frequências de vibração do sistema carbono-hidrogênio.

Na Seção 1.1, que destaca aspectos teóricos da absorção de infravermelho por modos vibracionais de moléculas adsorvidas, mais detalhes do modelo de Anderson-Newns e sua generalização serão discutidos.

1.2. Considerações teóricas gerais

A Fig.2 mostra o tempo de relaxação¹⁷ $\tau \sim W^{-1}$ da excitação de um modo vibracional em uma molécula como função de sua distância d até uma superfície metálica. A grandes distâncias ($d > 10^4 \text{ \AA}$) o tempo de relaxação tende a uma constante τ_0 determinada pelo decaimento radiativo da excitação e independente do substrato. À medida que d diminui, τ oscila crescentemente; esse efeito de interferência se deve¹⁸ à reflexão da radiação emitida durante o decaimento pela superfície metálica. Para $d < 100 \text{ \AA}$, porém, τ é drasticamente reduzido, tipicamente por fatores de 10^8 - 10^{10} enquanto d varia de cem a alguns Angstroms.

Esse rápido decréscimo no tempo de relaxação se atribui¹⁹ a processos não-radiativos, que podem ser (1) produção de fônons ou (2) excitação de pares elétrons^{*} no metal. O primeiro tipo de processo só será eficiente²⁰ se $\hbar\Omega < k_B\theta_D$, onde Ω é a frequência de vibração e $k_B\theta_D$ a energia associada à temperatura de Debye do substrato.

Quanto ao segundo tipo, deve-se¹⁷ à interação entre o

Figura 2. Tempo de relaxação vibracional para uma molécula próxima de superfície metálica, em função da distância $\underline{d}$ até a superfície. Ver ref.17. τ_0 é tipicamente da ordem de décimos de segundo.

campo oscilante dos dipolos moleculares e os elétrons do metal . Se $d \approx 50\text{\AA}$, o vetor de onda da radiação é razoavelmente bem definida, e a conservação da quantidade de movimento exige um participante externo (que pode ser um fônon, uma impureza ou a barreira superficial) ou que o processo seja "umklapp". Para $d < 20\text{\AA}$, no entanto, o princípio da incerteza aplicado ao vetor de onda da radiação mostra que transições eletrônicas $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ tornam-se um importante sorvedouro de energia vibracional.

Nesse caso, se o elemento de matriz da transição for $M_{kk'}$, a regra áurea de Fermi leva¹² imediatamente à Eq.(1.1) para as larguras de linha. Essa expressão, de interpretação física simples, indica que excitações a partir de estados com energia eletrônica (medida do nível de Fermi) no intervalo $0 < \epsilon_{k'} - \hbar\Omega$ são permitidas, que o número de excitações permitidas a partir de um intervalo de energia com largura $d\epsilon_{k'}$ é $\rho(\epsilon_{k'})d\epsilon_{k'}$, e que a probabilidade de transição eletrônica para um estado com vetor de onda $\vec{k}$ é proporcional a $|M_{kk'}|^2 \rho(\epsilon_{k'})$, onde $\epsilon_{k'} = \epsilon_k - \hbar\Omega$.

Infelizmente, apesar da simplicidade desses conceitos, estimativas bem fundadas dos elementos de matriz $M_{kk'}$ para as vibrações dos sistemas carbono-oxigênio¹² e carbono-hidrogênio¹¹ conduzem a larguras de linha na Eq.(1.1) algumas ordens de grandeza inferiores aos valores experimentais⁸, a discrepância sendo particularmente séria no último caso [ligação CH no óxido metálico adsorvido em Cu(100)].

Face a essa dificuldade, Persson e outros^{11,12} propuseram um mecanismo alternativo, envolvendo transferência de carga entre substrato e adsorvido, que produz excitações elétron-buraco. A Fig.3, mostrando o modelo de Anderson-Newns^{13,14}, delineia essa proposta. O metal é representado por uma banda semi-preenchida e o adsorvido por um único nível a que, correspondendo a orbital molecu-

Figura 3. Representação esquemática do modelo de Anderson-Newns para adsorção química em superfícies metálicas. D é a meia largura da banda de condução semi-preenchida e ϵ_F o nível de Fermi. O nível com energia E_a é um dos orbitais moleculares do adsorvido, cuja função de onda se superpõe com os estados de Bloch do metal, daí se originando um elemento de matriz V que acopla o nível adsorvido com os estados de condução. Assim, um elétron do adsorvido (lado esquerdo da figura) pode transferir-se para o metal (lado direito). A probabilidade por unidade de tempo dessa transição é a largura de ressonância Γ .

lar anti-ligante do sistema carbono-hidrogênio, estará ligeiramente acima do nível de Fermi ϵ_F . A sua energia E_a , medida em relação a ϵ_F , é função da coordenada relativa $\vec{R}$ entre os dois núcleos e através dela oscila. Assim, a expansão em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio $R=R_0$ conduz a

$$E_a[R_0 + \Delta R(t)] = E_a(R_0) + L(\partial E_a / \partial R)_{R=R_0} [b^+(t) + b(t)], \quad (1.4)$$

onde

$$L = \sqrt{\hbar / 2m^* \Omega} \ll R_0 \quad (1.5)$$

mede aproximadamente a amplitude de ponto zero da vibração e o operador b induz o decaimento da excitação vibracional.

O acoplamento V entre os níveis de condução e o orbital a permite transferência de carga entre o metal e o adsorvido, e introduz na banda uma ressonância¹⁴ centrada em E_a , cuja densidade de estados é dada pela Eq.(1.1), onde

$$\Gamma = \pi \rho_0 V^2, \quad (1.6)$$

ρ_0 sendo a densidade não perturbada (pelo adsorvido) de estados de condução, suposta uniforme.

A ressonância acompanha as oscilações de E_a , descritas pela Eq.(1.4). Admitindo-se $|E_a| < \Gamma$, essa perturbação periódica dos estados de condução próximos da energia de Fermi induz transições eletrônicas dos níveis ocupados para os vazios à taxa dada pela Eq.(1.1), onde agora o elemento de matriz M_{kk} , é substituído pelo coeficiente do último termo no lado direito da Eq.(1.4), isto é, por

$$\Delta \equiv (\partial E_a / \partial R)_{R=R_0} \quad (1.7)$$

Para fins ilustrativos, é conveniente estender-se o cálculo simples de Persson e colaboradores^{11,12}, válido apenas para $\hbar\Omega < \Gamma$, a todo o domínio de frequências de vibração. Para isso, substitui-se a Eq.(1.2) para a densidade de estados na Eq.(1.1). A integral resultante, computada por decomposição em frações parciais, dá a largura de linha como função da frequência no modelo de Anderson-Newns:

$$W = \frac{\Delta^2}{m^* \Omega} \frac{\Gamma}{\pi (\hbar^2 \Omega^2 + 4\Gamma^2)} \left\{ (\Gamma/\hbar\Omega) \ln \frac{[1 + (\frac{\hbar\Omega + E_a}{\Gamma})^2][1 + (\frac{\hbar\Omega - E_a}{\Gamma})^2]}{[1 + (\frac{E_a}{\Gamma})^2]^2} + \arctg \left(\frac{\hbar\Omega + E_a}{\Gamma} \right) + \arctg \left(\frac{\hbar\Omega - E_a}{\Gamma} \right) \right\} \quad (1.8)$$

Dois gráficos ilustrativos desse resultado são apresentados na Fig.4, a qual mostra que, para $\hbar\Omega \ll \max\{|E_a|, \Gamma\}$, W tende a uma constante, inversamente proporcional à massa reduzida m^* . Em particular, para $|E_a| \ll \Gamma$ essa constante é

$$W = \hbar\Delta^2 / \pi\Gamma^2 m^* \quad (1.9)$$

concordando com a Eq.(1.3), derivada na Ref.11.

Assim, a validade da Eq.(1.3) no modelo de Anderson-Newns implica $\hbar\Omega \ll \Gamma$ e, conforme adiantado na Seção 1.1, exige acoplamento metal-sistema carbono-hidrogênio excessivamente forte, em desacordo com o deslocamento das frequências¹¹ de vibração da ligação C-H do estado gasoso para o adsorvido.

Para compatibilizar o modelo com os dados experimentais,

Figura 4. Largura de linha de absorção em função da frequência vibracional, em escalas logarítmicas, no modelo das Refs. 11 e 12, calculada segundo a Eq.(1.8) para $\Gamma = 10^{-3}D$ e os dois valores indicados de E_a . Neste e em todos os demais cálculos de largura de linha neste trabalho, o parâmetro Δ , Eq.(1.7), é identificado com $D(m/\hbar)^{1/2}$, de forma que W seja adimensional. As setas no eixo horizontal indicam as escalas características de energia no modelo. Para $\hbar\Omega \gg \max\{E_a, \Gamma\}$, W cresce em proporção à densidade de estados $\sim \Gamma/(\hbar\Omega)^2$ e, de acordo com a Eq.(1.5), proporcionalmente a $L^2 \sim \Omega^{-1}$. Assim, nessa região $W \sim \Gamma/\Omega^3$. Para $\hbar\Omega \ll \max\{E_a, \Gamma\}$, a ausência de escalas características de energia faz com que W seja uma constante, cujo valor depende da densidade de estados ρ no nível de Fermi. Assim, para $E_a = 0$, a densidade sendo alta, $W \approx 10^5$, enquanto que para $E_a = -10^{-2}D \gg \Gamma$, ρ é muito menor e $W \approx 10$.

este trabalho propõe uma generalização do modelo de Anderson - News, adicionando²¹ ao Hamiltoniano do modelo um potencial G que representa a interação eletrostática entre a carga elétrica no orbital a e os elétrons de condução do metal. Esse potencial acopla os vários graus de liberdade no sistema e transforma o modelo em Hamiltoniano de muitos corpos que é diagonalizado numericamente por técnicas de grupo de renormalização²².

Calculando as larguras de linhas de absorção vibracionais W como função de Ω , mostra-se que nesse modelo, como no da Ref.11, na região de baixas frequências, W é uniforme e inversamente proporcional a massa reduzida m^* . Essa região não é, contudo, delimitada pela largura de ressonância, mas sim por uma largura eficaz $\hat{\Gamma}$ que pode ser dez ou mais vezes superior a Γ . Assim, larguras de linha compatíveis com os dados experimentais de Ryberg⁸ podem ser calculadas a partir de pequenas constantes de acoplamento V entre banda de condução e orbital do adsorvido, correspondendo a larguras Γ da ordem de 10^{-2} eV.

Em virtude da escassez de dados experimentais e da simplicidade do modelo, o presente trabalho não procura extrair daqueles os parâmetros deste. Objetiva, porém, mostrar que, ao contrário do Hamiltoniano de partículas independentes comumente empregado²³ para analisar problemas de adsorção química em metais, a sua generalização acima delineada é consistente com os dados experimentais de que se dispõe. Espera-se que o estudo aqui apresentado inspire aperfeiçoamentos e aplicações desta última a outros problemas experimentais.

1.3. Organização geral do trabalho

A essência da técnica de solução empregada neste traba -

lho, baseada no método desenvolvido por Wilson²² para o problema Kondo, resume-se na identificação sistemática das escalas de energia do problema. Como consequência, as diversas regiões do eixo das frequências de vibração em que $\hbar\Omega$ é ou muito superior ou muito inferior às escalas características de energia do Hamiltoniano são automaticamente determinadas em sua diagonalização. Dado que nessas regiões (chamadas "pontos fixos" na linguagem da teoria do grupo de renormalização²²), o problema se reduz a outros, mais simples, a interpretação dos resultados numéricos simplifica-se enormemente.

Aproveitando essa vantagem da técnica de solução, após a apresentação (Capítulo II) do modelo, o Capítulo III desta tese traz uma discussão qualitativa do mesmo e dos resultados gerais posteriormente apresentados. A discussão, dirigida principalmente ao leitor mais interessado nos resultados que no processo de cálculo, procura usar o conceito de invariância de escala para explicar a influência do potencial eletrostático G sobre o modelo de Anderson-Newns.

Os capítulos seguintes são mais técnicos. O Capítulo IV descreve a diagonalização numérica do Hamiltoniano do modelo e o V , após definir uma transformação do grupo de renormalização, identifica os pontos fixos da mesma. O leitor que se interessar por essa parte da tese encontrará nela uma formalização dos conceitos intuitivos introduzidos no Capítulo III.

Os resultados numéricos são apresentados em detalhes no Capítulo VI, que traz também uma discussão da precisão de cálculo. O Capítulo VII é dedicado a conclusões gerais e, finalmente, os Apêndices A1 e A2, dispensáveis em uma primeira leitura, colecionam as demonstrações de alguns resultados aproveitados no Capítulo IV.

CAPÍTULO II

O modelo de Anderson-Newns foi resumidamente descrito na Seção 1.2. Este capítulo mostra que a formulação matemática do mesmo apresentada nas Refs.11 e 12 viola a regra de soma de Friedel, expressão da neutralidade elétrica do sistema metal-adsorvido. Coincidindo com a intuição física, que associa um potencial eletrostático à carga transferida do substrato à impureza, essa constatação sugere que se introduza um potencial repulsivo entre os elétrons que ocupam o orbital a do adsorvido e os elétrons de condução do metal. O Hamiltoniano resultante define o modelo de adsorção que, neste trabalho, fundamenta o cálculo das larguras de linha vibracionais.

Em defesa de certas aproximações que definem o Hamiltoniano de Anderson-Newns, cabe lembrar que um bom modelo precisa a penas conter os elementos (considerados) essenciais para descrever o fenômeno a que se refere. Ocasionalmente, em posterior análise, um aspecto que se julgava secundário revela-se relevante, e exigindo incorporação no modelo (este estudo pretende ser um exemplo disso). Até argumentação em contrário, porém, as características menores do problema real que o modelo procura representar podem ser desconsideradas. É esse o espírito que norteia a formulação^{11,12,23} que passa a ser feita, na qual as aproximações mais triviais serão apresentadas sem discussão.

2.1. Modelo de Anderson-Newns

Os resultados experimentais na Fig.1 indicam que as larguras de linha medidas representam o limite de baixo recobrimento, em que a interação adsorvido-adsorvido é desprezível, e cada molé-

cula adsorvida pode ser tratada como impureza isolada. A Fig.1a , que descreve, portanto, o sistema a se analisar, mostra que a simetria do mesmo é baixa, resumindo-se a rotação de $2\pi/3$ em torno do eixo perpendicular ao substrato que passa pela ligação CO.

Esse empecilho à solução do problema aparece frequentemente, com maior ou menor seriedade, em problemas de adsorção química. Para contorná-lo, considera-se uma versão fictícia, pictoricamente correspondente a uma média esférica do problema; nessa versão, o metal tem simetria esférica em torno da impureza, podendo ser decomposto em ondas parciais, e os orbitais moleculares desta têm simetria l. Assim, apenas os elétrons de condução com quantidade de movimento angular nula podem transferir-se para o adsorvido. Considerando outrossim que a repulsão intra-orbital proíbe a ocupação dupla do adsorvido, dá-se atenção a apenas uma componente do spin eletrônico.

Com essas aproximações , a banda de condução semi-reenchida da Fig.3 é descrita pelo Hamiltoniano

$$H_c = \sum_k \epsilon_k C_k^+ C_k \quad (-D < \epsilon_k < D) \quad (2.1)$$

onde D é a meia largura da banda, e as energias ϵ_k , medidas em relação ao nível de Fermi ϵ_F , são dadas pela relação de dispersão linear

$$\epsilon_k = k \quad , \quad (2.2)$$

k sendo medido em relação ao vetor de onda de Fermi, e as unidades escolhidas de tal forma que a velocidade de Fermi seja unitária.

Ao orbital a do adsorvido se associa uma energia E_a , medida em relação ao nível de Fermi e, de acordo com a Eq.(1.4) , oscilante. Isso exige o Hamiltoniano

$$H_a = E_a[R(t)] a^+ a . \quad (2.3)$$

Para completar o modelo, introduz-se o Hamiltoniano H_{c-a} , que acopla os níveis de condução ao orbital $\underline{a}$:

$$H_{c-a} = V \sum_k (C_k^+ a + \text{h.c.}) , \quad (2.4)$$

onde, por simplicidade, supõe-se que o elemento de matriz V independa dos vetores de onda $\underline{k}$.

O acoplamento H_{c-a} define uma incerteza na energia do orbital $\underline{a}$ (isto é, uma ressonância na banda de condução) medida pela largura Γ , definida na Eq.(1.2) e que, conforme discutido no Capítulo III, é uma das escalas características de energia no problema.

Para calcular as larguras de linha de absorção, iguais às probabilidades de decaimento das excitações do modo vibracional, trata-se a relativamente pequena última parcela no lado direito da Eq.(1.4) como perturbação, a Eq.(2.3) se quebrando em

$$H_a = E_a(R_0) a^+ a \quad (2.5)$$

e a perturbação

$$\bar{H}_x = L\Delta a^+ a [b^+ + b] . \quad (2.6)$$

A regra áurea de Fermi dá as probabilidades

$$W = (2\pi/\hbar) \sum_{\bar{F}} |\langle \bar{F} | \bar{H}_x | \bar{I} \rangle|^2 \delta(E_{\bar{F}} - E_{\bar{I}}) , \quad (2.7)$$

onde o estado inicial é

$$|\bar{I}\rangle = |I\rangle |I_{\Omega}\rangle, \quad (2.8)$$

$|I\rangle$ sendo o estado fundamental da banda de condução e $|I_{\Omega}\rangle$ o estado excitado do modo normal de vibração.

Da mesma forma, o estado final é

$$|\bar{F}\rangle = |F\rangle |F_{\Omega}\rangle, \quad (2.9)$$

em que $|F\rangle$ é estado excitado contendo²⁴ um elétron no estado $\underline{k}'$ ($\epsilon_{\underline{k}'} > 0$) e um buraco no estado $\underline{k}$ ($\epsilon_{\underline{k}} < 0$) e $|F_{\Omega}\rangle$ o estado fundamental do modo normal.

Com isso, $\langle F_{\Omega} | b^{\dagger} + b | I_{\Omega} \rangle = 1$, e a Eq. (2.7) se escreve

$$W = (2\pi/\hbar) \sum_F |\langle F | H_x | I \rangle|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\Omega), \quad (2.10)$$

onde H_x é a parte eletrônica de $\bar{H}_x$:

$$H_x = L\Delta a^{\dagger}a \quad (2.11)$$

O procedimento simples que, das Eqs. (2.10) e (2.11) leva à Eq. (1.1), descrito na Ref. 12, não será reproduzido aqui. A Seção 2.2 discute o modelo de Anderson-Newns à luz da regra de soma de Friedel.

2.2. Neutralidade eletrostática

Introduzir uma impureza de carga Ze em um metal é aumentar a densidade eletrônica em suas vizinhanças. Para efetivamente blindar o campo elétrico da impureza a grandes distâncias da mesma, um excesso de carga $-Ze$ deve acumular-se em torno dela. Isso im

plica em defasagem dos estados de Bloch e deslocamento (para $Z > 0$, negativo) dos níveis de energia próximos a ϵ_F para que a invariância do nível de Fermi imponha aumento na densidade local de elétrons.

Matematicamente, essas noções são expressas pela regra de soma de Friedel¹⁵:

$$Z = \sum_{\ell, s} (2\ell+1) \delta_{\ell, s} / \pi, \quad (2.12)$$

onde $\delta_{\ell, s}$ é a defasagem (devida ao potencial blindado da impureza) na energia de Fermi a que os elétrons de condução com quantidade de movimento angular ℓ e componente de spin s ficam sujeitos.

Considere-se agora a aplicação da Eq. (2.12) ao modelo de finido pelos Hamiltonianos H_c, H_a , e H_c , Eqs. (2.1), (2.4) e (2.5), respectivamente. Nesse caso, a impureza se representa pelo orbital a, com carga $-\langle \eta_a \rangle$ e, isto é, $Z = -\langle \eta_a \rangle$. A Eq. (2.12) se escreve em tão

$$\langle \eta_a \rangle + \sum_{\ell, s} (2\ell+1) \delta_{\ell, s} / \pi = 0 \quad (2.13)$$

Tomando o caso $V=0$, é fácil mostrar-se que essa igualdade não se verifica. De fato, para V nulo, o Hamiltoniano do modelo comuta com $\eta_a = a^+ a$ e projeta-se em dois sub-espacos independentes rotulados pela ocupação de a. As defasagens da banda de condução na e nergia de Fermi no sub-espaco de orbital vazio ($\eta_a=0$) e no de orbital ocupado, que serão designadas por $\delta_{\ell, s}^V$ e $\delta_{\ell, s}^O$ respectivamente, são iguais. Em símbolos,

$$\delta_{\ell, s}^V = \delta_{\ell, s}^O \quad (2.14)$$

Escrevendo agora a Eq.(2.13) nos dois casos, $\eta_a=0$ e $\eta_a=1$, e subtraindo membro a membro, obtêm-se que

$$\sum_{\ell,s} (2\ell+1) (\delta_{\ell,s}^V - \delta_{\ell,s}^O) = \pi, \quad (2.15)$$

em conflito com a Eq.(2.14).

