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

CÁLCULOS DE ESPECTROS DE FOTO-EMISSÃO ELETRÔNICA DE UM DÍMERO ADSORVIDO EM METAL

Valter Luiz Líbero

USP / IFQSC / SBI
8-2-000833

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do Título de Doutor em Ciências Física Básica

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Valter Luis Libero **APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 29 **DE** agosto **DE** 1989

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira (orientador)

Prof. Dr. Lidério C. Ioriatti Junior

Prof. Dr. Amir O. Caldeira

Prof. Dr. Mucio Amado Continentino

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Dedico este trabalho à

SIBELY,

pelo carinho e atenção que ela dedicou a mim, que me foi tão importante em muitos momentos. Seu jeito especial e próprio de ser me cativou e hei de lembrá-lo sempre com muita consideração.

Agradecimentos

Agradecer ao Prof. Luiz Nunes, que me orientou neste trabalho, seria difícil caso ele não fosse conhecido e admirado por todos nós. Isso porque me faltariam as palavras mais adequadas para expressar o meu profundo reconhecimento ao seu valor como profissional e como pessoa também; me faltaria a maneira de dizer sua importância na minha formação, dado o seu constante exemplo de trabalho e sua paciência para comigo. No entanto, todos nós conhecemos o Luiz e, então, não há necessidade de eloqüentes elogios que retratariam apenas o óbvio. Quero apenas externar que sempre me sentirei profundamente orgulhoso de ter sido seu orientado.

Agradeço a todos os professores do DFCM, mas em especial ao Prof. Drugowich de Felício pelo exemplo que ele sempre foi para mim e pela amizade e atenção que ele sempre mostrou para comigo. Saliento também o Prof. Sylvio Goulart Rosa, pelo apoio firme que sempre recebi dele, preocupado que sempre foi com a formação de todos os pós-graduandos.

À Mara, Carolina e Luíza meu inesquecível agradecimento pela acolhida em Santa Bárbara - USA, que tornou ainda mais agradável minha estada lá.

As amizades que tive e tenho dentro do Departamento dentre os meus colegas companheiros de tese sempre me foram muito importantes no dia-a-dia de trabalho. Quero destacar, a Marisa, o Abraham, a Dayse e o Giomal com quem tive maior relacionamento profissional e convívio.

Agradeço também aos funcionários que diretamente ou indiretamente contribuiram para a realização deste trabalho. Em particular, ao Ítalo, Dudu, Valdecí, Valdir, Wladeres, Bia, Ana, Maria, Mara e Sibely. Também à minha secretária Cecília, com quem sempre tive um ótimo relacionamento profissional e à secretária Irene que datilografou este trabalho, dando-lhe uma forma digna de nota.

Por fim, mas talvez o mais fundamental de todos os agradecimentos, aos meus Pais, que sempre souberam com seu amor, dedicação e exemplo, mostrar-me o valor do trabalho e da educação na formação de uma pessoa, valores esses que me são muito importantes.

RESUMO

Através da técnica do Grupo de Renormalização desenvolvida por Wilson em 1975, calcula-se o espectro de fotoemissão de elétrons (XPS) de um sistema constituído de dois níveis profundos separados pela distância R, acoplados entre si e adsorvidos num metal.

A simetria de inversão desse sistema permite que se definam dois espectros de correntes, dos elétrons fotoemitidos do orbital ligante e do anti-ligante do adsorvido, respectivamente. Próximo ao limiar de fotoemissão (ω_T) esses espectros seguem lei de potência; os expoentes correspondentes são determinados e expressos (com leis universais) em termos das defasagens dos elétrons de condução.

Se a separação R entre os sítios for nula, o espectro associado ao orbital ligante terá uma singularidade em $\omega - \omega_T = \Delta$, onde Δ é a taxa de tunelamento eletrônico entre os níveis profundos. Com o aumento dessa separação a singularidade é arrendondada em razão de decaimentos não radiativos envolvendo os orbitais profundos, o que dá um tempo de vida finito ao buraco criado pelo raio-x. Este trabalho calcula pela primeira vez a renormalização da taxa de tunelamento, devido aos processos não radiativos.

ABSTRACT

The Renormalization Group technique developed by Wilson in 1975 is used to calculate photoemission spectra (XPS) for a dimer adsorbed on a metal; our model for this system comprises two deep levels, separated by a distance R, coupled to each other, and interacting electrostatically with the sorbate.