Essa inconsistência mostra que o modelo da Seção 2.1 viola a regra de soma de Friedel. Para remediar essa situação, é necessário introduzir-se um potencial de repulsão entre os elétrons de condução e a carga no adsorvido. Isso é feito na Seção 2.3.

2.3. Potencial eletrostático

A Eq.(2.15), impondo diferentes defasagens na energia de Fermi para os dois estados de ocupação do adsorvido, só poderá ser satisfeita se algum mecanismo que afete os níveis de condução depender de $\langle \eta_a \rangle$. O exemplo mais simples de potencial que, em função do valor de $\langle \eta_a \rangle$, defasa diferentemente os estados de Bloch é a interação

$$H'_{c-a} = \sum_{\ell,s} G(\ell,s) \sum_{k,k'} C_k^+ C_{k'} a^+ a \quad (2.16)$$

onde, à semelhança da hipótese feita na Eq.(2.4), admite-se que o elemento de matriz $G(\ell,s)$ independe dos vetores de onda $\underline{k}$ e $\underline{k}'$.

É fisicamente intuitivo que a carga transferida para o adsorvido, além de interagir estaticamente com os elétrons de condução, produza um campo elétrico oscilante, propiciando assim transições na banda e contribuindo para o alargamento das linhas. Esse campo, correspondente a uma dependência temporal dos potenciais $G(\ell,s)$, pode ser facilmente incorporado no modelo e assimilado no

processo de solução descrito no Capítulo IV. Neste trabalho, contudo, numa tentativa de se restringir ao máximo o espaço dos parâmetros, ignorar-se-ão as dependências temporais tanto dos $G(\ell, s)$ como do parâmetro de acoplamento V , na Eq.(2.4), as quais serão objeto de posterior estudo.

Considere-se agora o efeito do potencial eletrostático sobre as defasagens na Eq.(2.15). No caso de orbital vazio ($a^+a=0$), H'_{c-a} anula-se e as defasagens $\delta_{\ell, s}^V$ permanecem inalteradas em relação ao seu valor na Seção 2.2. Para $a^+a=1$ (orbital ocupado), porém, a Eq.(2.16) descreve um potencial de espalhamento que desloca as defasagens dos elétrons de condução para novos valores $\bar{\delta}_{\ell, s}^O = \delta_{\ell, s}^O + \delta_{\ell, s}$, onde²⁵, para $V=0$,

$$\text{tg } \delta_{\ell, s} = -\pi \rho_O^{\ell, s} G(\ell, s) \quad (2.17)$$

$\rho_O^{\ell, s}$ sendo as densidades parciais de estados da banda de condução.

A Eq.(2.15), que toma a forma

$$\sum_{\ell, s} (2\ell+1) (\bar{\delta}_{\ell, s}^O - \delta_{\ell, s}^V) = -\pi ,$$

em vista da Eq.(2.14) passa a se escrever

$$\sum_{\ell, s} (2\ell+1) \delta_{\ell, s} = -\pi \quad (2.18)$$

Para $G>0$, de acordo com a Eq.(2.17) as $\delta_{\ell, s}$ serão negativas, podendo satisfazer à Eq.(2.18). Essa conclusão concorda com a intuição física, que sugere uma interação repulsiva entre o elétron no adsorvido e os elétrons de condução. Uma vez que o comportamento das funções de onda de Bloch perto da origem (isto é, perto do adsorvido) faz com que as defasagens $\delta_{\ell, s}$ diminuam rapidamente à medi

da que $\underline{l}$ cresce, para satisfazer à Eq.(2.18) as defasagens para $\underline{l}=0$ devem ser próximas de $-\pi/2$, exigindo que os potenciais $G(\underline{l}=0, s)$ sejam fortes.

Embora contribuindo para a regra de soma de Friedel, os estados de condução com simetria distinta da do orbital $\underline{a}$, isto é, aqueles com $\underline{l} \neq 0$, são desacoplados do adsorvido e serão excluídos da análise subsequente. Pela mesma razão, à semelhança da aproximação feita na Seção 2.1, apenas uma componente de spin será considerada, o Hamiltoniano do modelo passando então a consistir de uma parte não perturbada H_0 igual à soma dos termos

$$H_c = \sum_k \epsilon_k C_k^\dagger C_k, \quad (2.19)$$

$$H_a = E_a(R_0) a^\dagger a, \quad (2.20)$$

$$H_{c-a} = V \sum_k (C_k^\dagger a + \text{h.c.}) \quad (2.21)$$

e

$$H'_{c-a} = G \sum_{k,k'} C_k^\dagger C_{k'} a^\dagger a, \quad (2.22)$$

onde $G=G(\underline{l}=0, s=1/2)$, e uma perturbação cuja parte eletrônica é

$$H_x = \Delta L a^\dagger a \quad (2.23)$$

Para encerrar este capítulo, observa-se que, com mudanças apropriadas em seus parâmetros, o Hamiltoniano contido nas Eqs.(2.19-2.22) se converte em modelos propostos^{26,27} para descrever propriedades físicas de outros sistemas, tais como as ligas magnéticas diluídas e os compostos de terras raras com valência flutuante.

Infelizmente, visto que os autores se interessam por propriedades outras que as larguras de linha aqui pesquisadas e que as regiões dos espaços de parâmetros investigadas nem sempre corresponderam às que aqui são relevantes, os resultados obtidos²⁶⁻²⁹ não podem ser aproveitados para os objetivos deste trabalho.

CAPÍTULO III

Este capítulo discute qualitativamente as características do modelo de Anderson-Newns generalizado introduzido na Seção 2.3. A discussão, sustentada por uma análise da competição entre as escalas energéticas características no modelo, é feita em duas etapas. Na primeira, considera-se o caso $G=0$ (isto é, o modelo de partículas independentes descrito na Seção 2.1), cuja simplicidade permite que se identifiquem com clareza os Conceitos que, na segunda parte, são aplicados ao caso $G \neq 0$.

3.1. Escalas de energia

Cada Hamiltoniano nas Eqs. (2.1), (2.4) e (2.5), que compõem o modelo de Anderson-Newns, define uma escala característica de energia. Ao Hamiltoniano de condução se associa a meia largura D da banda, grandeza que, para o cobre, pertence ao ultra-violeta e amplamente excede as energias vibracionais $\hbar\Omega$ de interesse experimental. Assim, no problema aqui considerado, essa energia característica representa papel secundário.

As duas outras escalas são a largura de ressonância Γ e a energia $E_a(R_0)$ do orbital a. Visto que, em princípio, qualquer uma dessas duas energias pode suplantear a outra, a discussão do modelo doravante se bifurca.

A. Caso $|E_a| \gg \Gamma$

A Fig.5a refere-se a uma largura de ressonância ínfima em relação à energia do adsorvido. Se o acoplamento V fosse nulo, o operador $\eta_a \equiv a^+$ comutando com os Hamiltoniano H_c e H_a , os auto-esta

Figura 5. Competição entre as escalas características de energia no modelo. a) Para $\Gamma \ll E_a$, conforme descrito no texto, os auto-estados do sistema podem ser classificados, aproximadamente, em função da ocupação n_a do orbital $\underline{a}$. As energias dos estados fundamentais dentro de cada sub-espaco diferem de E_a , e para pequenas energias de excitação $\hbar\Omega \ll E_a$ apenas estados no sub-espaco $n_a=0$ são acessíveis, enquanto que para $\hbar\Omega > E_a$ o sistema tem acesso a ambos os sub-espacos. Espera-se, portanto, que o sistema possua, para $\Omega = \Omega_A$, propriedades físicas qualitativamente distintas do caso $\Omega = \Omega_B$. b) Para $\Gamma \gg E_a$, para energias de excitação na faixa $\hbar\Omega \ll \Gamma$, indicada pelo hachuriado, os dois sub-espacos se acoplam fortemente. Conforme $\hbar\Omega = \hbar\Omega_A \ll \Gamma$ ou $\hbar\Omega = \hbar\Omega_B \gg \Gamma$, o sistema tem então comportamentos radicalmente distintos. A Fig.4 fornece exemplos dessa dicotomia das propriedades físicas em função da energia vibracional.

dos do Hamiltoniano não perturbado $H_0 = H_c + H_a$ seriam classificados em dois sub-espacos segundo a ocupação do orbital a. A energia do estado fundamental do sub-espaco de orbital vazio ($\langle \eta_a \rangle = 0$) sendo tomada como referência, a menor energia no sub-espaco de orbital o cupado ($\langle \eta_a \rangle = 1$) seria E_a . Essas duas hipotéticas energias mínimas são indicadas pelos segmentos horizontais mais escuros na figura, os níveis excitados (isto é, a energia dos auto-estados contendo excitações na banda de condução) nos dois sub-espacos sendo representados pelos traços mais finos. Para $V \neq 0$, mas $\Gamma \ll E_a$, esse diagrama é aproximadamente válido, o acoplamento misturando, contudo, os auto-estados de um e outro sub-espacos.

Essa figura mostra que, para $E_a \gg \Gamma$, a energia do orbital a estabelece um marco divisório no eixo das frequências Ω . Para $\hbar\Omega < E_a$, caso da frequência Ω_A na Fig.5a, apenas o sub-espaco de orbital vazio, $\langle \eta_a \rangle = 0$, possui auto-valores ϵ no intervalo $0 < \epsilon < \hbar\Omega$. Como consequência, apenas através de transições virtuais pode o sub-espaco de orbital ocupado, $\langle \eta_a \rangle = 1$, contribuir para alargar a linha de absorção na frequência Ω . Explica-se assim, no caso $E_a \gg \Gamma$ indicado na Fig.4, a rápida variação da largura W para $\hbar\Omega \leq E_a$.

Para $\hbar\Omega > E_a$, ilustrado pela frequência Ω_B na Fig.5a, há nos dois sub-espacos auto-valores ϵ inferiores à energia vibracional $\hbar\Omega$. Nas proximidades da energia E_a , os estados degenerados pertencentes a sub-espacos distintos se acoplam fortemente [conforme mostra a Eq.(1.2), que indica grande acréscimo na densidade de estados nessa região.] Por isso, no gráfico $E_a \gg \Gamma$ na Fig.4, a largura de linha W é máxima para $\hbar\Omega \approx E_a$ e decai em proporção a $\Gamma/(\hbar\Omega)^3$ para $\hbar\Omega \gg E_a$, dessa dependência com a frequência um fator $\Gamma/(\hbar\Omega)^2$ se devendo à densidade de estados [cf.Eq.(1.2)] e o fator Ω^{-1} restante provindo do quadrado do elemento de matriz [cf.Eq.(2.6)].

A análise física da situação $-E_a \gg \Gamma$ é idêntica a essa.

Decorre da invariância dos Hamiltonianos H_c e H_{c-a} sob a transformação partícula-buraco $a \rightarrow -a^+$, $C_k \rightarrow C_k^+$ e da invariância (a menos de uma constante aditiva que pode ser desconsiderada) de H_a sob as mesmas transformações combinadas com a mudança $E_a \rightarrow -E_a$ que as propriedades físicas do modelo independem do sinal de E_a . Exemplificada pela invariância de W [Eq.(1.8)] frente à troca $E_a \leftrightarrow -E_a$, essa propriedade garante que é suficiente analisar-se o caso $E_a > 0$.

B. Caso $\Gamma \gg |E_a|$

O operador $\eta_a \equiv a^+$ comuta com os Hamiltonianos H_c e H_a , os auto-estados de $H_c + H_a$ podendo, portanto, ser classificados de acordo com o valor de $\langle \eta_a \rangle$. Para $\Gamma \gg |E_a|$, no entanto, o Hamiltoniano H_{c-a} acopla fortemente as faixas de energias inferiores a Γ nos dois sub-espacos. Dessa conclusão, extraída da Eq.(1.2) para a densidade de estados e ilustrada na Fig.5b, espera-se um considerável alargamento das linhas de absorção no intervalo de frequências $0 < \Omega < \Gamma/\hbar$, em acordo com o gráfico $E_a = 0$ na Fig.4. A uniformidade das larguras de linha nessa região deve-se ao número de estados de condução contribuindo para o alargamento, proporcional a $\hbar\Omega$, e ao quadrado do elemento de matriz perturbativo ΔL , proporcional a Ω^{-1} .

Para energias $\epsilon \gg \Gamma$, por outro lado, a densidade de estados, Eq.(1.2), mostra que o acoplamento entre os dois sub-espacos é pequeno e decresce para energias crescentes. Como consequência, para $\hbar\Omega \gg \Gamma$ a largura de linha na Fig.4, caso $E_a = 0$, tem comportamento semelhante ao caso $E_a \gg \Gamma$, discutido na Seção 3.1A, e decai proporcionalmente a $\Gamma/(\hbar\Omega)^3$.

C. Competição entre escalas de energia

A discussão nas Seções 3.1A e B evidencia a concorrência entre as escalas energéticas, que comanda o comportamento do modelo. Em primeiro lugar, a comparação entre os parâmetros E_a e Γ classifica o sistema nas categorias A ($|E_a| \gg \Gamma$) ou B ($|E_a| \ll \Gamma$) discutidas em uma e outra seções, respectivamente. Em segunda instância, dentro de cada categoria, a competição entre a energia de vibração $\hbar\Omega$ e, no caso A(B), a energia E_a (largura Γ) determina o comportamento qualitativo da largura de linha W como função da frequência Ω . Conforme se mostra na Seção 3.2, análise semelhante pode ser feita no caso $G \neq 0$.

3.2. Modelo generalizado

O potencial G , através do Hamiltoniano H'_{C-a} , Eq. (2.22), introduz nova escala energética que, porém, conforme discussão a - baixo, pode ser absorvida em uma redefinição da energia E_a . Mais importante é o efeito que esse Hamiltoniano tem sobre a segunda escala característica de energia, Γ : o potencial renormaliza o acoplamento V entre estados de condução e adsorvido, de forma que ressonâncias largas resultam nas vizinhanças do nível de Fermi mesmo de valores relativamente pequenos para Γ . Para melhor conduzir a discussão desses dois efeitos, convém considerar separadamente os casos $|E_a| \gg \Gamma$ e $|E_a| \ll \Gamma$.

A. Caso $|E_a| \gg \Gamma$

Seguindo a argumentação da Seção 3.1A, para $\Gamma=0$ podem se parar-se os auto-estados do Hamiltoniano do modelo em dois sub-esp

ços, designados pela ocupação do orbital $\underline{a}$; o diagrama na Fig.5a aplica-se, portanto, ao modelo de Anderson-Newns generalizado. Em particular, no sub-espço de orbital vazio, $\langle \eta_{\underline{a}} \rangle = 0$, os auto-estados de $H_{\underline{a}} + H_{\underline{c}}$ são os mesmos da Seção 3.1A.

Os auto-estados no sub-espço de orbital ocupado dependem, contudo, de G . Para $\langle \eta_{\underline{a}} \rangle = 1$, o Hamiltoniano $H'_{\underline{c}-\underline{a}}$ introduz defasagens na banda de condução, dadas pela Eq.(2.17). Conforme mencionado na Seção 2.3, o potencial G é repulsivo, produzindo defasagens negativas e deslocando os níveis de condução para energias maiores. A menor energia no sub-espço (no caso $G=0$, igual a $E_{\underline{a}}$) é, portanto, uma função $\hat{E}_{\underline{a}}$ (para $G>0$, $\hat{E}_{\underline{a}} > E_{\underline{a}}$) do potencial G .

Conclui-se que, para $E_{\underline{a}} \gg \Gamma$, a principal consequência do potencial G é renormalizar a energia do orbital $\underline{a}$. Feita a substituição de $E_{\underline{a}}$ por $\hat{E}_{\underline{a}}$, aplica-se ao presente caso toda a discussão qualitativa da Seção 3.1A, e o gráfico da largura de linha W em função da frequência Ω , esquematizado na Fig.6, distingue-se do caso $G=0$ apenas pela mudança no valor eficaz de $E_{\underline{a}}$. Considerações semelhantes aplicam-se quando $-E_{\underline{a}} \gg \Gamma$.

B. Caso $|\hat{E}_{\underline{a}}| \ll \Gamma$

O caso em que a renormalização causada pelo potencial G , discutida na Seção 3.2A, reduz a energia do orbital $\underline{a}$ ao valor eficaz $\hat{E}_{\underline{a}} \approx 0$ é particularmente importante para os propósitos desta tese. Para analisá-lo, consideram-se inicialmente frequências Ω tais que $\hbar\Omega \gg \Gamma$, para as quais os estados eletrônicos contribuindo para o alargamento das linhas de absorção têm energia $\epsilon \gg \Gamma$.

Para esses estados, o Hamiltoniano $H_{\underline{c}-\underline{a}}$, Eq.(2.21), é uma pequena perturbação que induz transições entre os dois sub-espços ($\langle \eta_{\underline{a}} \rangle = 0$ e $\langle \eta_{\underline{a}} \rangle = 1$) em que os auto-estados de $H_{\underline{c}} + H_{\underline{a}}$ podem ser dividi-

dos, isto é, transições eletrônicas do orbital a para a banda e vice-versa. Se o potencial eletrostático G fosse nulo, a probabilidade por unidade de tempo γ de transição entre os dois sub-espacos, dada pela regra áurea de Fermi, seria Γ . Para $G \neq 0$, porém, os níveis de condução no sub-espaco de orbital cheio são defasados pelo potencial eletrostático. Da Eq.(2.17), a defasagem é

$$\delta = -\text{tg}^{-1} (\pi \rho_0 G) . \quad (3.1)$$

A defasagem no sub-espaco de orbital vazio é, por outro lado, nula. Assim, o cálculo da probabilidade de transição γ coincide matematicamente com o problema^{25,30} da singularidade na absorção dos raios X, cuja solução^{25,30-32}, válida para $\Gamma, \Omega \ll D$ é

$$\gamma = \Gamma (D/\Omega)^\alpha , \quad (3.2)$$

onde

$$\alpha = -2\delta/\pi - (\delta/\pi)^2 . \quad (3.3)$$

Visto que $0 > \delta > -\pi/2$, o expoente pertence ao intervalo $0 < \alpha < 3/4$ e, à medida que Ω diminui, γ cresce progressivamente. Existe, portanto, uma frequência $\tilde{\Omega}$ tal que

$$h \tilde{\Omega} = \Gamma (D/\tilde{\Omega})^\alpha , \quad (3.4)$$

Essa equação determina implicitamente a energia de vibração que é igual à probabilidade de transição entre o nível adsorvido e a banda e que, por analogia com o caso $G=0$, define a largura eficaz da ressonância, a qual será denotada $\tilde{\Gamma}$. Tem-se então que

$$\Gamma = h\Omega. \quad (3.5)$$

Da mesma maneira que, no caso $G=0$, Γ separa as altas energias das baixas (cf. discussão na Seção 3.1B), para $G \neq 0$ Γ estabelece biseção no eixo das energias ϵ . Em particular, para $\epsilon < \Gamma$, os sub-espacos de orbital vazio e ocupado se acoplam fortemente e as larguras de linha W tendem a uma constante proporcional a Γ^{-2} [cf. Eq. (1.9)]. Para $\epsilon > \Gamma$, por outro lado, o acoplamento entre sub-espacos é fraco e a largura de linha diminui à medida que ϵ aumenta.

Esses resultados, ilustrados na Fig. 6, resumem-se na afirmação que, para $G \neq 0$, Γ pode ser consideravelmente superior a Γ , assim compatibilizando os dados de Ryberg⁸, que sugerem larguras de ressonância da ordem de 0,5eV, com valores de Γ dez a cinquenta vezes inferiores.

Essa conclusão encerra a análise qualitativa do modelo de Anderson-Newns generalizado, cuja solução numérica passa a ser discutida no Capítulo IV.