The inversion symmetry is used to define two electronics currents, coming from the bonding and anti-bonding orbitals of the dimer, respectively. Near threshold each spectrum follow a power law; the exponents are calculated and expressed (by universal laws) in terms of the phase shifts of the conduction electrons.

If the distance R between the levels is zero, the spectrum associated to the bonding orbital has a singularity at $\omega - \omega_T = \Delta$, where Δ is the electronic tunneling rate between the deep levels. For increasing R, the singularity is smoothed out, due to the non-radiative decay of an electron from the anti-bonding to the bonding orbital, which makes finite the lifetime of the hole created by the x-ray. This work presents the first accurate calculation of the renormalization of the tunneling rate by this non-radiative decay.

INDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO 1

1.1 Teoria de Muitos Corpos de Mahan-Nozières-de Dominicis . 4

1.2 Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons (XPS) 12

1.3 Definição do Modelo 14

1.3.A Impureza livre 16

1.3.B Dois níveis no mesmo sítio 17

1.3.C Dois centros desacoplados 18

1.3.D Dois centros infinitamente distantes. 18

1.4 Organização Geral do Trabalho 20

Capítulo II – GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO 23

2.1 Discretização Logarítmica da Banda de Condução 27

2.2 Simetria Esférica e Linearização da Banda 28

2.3 Base Discreta de Estados 30

Capítulo III – FOTOEMISSÃO DE ELETRONS DE UMA IMPUREZA COM SIMETRIA ESFÉRICA 37

3.1 Diagonalização de H_N 38

3.1.A H_N como forma quadrática 39

3.1.B Diagonalização iterativa de H_N 44

3.2 Probabilidades de Transição 49

3.3 Suavização do Espectro 53

Capítulo IV – FOTOEMISSÃO DE ELÉTRONS DE UMA IMPUREZA COM DOIS CENTROS 60

4.1 Adaptação do Hamiltoniano de Dois Centros ao Grupo de Renormalização 61

4.2 Leis de Conservação de H_N 66

4.3 Diagonalização de H_N 67

4.4 Truncamento de H_N 69

4.5 Correntes Fotoemitidas 70

4.5.A Cálculo iterativo das amplitudes de transição 72
4.6 Análise de Pontos Fixos 74
4.6.A Ponto fixo de impureza neutra 75
4.6.B Ponto fixo de orbital atômico 76
4.6.C Ponto fixo de orbital molecular 79

Capítulo V – ESPECTRO DE FOTOEMISSÃO DE UMA IMPUREZA COM DOIS CENTROS – RESULTADOS 88
5.1 Espectros de Fotoemissão 89
5.1.A Corrente advinda do orbital d_- 90
5.1.B Corrente advinda do orbital d_+ 91
5.2 Taxa Efetiva de Tunelamento 93

Capítulo VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES 102

APÊNDICE A – TEORIA DE PERTURBAÇÃO PARA Δ^* 106

APÊNDICE B – APROXIMAÇÃO DE TOMONAGA PARA Δ^* 109

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO – IFQSC
FÍSICA

CAPÍTULO I

Introdução

Este trabalho calcula, pela primeira vez, o espectro de fotoemissão de elétrons de níveis profundos de uma molécula com dois átomos, ou de duas impurezas interagentes, adsorvidas na superfície de um metal.

Em experimentos de fotoemissão, o sistema metal-adsorvido é irradiado com fótons de freqüência ω e os elétrons ejetados são detectados e a corrente medida em função de ω. Isso está esquematizado na Figura 1.