Figura 6. Resumo esquemático dos resultados obtidos neste trabalho. Com base na discussão na Seção 1.1., pressupõe-se que o parâmetro Γ do modelo seja pequeno, igual a $10^{-3}D$. Para $E_a = 0$ (gráfico tracejado), embora fornecendo linhas de absorção muito largas, o modelo das Refs. 11 e 12 só prevê largura uniforme de linhas para $\hbar\Omega < \Gamma$. Introduzindo o potencial repulsivo G , para $E_a > E_a^*$ (linha pontilhada), amplia-se consideravelmente a faixa de frequências em que W é uniforme, mas a largura de linha fica excessivamente reduzida em função da baixa densidade de estados no nível de Fermi. Finalmente, para $E_a = E_a^*$ (linha cheia), devido aos efeitos de muitos corpos discutidos no texto, encontram-se larguras de linha razoável e uniformemente largas, $W \approx 10^2$, mesmo para frequências Ω relativamente altas ($\hbar\Omega \approx 10^{-2}D$); no modelo das Refs. 11 e 12, esse resultado só pode ser obtido se a largura de ressonância for 50 vezes superior ao valor de Γ no cálculo a qui apresentado, isto é, se $\Gamma \approx 0,05D$.

CAPÍTULO IV

Este capítulo descreve a técnica numérica que calcula larguras de linha para o modelo introduzido no Capítulo II. Baseada na solução de Wilson²² para o problema Kondo, essa técnica consiste em se aproximar o contínuo da banda de condução por um conjunto discreto de estados, ao qual se agrega o nível adsorvido para formar uma base quântica finita. Projetado nessa base, o Hamiltoniano do modelo é diagonalizado por um processo iterativo e, a partir dos auto-valores e auto-estados resultantes, a regra áurea de Fermi determina as larguras de linhas vibracionais. Essas três etapas do cálculo são discutidas nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

4.1. Redução a base quântica finita

A conversão do contínuo da banda de condução a uma base que possa ser tratada numericamente é feita em dois passos. No primeiro, a banda é discretizada e no segundo o conjunto de estados assim construído, discreto porém infinito, é truncado, o que gera uma série finita.

A. Discretização

A Fig. 7 define o esquema logarítmico de discretização da banda, o qual mantém a invariância dos estados de condução frente a dilatações da escala de energia. A preservação, embora de forma restrita, dessa essencial propriedade do metal, explicada pela Fig. 8, constitui o cerne da técnica de cálculo aqui apresentado e conduz à transformação do grupo de renormalização que será defi

Figura 7. Discretização logarítmica da banda de condução. Λ e z são dois parâmetros quaisquer satisfazendo às condições $\Lambda > 1$ e $z > 0$.

Figura 8. Ilustração da invariância da banda de condução frente a mudanças de escala de energia. No diagrama da esquerda, produz-se uma excitação elétron-buraco. No diagrama da direita, a ampliação da escala de energia por um fator Λ não impede que se produza uma excitação com exatamente as mesmas características. Essa propriedade, válida para todas as excitações com energia inferior a D , é preservada (de forma restrita) na discretização da Fig. 7.

nida na Seção 4.2 e que formaliza a discussão da concorrência entre escalas de energia apresentada no Capítulo III.

Para concretizar a discretização dos estados de condução, define-se o operador de Fermi normalizado

$$a = [(1-\Lambda^{-z})/2]^{-1/2} \int_{\Lambda^{-z}}^1 c_k dk \quad (4.1a)$$

e para cada intervalo $k_{m+1} = \Lambda^{-m-1-z} < \epsilon/D < k_m = \Lambda^{-m-z}$ demarcado na Fig. 7 um operador

$$a_m = [(1-\Lambda^{-1})/2]^{-1/2} \int_{k_{m+1}}^{k_m} c_k dk, \quad (m=0,1,2,\dots,\infty) \quad (4.1b)$$

que, dentre todas as combinações lineares dos c_k no intervalo, é a mais localizada em torno do adsorvido.

Da mesma maneira, para os intervalos negativos definem-se os operadores

$$b = [1-\Lambda^{-z})/2]^{-1/2} \int_{-1}^{-\Lambda^{-z}} c_k dk, \quad (4.2a)$$

e

$$b_m = [(1-\Lambda^{-m})/2]^{-1/2} \int_{-k_m}^{-k_{m+1}} c_k dk. \quad (m=0,1,2,\dots,\infty) \quad (4.2b)$$

O conjunto dos operadores $\{a_m, b_m\}$ forma uma base infinita ortonormal que, porém, é incompleta em relação aos operadores c_k . A substituição destes últimos pelos primeiros pode no entanto ser justificada³³ no limite do contínuo, $\Lambda \rightarrow 1$. Por outro lado, por razões detalhadas na Ref. 22, todos os cálculos^{22,29,32,33} de pro -

priedades físicas efetuados com essa base mostram, para $\Lambda < 3$, convergência extraordinariamente rápida para esse limite. Mais especificamente no caso aqui considerado, todos os outros parâmetros mantidos fixos, as larguras de linha calculadas para vários Λ no intervalo $2 < \Lambda < 3$ diferem por termos proporcionais a $e^{-\pi^2 / \ln \Lambda} < 10^{-3}$. Assim (embora limitações de custo computacional tornem inacessível o limite $\Lambda \rightarrow 1$) os resultados obtidos com $\Lambda < 3$ representam excelente aproximação para o limite (exato) do contínuo.

Feitas essas considerações sobre a aproximação envolvida na discretização da banda de condução, pode-se projetar o Hamiltoniano do modelo na base dos operadores discretos $\{a_m, b_m\}$. Invertendo-se as Eqs. (4.1) e (4.2) e substituindo nas Eqs. (2.19-2.22), vem

$$H_C = (D/2) \left[(1 + \Lambda^{-z}) (a^+ a - b^+ b) + (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m-z} (a_m^+ a_m - b_m^+ b_m) \right], \quad (4.3)$$

$$H_{C-a} = \sqrt{2} V (f_0^+ a + \text{h.c.}) \quad (4.4)$$

e

$$H'_{C-a} = 2G f_0^+ f_0 a^+ a, \quad (4.5)$$

onde para facilitar a notação se introduziu o operador normalizado

$$f_{0z} = \left[(1 - \Lambda^{-z})^{1/2} (a + b) + (1 - \Lambda^{-1})^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\Lambda}^{-m-z} (a_m + b_m) \right] / \sqrt{2}. \quad (4.6)$$

Esta seção se encerra com a observação de que f_0 é (exatamente) igual a $(1/\sqrt{2}) \sum_k c_k$, as Eqs.(4.4) e (4.5) sendo portanto exatas. Uma vez que os demais termos H_a e H_x do Hamiltoniano do modelo são desacopladas da banda de condução e por isso independentes dos operadores discretos, garante-se através das Eqs.(4.1) e (4.2) que o erro devido à incompletude da nova base seja independente da magnitude dos parâmetros E_a, G, Δ , e Γ . Para que também o erro devido ao truncamento da base dos operadores $\{a_m, b_m\}$ independa desses parâmetros, a Seção 4.1B define uma especial transformação de base.

B. Truncamento

A análise da Ref. 22, que se restringe ao caso em que z , o parâmetro definido na Fig. 7, é unitário, mostra que se pode definir analiticamente uma base ortonormal infinita $\{f_n\}$, $n=0,1,2,\dots$, completa em relação aos operadores $\{a_m, b_m\}$ e satisfazendo a dois requisitos: (1) f_0 , o primeiro elemento dessa base, é dado pela Eq.(4.6) e (2) o Hamiltoniano H_C , Eq.(4.3), assume a forma tridimensional

$$H_C = (D/2) (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) , \quad (4.7)$$

onde os elementos de matriz ϵ_n , dados por

$$\epsilon_n = \Lambda^{-n/2} [1 - \Lambda^{-(n+1)}] [1 - \Lambda^{-(2n+1)}]^{-1/2} [1 - \Lambda^{-(2n+3)}]^{1/2} , \quad (4.8a)$$

para $n \gg 1$ se aproximam da forma assintótica

$$\epsilon_n = \Lambda^{-n/2} . \quad (4.8b)$$

Para $z \neq 1$, é igualmente possível definir-se uma base in finita ortonormal $\{f_{nz}\}$, $n=0,1,2,\dots$ (1) satisfazendo a Eq.(4.6) para $n=0$ e (2) na qual H_c assume a forma

$$H_c = (D/2) (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n^z (f_{nz}^\dagger f_{n+1z} + \text{h.c.}) . \quad (4.9)$$

A construção dessa base descreve-se no Apêndice A1. Embo ra não se possa obter uma relação analítica geral equivalente ã Eq.(4.8a), um processo numérico permite que se calculem os elementos de matriz ϵ_n^z . Para $n \gg 1$, estes são dados por

$$\epsilon_n^z \cong \Lambda^{(1-z)-n/2} \quad (4.10)$$

Uma vez expressa na base dos operadores $\{f_{nz}\}$, a série infinita que compõe o Hamiltoniano de condução H_c pode ser trunca da. De acordo com a Eq.(4.10), para n suficientemente grande ϵ_n^z pode ser desprezado frente ã escala de energia relevante no problema, que é $\hbar\Omega$. Assim, para N inteiro satisfazendo

$$\Lambda^{1-z-N/2} \ll \hbar\Omega, \quad (4.11)$$

podem ser desprezados todos os termos com $n > N$ na série ã direita da Eq.(4.9), o Hamiltoniano de condução se escrevendo

$$H_c \cong [D(1 + \Lambda^{-1})/2] \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{nz}^\dagger f_{n+1z} + \text{h.c.}) . \quad (4.12)$$

Na prática, considerações de custo computacional discu-

tidas mais detalhadamente no Capítulo VI impõem que se trabalhe com valores de N tais que tipicamente $\hbar\Omega/\Lambda^{1-z-N/2} \approx 0,03$. O resultante erro de truncamento, da ordem de 5% constitui a limitação mais séria de precisão de cálculo das larguras de linha.

Por outro lado, graças à forma tridiagonal do Hamilto - niano da Eq.(4.9), o truncamento não envolve diretamente o opera - dor f_0 . Assim, conforme proposto no final da Seção 4.1A, os Hamil - tonianos H_a , H_{c-a} , H'_{c-a} e H_x permanecem inalterados frente ao truncamento. Essa circunstância não apenas garante uma precisão uni - forme de cálculo para quaisquer valores dos parâmetros do Hamilto - niano do modelo como permite que a discussão formal da concorrên - cia entre escalas de energia, a ser feita no Capítulo V, se esten - da por todo o espaço dos parâmetros G , E_a e Γ . Conforme se verá, essa discussão é essencial para que se interpretem fisicamente os resultados numéricos obtidos pelo método aqui introduzido.

A preparação do Hamiltoniano do modelo para a diagonali - zação iterativa, que será discutida na Seção 4.2, pode agora com - pletar-se. O menor elemento de matriz de H_c na Eq.(4.12) é $(D/2)(1+\Lambda^{-1}) \epsilon_{N-1} \approx (D/2)(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{1-z-(N-1)/2}$. Para benefício da análise numérica, convém reduzi-lo à ordem da unidade, o que se consegue dividindo o Hamiltoniano do modelo por $[(D/2)(1+\Lambda^{-1})] \Lambda^{1-z-(N-1)/2}$, isto é, definindo o Hamiltoniano reduzido (adimensio - nal) não perturbado

$$H_N = 2 \Lambda^{z-1+(N-1)/2} \bar{H} / (1+\Lambda^{-1})D,$$

ou seja

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{nz}^\dagger f_{n+1z} + \text{h.c.}) + \right]$$

$$+ \tilde{V} (f_{oz}^+ a + h.c.) + \tilde{E}_a a^+ a + \tilde{G} f_{oz}^+ f_{oz} a^+ a], \quad (4.13)$$

onde

$$\tilde{E}_a = 2 E_a / D(1 + \Lambda^{-1}) , \quad (4.14)$$

$$\tilde{V} = 2\sqrt{2} V / D(1 + \Lambda^{-1}) , \quad (4.15)$$

e

$$\tilde{G} = 4G / D(1 + \Lambda^{-1}) . \quad (4.16)$$

Após a diagonalização de H_N , os auto-valores de $\bar{H}$ serão determinados via multiplicação pelo fator apropriado e a aplicação da regra áurea de Fermi far-se-á a partir das energias e auto-estados desse último Hamiltoniano, dispensando-se portanto reduzir o Hamiltoniano perturbativo H_x à forma adimensional.

4.2. Diagonalização

As transformações da Seção 4.1 converteram o contínuo dos estados de condução na base dos operadores $\{f_{nz}\}$, sobre a qual o Hamiltoniano foi projetado, assumindo a forma da Eq.(4.13). Ainda que finito, o número de configurações de muitos corpos que podem ser geradas a partir desses operadores é grande, em geral a ponto de impedir, conforme mostra a seguinte discussão, que se diagonalize H_N por processos convencionais. Uma vez que duas configurações (ocupado e vazio) podem ser associadas a cada operador de Fermi a e f_{nz} ($n=0,1,\dots,N$) o número de configurações de muitos corpos da base de H_N é 2^{N+1} , proibindo para $N>10$ a diagonalização direta da matriz Hamiltoniana.

A conservação da carga elétrica do sistema metal-adsorvido, definida pelo operador

$$Q = a^+ a + \sum_{n=0}^N f_{nz}^+ f_{nz} \quad , \quad (4.18)$$

ameniza essa dificuldade prática. Verifica-se facilmente que Q comuta com H_N . Assim, se os estados de base forem divididos em sub-espacos de acordo com sua carga elétrica, a projeção de H_N em cada um desses sub-espacos será independente dos demais. Uma vez que os operadores de Fermi a e f_{nz} ($n=0,1,\dots,N$) são $N+2$, há $N+3$ sub-espacos de carga, cada sub-espaco de carga Q ($Q=0,1,\dots,N+2$) contendo $\binom{N+3}{Q}$ configurações de muitos corpos. A conservação da carga reduz portanto o problema de diagonalizar-se uma matriz de dimensão $2^{N+3} \times 2^{N+3}$ ao da diagonalização de $N+3$ matrizes de dimensões $\binom{N+3}{Q} \times \binom{N+3}{Q}$, com Q variando de 1 a $N+3$.

Ainda assim, para $N > 10$ o custo computacional da diagonalização de tais matrizes é proibitivo, e para limitá-lo recorre-se a um processo iterativo de diagonalização. Seja Ω a frequência central da linha cuja largura se deseja computar; é então sempre possível encontrar-se z ($0,5 < z < 1,5$) e $\bar{N}$ tais que

$$\hbar\Omega/D = 0,03 \Lambda^{1-z-(\bar{N}-1)/2} \quad (4.19)$$

O processo iterativo consiste em se diagonalizar H_N para $N=0$ (o que pode ser feito analiticamente), usar os auto-valores e auto-vetores resultantes para diagonalizar H_N com $N=1$, partir do resultado dessa última diagonalização para diagonalizar H_N com $N=2$ e assim sucessivamente até $N=\bar{N}$.

Como ilustração desse procedimento, o detalhamento da primeira iteração do cálculo, a qual parte dos auto-valores de $H_{N=0}$ e

dos elementos de matriz do operador f_{oz} entre os seus auto-estados para computar os auto-valores de H_1 e os elementos de matriz de f_{1z} entre os auto-estados desse último Hamiltoniano, será apresentada.

Para isso, é preliminarmente necessário diagonalizar-se H_0 . A base quântica para esse Hamiltoniano, gerada pelos operadores a e f_{oz} , contém apenas quatro configurações de muitos corpos, as quais se dividem da seguinte forma em sub-espacos de carga:

- a) um estado com carga zero: $|0\rangle \equiv \text{v\u00e1cuo}$,
- b) dois estados com carga unit\u00e1ria: $a^+|0\rangle$ e $f_{oz}^+|0\rangle$

e

- c) um estado com carga dois: $f_{oz}^+ a^+|0\rangle$.

A diagonaliza\u00e7\u00e3o de H_0 , dado por

$$H_0 = [\tilde{E}_a a^+a + \tilde{V}(f_{oz}^+a + \text{h.c.}) + \tilde{G} f_{oz}^+ f_{oz} a^+a] / \sqrt{\Lambda} , \quad (4.20)$$

envolvendo portanto uma matriz 2×2 e duas matrizes 1×1 , pode ser feita analiticamente. As energias e auto-vetores resultantes est\u00e3o transcritos na tabela I, que tamb\u00e9m lista os elementos de matriz n\u00e3o nulos do operador f_{oz}^+ entre os v\u00e1rios auto-estados de H_0 . Conforme se ver\u00e1 a seguir, esses elementos s\u00e3o essenciais para a diagonaliza\u00e7\u00e3o de H_1 .

Estamos agora em condi\u00e7\u00f5es de principiar a itera\u00e7\u00e3o 1, cujo primeiro passo consiste em se construir uma base de (oito) estados de muitos corpos a partir dos operadores a , f_{oz} , f_{1z} . Uma base conveniente pode ser obtida dos auto-estados de H_0 : conforme a tabela II indica, qu\u00e1tro das configura\u00e7\u00f5es de base s\u00e3o os pr\u00f3prios auto-vetores de H_0 , enquanto que os outro quatro s\u00e3o obtidos aplicando-se o operador de cria\u00e7\u00e3o f_{1z}^+ a cada um deles. O conjunto de estados de muitos corpos indicados na tabela II ser\u00e1 denominado ba

TABELA I

Q	ENERGIA	ESTADO
0	$\left[\left(\tilde{E}_a^2 + 4\tilde{V}^2 \right)^{1/2} - \tilde{E}_a \right] / 2\sqrt{\Lambda}$	$ 0\rangle$
1	$0, \left[\left(\tilde{E}_a \right)^2 + 4\tilde{V}^2 \right]^{1/2} \sqrt{\Lambda}$	$(\alpha a^+ + \beta f_{oz}^+) 0\rangle, (\beta a^+ - \alpha f_{oz}^+) 0\rangle$
2	$\left[\left(\tilde{E}_a + 4\tilde{V}^2 \right)^{1/2} + \tilde{E}_a + 2\tilde{G} \right] / 2\sqrt{\Lambda}$	$f_{oz}^+ a^+ 0\rangle$

$$\alpha = -\sqrt{2} \tilde{V} / \left[4\tilde{V}^2 + \tilde{E}_a^2 + \left(\tilde{E}_a^2 + 4\tilde{V}^2 \right)^{1/2} \tilde{E}_a \right]^{1/2}$$

$$\beta = \left[\tilde{E}_a + \left(\tilde{E}_a^2 + 4\tilde{V}^2 \right)^{1/2} \right] / \sqrt{2} \left[4\tilde{V}^2 + \tilde{E}_a^2 + \left(\tilde{E}_a^2 + 4\tilde{V}^2 \right)^{1/2} \tilde{E}_a \right]^{1/2}$$

$$\langle Q', R' | f_{oz}^+ | Q, R \rangle$$

$$\langle 1, 1 | f_{oz}^+ | 0, 1 \rangle = \beta$$

$$\langle 1, 2 | f_{oz}^+ | 0, 1 \rangle = -\alpha$$

$$\langle 2, 1 | f_{oz}^+ | 1, 1 \rangle = \alpha$$

$$\langle 2, 1 | f_{oz}^+ | 1, 2 \rangle = \beta$$

Energias (medidas em relação ao estado fundamental), auto-estados de H_N para $N=0$, e elementos de matriz não nulos de f_{oz}^+ .

TABELA II

Q	ESTADO
I	$ 0,1\rangle$
II	$f_{1z}^+ 0,1\rangle, 1,1\rangle, 1,2\rangle$
III	$f_{1z}^+ 1,1\rangle, f_{1z}^+ 1,2\rangle, 2,1\rangle$
IV	$f_{1z}^+ 2,1\rangle$

$$\langle Q', R' | f_{1z}^+ | Q, R \rangle$$

$$\langle II, I | f_{1z}^+ | I, I \rangle = 1$$

$$\langle III, I | f_{1z}^+ | II, II \rangle = 1$$

$$\langle IV, I | f_{1z}^+ | III, III \rangle = 1$$

$$\langle III, II | f_{1z}^+ | II, III \rangle = 1$$

Estados e elementos de matriz de f_{1z}^+ na base primitiva de H_1 . Os algarismos romanos referem-se a $N=1$ enquanto que os arábicos a $N=0$.

se primitiva da primeira iteração.

A ocupação de f_1 em cada estado dessa base é bem definida, sendo nula nos estados $|I, I\rangle$, $|II, II\rangle$, $|II, III\rangle$ e $|III, III\rangle$ e unitária nos estados $|II, I\rangle$, $|III, I\rangle$, $|III, II\rangle$ e $|IV, I\rangle$ da tabela II. A construção da matriz f_{1z}^+ nessa base é portanto trivial, os elementos de matriz não nulos sendo indicados na tabela.