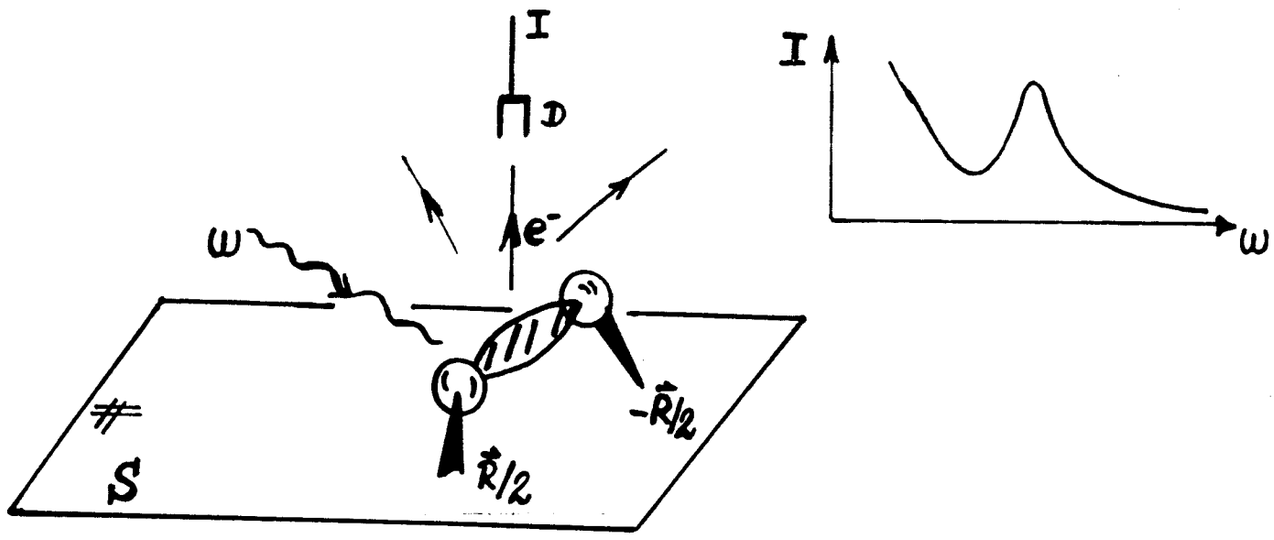


Figura 1: Esquema de uma experiência de fotoemissão de elétrons de uma impureza com dois átomos, adsorvida numa superfície metálica S. Fótons de freqüência ω ionizam um dos átomos, no sítio $\vec{R}/2$ ou $-\vec{R}/2$, e os elétrons ejetados são detectados em D. A medida da corrente eletrônica em função da freqüência ω fornece o espectro de fotoemissão do sistema.

Fotoemissão de níveis profundos requer em geral fótons na faixa de raio-x ($\hbar\omega \sim 1Kev$). Por isso essa técnica de fotoemissão também recebe o nome de XPS, do inglês "X-Ray Photoemission Spectroscopy". Tem tido um avanço enorme ultimamente, basicamente pelo surgimento dos síncrotons e também pelo progresso alcançado em técnicas de alto vácuo, necesárias à realização dos experimentos.

Neste trabalho, cada átomo da molécula ou cada impureza interagente (daqui para a frente vamos referir a um átomo ou a uma impureza simplesmente como "um centro") será representada por apenas um de seus níveis profundos, localizado na posição que o átomo ocupa. Isso representa um avanço em relação aos tratamentos comumente encontrados na literatura,que por simplicidade consideram os dois centros no mesmo sítio [1]. A ionização de um desses níveis por fótons de raio-x acopla eletrostaticamente o buraco criado à banda de condução do metal, que assim passa a ter seus elétrons espalhados. Nessa situação, é levado em conta pelo modelo considerado que o elétron do centro não ionisado salte para o buraco com uma taxa de tunelamento Δ. Isso representa uma complicação grande na abordagem do problema mas necesária para representar mais realisticamente determinadas situações experimentais. Essa possibilidade de transição entre os dois centros enriquece muito o modelo; como conseqüência os espectros de fotoemissão calculados nesta tese apresentam uma variedade de características interessantes que serão discutidas mais adiante neste capítulo.

O problema que consideramos possui simetria de inversão $\vec{R}$ em $-\vec{R}$ (ver figura 1). Essa invariância se reflete nos auto-estados associados à impureza, que formam orbitais ligantes e anti-ligantes, conforme a figura 2 mostra. Como conseqüência, o espectro de correntes pode ser dividido em dois : um, dos elétrons advindos do nível ligante (I_+), e outro dos elétrons advindos do nível anti-ligante (I_-). Na figura 3 mostramos como é uma experiência de fotoemissão do ponto de vista dos níveis eletrônicos envolvidos, enquanto a figura 4 mostra esquematicamente espectros típicos obtidos neste trabalho. Os espectros contidos nesta tese foram obtidos numericamente com o uso da técnica de Grupo de Renormalização desenvolvida por Wilson no tratamento do problema de uma impureza magnética em metal não magnético (problema Kondo), em 1975 [2].

O comportamento de ambas as correntes esquematizadas na figura 4 para freqüências ω do raio-x próximas ao limiar ω_T de fotoemissão são leis de potência em $\omega - \omega_T$ e seguem basicamente o mecanismo de Doniach e Sunjic[3]. Os expoentes dessas

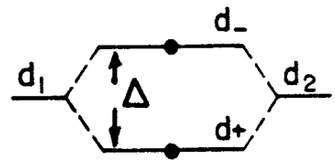


Figura 2: Cada impureza é representada por um dos seus níveis profundos, um localizado em $\vec{R}/2$ (nível d_1) e outro em $-\vec{R}/2$ (nível d_2). A hibridização desses níveis gera o orbital ligante d_+ e o anti-ligante d_-, separados por uma energia Δ. A figura mostra esses orbitais no caso particular em que os níveis d_1 e d_2 são degenerados, quando então $\sqrt{2}d_\pm = d_1 \pm d_2$.

potência para o caso de dois centros tratado neste trabalho são obtidos através da análise dos pontos fixos da Transformação do Grupo de Renormalização. Esses expoentes são funções das defasagens dos elétrons da banda de condução o que permite que estas sejam determinadas medindo-se os expoentes nos espectros experimentais.

Na seção 1.3 são discutidos com algum detalhe o modelo utilizado e algumas situações particulares. Antes de entrar nessas considerações, é interessante e instrutivo entender o contexto onde está inserido este problema. Para isso, a seção seguinte aborda alguns dos principais resultados relativos à espectroscopia de níveis profundos na presença de um gás de elétrons.

1.1 - Teoria de Muitos-Corpos de Mahan-Nozières-de Dominicis

Em 1967, Mahan mostrou que se um elétron localizado for subitamente excitado à banda de condução pela ação de raio-x, o coeficiente de absorção de raio-x (definido na figura 5) terá uma singularidade no limiar de absorção $\omega_T^{(4)}$.

A readaptação do sistema frente ao buraco localizado deixado pela saída do elétron se assemelha à produção de éxcitons em semicondutores. Nesses materiais, estando a banda de condução praticamente vazia, a dinâmica da excitação é denominada

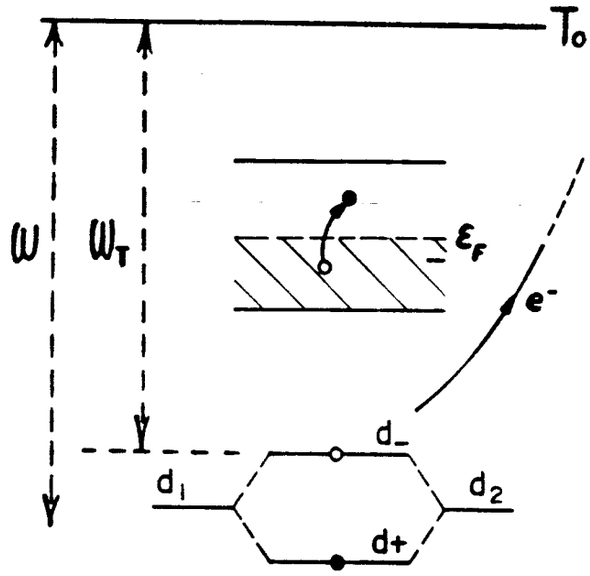


Figura 3: Representação esquemática dos níveis de energia numa experiência de fotoemissão de elétrons. T_0 é o nível de energia do contínuo onde o elétron é detectado. ω_T é a freqüência limiar, abaixo da qual não há fotoemissão. O excesso de energia $\omega - \omega_T$ para a fotoemissão do elétron do orbital profundo d_- aparece na banda de condução na forma de excitações de pares elétrons-buracos.