As matrizes que representam H_1 em cada um dos quatro subespaços de carga podem agora ser construídas. Para descortinar esse processo, basta considerar como exemplos os cálculos dos elementos de matriz $\langle II, I | H_1 | II, I \rangle$ e $\langle II, II | H_1 | II, I \rangle$. Uma vez que

$$H_1 = \tilde{E}_a a^+ a + \tilde{V} (f_{oz}^+ a + h.c.) + \tilde{G} f_{oz}^+ f_{oz} a^+ a + \\ + \epsilon_o (f_{oz}^+ f_{1z} + h.c.) , \quad (4.21)$$

isto é,

$$H_1 = \Lambda^{1/2} H_o + \epsilon_o (f_{oz}^+ f_{1z} + h.c.) , \quad (4.22)$$

tem-se que

$$\langle II, I | H_1 | II, I \rangle = \Lambda^{1/2} \langle II, I | H_o | II, I \rangle + \epsilon_o \langle II, I | f_{oz}^+ f_{1z} + h.c. | II, I \rangle \quad (4.23)$$

De acordo com a tabela II, $|II, I\rangle = f_{1z}^+ |0, 1\rangle$ e o segundo termo à direita na Eq.(4.23) se anula. Quanto ao primeiro termo, uma vez que H_o comuta com f_{1z} , dá

$$\langle II, I | H_1 | II, I \rangle = \Lambda^{1/2} \langle 0, 1 | H_o | 0, 1 \rangle . \quad (4.24)$$

O elemento de matriz multiplicando $\Lambda^{1/2}$ no lado direito da igualdade nada mais é que a energia reduzida do estado $|0,1\rangle$, indicado na tabela I e que será denotado por E_{01} . Assim

$$\langle \Pi, I | H_1 | \Pi, I \rangle = \Lambda^{1/2} E_{01} \quad (4.25)$$

Por outro lado,

$$\langle \Pi, \Pi | H_1 | \Pi, I \rangle = \Lambda^{1/2} \langle \Pi, \Pi | H_0 | \Pi, I \rangle + \epsilon_O^Z \langle \Pi, \Pi | f_{OZ}^+ + \text{h.c.} | \Pi, I \rangle. \quad (4.26)$$

De acordo com a tabela II, $|\Pi, \Pi\rangle = |1,1\rangle$, e portanto em $|\Pi, \Pi\rangle$ a ocupação de f_{1z} é zero. Como $|\Pi, I\rangle = f_{1z}^+ |1,0\rangle$, o primeiro termo à direita na Eq.(4.26) se anula. O segundo é proporcional a

$$\langle \Pi, \Pi | f_{OZ}^+ f_{1z} + \text{h.c.} | \Pi, I \rangle = \langle 1,1 | f_{OZ}^+ | 1,0 \rangle \quad (4.27)$$

e portanto

$$\langle \Pi, \Pi | H_0 | \Pi, I \rangle = \epsilon_O^Z \langle 1,1 | f_{OZ}^+ | 1,0 \rangle. \quad (4.28)$$

A generalização desses cálculos ilustrativos mostra que, na base primitiva da primeira iteração, da mesma maneira que nas Eqs.(4.25) e (4.28), os elementos de matriz de H_1 na diagonal e fora da diagonal são proporcionais aos auto-valores de H_0 e aos elementos de matriz de f_{OZ}^+ na base dos auto-vetores de H_0 , respectivamente. Os dados necessários para construir-se as quatro matrizes que são a projeção de H_1 , nos quatro sub-espacos de carga constante portanto da tabela II. Essas quatro matrizes diagonalizam-se

por técnicas numéricas convencionais que fornecem, em cada sub-espaço, os auto-valores e auto-vetores de H_1 . O conjunto destes últimos forma o que se denominará base própria da primeira iteração. Uma rotação da base primitiva para essa última permite então que se transforme a matriz f_{1z}^+ (cujos elementos estão na tabela II) para a base própria, completando assim a primeira iteração.

Dessa forma, partindo dos auto-valores de H_N , isto é, da base própria da iteração N , e da matriz f_{Nz} nessa base, pode-se construir a base primitiva da iteração $N+1$, projetar e diagonalizar H_{N+1} nessa base, completa em relação aos operadores a e f_{nz} ($n=0,1,\dots,N+1$) e computar a matriz $f_{N+1,z}^+$ na base própria da iteração $N+1$. A repetição desse processo desde $N=1$ até $N=\bar{N}$ define a diagonalização iterativa de $H_{\bar{N}}$.

Tal como descrito, porém, o procedimento é inexecutável, porque o número de estados de base dobra a cada iteração, e com ele dobram as dimensões das matrizes que precisam ser diagonalizadas. Como H_0 tem quatro estados de base (divididos em três sub-espaços) na iteração H haverá 2^{N+2} estados (divididos em $N+3$ sub-espaços) e para $N>10$ o custo computacional é inaceitável.

Essa dificuldade é a mesma que, conforme discutido no início desta seção, impede a diagonalização de $H_{\bar{N}}$ por processos convencionais. Ao contrário destes, porém, o processo iterativo dá margem a uma aproximação que viabiliza o cálculo: uma vez que estados com energias muito superiores a $\hbar\Omega$ não contribuem para a largura de linha, na construção da base primitiva para a iteração N podem descartar-se todos os auto-estados de H_{N-1} com energia reduzida acima de um valor E_{lim} pré-fixado. Assim, os cálculos cujos resultados serão relatados no Capítulo VI foram efetuados com $E_{lim}=15$, exigindo a manutenção de cerca de 200 estados na base pri

mitiva de cada iteração, limitando à dimensão 50×50 as maiores matrizes que necessitaram ser diagonalizadas.

4.3. Cálculo da largura de linha

A regra áurea de Fermi, Eq.(2.10), a partir da qual se calculam as probabilidades de transição do estado vibracional excitado para o fundamental, exige que se conheçam (1) os auto-valores do Hamiltoniano não perturbado H_N e (2) os elementos de matriz $\langle F | H_X | I \rangle$ do Hamiltoniano perturbativo entre o estado fundamental $|I\rangle$ e todos os estados excitados de muitos corpos $|F\rangle$ compatíveis com a conservação de energia. Uma vez que as energias associadas a H_N são rotineiramente calculadas durante a diagonalização iterativa, a determinação das probabilidades de transição passa a depender apenas do cálculo do elemento de matriz, proporcional a $\langle F | a^+ | I \rangle$. Nesta seção serão discutidas (A) o procedimento que, paralelamente à diagonalização iterativa, calcula $\langle F | a^+ | I \rangle$ e, em seguida (B) a determinação das probabilidades de transição.

A. Cálculo do elemento de matriz

Como na Seção 4.2, para ilustrar o procedimento geral que calcula $\langle F | a^+ | I \rangle$, será aqui considerado o cálculo desse elemento de matriz na base própria da primeira iteração.

Para isso, o passo inicial é encontrar-se a matriz a^+ na base dos auto-vetores de H_0 . Uma vez que esses estados são conhecidos e listados na tabela I, os elementos de matriz podem ser calculados explicitamente; a tabela III apresenta um registro dos mesmos.

Pode-se então calcular a matriz a^+ na base primitiva da

TABELA III

Q	$\langle Q, R' a^+ a Q, R \rangle$
0	$\langle 0, 1 a^+ a 0, 1 \rangle = 0$
1	$\langle 1, 1 a^+ a 1, 1 \rangle = \alpha^2 \quad \langle 1, 2 a^+ a 1, 1 \rangle = \alpha\beta \quad \langle 1, 2 a^+ a 1, 2 \rangle = \beta^2$
2	$\langle 2, 1 a^+ a 2, 1 \rangle = 1$

Elementos de matriz de $a^+ a$ na base própria da ite
 ração $N = 0$. α e β são dados na Tabela I.

primeira iteração, listada na tabela II. Para exemplificar esse procedimento, consideremos o cálculo dos seguintes elementos : $\langle \text{II}, \text{I} | a^+ a | \text{II}, \text{I} \rangle$, $\langle \text{II}, \text{II} | a^+ a | \text{II}, \text{I} \rangle$ e $\langle \text{II}, \text{III} | a^+ a | \text{II}, \text{II} \rangle$. Através da tabela II, podem-se escrever esses elementos em função da base dos auto-estados de H_0 . Assim,

$$\langle \text{II}, \text{I} | a^+ a | \text{II}, \text{I} \rangle = \langle 0, 1 | a^+ a | 0, 1 \rangle , \quad (4.28)$$

$$\langle \text{II}, \text{II} | a^+ a | \text{II}, \text{I} \rangle = 0 , \quad (4.29)$$

e

$$\langle \text{II}, \text{III} | a^+ a | \text{II}, \text{II} \rangle = \langle 1, 2 | a^+ a | 1, 1 \rangle , \quad (4.30)$$

mostrando que os elementos de matriz na base primitiva da primeira iteração ou são nulos ou são iguais aos da base que diagonaliza H_0 . A informação contida na tabela III é portanto suficiente para escrever-se $a^+ a$ na primeira base.

A determinação da matriz $a^+ a$ na base própria da primeira iteração é agora imediata, envolvendo apenas a rotação que transforma a base primitiva dessa iteração nos auto-vetores de H_1 .

Esse exemplo mostra que a matriz $a^+ a$ na base própria de H_{N-1} é suficiente para que se encontre a mesma matriz na base própria de H_N e define o processo iterativo, conduzido simultaneamente com a diagonalização dos H_N , que computa os elementos da matriz $a^+ a$. A partir desses elementos, a Seção 4.3B calcula as probabilidades de transição entre o primeiro estado vibracional excitado e o fundamental.

B. Probabilidade de transição

No elemento de matriz $\langle F | H_x | I \rangle$, à direita na regra áu - rea de Fermi, Eq.(2.10), $|I\rangle$ é o estado fundamental do sistema me - tal-adsorvido. Uma vez que o processo iterativo da Seção 4.2 en - contra os auto-valores da matriz que representa H_N em cada sub-es - paço, é possível identificar-se o estado fundamental, que é aque - le com mínima energia entre os auto-vetores.

O estado final $|F\rangle$, em princípio qualquer outro auto-es - tado de H_N , deve satisfazer a duas condições: (1) o elemento de ma - triz $\langle F | H_x | I \rangle$ não deve anular-se; como $H_x \sim a^+$ conserva carga e - létrica isso exige que $|F\rangle$ pertença ao sub-espço de carga do es - tado fundamental $|I\rangle$, e (2) a energia E_F deve conservar a energia inicial $E_I + \hbar\Omega$; como os auto-valores de H_N são discretos, apenas para algumas frequências Ω essa condição pode verificar-se. Confor - me o exemplo da Fig. 9 indica, lançada como função da energia de vibração, a probabilidade de decaimento do primeiro estado vibra - cional excitado é, assim, uma sucessão de linhas discretas.

A discretização da Seção 4.1 é responsável pela forma des - se gráfico. Pudesse o limite $\Lambda \rightarrow 1$ ser tomado, o espectro da Fig. 9 tornar-se-ia denso, e a largura de linha tenderia a uma função con - tínua de Ω . Dada a impossibilidade prática de se tomar o limite, é preciso definir-se processo que convirja rapidamente, garantin - do que resultados obtidos para $\Lambda=3$, por exemplo, sejam representa - tivos do contínuo.

O procedimento que aqui será adotado é a convolução do espectro discreto com uma função f especialmente definida para es - se propósito. Uma vez que a discretização foi feita em escala lo - garítmica, a convolução também o será, e a largura de linha será dada por

Figura 9. Processo de convolução que calcula as larguras de linha de absorção. Mostram-se as linhas discretas resultantes da aplicação da regra áurea de Fermi, Eq.(2.10), para os valores indicados dos parâmetros do modelo. Para transformar essas linhas em um gráfico suave das larguras de linha W em função da frequência Ω , somam-se todas as probabilidades de decaimento dentro do intervalo definido pela Eq.(4.32) e indicado pela linha tracejada centrada em torno da energia $\hbar\Omega = 3,5 \times 10^{-2}D$. Para essa energia, e para os valores de Λ , Γ , E_a , G e N citados, a função θ (calculada pelo procedimento descrito no Apêndice B) assume o valor 0,8; assim, em conformidade com a Eq.(4.31), a largura do retângulo tracejado é $0,8 \ln 3$ e a sua altura é $1/(0,8 \ln 3)$.

$$W(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\omega) f(\Omega, \omega) d \ln \omega, \quad (4.31)$$

onde a função de convolução é a "caixa" de área unitária na Fig.

9 :

$$f(\Omega; \omega) = \begin{cases} |(\theta) \ln \Lambda|^{-1} & |\ln(\Omega/\omega)| < (\theta) \ln \sqrt{\Lambda} \\ e & \\ 0 & \text{em caso contrário} \end{cases} \quad (4.32)$$

A motivação para escolher-se essa função, proporcionando por um cálculo analítico que o caso $G=0$ permite, é discutida no A pêndice A2 que também define a função θ .

Substituindo as Eqs.(2.10) e (4.32) em (4.31), e efetuando a integral, vem

$$W(\Omega) = \sum_F |\langle F | H_x | I \rangle|^2 / E_F^* (\theta) \ln \Lambda, \quad (4.33)$$

onde E_F^* é a energia do estado final $|F\rangle$, medida em relação ao estado fundamental $|I\rangle$ e a soma sobre estados finais se estende a todos os estados satisfazendo à condição

$$|\ln(E_F^*/\Omega)| < (\theta) \ln \sqrt{\Lambda} \quad (4.34)$$

Todas as grandezas do lado direito da Eq.(4.33) sendo calculadas durante o processo de diagonalização iterativa, a largura de linha convoluída é diretamente determinada através dessa expressão pelo próprio código de computador que diagonaliza o Hamiltoniano. Resultados desse processo de cálculo, acompanhados de discussão dos erros introduzidos pelas várias aproximações feitas, serão apresentados no Capítulo VI. Antes disso, porém, o Capítulo V

formaliza a discussão da concorrência entre escalas de energia descrita de forma intuitiva no Capítulo III.

CAPÍTULO V

Conforme discutido na Seção 4.1 e ilustrado na Fig. 8 , a multiplicação das energias de condução por um real $\Lambda > 1$ qualquer não altera as características dos estados próximos ao nível de Fermi. Essa invariância por mudança da escala de energia foi preservada (de forma restrita) na discretização logarítmica da Seção 4.1A é característica do Hamiltoniano (4.3). O truncamento da Seção 4.1B quebra a invariância porque introduz uma energia mínima, aproximadamente igual a $(D/2)(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{1-z-(N-1)/2}$, correspondente a energia reduzida aproximadamente igual à unidade [cf. Eq. (4.12)].

A despeito disso, pode-se definir uma transformação especial T , de escalas de energia, sob a qual o Hamiltoniano de condução truncado é invariante, transformação essa cujas propriedades o presente capítulo pretende explorar.

Em particular, para alguns conjuntos de valores dos parâmetros do modelo, encontra-se que o Hamiltoniano H_N é também invariante sob T . No espaço dos parâmetros E_z , Γ e G , esses conjuntos definem então pontos fixos da transformação T . Também neste capítulo, os pontos fixos do modelo, importantes porque (1) correspondem a problemas de partículas independentes de interpretação física simples, em contraste com o mais complexo problema de muitos corpos definido por H_N e (2) para a maioria das energias vibracionais Ω , o Hamiltoniano H_N se aproxima de um ou outro dos pontos fixos, serão identificados e discutidos.

Nas seções seguintes, por simplicidade, restringe-se a a nálise ao caso $z=1$, os operadores f_{nz} e os elementos de matriz

ϵ_n^z sendo abreviadamente denotados f_n e ϵ_n , respectivamente. As conclusões a que se chega, porém, são independentes de z .

5.1. Transformação de escalas de energia

A. Diagonalização do Hamiltoniano de condução

O Hamiltoniano de condução truncado, primeiro termo dentro do colchete à direita na Eq.(4.13), é

$$H_C^N = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) . \quad (5.1)$$

Ao contrário de H_N , que define um problema de muitos corpos, H_C^N é quadrático e portanto Hamiltoniano de partículas independentes. Para diagonalizá-lo, define-se o vetor linha $\tilde{f}^+ = (f_0^+, f_1^+, \dots, f_N^+)$, e o vetor coluna conjugado $\tilde{f}$. Tem-se então que

$$H_C^N = \tilde{f}^+ \mathcal{H}_C^N \tilde{f} , \quad (5.2)$$

onde a matriz $\mathcal{H}_C^N$, de dimensão $(N+1) \times (N+1)$, é tridiagonal, seus elementos sendo

$$[\mathcal{H}_C^N]_{n,m} = \epsilon_{n-1} \delta_{n+1,m} + \epsilon_{n-2} \delta_{n,m+1} , \quad (n,m=1,2,\dots,N+1) \quad (5.3)$$

Para $N < 50$, $\mathcal{H}_C^N$ diagonaliza-se por rotinas convencionais de computação. Para N ímpar, conforme a Fig.10 ilustra, $(N+1)/2$ pares de auto-valores simétricos resultam. O caso de N par, ilustrado na

Figura 10. Auto-valores de H_C^N para dois valores ímpares de N : 5 e 7, e para os valores indicados dos parâmetros de discretização Λ e z . Em ambos os casos, os $N+1$ auto-valores são, dois a dois, simétricos em relação ao nível de Fermi $\epsilon_F=0$, sendo denotados $\pm\eta_j$, $j=1, \dots, (N+1)/2$. Com exceção de $\eta_1 \approx 0,8$, até pelo menos três casas decimais, $\eta_j = \Lambda^{j-1}$. Além disso, conforme a comparação do caso $N=5$ com $N=7$ sugere, a estrutura de auto-valores próximos do nível de Fermi permanece invariante à medida que N , ímpar, aumenta, mostrando que H_C^N é ponto fixo da transformação que leva H_C^N em H_C^{N+2} .

Fig. 11, é ligeiramente diferente, um dos auto-valores sendo nulo; as demais $N/2$ energias são, no entanto, simétricas duas a duas.

A interpretação desses espectros que, independentemente de Λ , z , ou N seguem os padrões das Figs. 10 e 11, é simples. A discretização na Seção 4.1A reduziu a banda de condução a uma sequência infinita de níveis logarítmica e simetricamente distribuídas em relação ao nível de Fermi. O truncamento na Seção 4.1B, mantendo apenas $N+1$ estados de base, eliminou dessa sequência as energias com módulos inferiores a $[D(1+\Lambda^{-1})/2] \Lambda^{-(N-1)/2}$, ou seja, as energias reduzidas com módulos inferiores à unidade. Assim, para N ímpar, o espectro de H_C^N é uma sequência discreta e finita de níveis simétrica e logaritmicamente dispostos em torno da energia $\epsilon_F=0$, cujas energias reduzidas vão de aproximadamente ± 1 a $\pm \Lambda^{(N-1)/2}$, o que concorda com a Fig. 10.

Alguns aspectos dos resultados numéricos para os auto-vetores de H_C^N reforçam essa interpretação. Partindo da notação definida na Fig. 10, convém denotar-se por g_j [$j=1,2,\dots,(N+1)/2$] o auto-vetor associado ao auto-valor positivo η_j e por h_j^+ , de forma que h_j seja um operador de aniquilação de buraco, o auto-vetor associado ao auto-valor negativo $-\eta_j$. A diagonalização numérica determina cada g_j e h_j^+ como combinação linear dos f_n ($n=0,1,\dots,N$). Invertendo essas relações encontra-se em especial que

$$f_0 = \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{j=1}^{(N+1)/2} \alpha_j (g_j + h_j^+), \quad (5.4)$$

e que

$$f_1 = \Lambda^{-3(N-1)/4} \sum_{j=1}^{(N+1)/2} \beta_j (g_j - h_j^+) \quad (5.5)$$

Figura 11. Auto-valores de H_C^N para dois valores pares de N : 4 e 6, e os valores indicados de Λ e z . Em cada caso, um dos auto-valores, denotado $\tilde{\eta}_0$, é nulo, e os N demais, simétricos dois a dois, são denotados $\pm\tilde{\eta}_j$ ($j=1, \dots, N/2$). Exceção feita a $\tilde{\eta}_1=1,696$, até quatro casas decimais, $\tilde{\eta}_j = \Lambda^{j-1/2}$. Da mesma maneira que para N ímpar (ver Fig. 10), a estrutura de auto-valores nas vizinhanças do nível de Fermi não se altera para $N \rightarrow N+2$.

onde, para $j \gg 1$,

$$\sqrt{2} \alpha_j \cong (1-\Lambda^{-1})^{1/2} \Lambda^{(j-1)/2} \quad (5.6)$$

e

$$\sqrt{2} \beta_j \cong (1-\Lambda^{-3})^{1/2} \Lambda^{3(j-1)/2} \quad (5.7)$$

Combinando-se as Eqs.(5.4) e (5.6) e definindo-se $m = (N-1)/2-j+1$, vem

$$f_0 \cong (1-\Lambda^{-1})^{\sum_{m=0}^{(N-1)/2}} \Lambda^{-m/2} (g_j + h_j^+)/\sqrt{2} \quad (5.8)$$

que nada mais é que a versão truncada, e portanto aproximada, da Eq.(4.6).

Da mesma forma, as Eqs.(5.5) e (5.7), combinadas reproduzem aproximadamente a relação que expressa²² o operador f_1 como função dos operadores discretos a_m e b_m .

Para N par, é ímpar o número de estados (igual a $N+1$), e a simetria entre energias positivas e negativas da banda de condução só pode preservar-se se um deles for nulo. Dado que, em unidades reduzidas, o maior e menor auto-valores devem ser iguais a $\Lambda^{(N-1)/2}$ e $-\Lambda^{(N-1)/2}$, respectivamente, a distribuição logarítmica obriga os demais a tomarem os valores $\pm \Lambda^{(N-3)/2}$, $\pm \Lambda^{(N-5)/2}$, ..., $\pm \Lambda^{1/2}$, aproximadamente, em acordo com a Fig.11.

B. Transformação do grupo de renormalização e pontos fixos

Há outro aspecto relevante dos espectros de H_C^N que as Figs.10 e 11 revelam. Os níveis mais próximos da energia de Fermi

permanecem inalterados quando $N \rightarrow N+2$. Essa propriedade, originária da invariância por dilatação de escala de energia do Hamiltoniano discretizado segundo o esquema logarítmico da Fig. 7, comprova-se com maior precisão nos cálculos numéricos, os quais mostram que a variação dos auto-valores próximos do nível de Fermi quando $N \rightarrow N+2$ é proporcional a $\Lambda^{-(N-1)/2}$.

Para N grande, portanto, H_C^N é ponto fixo da transformação T que o leva em H_C^{N+2} , a qual pode ser definida por

$$T[H_N] = \Lambda H_N + \Lambda^{(N-1)/2} (\epsilon_N f_N^+ f_{N+1} + \epsilon_{N+1} f_{N+1}^+ f_{N+2} + \text{h.c.}). \quad (5.9)$$

Encarada como um operador que, aplicado sobre o Hamiltoniano H_N , dilata suas energias de Λ , T é uma transformação do grupo de renormalização.

C. Hierarquia de operadores

Embora H_C^N seja ponto fixo da transformação T , o Hamiltoniano H_N em geral não o será, porque os termos associados ao adsorvido tendem a introduzir escalas características de energia e quebrar a invariância por dilatação de escala de energia. Podendo esses termos ser pequenos, concebe-se por outro lado que os mesmos apenas ligeiramente afastem o Hamiltoniano do ponto fixo. Após a identificação de um desses pontos, é portanto necessário analisar-se cada operador que potencialmente quebre a invariância por dilatação de escala de energia e, em particular, que se determine o comportamento de cada um quando submetido a T . Quanto a esse comportamento, os operadores se dividem em três classes:

1. Operadores relevantes são aqueles cujo coeficiente se

amplia pela operação T . Esses operadores, mesmo que inicialmente pequenos, crescem progressivamente sob a ação de repetidas transformações e afastam significativamente o Hamiltoniano H_N do ponto fixo.

2. Operadores marginais são aqueles cujo coeficiente em primeira aproximação permanece invariante sob a transformação. Após repetidas aplicações de T esse coeficiente poderá permanecer constante, crescer, ou de - crescer lentamente.
3. Operadores irrelevantes têm coeficientes que diminuem quando submetidos à transformação T e portanto se tornam insignificantes após sucessivas transformações. Esses operadores mantêm a invariância do Hamiltoniano de ponto fixo.

Existe um procedimento matemático geral que classifica os operadores que perturbam o Hamiltoniano de ponto fixo. Dado um Hamiltoniano que permanece invariante sob T , (a) constroem-se a partir dos operadores $\underline{a}$ e f_n ($n=0,1,\dots,N$) todos os operadores consistentes com a simetria do modelo, (b) computa-se a matriz de cada um desses operadores na base própria da iteração N e (c) comparam-se os elementos dessa matriz com aqueles computados na base própria da iteração $N+2$, o que equivale a submeter o operador à transformação T .

Para ilustrar esse procedimento consideremos, no espaço dos parâmetros, o ponto $E_a = \Gamma = G = 0$, fixo porque H_N se reduz a H_C^N . Nesse caso, seis exemplos de operadores que devem ser pesquisados são

$$\begin{aligned}
1. \quad v_1 &= w_1 \Lambda^{(N-1)/2} a^+ a, \\
2. \quad v_2 &= w_2 \Lambda^{(N-1)/2} (a^+ f_0 + \text{h.c.}), \\
3. \quad v_3 &= w_3 \Lambda^{(N-1)/2} a^+ a f_0^+ f_0, \\
4. \quad v_4 &= w_4 \Lambda^{(N-1)/2} f_0^+ f_0, \\
5. \quad v_5 &= w_5 \Lambda^{(N-1)/2} (a^+ f_1 + \text{h.c.}),
\end{aligned} \tag{5.10}$$

e

$$6. \quad v_6 = w_6 \Lambda^{(N-1)/2} (f_0^+ f_1 + \text{h.c.}).$$

Como exemplo dos passos (b) e (c) do procedimento geral, consideremos os elementos de matriz $\langle 1 | v_1 | 1 \rangle$ e $\langle 1 | v_6 | 1 \rangle$ do primeiro e último operadores dessa série, onde $|1\rangle = g_j^+ a^+ |\Omega\rangle$, $j \gg 1$, e $|\Omega\rangle$ o estado fundamental de H_c^N . Temos então que

$$\langle 1 | v_1 | 1 \rangle_N = w_1 \Lambda^{(N-1)/2} \tag{5.11}$$

e, usando as Eqs. (5.4) e (5.5),

$$\langle 1 | v_6 | 1 \rangle_N = 2w_6 \Lambda^{-(N-1)/2} \alpha_j \beta_j. \tag{5.12}$$

Consequentemente

$$\langle 1 | v_1 | 1 \rangle_{N+2} = \Lambda \langle 1 | v_1 | 1 \rangle_N \tag{5.13}$$

e

$$\langle 1 | v_6 | 1 \rangle_{N+2} = \Lambda^{-1} \langle 1 | v_6 | 1 \rangle_N . \quad (5.14)$$

Assim, o coeficiente w_1 de v_1 se amplifica de Λ pela transformação e o operador é relevante, enquanto que v_6 é irrelevante, sendo reduzido de Λ por T . Da mesma forma, mostra-se que v_2 é relevante e se amplia de $\sqrt{\Lambda}$, v_3 e v_4 são marginais e v_5 irrelevante, sendo este último reduzido de $\sqrt{\Lambda}$ pela transformação T . Mais ainda³³, qualquer operador independente dos acima, construindo a partir de $\underline{a}$ e dos f_n e que, como H_N , conserve a carga, é irrelevante e, sob T , decai mais rapidamente que v_6 .

Esse exemplo mostra que a transformação T , além de classificar de acordo com sua relevância os operadores que perturbam o Hamiltoniano de ponto fixo, estabelece uma hierarquia entre operadores de uma mesma classe. Normalmente, ao se analisar um determinado ponto fixo apenas o(s) operador(es) que lidera(m) esse ordenamento hierárquico necessita(m) ser considerado(s). Assim, para o ponto fixo $E_a = \Gamma = G = 0$, o comportamento de H_N tende a ser dominado pelo operador v_1 .

5.2. Pontos fixos

A discussão geral, feita na Seção 5.1, do comportamento do Hamiltoniano do modelo sob a transformação T , permite que, nesta seção, se identifiquem sistematicamente os pontos fixos de H_N . Estes se agrupam em quatro classes:

$$A. \quad E_a \rightarrow -\infty, \quad \Gamma, |G| \ll |E_a|,$$

$$B. \quad E_a \rightarrow \infty, \quad \Gamma, |G| \ll E_a,$$

C. $\Gamma=0$, G qualquer, $E_a = E_a^*$, onde E_a^* é uma função ímpar de G , abaixo definida,

e

D. $\Gamma \rightarrow \infty$, $|E_a|$, $|G| \ll \Gamma$.

Essas quatro divisões, que em função da imagem física que evocam, serão rotuladas com os nominativos orbital ocupado, orbital vazio, adsorção física e adsorção química, respectivamente , passam agora a ser discutidas.

A. Pontos fixos de orbital ocupado

Como ponto de partida para identificarem-se estes e os demais pontos fixos, consideram-se os auto-valores de H_N com $N=0$. Para $E_a \rightarrow -\infty$, a tabela I mostra que

$$E(1,1) = |\tilde{E}_a| / \sqrt{\Lambda} \quad (5.15)$$

$$E(2,1) = 0 , \quad (5.16)$$

$$E(2,2) = |\tilde{E}_a| / \sqrt{\Lambda} , \quad (5.17)$$

e

$$E(3,1) = \tilde{G} / \sqrt{\Lambda} . \quad (5.18)$$

Medidas em relação ao estado fundamental, a primeira e terceira energias crescem indefinidamente à medida que $E_a \rightarrow -\infty$. Os estados associados podem assim ser desconsiderados e a base própria de H_0 fica reduzida a dois auto-estados

$$|2,1\rangle = a^+ |0\rangle , \quad (5.19)$$

e

$$|3,1\rangle = f_0^+ a^+ |0\rangle , \quad (5.20)$$

os quais são, precisamente, os estados da base primitiva de H_0 em que o adsorvido tem ocupação unitária.

Projetado na base dos estados (5.19) e (5.20), H_0 se reduz a $\tilde{E}_a/\sqrt{\Lambda} + (\tilde{G}/\sqrt{\Lambda}) f_0^+ f_0$, e a constante $\tilde{E}_a/\sqrt{\Lambda}$ sendo subtraída, H_N assume a forma

$$H_N^A = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\tilde{G} f_0^+ f_0 + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) \right] , \quad (5.21)$$

que é forma quadrática e portanto pode ser diagonalizado pelo expediente definido na Eq.(5.2). As características dos auto-valores resultantes se resumem na Fig. 12, a qual mostra que, para $N \gg 1$, H_N^A é ponto fixo da transformação T. Em particular, a legenda da figura mostra que o ponto fixo se caracteriza por uma constante δ que, obedecendo à relação

$$\tan \delta = -\pi G/A_\Lambda D , \quad (5.22)$$

onde

$$A_\Lambda = (\ln \Lambda) (1 + \Lambda^{-1}) / 2 (1 - \Lambda^{-1}) \quad (5.23)$$

converge rapidamente para a unidade quando $\Lambda \rightarrow 1$, pode ser identificado²⁵ com a defasagem sofrida pelos elétrons de condução devido ao potencial G. Assim, para cada G o ponto fixo será diferente, a

Figura 12. Auto-valores de H_N^A , Eq.(5.21), para $\Lambda=3, z=1, G=D$ e dois valores ímpares de N : 5 e 7. A invariância da estrutura de auto-valores nas proximidades do nível de Fermi frente à transformação $N \rightarrow N+2$, ilustrada neste exemplo, faz de H_N^A ponto fixo da transformação T definida no texto. Em contraste com H_C^N , H_N^A tem auto-valores assimetricamente distribuídos em torno do nível de Fermi, exigindo símbolos diferentes, η_j^+ e $-\eta_j^-$, $j=1, \dots, (N+1)/2$ para denotá-los. Para N grande e $1 \ll j \ll (N+1)/2$, mostra-se na Ref. 33 que $\eta_j^+ \cong \Lambda^{j-1/2-\delta/\pi}$ e $\eta_j^- \cong \Lambda^{j-1+\delta/\pi}$, onde δ é dado pela Eq.(5.22). Em particular, para $G \rightarrow \infty$, $\delta/\pi \rightarrow -1/2$, a estrutura de auto-valores se aproximando da de H_C^{N-1} . A comparação com os casos $N=4$ e $N=6$ na Figura 11 mostra que, mesmo para $G=D$, essa tendência domina os auto-valores de H_N^A .

condição $E_a \rightarrow -\infty$ definindo uma linha de pontos fixos no espaço dos parâmetros de modelo.

Considerem-se agora os operadores que perturbam o Hamiltoniano de ponto fixo H_N^A . O operador de aniquilação a pode ser desconsiderado na construção desses operadores, porque acopla os estados de base (5.19) e (5.20) com estados de energia infinita. Assim, os operadores v_2 e v_5 das Eqs.(5.10) devem ser deixados de lado, enquanto que v_1 contribui uma constante que é subtraída quando se medem as energias em relação ao estado fundamental. Os operadores v_3 e v_4 são, por outro lado, equivalentes e encabeçam a hierarquia das perturbações sobre o ponto fixo. Uma vez que um termo proporcional a $f_0^+ f_0$ já aparece no lado direito da Eq.(5.21), que define H_N^A , esses operadores marginais apenas deslocarão o ponto fixo, definindo um potencial eletrostático eficaz $\tilde{G}+w_3$ ou $\tilde{G}+w_4$. A linha de pontos fixos H_N^A é, portanto, estável.

B. Pontos fixos de orbital vazio

Para $E_a \rightarrow \infty$, as energias da tabela I tendem aos seguintes valores:

$$E(1,1) \cong 0 \quad , \quad (5.24)$$

$$E(2,1) \cong 0 \quad , \quad (5.25)$$

$$E(2,2) \cong \tilde{E}_a / \sqrt{\Lambda} \quad (5.26)$$

$$E(3,1) \cong (\tilde{E}_a + \tilde{G}) / \sqrt{\Lambda} \quad . \quad (5.27)$$

Medidas em relação ao estado fundamental, as energias

$E(2,2)$ e $E(3,1)$ crescem indefinidamente quando $E_a \rightarrow \infty$. Os auto-estados associados podem ser desconsiderados e a base própria de H_0 se reduz a dois estados:

$$|1,1\rangle = |0\rangle \quad (5.28)$$

e

$$|2,1\rangle = f_0^+ |0\rangle, \quad (5.29)$$

que são, precisamente, os estados da base primitiva de H_0 em que o orbital adsorvido permanece vazio.

Projetada na base das Eqs. (5.28) e (5.29) H_0 se anula e H_N se reduz ao Hamiltoniano de condução H_C^N , que é ponto fixo de T .

Da mesma forma que o ponto fixo de orbital ocupado, o de orbital vazio é perturbado apenas por operadores independentes de $\underline{a}^+$ ou $\underline{a}$. A sequência hierárquica é dominada pelo operador marginal v_4 , que desloca o Hamiltoniano de orbital vazio para um ponto (sobre uma linha de pontos fixos) caracterizado por um potencial eletrostático eficaz w_4 . Esse ponto fixo, como no caso discutido na Seção 5.1B, é estável.

C. Pontos fixos de adsorção física

Para $r=0$, os auto-valores de H_0 são

$$E(1,1) = -\tilde{E}_a/\sqrt{\Lambda}, \quad (5.30)$$

$$E(2,1) = 0, \quad (5.31)$$

$$E(2,2) = -\tilde{E}_a/\sqrt{\Lambda}, \quad (5.32)$$

$$E(3,1) = \tilde{G}/\sqrt{\Lambda}, \quad (5.33)$$

enquanto que os auto-vetores são

$$|1,1\rangle = |0\rangle, \quad (5.34)$$

$$|2,1\rangle = a^+ |0\rangle, \quad (5.35)$$

$$|2,2\rangle = f_0^+ |0\rangle, \quad (5.36)$$

e

$$|3,1\rangle = f_0^+ a^+ |0\rangle. \quad (5.37)$$

Visto que as energias (5.30-5.33) são todas limitadas, os quatro vetores de base, Eqs. (5.34-5.37), serão mantidos, e H_N assume a forma

$$H_N^C = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\tilde{E}_a a^+ a + \tilde{G} a^+ a f_0^+ f_0 + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) \right], \quad (5.38)$$

que comuta com $n_a = a^+ a$.

Assim, os estados de base dividem-se em dois sub-espacos, de acordo com a ocupação do orbital $\underline{a}$. Projetado nesses sub-espacos, H_N^C assume as formas:

$$H_{N1}^C (n_a=0) = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) \right], \quad (5.39)$$

para o sub-espço em que o adsorvido está vazio, e

$$H_{N2}^C (n_a=1) = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\tilde{E}_a + \tilde{G} f_o^+ f_o + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) \right], \quad (5.40)$$

para o sub-espço com o adsorvido ocupado.

O Hamiltoniano (5.39)  igual ao ponto fixo H_N^B , de orbital vazio, discutido na Seção 5.2B, enquanto que o da Eq.(5.40) difere de H_N^A pela constante $\tilde{E}_A \Lambda^{(N-1)/2}$; para um valor especial da energia E_a , no entanto, o conjunto das Eqs.(5.39) e (5.40) gera um ponto fixo mais complexo.

A escolha desse valor especial $E_a = E_a^*$, que  função do potencial G , é ilustrada na Fig. 13. Para um dado valor de G , a energia do estado fundamental de H_{N1}^C será geralmente distinta do menor auto-valor de H_{N2}^C . Uma vez que este depende de E_a , enquanto que aquela independe, é sempre possível encontrar o valor $E_a = E_a^*$ que torna os dois estados fundamentais degenerados. Nesse caso, para $N \gg 1$, os auto-estados de muitos corpos formados a partir dos níveis de energia de partículas independentes de H_{N1}^C e H_{N2}^C permanecem invariantes sob a transformação T e portanto definem um ponto fixo.

Nesse ponto fixo, o operador $\underline{a}$ assume papel dinâmico e deve ser considerado na construção das possíveis perturbações sobre H_N^C . As perturbações mais importantes são, assim, os operadores v_1 e v_2 das Eqs.(5.10), que são relevantes e, exceção feita a situações particulares em que os coeficientes w_1 e w_2 se anulem, instabilizam o ponto fixo.

D. Pontos fixos de adsorção química

Considere-se, finalmente, os valores tomados pelas energias da tabela I quando $\Gamma \rightarrow \infty$, que são

Figura 13. Determinação de E_a^* em função do potencial repulsivo G entre os elétrons no adsorvido e no metal. a) Para $E_a = V = 0$, a repulsão G , efetiva apenas no sub-espço em que o adsorvido está ocupado ($n_a=1$), desloca de $\Delta(G)$ o estado de menor energia nesse sub-espço em relação ao estado fundamental do sistema. A energia amplia-se sob a transformação T , de escalas de energia, quebrando a invariância do Hamiltoniano do sistema frente a T . b) A igualdade $E_a = E_a^* \equiv -\Delta$ desloca de $-\Delta$ a energia de cada estado no sub-espço $n_a=1$, assegurando que os estados fundamentais nos dois sistemas sejam degenerados e restaurando a invariância do Hamiltoniano frente a T . Para os valores de G nas Figs. 10 e 12, têm-se que $E_a^* = 0$ e $E_a^* = -0,32D$, respectivamente.

$$E(1,1) = \tilde{V} , \quad (5.41)$$

$$E(2,1) = 0 , \quad (5.42)$$

$$E(2,2) = 2\tilde{V} , \quad (5.43)$$

e

$$E(3,1) = \tilde{V} + \tilde{E}_a + \tilde{G} . \quad (5.44)$$

Como $\tilde{V} \rightarrow \infty$, as energias das Eqs.(5.41), (5.43) e (5.44) crescem sem limite. Apenas o estado fundamental da base própria de H_0 , isto é,

$$|2,1\rangle = (f_0^+ - a^+) |0\rangle / \sqrt{2} , \quad (5.45)$$

necessita ser mantido.