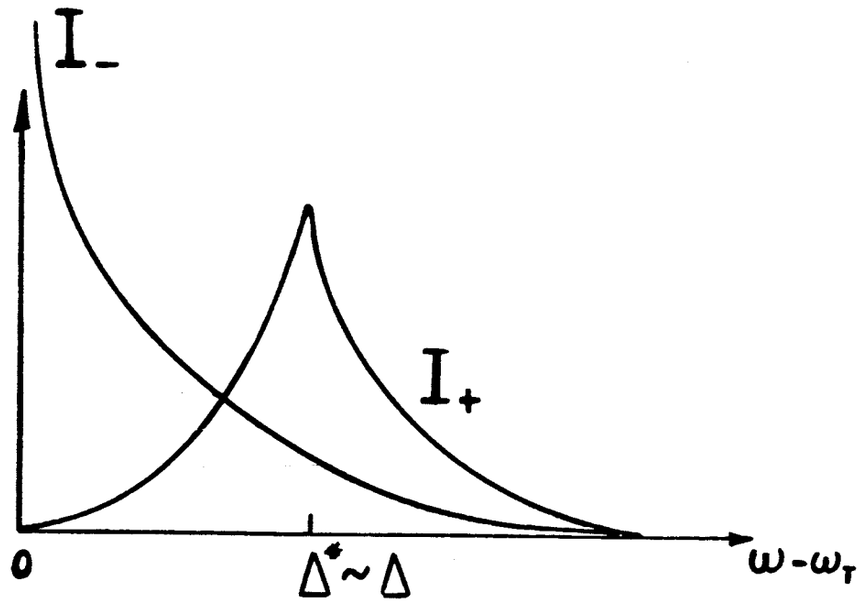


Figura 4: Representação dos espectros I_+ e I_- obtidos neste trabalho. O pico na corrente I_+ é próximo do valor da separação Δ entre os orbitais ligante e anti-ligante (figura 2).

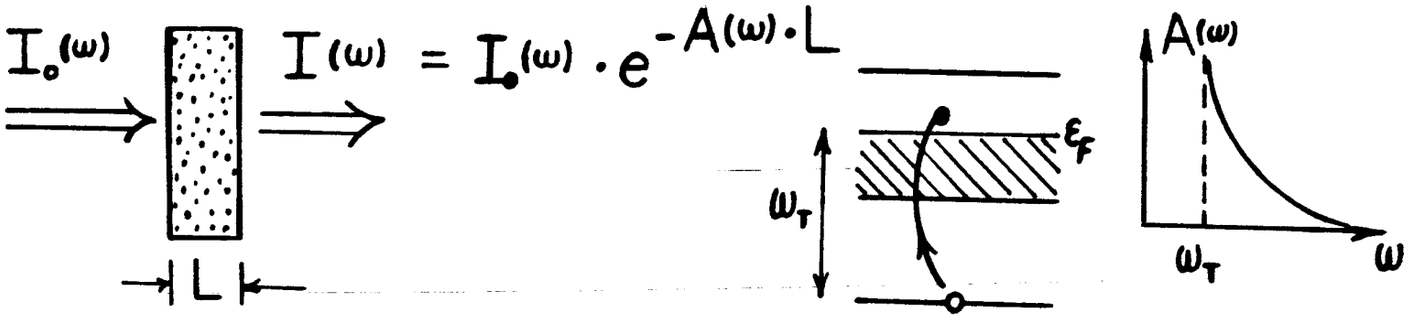


Figura 5: (a): o coeficiente de absorção $A(\omega)$ é definido pela relação $I(\omega) = I_0(\omega)\exp(-A(\omega) \times L)$ entre a intensidade de radiação antes de incidir num material (de espessura L), $I_0(\omega)$, e após atravessá-lo, $I(\omega)$. (b): em experiência de absorção, o limiar ω_T é a freqüência mínima capaz de excitar o elétron localizado ao nível de Fermi. (c): espectro típico de absorção de raio-x.

pelo aparecimento de estados "split-off" (estados destacados daquela banda pela interação eletrostática com o buraco). Nos metais, ao contrário, a dinâmica é denominada pelos estados na vizinhança do nível de Fermi e mais especialmente pela enorme multiplicidade de estados com baixa energia que podem ser criados com excitações elétrons-buracos (vide figura 6).

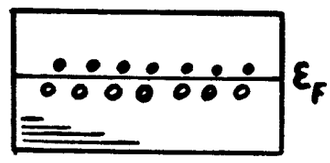


Figura 6: Devido ao contínuo de estados em torno do nível de Fermi (ε_F), qualquer excitação, por menor que seja, pode aparecer na forma de inúmeras excitações de pares elétrons-buracos.