Esse estado, que estará ocupado em todas as configurações de muitos corpos com energia finita, redefine o vácuo do sistema, que passa a ser

$$|0'\rangle = (f_0^+ - a^+) |0\rangle / \sqrt{2} \quad (5.46)$$

Com essa redefinição, não só a projeção de H_0 sobre a base constituída pelo estado $|2,1\rangle$ se anula como o termo proporcional a $(f_0^+ f_1 + \text{h.c.})$ de H_N pode ser abandonado, pois cria sobre o vácuo estados com energia infinita. H_N então se reduz à forma

$$H_N^D = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=1}^{N-1} \epsilon_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) . \quad (5.47)$$

Através de uma mudança inócua dos símbolos, esse Hamiltoniano pode ser formalmente identificado com H_C^N : deixando $f_n \rightarrow f_{n-1}$ e definindo $\epsilon'_n = \sqrt{\Lambda} \epsilon_{n+1}$, obtém-se

$$H_N^D = \Lambda^{(N-2)/2} \sum_{n=0}^{N-2} \epsilon'_n (f_n^+ f_{n+1} + \text{h.c.}) . \quad (5.48)$$

Como para $n \gg 1$, $\epsilon_n \approx \Lambda^{-n/2}$, os novos elementos de matriz ϵ'_n são iguais aos ϵ_n . Assim, para $N \gg 1$, $H_N^D \approx H_C^{N-1}$ e para N ímpar o espectro de níveis de energia de H_N^D é aquele indicado na Fig.11, que por comparação com a Fig.12, implica em uma defasagem $\delta = \pi/2$ na banda de condução.

Esse resultado concorda com a imagem física intuitiva de um nível (adsorvido) ressonante degenerado com a banda, o qual se acopla fortemente com os elétrons de condução que espacialmente o rodeiam; esse nível equivale a um potencial atrativo infinito, que defasa os níveis de condução.

Assumindo a forma da Eq.(5.48), H_N^D é, de acordo com a discussão na Seção 5.1, um ponto fixo da transformação T . Os operadores que o perturbam devem ser construídos a partir dos f_n ($n = 0, 1, \dots, N-2$), o mais importante na lista das Eqs.(5.10) sendo v_4 . Conforme mencionado na Seção 5.2B. esse operador marginal apenas desloca o ponto fixo para um potencial eletrostático eficaz igual ao coeficiente w_4 . H_N^D define portanto uma linha de pontos fixos estáveis.

Em resumo, há quatro linhas de pontos fixos no espaço dos parâmetros E_a , G e Γ . Três delas (as de orbital ocupado, orbital vazio e adsorção química) são estáveis enquanto que uma (adsorção física) é instável. Os resultados numéricos, que serão apresentados no Capítulo VI, mostrarão que para grandes frequências de vibração ($\hbar\Omega \gg \Gamma$, $|G|$, $|E_a|$) o Hamiltoniano do modelo se aproxima de um ponto fixo (instável) de adsorção física. À medida que Ω di-

minui, H_N se afasta progressivamente dessa linha de pontos fixos e se aproxima de uma das três linhas estáveis, a sua evolução no espaço dos parâmetros dependendo da competição entre os parâmetros Γ , G e E_a . Através da análise conduzida neste capítulo, portanto, a interpretação dos resultados numéricos poderá ser posta em coincidência com a discussão intuitiva da competição entre escalas de energia no Capítulo III.

CAPÍTULO VI

A diagonalização iterativa do Hamiltoniano H_N , descrita no Capítulo IV, leva aos resultados numéricos apresentados neste capítulo. Uma vez que essa diagonalização envolve várias aproximações, é importante garantir-se que a precisão com que se calculam as larguras de linha seja razoável. Para esse fim, apresenta-se na Seção 6.1 uma rápida análise dos erros devidos às aproximações e, tomando por base o caso $G=0$, comparam-se os resultados numéricos com a expressão analítica, derivada no Capítulo I, para a largura de linha.

Passando à apresentação geral dos resultados para $G \neq 0$, a Seção 6.2, que procura fornecer uma visão unificada dos mesmos, estabelece correspondência entre a diagonalização iterativa e a evolução do Hamiltoniano no espaço dos parâmetros. Mostra-se então que a competição entre E_a , Γ , e G encaminha H_N por uma de três possíveis trajetórias nesse espaço, as quais partindo do ponto fixo de adsorção física terminam nos pontos fixos de orbital ocupado, orbital vazio e de adsorção química, respectivamente. Finalmente, exemplos ilustrativos de evolução segundo cada uma das trajetórias são discutidos na Seção 6.3.

6.1. Procedimento e precisão de cálculo

A. Processo de cálculo

O programa de cálculo delineado no Capítulo IV, rico em aproximações e transformações, justifica que se recapitem os passos envolvidos em sua execução. É objetivo desse programa calcular as larguras W de linhas de absorção vibracionais em função

das frequências Ω de vibração. Para isso, inicialmente é necessário escolher-se o parâmetro de discretização Λ , limitado inferiormente pelo custo computacional (já que as dimensões das matrizes que deverão ser diagonalizadas crescem rapidamente para $\Lambda \rightarrow 1$) e superiormente pelos erros que a discretização introduz [os quais crescem proporcionalmente a $\exp(-\pi^2/\ln\Lambda)$]. A escolha $\Lambda=3$ satisfaz às duas limitações.

Definido Λ , resta ainda escolher-se o limite superior E_{lim} para as energias reduzidas dos auto-estados de H_{N-1} que serão mantidos na base primitiva da iteração N . Sendo a energia reduzida dos estados que contribuem para a largura de linha tipicamente da ordem de $\Lambda^2=9$, escolhe-se $E_{\text{lim}} = \Lambda^{5/2} \approx 15$.

Passa-se em seguida à diagonalização iterativa de H_N , a qual fornece (a) as energias reduzidas $\bar{E}_n$ no intervalo $\Lambda^{-1/2} < \bar{E}_n < E_{\text{lim}}$, que (para $\Lambda=3$, $z=1$) na iteração N corresponde à faixa de energias

$$(0,7D) 3^{-N/2} < E_n < (9D) 3^{-N/2}, \quad (6.1)$$

e (b) os auto-vetores associados. Assim, em princípio, a diagonalização iterativa permite que se calcule a largura de qualquer linha com energia $\hbar\Omega$ nesse intervalo. Na prática, porém, evita-se trabalhar com energias próximas ao limite inferior do intervalo (6.1), que são as mais afetadas pelo truncamento da Seção 4.1B. Restringe-se, assim, o cálculo das probabilidades de decaimento aos auto-estados com energias no intervalo

$$(3D) 3^{-N/2} < E_n < (9D) 3^{-N/2} \quad (6.2)$$

Mais restritivamente ainda, assegura-se que o processo de cálculo do Capítulo IV convirja rapidamente para o limite do

contínuo ($\Lambda \rightarrow 1$) calculando a largura de linha apenas para $\hbar\Omega = \bar{E}_F$, onde $\bar{E}_F$ é a energia do estado $|F\rangle$ que, entre os estados finais com energia no intervalo (6.2), maximiza o elemento de matriz $\langle F | H_X | I \rangle$.

Dessa forma, calcula-se a largura de linha W para apenas uma sequência discreta de frequências de vibração. Para se entender o cômputo a outras frequências, varia-se o segundo parâmetro de discretização, z , no intervalo $0,5 < z < 1,5$. Neste trabalho, quatro valores de z ($3/4$, 1 , $5/4$ e $3/2$) são empregados para calcular larguras de linha, assegurando que, na faixa de frequências $D > \hbar\Omega > 10^{-4}D$, W seja calculado quatro vezes em cada intervalo logarítmico de largura $\ln\Lambda$.

B. Precisão

Conforme discutido no Capítulo IV, três aproximações permitem que se diagonalize iterativamente o Hamiltoniano do modelo: (1) a discretização da banda de condução (descrita na Seção 4.1A), (2) o truncamento da base discreta infinita (descrito na Seção 4.1B e que aqui será denominado truncamento infravermelho), e (3) a manutenção apenas dos estados com energia reduzida inferior a E_{lim} ao construir-se a base primitiva em cada iteração (descrita na Seção 4.2 e que será aqui denominada truncamento ultravioleta).

Todas essas aproximações são controláveis. O erro devido à discretização diminui para $\Lambda \rightarrow 1$ e pode ser estimado variando-se Λ (por exemplo, no intervalo $2,5 < \Lambda < 3,5$). O truncamento infravermelho controla-se variando o limite inferior do intervalo (6.2), e o truncamento ultravioleta variando o limite superior (que, em unidades reduzidas, é E_{lim}). O teste da influência de cada aproximação sobre a precisão de cálculo pode, portanto, ser feito inde-

pendentemente das demais; efetuados para os resultados que serão relatados neste capítulo, esses testes permitem estimar a precisão das larguras de linha calculadas, para qualquer frequência Ω , em cerca de 5%.

A Fig.14 documenta mais concretamente a precisão do cálculo numérico. Larguras de linha obtidas para $G=0$, $r=10^{-3}D$, dois valores de $E_a: 0$ e $-10^{-2}D$, e dois $\Lambda: 3$ e $3,9$ são comparados com o resultado analítico na Eq. (1.8). Para $\Lambda=3$ a precisão do cálculo está dentro da faixa de 5% acima mencionada.

O desvio para $\Lambda=3,9$ é muito superior e mostra que a discretização provoca uma oscilação, periódica na escala logarítmica do gráfico. Essa oscilação, apenas perceptível para $\Lambda=3$, é semelhante a oscilações encontradas^{22,32,33} em todas as propriedades físicas calculadas a partir da discretização logarítmica da banda de condução. Matematicamente, ela equivale às oscilações no efeito de Haas-van Alphen³⁴, as quais se devem à aglomeração de elétrons de condução em níveis (de Landau) discretos. Argumentos matemáticos gerais sugerem²² que a amplitude de oscilações resultantes da discretização parametrizada por Λ seja proporcional a $\exp(-\pi^2/\ln\Lambda)$, o que concorda com os resultados numéricos e explica a rápida convergência dos resultados, mesmo para os valores de Λ consideravelmente superiores à unidade aqui empregados, para o limite do contínuo.

6.2. Evolução no espaço dos parâmetros

Vista à luz da definição operacional $H_{N+2}=T[H_N]$, introduzida na Seção 5.1C, a diagonalização iterativa do Hamiltoniano H_N aparece como uma sucessão de transformações T . Aliada à existência de pontos fixos estáveis e outros instáveis no espaço dos parâme -

Figura 14. Comparação entre a expressão analítica (linha cheia), Eq.(1.8), e resultados numéricos para a largura de linha, calculados para $\Lambda=3$ (cruzes) e $\Lambda=3,9$ (círculo) e vários valores de z . Conforme indicada, os parâmetros do modelo são os da Fig.4. Para $\Lambda=3$, a concordância entre resultados numéricos e analíticos indica uma precisão de 5% para o cálculo das larguras de linha. As oscilações observadas para $\Lambda=3,9$ decorrem da discretização da banda de condução e são discutidas no texto.

tros, essa visão evoca uma imagem pictórica das diagonalizações, na qual H_N , movido por T , desloca-se no espaço paramétrico. Cada ponto fixo estável (instável) é ponto final desse deslocamento, enquanto que nas suas vizinhanças H_N lentamente dele se aproxima (afasta-se).

A região do espaço dos parâmetros distante dos pontos fixos é, ao contrário, rapidamente (isto é, em poucas iterações) atravessada por H_N que, portanto, para a maioria das iterações permanece nas imediações de um ou outro ponto fixo. Isso corresponde à afirmação, feita na introdução do Capítulo V, de que o Hamiltoniano do modelo pode, para a maioria das frequências de vibração Ω , ser aproximado por um ou outro dos Hamiltonianos de ponto fixo.

Ilustrando essa discussão, a Fig.15 mostra o plano $G=D$ do espaço $E_a-\Gamma-G$. Nesse plano, as quatro linhas de pontos fixos identificadas na Seção 5.3 aparecem como quatro pontos fixos.

Para acompanhar a evolução de H_N , suponha-se agora que $E_a \cong E_a^*$ e $\Gamma \ll D$, para N pequeno posicionando H_N nas imediações do ponto fixo de adsorção física (indicado na figura pelas iniciais AF). A evolução subsequente de H_N é, conforme indicado na Seção 5.3C, dominada pelos operadores v_1 e v_2 das Eqs.(5.10). A análise da Seção 5.2 mostra que o coeficiente do primeiro operador, $w_1 \Lambda^{(N-1)/2}$, cresce por um fator

$$\lambda_1 = \Lambda \quad (6.3)$$

a cada transformação T .

Quanto a v_2 , pode-se mostrar³⁵ que a cada transformação seu coeficiente $w_2 \Lambda^{(N-1)/2}$ fica ampliado pelo fator

$$\lambda_2 = \Lambda^{1-(1+\delta/\pi)^2}, \quad (6.4)$$

Figura 15. Trajetórias do Hamiltoniano truncado H_N projetadas no plano do espaço paramétrico em que G é uma constante positiva (esquemático). Os quatro pontos fixos discutidos nas Seções 5.2 A-D são indicados pelas iniciais OO , OV , AF , e AQ , respectivamente. Para N pequeno, $E_a \approx E_a^*$ e $\Gamma \ll D$, H_N encontra-se inicialmente próximo do ponto fixo de adsorção física e lá permanece enquanto $\hbar\Omega$ for grande comparado com as escalas energéticas características $|E_a - E_a^*|$ e Γ . Para $\hbar\Omega \sim \max\{\Gamma, |E_a - E_a^*|\}$, porém, ocorre rápida travessia para um dos três pontos fixos estáveis. Para $\Gamma \gg |E_a - E_a^*|$ (caso A), H_N se dirige para o ponto fixo de adsorção química. Nos casos B e C, $\Gamma \ll |E_a - E_a^*|$ e $\Gamma \ll |E_a^* - E_a|$, H_N atravessa o espaço paramétrico em direção aos pontos fixos de orbital vazio e ocupado, respectivamente.

onde δ é a defasagem dada pela Eq.(2.17). Visto que $G > 0$, δ fica no intervalo

$$\Lambda^{1/2} \leq \lambda_2 \leq \Lambda^{3/4}, \quad (6.5)$$

o limite inferior dessa desigualdade coincidindo com o valor previsto na discussão do caso $G=0$ (e $E_a = \Gamma = 0$) na seção 5.2.

Assim, sob a ação de T , v_2 cresce mais lentamente que v_1 ; para $w_2 \gg w_1$ aquele operador será dominante, mas para $w_1 \gtrsim w_2$, este guiará a evolução de H_N .

Conhecer a evolução de H_N exige, portanto, que se conheçam w_1 e w_2 em função de E_a, Γ e G . Isso se consegue através dos seguintes raciocínios, válidos até primeira ordem em (V/D) e $(E_a - E_a^*)/D$:

Determinação de w_1 . Para $E_a = E_a^*$, o estado fundamental do sistema metal-adsorvido é duplamente degenerado. O coeficiente do operador v_1 , que quebra essa degenerescência, deve consequentemente ser proporcional a $E_a - E_a^*$, isto é,

$$w_1 \sim E_a - E_a^*. \quad (6.6)$$

Determinação de w_2 . Para $V=0$, o Hamiltoniano do modelo, Eq.(4.13), comuta com $n_a = a^+ a$. O coeficiente do operador v_2 , que não comuta com n_a , deve portanto ser proporcional a V , isto é,

$$w_2 \sim V. \quad (6.7)$$

As Eqs.(6.6) e (6.7) prevêm três comportamentos distintos para a evolução de H_N , ilustrados pelas trajetórias A,B e C na Fig. 15, que passam agora a ser discutidos.

Caso A ($\Gamma > |E_a - E_a^*|$). De acordo com as Eqs.(6.6) e (6.7), $w_2 \gg w_1$, e a evolução de H_N nas vizinhanças do ponto fixo de adsorção física é dominada por v_2 . O coeficiente desse operador amplia-se de λ_2 [Eq.(6.4)] a cada temperatura T até, para $N=N_A$ dado por

$$(V/D) \lambda_2^{N_A/2} \cong 1, \quad (6.8)$$

ser da ordem da unidade.

De acordo com a definição de N , Eq.(4.11), N_A na Eq.(6.8) corresponde à frequência Ω_A dada por

$$5\Gamma/D \cong (\hbar\Omega_A/D)^{1-2\delta/\pi-(\delta/\pi)^2} \quad (6.9)$$

Para $N > N_A$, em poucas iterações H_N atravessa o espaço dos parâmetros para aproximar-se do ponto fixo de adsorção química (caracterizado pela condição $V \rightarrow \infty$), para o qual assintoticamente tende quando $N \rightarrow \infty$.

Caso B ($E_a - E_a^* > \Gamma$). Para $E_a > E_a^*$, $w_1 > w_2$ será positivo e H_N é conduzido para o ponto fixo de orbital vazio (cuja definição é $E_a \rightarrow \infty$), a travessia entre os pontos fixos sendo iniciada quando $N=N_B$ (corresponde a uma frequência de vibração Ω_B) dado por

$$(E_a - E_a^*) \lambda_1^{N_B/2} \cong 1. \quad (6.10)$$

As definições de λ_1 [Eq.(6.3)] e N [Eq.(4.11)] fazem es

sa condição equivalente a

$$E_a - E_a^* \cong \hbar \Omega_B / 5 \quad (6.11)$$

Caso C ($E_a^* - E_a > \Gamma$). Para $E_a^* > E_a$, w_1 é negativo e o operador v_1 transporta H_N para o ponto fixo de orbital ocupado (em que $E_a \rightarrow -\infty$). H_N afasta-se do ponto fixo de adsorção física para $N \cong N_C$, dado por

$$(E_a^* - E_a) \lambda_1^{N_2/2} \cong 1, \quad (6.12)$$

condição que, à semelhança da Eq. (6.11) corresponde a

$$(E_a^* - E_a) \cong \hbar \Omega_C / 5 \quad (6.13)$$

onde Ω_C é a frequência associada a N_C .

Os dois exemplos da Fig.14 servem para ilustrar essa discussão. Para $G=0$, $E_a^*=0$ e as duas curvas da figura correspondem a duas trajetórias distintas no espaço paramétrico. Para $E_a=0$ (isto é, $E_a=E_a^*$), o gráfico pertence ao caso A. De acordo com a Eq. (6.9) a frequência Ω_A em que a travessia para o ponto fixo de adsorção química se inicia é dada por

$$\hbar \Omega_A \cong 5\Gamma, \quad (6.14)$$

que grosso modo corresponde à energia vibracional acima da qual $W \sim \Gamma/(\hbar \Omega)^3$. Na região de travessia ($\hbar \Omega \cong \Gamma$), o comportamento das larguras de linha como função da frequência Ω é relativamente mais complexo, mas para $\hbar \Omega \ll \Gamma$, nas vizinhanças do ponto fixo de adsorção química, que é desprovido de operadores relevantes (isto é, de escalas características de energia), W torna-se independente de Ω .

Para $E_a = -.01D$, $E_a < E_a^*$, e o comportamento de H_N enquadra-se no caso C, a Eq.(6.13) dando $\hbar\Omega_C \approx .05D$. Assim, quando $\Omega > \Omega_C$, H_N encontra-se nas imediações do ponto fixo de adsorção física e as larguras de linha seguem o comportamento da curva $E_a = 0$. A travessia se inicia, no entanto, na frequência Ω_C , e para $\Omega \ll \Omega_C$, H_N se aproxima do ponto fixo de orbital vazio, que reduz a densidade de estados no nível de Fermi e corresponde, portanto, a uma linha de absorção relativamente estreita ($W \approx 10$ em contraste com a largura $W \approx 10^5$ encontrada para $\Omega \ll \Omega_A$ com $E_a = 0$).

6.3. Resultados para $G \neq 0$

A. Evolução para o ponto fixo de adsorção química

A Fig.16 mostra gráfico da largura de linha em função da frequência Ω para um potencial eletrostático (G) igual à meia largura da banda (D) e com a energia do adsorvido (E_a) igual a $-0,32D$. Essa escolha assegura que $E_a = E_a^*$. Como a largura do nível adsorvido (Γ) é $10^{-3}D$, o raciocínio na Seção 6.2 assegura que, propulsionado pelas transformações T , H_N desloque-se do ponto fixo de adsorção física para o de adsorção química.

As três etapas dessa evolução podem ser identificadas e, na Fig. 16, estão demarcadas no eixo superior das frequências. Em particular, para [cf.Eq.(6.9)]

$$\hbar\Omega_A = 0,04D \quad (6.15)$$

H_N entra na região de travessia entre os pontos fixos, da qual emerge para $\hbar\Omega \approx 0,009D$, já nas imediações do ponto fixo de adsorção química.

Figura 16. Largura de linha de absorção em função da frequência vibracional para $\Gamma=10^{-3}D$, $E_a=E_a^*=-0,32D$ e $G=D$. A linha cheia é uma curva suave através dos pontos calculados numericamente com $\Lambda=3$ e vários z . De acordo com a discussão no texto, $E_a-E_a^*$ sendo zero, o Hamiltoniano segue a trajetória A na Fig.15, a escala logarítmica de frequências dividindo-se nas três regiões indicadas no eixo horizontal superior. Na região de adsorção física, os efeitos de muitos corpos assinalados no texto impõem um crescimento anômalo, $W \sim \Gamma/\Omega^4$, à largura de linha. Na faixa (hachuriada) de travessia, o comportamento do sistema não se rende a análise simples, mas na região de adsorção química, desprovida de escalas características de energia, W é constante. Como consequência da renormalização do acoplamento banda-adsorvido, esse último intervalo é extenso, mostrando que a ressonância relativamente larga (largura da ordem de 0,5eV) inferida dos dados da Ref.8 é compatível com Γ uma ordem de magnitude (ou mais) inferior. A linha tracejada mostra que, no modelo das Refs. 11 e 12, para se obter o mesmo comportamento de W na região de adsorção química é necessário que $\Gamma=0,06D$.

Essencial para as conclusões deste trabalho é comparar a curva $E_a=0$ da Fig.14 com esse gráfico. Embora os valores de Γ sejam iguais e as trajetórias no espaço paramétrico não se distingam, neste caso [Eq.(6.15): $\hbar\Omega_A=40\Gamma$], H_N se afasta muito mais rapidamente do ponto fixo de adsorção física que naquele [Eq.(6.14): $\hbar\Omega_A=5\Gamma$]. Essa diferença se deve ao fator de ampliação λ_2 , Eq.(6.4), que mede a velocidade com que H_N se afasta do ponto fixo instável e cresce com o potencial G .

Na curva tracejada da Fig.16, calculada segundo o modelo da Ref. 11, a largura de ressonância $\hat{\Gamma}$ delimita a faixa de frequências em que W independe de Ω ; nesse modelo, apenas a hipótese $\Gamma \approx 0,5\text{eV}$ poderia explicar os resultados experimentais. Em contraste, para $G>0$, o exemplo da curva contínua na figura mostra que a uniformidade observada das larguras de linha para frequências da ordem de 0,3eV é compatível com valores de Γ dez vezes menores.

Essa principal conclusão deste trabalho enuncia-se na linguagem da teoria do grupo de renormalização dizendo que, para baixas energias de vibração $\hbar\Omega$, o potencial G renormaliza a largura de ressonância Γ até o valor $\hat{\Gamma} \approx \hbar\Omega_A$, que descreve o comportamento do sistema nas vizinhanças do ponto fixo de adsorção química. A condição $\hbar\Omega \ll \Gamma$, que para $G=0$ controla a uniformidade de W , é então substituída pela condição $\hbar\Omega \ll \hat{\Gamma}$.

A renormalização do parâmetro Γ , associada ao crescimento (discutido na Seção 6.2) do coeficiente do operador v_2 sob a transformação T , explica ainda o comportamento das larguras de linha na região dominada pelo ponto fixo de adsorção física. Para $\Omega \gg \Omega_A$, W sempre segue a lei de potências

$$W \sim \Gamma / (\hbar\Omega)^Y, \quad (6.16)$$

mas, enquanto $\gamma=3$ para $G=0$ (cf. Fig. 14), no caso $G=D$, representado na Fig. 16, a renormalização do valor eficaz de Γ amplia o expoente para $\gamma \approx 4$. Infelizmente, porém, inexistem resultados experimentais para essa faixa de frequências de vibração.

B. Evolução para o ponto fixo de orbital vazio

Para remate deste capítulo, a Fig. 17 mostra gráfico de largura de linha contra frequência para escolha de parâmetros pertencente ao caso B da Seção 6.2. Esse exemplo, sem interesse intrínseco, é apresentado aqui a título de ilustração, para completar a discussão das trajetórias de H_N no espaço paramétrico.

As escolhas $G=D$ e $E_a=0$ garantem que $E_a > E_a^* = -0,32D$ e forçam o deslocamento de H_N para o ponto fixo de orbital vazio. De acordo com a Eq. (6.11), Ω_B é maior que D , não aparecendo no gráfico. Assim, apenas as faixas de frequência correspondentes à travessia e ao ponto fixo de orbital vazio podem ser identificadas. Na primeira, W passa por um máximo, associado à alta densidade de estados próximo de $\hbar\Omega = E_a^*$. Na segunda, a densidade de estados cai e W se reduz drasticamente para aproximadamente 10^{-4} .

Um exemplo ilustrativo do caso C (evolução para o ponto fixo de orbital cheio) tendo sido apresentado na Fig. 14 da Seção 6.2, aqui se encerra a discussão dos resultados numéricos. O Capítulo VII resume as principais conclusões a que se chegou neste trabalho.

Figura 17. Largura de linha de absorção em função da frequência vibracional para os valores indicados dos parâmetros do modelo. Para $G=D$, $E_a^* = -0,32D$ (ver Fig.13) e portanto $E_a = 0 > E_a^*$, o Hamiltoniano H_N seguindo a trajetória B na Fig.15. Uma vez que $E_a - E_a^*$ é grande, mesmo para os maiores valores de Ω mostrados H_N já se encontra na região de travessia indicada pelo hachuriado no eixo horizontal superior. À semelhança do caso $E_a = -10^{-2}D$ na Fig.14, a largura de linha passa por um máximo nessa faixa, caindo rapidamente para um valor constante na região de orbital vazio, cuja densidade de estados é baixa.

CAPÍTULO VII

O objetivo mais amplo deste trabalho é aprimorar o modelo de Anderson-Newns¹¹, amplamente empregado para explicar propriedades eletrônicas de íons ou moléculas quimicamente adsorvidas em superfícies metálicas. O capítulo introdutório mostrou que, com raras exceções, a análise desse modelo, o qual prevê a transferência de carga elétrica do substrato para o adsorvido, bem como sua aplicação a variadas situações experimentais desconsideram a repulsão entre os elétrons transferidos para a impureza e a banda de condução do metal. Argumenta-se no Capítulo II que essa interação eletrostática é importante e discutiu-se o comportamento geral do modelo que a inclui.

A inclusão do termo repulsivo entre carga transferida e elétrons de condução encontra respaldo teórico na regra de soma de Friedel³⁶, a qual relaciona a ocupação eletrônica do adsorvido com a defasagem da banda de condução e que, em geral, é violada no modelo simples da adsorção química. Para blindar a carga adquirida pela impureza, defasagens próximas de $\pi/2$ são necessárias, exigindo forte interação eletrostática entre os dois componentes básicos do sistema.

No Capítulo III, as características gerais do modelo, que de problema de partículas independentes é transformado pela interação eletrostática G em Hamiltoniano de muitos corpos, foram discutidas. Uma argumentação simples, explorando a competição entre as escalas de energia no Hamiltoniano, permitiu que se previssem comportamentos qualitativamente distintos para diferentes escolhas dos parâmetros do modelo.

Nos Capítulos IV e V, retomou-se essa discussão em linguagem mais formal. As técnicas teóricas do grupo de renormaliza -

ção dissecam o Hamiltoniano do modelo, permitindo que se identifiquem claramente as escalas de energia associadas aos diversos graus de liberdade. Além de permitir o cálculo (numérico, porém uniformemente preciso em todo o espaço dos parâmetros) das propriedades físicas do modelo, o método fornece uma interpretação unificada das mesmas. É especialmente gratificante observar-se que o Hamiltoniano geral emerge dessa interpretação como extensão natural do caso particular $G=0$. Assim, a simplicidade de interpretação física, a atraente característica do modelo de Anderson-Newns que motivou o seu largo emprego nos últimos quinze anos³⁷, é preservada no Hamiltoniano para $G \neq 0$.

Dessarte na região de baixas energias, por exemplo, o modelo se reduz (quer $G=0$, quer não) a um líquido de Fermi cujas propriedades apenas através de sua densidade de estados dependem dos parâmetros do modelo. Nesse limite, embora a determinação quantitativa de propriedades físicas (as quais dependem da densidade de estados) exija que se diagonalize o Hamiltoniano do modelo, o comportamento qualitativo do sistema metal-adsorvido é sempre simples.

Como aplicação específica dessas idéias, focalizaram-se as recentes medidas⁸ espectroscópicas de reflexão de radiação infravermelha pelo radical H_3CO^- adsorvido em superfície de cobre. A energia dos modos vibracionais, da ordem 0,3eV, sugere que a excitação de elétrons e buracos na banda de condução seja responsável pelo alargamento das linhas de absorção, e a observada⁸ uniformidade das larguras de linha em função das frequências de vibração indica que a imagem de líquido de Fermi acima sugerida seja apropriada.

Conforme discutido no Capítulo I, a aplicação¹¹ do modelo de Anderson-Newns a esse problema peca por exigir larguras de

ressonância (Γ) excessivamente grandes, da ordem de 0,5eV. O aperfeiçoamento do modelo, (via inclusão de interação eletrostática entre a carga do adsorvido e os elétrons do metal) vence essa dificuldade, os resultados numéricos do Capítulo VI mostrando que para um valor razoável do potencial G , os resultados da Ref.11 podem ser reproduzidos com Γ reduzido por uma ordem de grandeza.

A necessidade²³ de se empregarem grandes larguras de ressonância para explicar resultados experimentais, aliada à dificuldade de se calcularem os parâmetros do modelo têm conduzido a um ponto de vista mais simplista, em que esses parâmetros são encarados como fenomenológicos ou constantes renormalizados que descrevem as propriedades de um líquido de Fermi. O presente trabalho mostra que é possível, através de um cálculo cuidadoso, acompanhar-se a renormalização desses parâmetros desde a região de altas energias (em que podem ser determinadas "ab initio") até o domínio de baixas energias (no qual a descrição de líquido de Fermi é válida). Em vista da tendência (recentemente acentuada³⁸) para se determinarem desde primeiros princípios as propriedades de sistemas metal-adsorvido, esse tipo de cálculo deverá tornar-se progressivamente mais importante.

Um último aspecto do trabalho aqui apresentado merece destaque. Embora quase que uma década tenha transcorrido desde a solução de Wilson²² para o problema Kondo, e a despeito dos recentes progressos³⁹ na aplicação do "Bethe ansatz", a análise do modelo aqui apresentado é a primeira solução de problema dinâmico de muitos corpos válida para todo espaço paramétrico. O método desenvolvido por Wilson destinava-se, em sua forma original, a calcular propriedades termodinâmicas de sistemas metal-impureza, e como tal foi aplicado a diversos modelos^{22,29,33}. A análise do problema das singularidades dos raios X ³² constitui exemplo de emprego do

método em um problema dinâmico, porém de partículas independentes. Os avanços resumidos nos Apêndices A1 e A2 permitem, porém, que a técnica do grupo de renormalização se estenda a Hamiltonianos consideravelmente mais complexos.

Exemplos desse tipo de Hamiltoniano, que estão sendo estudados, são os cálculos (1) de espectros de foto-emissão por raios X de compostos com valência flutuante, (2) do coeficiente de adesão (sticking coefficient) de moléculas incidentes em superfícies metálicas, e (3) dos tempos de relaxação dos núcleos de íons adsorvidos em substratos metálicos. O problema da resistividade de ligas magnéticas diluídas é clássico por vir desafiando os teóricos desde há duas décadas, em contraste com a ressonância paramagnética eletrônica de impurezas magnéticas diluídas em compostos com valência flutuante, que tem recebido atenção mais de experimentais que de teóricos. Para todos esses problemas, as perspectivas de solução com as técnicas aqui descritas são boas e tendem a melhorar nos próximos anos com o esperado desenvolvimento de novos recursos computacionais.

APÊNDICE A1

TRIDIAGONALIZAÇÃO DO HAMILTONIANO DE CONDUÇÃO

Partindo da Eq.(4.3) para o Hamiltoniano de condução ,
que com a definição

$$\bar{H} = 2H_c / D(1+\Lambda^{-1}) , \quad (A.1)$$

se escreve

$$\bar{H} = [(1+\Lambda^{-2})/(1+\Lambda^{-1})] (a^+ a - b^+ b) + \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m-2} (a_m^+ a_m - b_m^+ b_m) \quad (A.2)$$

e da definição (4.6) ,

$$\begin{aligned} \sqrt{2} f_{0z}^+ &= (1-\Lambda^{-2})^{1/2} (a^+ + b^+) + (1-\Lambda^{-1})^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-z/2} \times \Lambda^{-m/2} \\ &\times (a_m^+ + b_m^+) , \end{aligned} \quad (A.3)$$

este Apêndice pretende derivar a Eq.(4.9) , em que o Hamiltoniano de condução toma a forma tri-diagonal

$$\bar{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n^z (f_{nz}^+ f_{n+1z} + \text{h.c.}) . \quad (A.4)$$

A derivação é operacional, prescrevendo um processo para se calcularem os elementos de matriz ϵ_n^z , e embora simples, é extensa. Aqui, apenas os seus passos principais serão delineados, as passagens omitidas podendo, no entanto, facilmente ser derivadas.

Como passo preliminar, convém definir a notação

$$[\bar{H}, A]_n = \underbrace{[H, [H, \dots [H, A]]]}_{n \text{ comutadores}}. \quad (\text{A.5})$$

Raciocinando por recorrência, é então fácil mostrar-se que

$$\begin{aligned} [\bar{H}, \sqrt{2} f_{oz}^+]_n &= (1-\Lambda^{-z})^{1/2} \left(\frac{1+\Lambda^{-2}}{1+\Lambda^{-1}} \right)^n [a^+ + (-1)^n b^+] + \\ &+ (1-\Lambda^{-1})^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(2n+1)(m+z)/2} [a_m^+ + \\ &+ (-1)^n b_m^+] ; \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

para referência futura, o lado direito dessa expressão será denotado $\sqrt{2} \phi_{n-1}(\Lambda, z)$.

Para que a Eq. (A.4) valha, é necessário que

$$[H, f_{oz}] = \epsilon_o^z f_{1z}^+, \quad (\text{A.7})$$

e, anticomutando ambos os membros dessa equação com seus hermiteanos conjugados, vem da Eq. (A.6) para $n=1$ que

$$(\epsilon_o^z)^2 = \{\phi_o^+(\Lambda, z), \phi_o(\Lambda, z)\}, \quad (\text{A.8})$$

ou seja

$$(\epsilon_o^z)^2 = [(1+\Lambda^{-z})/(1+\Lambda^{-1})]^2 (1-\Lambda^{-z}) + \Lambda^{-3z} (1-\Lambda^{-1})/(1-\Lambda^{-3}). \quad (\text{A.9})$$

Os demais elementos de matriz ϵ_{nz} serão determinados por

recorrência: conhecidos ϵ_{iz} , ($i=0,1,\dots,n-1$) procura-se encontrar ϵ_{nz} que, para maior destaque, será denotado $\underline{x}$. Dando início ao cálculo de ϵ_{nz} , define-se

$$\bar{H}_n = \bar{H} - x f_{n+1z}^+ f_{nz} . \quad (A.10)$$

Segue dessa definição que

$$[\bar{H}, f_{0z}^+]_{n+1} = [\bar{H}_n + x f_{n+1z}^+ f_{nz}, f_{0z}^+]_{n+1} \quad (A.11)$$

Por outro lado, partindo das Eqs.(A.4) e (A.10), mostra-se que

$$\begin{aligned} [\bar{H}_n, f_{0z}^+]_n &= \epsilon_0^z \epsilon_1^z \dots \epsilon_{n-1}^z f_{nz}^+ + \\ &+ \text{termos proporcionais a } f_{n-2z}^+, f_{n-4z}^+, \dots, \end{aligned} \quad (A.12)$$

de modo que a expansão da soma dentro do colchete no lado direito da Eq.(A.11) se resume a dois termos, isto é,

$$[\bar{H}, f_{0z}^+]_{n+1} = [\bar{H}_n, f_{0z}^+]_{n+1} + x [f_{n+1z}^+ f_{nz}, [\bar{H}_n, f_{0z}^+]_n] . \quad (A.13)$$

Mais ainda, a Eq.(A.12) permite que se compute o segundo comutador no lado direito da Eq.(A.13), conduzindo a

$$[\bar{H}, f_{oz}^+]_{n+1} = [\bar{H}_n, f_{oz}^+]_{n+1} + x \epsilon_o^z \epsilon_1^z \dots \epsilon_{n-1}^z f_{n+1z}^+ \quad (A.14)$$

Uma vez que o lado esquerdo dessa expressão é conhecido, x (isto é, ϵ_n^z) poderá ser encontrado desde que se calcule o primeiro comutador do lado direito. Para isso, observa-se inicialmente que, para qualquer constante α , o comutador genérico $[\bar{H}_n, \alpha f_{mz}^+]$ (m inteiro no intervalo $0 < m < n$) pode ser calculado através de um produto matricial:

$$[\bar{H}_n, \alpha f_{mz}^+] = \alpha \tilde{f}^+ \mathcal{H}_n \tilde{u}(m+1) \quad (A.15)$$

onde $\tilde{f}^+ = (f_{oz}^+ f_{1z}^+ \dots f_{nz}^+)$, o vetor coluna $\tilde{u}(m+1)$ tem todos seus elementos nulos exceto o $m+1$ -ésimo elemento, $u_{m+1}=1$, e $\mathcal{H}_n$ é a matriz tridiagonal de dimensão $(n+1) \times (n+1)$ cujos elementos não nulos são

$$[\mathcal{H}_n]_{ij} = \epsilon_{i-1} \delta_{i+1,j} + \epsilon_{i-2} \delta_{i,j+1} \quad (i, j=1, \dots, n) \quad (A.16)$$

Da Eq. (A.15) segue imediatamente que

$$[\bar{H}_n, f_{oz}^+]_{n+1} = \tilde{f}^+ [\mathcal{H}_n]^{n+1} \tilde{u}(1) \quad (A.17)$$

Finalmente, anti-comutando ambos os membros da Eq. (A.14) com seus hermiteanos conjugados, encontra-se

$$x^2 (\epsilon_o^z \epsilon_1^z \dots \epsilon_{n-1}^z)^2 = F_n(\Lambda, z) + \tilde{u}^+(1) (\mathcal{H}_n)^{2n+2} \tilde{u}(1), \quad (A.18)$$

onde o primeiro termo do lado direito é

$$F_n(\Lambda, z) \equiv \{\phi_n^+(\Lambda, z), \phi_m(\Lambda, z)\} = (1-\Lambda^{-z}) \left[(1+\Lambda^{-z})/(1+\Lambda^{-1}) \right]^{2n+2} + \Lambda^{-(2n+3)z} (1-\Lambda^{-1})/(1-\Lambda^{-(2n+3)}) \quad (\text{A.19})$$

Conhecidos ε_i^z ($i=1, \dots, n-1$), a Eq. (A.18) permite portanto que se encontre $\varepsilon_n^z = x$.

APÊNDICE A2

DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE CONVOLUÇÃO

Este apêndice expõe o cálculo analítico que conduz ao procedimento na Seção 4.3B. A convolução que converte o espectro discreto resultante da aplicação da regra áurea de Fermi em uma função contínua da frequência Ω é imprescindível para se obter qualquer propriedade dinâmica a partir do Hamiltoniano discretizado, Eq.(4.13). Assim, dado que o cálculo analítico das larguras de linha de absorção vibracional é impraticável, para definir o processo de convolução calcula-se analiticamente a densidade de estados $\rho(\hbar\Omega)$ associada com o nível a na energia $\hbar\Omega > 0$, dada por

$$\rho(\hbar\Omega) = \sum_F |\langle F | a^+ | I \rangle|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\Omega) . \quad (A.1)$$

A Eq.(A.1) pode ser vista como um caso particular da regra áurea de Fermi em que o Hamiltoniano de perturbação é

$$\bar{H}_x \sim a^+ d e^{-i\Omega t} + \text{h.c.}, \quad (A.2)$$

o operador de Fermi d aniquilando um elétron em um nível ocupado no estado $|I\rangle$ porém vazio nos estados $|F\rangle$.

Para o caso em que $G=0$, a densidade de estados (A.1) pode ser calculada analiticamente com base no Hamiltoniano discretizado, o processo necessário para convertê-la a função contínua de Ω definindo a função de convolução f na Eq.(4.32).

A.1. Diagonalização de H_N

Para computar o lado direito da Eq.(A.1), é necessário

diagonalizar-se o Hamiltoniano discretizado H_N , Eq.(4.13). Nesta seção, esse procedimento será ilustrado pela análise do caso restrito $Z=1$, $E_a > 0$. Por outro lado, uma vez que $\hbar\Omega > 0$, apenas os autovalores positivos de H_N e os auto-vetores associados precisam ser determinados.