No tratamento dado por Mahan, o buraco localizado sem vida-média infinita e é instantaneamente blindado pela nuvem eletrônica do metal após sua criação. Nessas condições, ele determinou usando teoria de perturbação, válida quando o acoplamento Coulombiano com a banda for fraco, que o coeficiente de absorção próximo ao limiar segue a lei de potência dada por

$$A(\omega) = \sum_{\ell=0}^{\infty} |A_\ell(\omega)|^2 . \left(\frac{\xi}{\omega - \omega_T}\right)^{\alpha_\ell} \quad , \tag{1.1.1}$$

onde ξ é da ordem da largura da banda e $A_\ell(\omega)$ é o elemento de matriz para transição dipolar do elétron a um estado com momento angular ℓ. O expoente α_ℓ se relaciona à defasagem δ_ℓ por

$$\alpha_\ell = 2.\frac{\delta_\ell}{\pi} \tag{1.1.2}$$

Em função da simetria do nível localizado e dada a regra de seleção para transições óticas ($\Delta\ell = \pm 1$). α_ℓ pode ser positivo ou negativo, dando portanto uma

absorção divergente ou nula em ω_T, respectivamente.

Antes do trabalho de Mahan todos os experimentos de absorção de raio-x eram interpretados com teorias de um elétron [5]. Para explicar o realce na absorção freqüentemente encontrada para $\omega \simeq \omega_T$, essas teorias tinham que postular uma densidade de estados realçada nas vizinhanças do nível de Fermi, o que não condizia com cálculos de estrutura de bandas. O trabalho de Mahan explica essas discrepâncias e pode ser considerado histórico, pois, criou uma nova visão desses fenômenos de interação matéria-radiação suscitando diversos outros trabalhos.

Um dos trabalhos subsequentes mais importantes nessa área foi o de Anderson [6], ainda em 1967, ao mostrar que um efeito adicional deve ser considerado quando uma nuvem eletrônica se forma ao redor de um buraco ao blindá-lo. O cálculo da probabilidade de transição para um estado da banda de um elétron localizado envolve a projeção do estado de muitos-corpos final, após o buraco ter sido criado, com o estado de muitos-corpos inicial. Consequentemente a intensidade da transição é drasticamente reduzida porque a superposição entre os estados de muitos corpos inicial e final é muito pequena, diminuindo com o número de elétrons segundo $N^{-\alpha/2}$, com $\alpha = (\delta/\pi)^2$, como calculou Anderson. No limite termodinâmico, cada estado final possível (com diferentes excitações da banda) é portanto ortogonal ao estado inicial.

Essa ortogonalidade sempre reduz a intensidade das transições independentemente da simetria do nível localizado e portanto compete com o mecanismo de Mahan (éxciton).

A solução exata do problema da absorção de raio-x apareceu 1969 com Noziéres e de Dominicis [7] que mostraram que o coeficiente de absorção é da forma 1.1.1, mas com o expoente α_ℓ dado por

$$\alpha_\ell = 2\frac{\delta_\ell}{\pi} - \sum_{\ell'}(2\ell'+1)(\frac{\delta_{\ell'}}{\pi})^2 \quad , \tag{1.1.3}$$

para elétrons considerados sem spin. O primeiro termo do lado direito de 1.1.3 corresponde

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

ao éxciton de Mahan, enquanto o segundo termo refere-se à ortogonalidade de Anderson. O sinal de α_ℓ, e conseqüentemente se há uma divergência ou não no limiar, depende das magnitudes relativas das defasagens δ_ℓ, que são vinculadas entre si pela regra de soma de Friedel [8] :

$$Z = \sum_\ell (2\ell + 1)\frac{\delta_\ell}{\pi} \quad ; \tag{1.1.4}$$

Z é a carga a ser blindada.

É importante mencionar que a ortogonalidade provada por Anderson é entre estados de muitos-corpos, sendo que as funções de onda de uma partícula envolvidas não são ortogonais necessariamente. Esse é um exemplo importante onde propriedades de muitos-corpos são essenciais para o entendimento correto de um fenômeno.

Os trabalhos de Mahan, e de Nozières de Dominicis [7] (MND) tiveram muito sucesso, tanto do ponto de vista teórico, como do ponto de vista experimental ao explicar alguns dos resultados para metais simples [9]. Apesar disso, com o surgimento de técnicas experimentais mais confiáveis, parecia que a teoria não era consistente ao determinar, a partir de dados experimentais [10], as defasagens. Alguns autores apontaram que efeitos convencionais como fônons [11], tempo de vida finito do buraco [12], etc., poderiam ser responsáveis pela estrutura dos espectros e que efeitos de muitos-corpos nem mesmo seriam importantes. Para uma discussão completa dessa questão a referência [13] é a melhor indicação. A conclusão dos autores dessa referência é que, embora não se devam ignorar esses efeitos convencionais ao abordar casos específicos de alguns metais, a validade da teoria de mutios-corpos de MND é indiscutível.