No caso em enfoque, $G=0$, H_N assume a forma quadrática

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \left[\tilde{E}_a a^\dagger a + \tilde{V} (f_0^\dagger a + \text{h.c.}) + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_n^\dagger f_{n+1} + \text{h.c.}) \right] . \quad (\text{A.1})$$

O último termo no membro direito é o Hamiltoniano de condução que, conforme discutido na Seção 5.1A, pode escrever-se

$$H_C^N = \sum_{j=1}^L \eta_j (a_j^\dagger a_j - b_j^\dagger b_j) , \quad (\text{A.2})$$

onde $L \equiv (N+1)/2$ e

$$\begin{aligned} a_j &\equiv g_j , \\ b_j &\equiv h_j^\dagger \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo agora na Eq.(A.1) o operador f_0 , Eq.(5.4), pelos operadores a_j e b_j definidos pela identidade (A.3), encontra-se que

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \tilde{E}_a a^\dagger a + \Lambda^{-(N-1)/4} \tilde{V} \sum_{j=1}^L [\alpha_j (a_j^\dagger + b_j^\dagger) a + \text{h.c.}] + H_C^N \right\} \quad (\text{A.4})$$

Sejam agora os auto-vetores associados a energias posit

vas de H_N , os quais são combinações lineares de $\underline{a}$ e dos a_j, b_j ($j=1, \dots, L$), denotados por C_m . Há $L+1$ desses auto-vetores: $\underline{L}$ associados aos estados de condução acima do nível de Fermi e $\underline{um}$ ao orbital $\underline{a}$. Tem-se que

$$C_m = A^m a + \sum_{j=1}^L (A_j^m a_j + B_j^m b_j) \quad , \quad (A.5)$$

onde os coeficientes A^m , A_j^m e B_j^m ($m=1, \dots, L+1$ e $j=1, \dots, L$) devem ser determinados.

Denotando por $\hat{\eta}_m$ ($m=1, \dots, L+1$) os auto-valores positivos de H_N , das Eqs. (A.4) e (A.5) derivam-se as três seguintes equações para os coeficientes A^m , A_j^m e B_j^m :

$$(\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{E}_a - \hat{\eta}_m) A^m + \Lambda^{(N-1)/4} \tilde{V} \sum_{j=1}^L \alpha_j (A_j^m + B_j^m) = 0, \quad (A.6)$$

$$(\eta_j - \hat{\eta}_m) A_j^m + \Lambda^{(N-1)/4} \tilde{V} \alpha_j A^m = 0, \quad (A.7)$$

$$-(\eta_j + \hat{\eta}_m) B_j^m + \Lambda^{(N-1)/4} \tilde{V} \alpha_j A^m = 0, \quad (A.8)$$

com $m=1, \dots, L+1$ e $j=1, \dots, L$.

Das Eqs. (A.7) e (A.8) os coeficientes A_j^m e B_j^m podem determinar-se em função dos A^m . Substituindo na Eq. (A.6) obtêm-se uma equação para os auto-valores $\hat{\eta}_m$:

$$\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{E}_a - \hat{\eta}_m = 2\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{V}^2 \sum_{j=1}^L \alpha_j^2 \hat{\eta}_m / (\eta_j^2 - \hat{\eta}_m^2). \quad (A.9)$$

Para se resolver essa equação, escrevem-se os $\hat{\eta}_m$ na forma

$\Lambda^{m-1-\gamma}$ e procuram-se determinar os expoentes $\gamma=\gamma(m)$. Lembrando que $\eta_j=\Lambda^{j-1}$, ver Fig.10, e que $2\alpha_j^2 = (1-\Lambda^{-1}) \Lambda^{(j-1)}$, ver Eq.(5.6), escreve-se a Eq.(A.9) na forma

$$\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{E}_a - \Lambda^{m-1-\gamma} = \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{V}^2 (1-\Lambda^{-1}) \sum_{j=1}^L \Lambda^{m+j-\gamma} / (\Lambda^{2j} - \Lambda^{2m-2\gamma}) \quad (A.10)$$

Para $m \gg 1$, o somando na última parcela do lado direito decresce rapidamente tanto para $m \gg j$ como para $m \ll j$. Os limites da soma podem, portanto, estender-se de $-\infty$ a ∞ ; por outro lado, com essa extensão a soma pode ser computada por uma transformação de Sommerfeld-Watson⁴⁰, que dá

$$\sum_{j=-\infty}^{\infty} \Lambda^{j+m-\gamma} / (\Lambda^{2j} - \Lambda^{2m-2\gamma}) = -\pi \cotg(\pi\gamma) / 2\ln\Lambda + \mathcal{O}[\exp(-2\pi^2/\ln\Lambda)] \quad (A.11)$$

Para $\Lambda=3$, o último termo à direita é da ordem de 10^{-8} e pode ser desprezado, a Eq.(A.10) tomando a forma

$$\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{E}_a - \Lambda^{-(m-1-\gamma)} + \pi \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{V}^2 (1-\Lambda^{-1}) \cotg(\pi\gamma) / 2\ln\Lambda = 0, \quad (A.12)$$

ou seja,

$$\tg(\pi\gamma) = \Gamma / A_{\Lambda} (E_a - E_m), \quad (A.13)$$

onde

$$E_m = (D/2) (1+\Lambda^{-1}) \Lambda^{-(N-1)/2+m-1-\gamma} \quad (\text{A.14})$$

é um auto-valor do Hamiltoniano do modelo (com dimensão de energia) e A_Λ é dado pela Eq.(5.23).

Para $\Lambda \rightarrow 1$, A_Λ tende rapidamente à unidade e a Eq.(A.13) se escreve

$$\text{tg}(\pi\gamma) = \Gamma / (E_a - E_m) ,$$

que, com a identificação

$$\delta = \pi\gamma , \quad (\text{A.15})$$

coincide com a expressão¹⁵ para as defasagens próximo de uma ressonância de largura Γ , centrada em E_a .

Encontrados os auto-valores de H_N , passa-se agora a considerar a determinação de seus auto-vetores. Destes, apenas os coeficientes A^m ($m=1, \dots, L+1$) são necessários para o cálculo apresentado na Seção A.2; os coeficientes A_j^m e B_j^m , ligados aos A^m pelas Eqs.(A.7) e (A.8), não serão computados.

Os coeficientes que compõem os auto-vetores são determinados pela condição de normalização

$$(A^m)^2 + \sum_{j=1}^L [(A_j^m)^2 + (B_j^m)^2] = 1 \quad (\text{A.16})$$

Substituindo as parcelas dentro do colchete no lado esquerdo pelas suas expressões extraídas das Eqs. (A.7) e (A.8), tem-se que

$$(A^m)^2 \left\{ 1 + \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{V}^2 (1-\Lambda^{-1}) \sum_{j=1}^L \left[\Lambda^{j-1} / (\Lambda^{j-1} - \Lambda^{m-1-\gamma})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \Lambda^{j-1} / (\Lambda^{j-1} + \Lambda^{m-1-\gamma})^2 \right] / 2 \right\} = 1 \quad (A.17)$$

onde já se substituíram $\eta_j = \Lambda^{j-1}$, $\hat{\eta}_m = \Lambda^{m-1-\gamma}$, e $\alpha_j^2 = (1-\Lambda^{-1}) \Lambda^{j-1}/2$.

Uma vez que o termo dentro dos colchetes no lado esquerdo da Eq. (A.17) decresce rapidamente tanto para $j \gg m$ como para $j \ll m$, os limites da soma dentro da chave podem estender-se de $-\infty$ a ∞ . A transformação de Sommerfeld-Watson⁴⁰, que conduz a

$$\sum_{j=-\infty}^{\infty} \Lambda^{j-1} / (\Lambda^{j-1} - \Lambda^{m-1-\gamma})^2 + \Lambda^{j-1} / (\Lambda^{j-1} + \Lambda^{m-1-\gamma})^2 = \\ = \Lambda^{-m-1-\gamma} \pi^2 \operatorname{cosec}^2(\pi\gamma) / \ln^2 \Lambda + \mathcal{O}[\exp(-2\pi^2 / \ln \Lambda)], \quad (A.18)$$

reescreve a Eq. (A.17) na forma aproximada

$$A^m \cong [1 + \pi^2 (1-\Lambda^{-1}) \tilde{V}^2 \Lambda^{(N-1)/2-m+1+\gamma} \operatorname{cosec}^2(\pi\gamma) / 2 \ln^2 \Lambda]^{-1/2}, \quad (A.19a)$$

que, com auxílio da Eq. (A.14), escreve-se

$$A^m = [\operatorname{sen}^2(\pi\gamma) + \pi \Gamma / A_{\Lambda} E_m \ln \Lambda]^{-1/2} \operatorname{sen} \pi\gamma \quad (A.19b)$$

A.2. Densidade de estados

Para construir o estado inicial $|I\rangle$ na Eq. (A.1), que dá a densidade de estados associada com o nível a , preenchem-se todos os níveis abaixo da energia de Fermi, isto é, todos os níveis com auto-valores negativos. Uma vez que H_N define um Hamiltoniano de

partículas independentes, para que o elemento de matriz $\langle F|a^+|I\rangle$ não se anule é necessário que $|F\rangle$ contenha apenas um elétron a mais (em um dos níveis desocupados acima do nível de Fermi), isto é,

$$|F\rangle = C_m^+ |I\rangle, \quad (\text{A.20})$$

sujeito ainda à condição de conservação de energia, a qual impõe que

$$E_F - E_I = E_m = \hbar\Omega \quad (\text{A.21})$$

onde as energias E_m são dadas pela Eq. (A.14).

Como consequência dessa condição, o gráfico da densidade de estados calculada segundo a Eq. (A.1) em função de Ω é uma sequência de linhas discretas nas frequências dadas pela Eq. (A.21), com $m=1, \dots, L+1$. A intensidade de cada linha é dada por

$$|\langle F|a^+|I\rangle|^2 = (A^m)^2, \quad (\text{A.22})$$

ou, da Eq. (A.19b),

$$|\langle F|a^+|I\rangle|^2 = \text{sen}^2(\pi\gamma) / [\text{sen}^2(\pi\gamma) + \pi\Gamma / (A_\Lambda E_m \ln\Lambda)]. \quad (\text{A.23})$$

Encare-se agora a tarefa de suavizar esse espectro. Para isso, a densidade de estados será calculada apenas nas frequências Ω satisfazendo à Eq. (A.21), e as linhas discretas dadas pela Eq. (A.1) serão convoluídas com uma função f dada por [cf. Eq. (4.32)]

$$f(\Omega, \omega) = \begin{cases} 1/\theta \ln \Lambda & \text{para } |\ln(\frac{\omega}{\Omega})| < \theta \ln \sqrt{\Lambda} \\ 0 & \text{para } |\ln(\frac{\omega}{\Omega})| > \theta \ln \sqrt{\Lambda} \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

onde o parâmetro $\theta = \theta(\Omega)$ será escolhido de forma a assegurar uma convergência rápida para o limite $\Lambda \rightarrow 1$, a densidade de estados convoluída sendo calculada de

$$\bar{\rho}(\Omega = E_m) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f(\Omega, \omega) d \ln \omega. \quad (\text{A.25})$$

Para especificar o parâmetro θ na Eq. (A.24), observa-se em primeiro lugar que, para $\Lambda \rightarrow 1$, a expressão entre colchetes no lado direito da Eq. (A.23) é singular. No limite do contínuo, apenas o segundo termo dessa expressão contribui para $|\langle F | a^+ | I \rangle|^2$; assim, o primeiro termo $[\sin^2(\pi\gamma)]$, que é espúrio mas, para $\Lambda \approx 3$ e $\gamma \approx 1/2$, contribui significativamente, deve ser eliminado. Isso se consegue definindo

$$\theta(\Omega = E_m) = \pi\Gamma / [\pi\Gamma + \sin^2(\pi\gamma) A_{\Lambda} E_m \ln \Lambda], \quad (\text{A.26})$$

que tende à unidade no limite do contínuo e que, para Λ genérico, conduz ao seguinte resultado para a densidade de estados convoluída:

$$\bar{\rho}(\Omega = E_m) = \sin^2(\pi\gamma) A_{\Lambda} / \pi\Gamma \quad (\text{A.27})$$

Transformações trigonométricas imediatas a partir da Eq. (A.13) conduzem então ao resultado

$$\bar{\rho}(\hbar\Omega=E_m) = (\Gamma/A_\Lambda)/\pi[(E_m-E_a)^2+(\Gamma/A_\Lambda)^2] , \quad (A.28)$$

o qual, visto que $A_\Lambda \rightarrow 1$ rapidamente quando $\Lambda \rightarrow 1$, converge para a expressão do contínuo, dada pela Eq.(1.2),

$$\rho(\varepsilon) = \Gamma/\pi[(\varepsilon-E_a)^2+\Gamma^2] . \quad (A.29)$$

A Eq.(A.26), relacionando θ com γ e E_m , pode escrever-se em forma mais prática para aplicações numéricas. Para o caso geral (parâmetro de discretização z não necessariamente unitário), a extensão da Eq.(A.14) é

$$E_m = (D/2)(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{-(N-1)/2+m-z-\gamma} \quad (A.30)$$

Derivando ambos os membros em relação a z , e usando a Eq.(A.13) para encontrar $d\gamma/dz$, encontra-se que

$$dE_m/dz = -\pi\Gamma/[A_\Lambda \sin^2 \pi\gamma + \pi\Gamma/E_m \ln\Lambda] , \quad (A.31)$$

Essa expressão, comparada com a Eq.(A.26), fornece a seguinte relação entre θ e dE_m/dz :

$$\theta = -(1/\ln\Lambda) d\ln E_m/dz , \quad (A.32)$$

igualdade que completa a definição, Eq.(A.24), da função de convolução.

Para $G \neq 0$, a Eq.(A.32) permite que se calcule numericamente o valor de θ através do seguinte expediente: para um dado z (exemplo: $z=1$), diagonaliza-se o Hamiltoniano H_N pelo processo i-

terativo descrito na Seção 4.2; em seguida, repete-se a diagonalização para z ligeiramente maior (exemplo: $z=1,0001$). A derivada no lado direito da Eq.(A.32) pode então ser computada numericamente, as energias E_m sendo dadas pelo critério enunciado na Seção 4.3B.

A definição (A.32) do parâmetro θ é uma das principais contribuições técnicas deste trabalho. Sem ela, isto é, substituindo-se θ pela unidade na Eq.(A.24), erros de até 50% resultam nas larguras de linha calculadas próximo da ressonância, conforme se verifica comparando resultados obtidos para diferentes valores de Λ . Em contraste, o procedimento acima descrito garante excelente convergência mesmo para $\Lambda \approx 3$, fazendo da discretização uma fonte insignificante de erros.

REFERÊNCIAS

1. Vejam-se vários artigos em "The nature of the surface chemical bond", organizado por G.Ertl e T.N.Rhodin. (North-Holland , Amsterdam, 1979), ou por exemplo Proceedings of the Fifth European Conference on Surface Science", organizado por J. Vennik, L.Fiermans, R.De Gryse e R.Hoogewijs, Surf.Sc.126, 1-753 (1983).
2. G.A.Somorjai, Surf.Sci.89, 496 (1979).
3. Para citar um exemplo, D.Chadwick e M.A.Karolewski, Surf.Sci.126, 41 (1983).
4. B.A.Sexton, Surf.Sci.88, 299 (1979).
5. T.M.Duncan e C.Dykowski, Surf.Sci.Rep.1, 157 (1981).
6. F.M.Hoffmann, Surf.Sci.Rep.3, 107 (1983).
7. Y.J.Chabal e A.J.Sievers, Phys.Rev.Lett.44, 944 (1980).
8. R.Ryberg, Chem.Phys.Lett.83, 423 (1981); Surf.Sci.113, 627 (1982).
9. S.Andersson e J.Harris, Phys.Rev.Lett. 48, 545 (1982); S.Andersson, P-A.Karlsson, e M.Persson, Phys.Rev.Lett.51, 2378 (1983); A.M.Berō e L.Ollé, Surf.Sci. 1, 170 (1983).
10. R.B.Bailey, T.Iri e P.L.Richards, Surf.Sci.100, 626 (1980); D.L.Allara, D.Teicher, J.F.Durana, Chem.Phys.Lett.84, 20 (1981).
11. B.N.J.Persson e R.Ryberg, Phys.Rev.Lett.48, 549 (1982).
12. B.N.J.Persson e M.Persson, Solid Stae Comm.36, 175 (1980).
13. P.W.Anderson, Phys.Rev.124, 41 (1962).
14. D.M.Newns, Phys.Rev.178, 1123 (1969).
15. J.Kondo em "Solid State Physics" organizado por H.Enrenreich , F.Seitz e D.Turnbull (Academic Press, New York, 1969) vol.23 , p.183.

16. M.Falk e E.Whalley, J.Chem.Phys.34, 1554 (1961).
17. B.N.J.Persson e M.Persson, Surf.Sci.97, 609 (1980).
18. K.H.Drexhage, J.Luminescence 1, 693 (1970).
19. B.N.J.Persson, Solid State Comm. 30, 163 (1979).
20. S.Chiang, R.G.Tobin, P.L.Richards, e P.A.Thiel, Phys.Rev.Lett.
52, 648 (1984).
21. W.Domcke, L.S.Cederbaum, J.Schermer, e W. von Niessen, Phys.
Rev.Lett.42, 1237 (1979); O.Gunnarsson e K.Schönhammer, Phys.
Rev.B21, 5863 (1980).
22. K.G.Wilson, Rev.Mod.Phys. 47, 773 (1975).
23. O.Gunnarsson e K.Schönhammer, Phys.Rev.Lett.41, 1608 (1978).
24. Aqui k e k' são auto-estados das Eqs.(2.1), (2.4) e (2.5).
25. P.Nozières e C.T.de Dominicis, Phys.Rev.178, 1097 (1969).
26. P.Schlottmann, J.Magn.Mat.7, 72 (1978); J. de Phys.(Paris)
39, CG-1486 (1978); Solid State Commun.38, 1087 (1981) ;
P.B.Wiegman e A.M.Finkelshtein, Sov.Physics JETP 48, 102 (1978).
27. R.Ramirez, L.M.Falicov e J.C.Kimball, Phys.Rev.B 2, 3383 (1970).
28. V.M.Filyov e P.B.Wiegman , Phys.Lett.76A, 283 (1980).
29. L.N.Oliveira e J.W.Wilkins, Phys.Rev.Lett.47, 1553 (1981).
30. G.D.Mahan, em "Solid State Physics", organizado por H.
Enrenreich, F.Seitz e D.Turnbull (Academic Press, New York,
1974), vol.29, p.75.
31. C.A.Swamts, J.D.Dow, e C.P.Flynn, Phys.Rev.Lett.43, 158 (1979),
U. von Barth e G.Grossman, Solid State Comm.32, 645 (1979).
32. L.N.Oliveira e J.W.Wilkins, Phys.Rev.B 24, 4863 (1981).
33. H.R.Krishna-murthy, J.W.Wilkins, e K.G.Wilson , Phys.Rev.B 21,
1003 (1980); Phys.Rev.B 21, 1044 (1980).
34. Veja-se, por exemplo, "Solid State Physics", N.W.Ashcroft e N.
D.Mermin (Holt, Rhinehart e Winston, N.York, 1976), p.264.

35. Esse fator aparece naturalmente na análise do problema das singularidades no espectro de absorção de raios X em metais pelas técnicas de grupo de renormalização, descrita na Ref.32. Veja-se alternativamente L.N.Oliveira, tese de doutorado, Cornell University, Ithaca, N.Y. (1981), não publicada.
36. J.Friedel, Advan.Phys.3, 445 (1954); Nuovo Cimento Suppl.7 , 287 (1958); para uma análise do modelo de Anderson para impurezas magnéticas à luz dessa regra de soma veja-se F.D.M.Haldane, Phys.Rev.B 15, 2477 (1977).
37. Além das Refs.11, 21 e 23, veja-se, por exemplo, S.E.Furtak e J.Reyes, Surf.Sci.93, 351 (1980); J.I.Gerstern, R.L.Brike, e J.R.Lombardi, Phys.Rev.Lett.43, 147 (1979).
38. M.Persson e B.Hellsing, Phys.Rev.Lett. 49, 662 (1982) e referências aí citadas.
39. N.Andrei e C.Destri, Phys.Rev.Lett.,52, 364 (1984) e referências citadas.
40. Veja-se "Mathematical Methods of Physics", J.Mathews e R.L.Walker (W.A.Benjamin, Menlo Park, Calif.1973), p.73-75.