As discussões sobre a importância de efeitos de muitos-corpos mencionada resultaram numa sugestão por parte de Doniach e Sunjic' [3], de se estudar a forma da curva de corrente de foto-emissão de elétrons de um nível profundo, localizado em um gás de elétrons.

A diferença em relação aos experimentos de absorção de raio-x está em que

agora o elétron do nível profundo é detectado fora do metal (ver figura 3). Monitorando a corrente fotoemitida podem-se estudar as excitações possíveis da banda de condução. Essas excitações estão diretamente ligadas às defasagens na banda e portanto, a partir dos expoentes de fotoemissão, é, em princípio, possível determiná-las.

Isso, na prática, foi feito por Doniach e Sunjic' que calcularam a corrente fotoemitida e mostraram (no limite $\omega \to \omega_T$) que ela segue a lei de potência.

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(\omega - \omega_T)^\alpha} \quad , \tag{1.1.5}$$

com

$$\alpha = 1 - \sum_{\ell'} (2\ell' + 1) \left(\frac{\delta_{\ell'}}{\pi}\right)^2 \tag{1.1.6}$$

Como - ao contrário do que ocorre nos experimentos de absorção de raio-x - o elétron profundo não é ejetado para a banda de condução, o termo de éxciton da teoria de Mahan ($2\delta/\pi$) inexiste. Aparece assim apenas o termo de Anderson [$(\delta/\pi)^2$].

Poder-se-ia perguntar como espectros de fotoemissão são observados se os estados finais são ortogonais ao estado inicial. São observados porque, embora cada estado final individualmente seja praticamente ortogonal (será rigorosamente ortogonal apenas no limite termodinâmico) ao inicial, mesmo para uma energia de excitação infinitesimal a banda pode ser excitada em uma infinidade de maneiras criando pares elétrons-buracos de energia muito pequena (ver figura 6). Em outras palavras, um número grande de estadosdegenerados existe para cada energia de excitação não nula. Isso é conhecido como catástrofe infra-vermelha ou catástrofe de Anderson. Resulta, então, numa contribuição finita à probabilidade total de transição para fotoemitir ao contínuo o elétron localizado. O estado fundamental é o único não degenerado e portanto a transição com freqüência exatamente igual a ω_T é proibida.

A figura 7 mostra um espectro típico de fotoemissão de um nível localizado. A curva A seria o espectro na ausência de acoplamento Coulombiano do buraco com a

banda; o estado fundamental final é o único com projeção não nula sobre o inical, já que são idênticos neste caso. Levando em conta o potencial Coulombiano o espectro se torna o da figura 7.B.

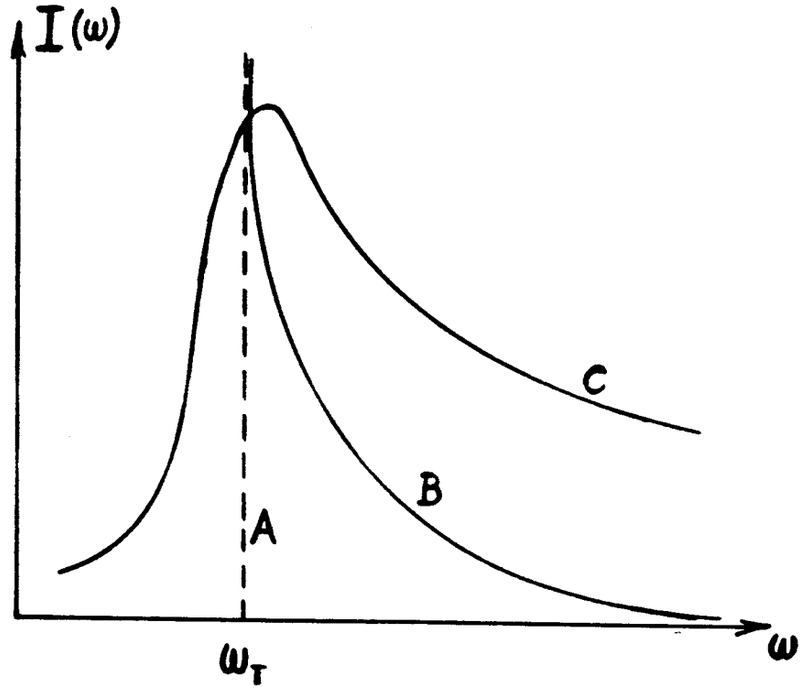


Figura 7: (a) Espectro para $G = 0$. Apenas uma freqüência é capaz de fotoemitir o elétron e colocá-lo ao contínuo com uma energia cinética T_0 fixa (ver figura 2). (b) Espectro para $G \neq 0$. Agora qualquer freqüência maior que o limiar pode fotoemitir o elétron; o excesso de energia produz pares elétrons-buracos na banda. (c) Alargamento da singularidade próximo ao limiar, devido ao tempo de vida finito do buraco profundo. Essa curva é dada pela expressão 1.1.7.

Para ser devidamente comparada com resultados experimentais, a teoria deve incorporar efeitos de alargamento da singularidade próximo ao limiar. Por exemplo, um elétron da banda pode decair não radiativamente para o buraco localizado, excitando um outro elétron de condução (efeito Auger); esse efeito, que limita a vida média do buraco, alarga e amortece a singularidade.

Doniach e Sunjic' multiplicaram por $e^{-\gamma t}$ o propagador do buraco para simular esse efeito, o que resultou na seguinte expressão para a corrente

$$I(\omega) = \frac{\Gamma(\alpha)}{\left[(\omega - \omega_T)^2 + \gamma^2\right]^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + \Theta(\varepsilon)\right) \tag{1.1.7}$$

com

$$\Theta(\varepsilon) = \alpha \times tg^{-1}\frac{\varepsilon}{\gamma} \quad . \tag{1.1.8}$$

Essa função está representada pela curva C na figura 7.A nova posição do máximo da corrente é

$$(\omega - \omega_T)_{max} = -\gamma . \cot\left(\frac{\pi}{1+\alpha}\right) \quad , \tag{1.1.9}$$

onde α é dado por 1.1.6.

Um outro efeito importante, ligado à temperatura, são os fônons, que produzem um alargamento gaussiano à linha.

1.2 - Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons - XPS

A expressão de Doniach e Sunjic' é uma importante ferramenta teórica para interpretar dados de uma das técnicas mais utilizadas hoje em dia no estudo de níveis profundos em metais. Basicamente a popularidade da técnica (XPS) se deve a que embora os níveis profundos sejam pouco afetados por interações com impurezas vizinhas e não perdem assim suas identidades, eles são suficientemente afetados para que possam servir para revelar a natureza dessas interações.

Atualmente, espectroscopias de fotoemissão são largamente utilizadas na investigação de propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos [14]–[16]. A observação que essas técnicas podem ser sensíveis também aos estados de superfície de metais (e não somente de volume) tem levado a uma proliferação de trabalhos experimentais de sistemas adsorvidos, refletindo de certa maneira o interesse tecnológico em processos de

corrosão e catálise em superfícies metálicas [17]. Infelizmente as investigações teóricas não tem acompanhado de perto o avanço experimental.

Num experimento de fotoemissão a sensitividade da superfície à radiação e emissão do elétron pode ser realçada escolhendo-se apropriadamente os parâmetros externos, como o intervalo de energia do fóton, seu ângulo de incidência, plano de clivagem, etc. O raio-x em particular consegue penetrar poucos planos cristalinos num sólido antes de ser absorvido; a própria descontinuidade representada pela superfície induz transições óticas em sua vizinhança.

Devido ao espalhamento elétron-buraco, o caminho livre médio do elétron ejetado dentro da amostra é função de sua energia cinética (esse caminho é cerca de $20\AA$ para energias cinéticas da ordem de $1Kev$, típicas em XPS). Escolhendo detectar-se apenas os elétrons com determinada energia cinética conveniente, assegura-se que eles provém de camadas próximas à superfície [18]. O espectro nesse caso é obtido variando-se a freqüência do fóton incidente.

Outras possibilidades de detecção existem [19], que procuram evidenciar certas características, como simetrias de funções de onda (paridade), regras de seleção, geometria do adsorvido, etc. Dessas, duas são comuns na literatura : na chamada detecção integrada em ângulos, os elétrons são detectados indiferentemente da direção que são ejetados da amostra. Já, em outros casos, discrimina-se a direção fixando-se o ângulo do detector, por exemplo normal à superfície de clivagem do metal; a técnica neste caso recebe o nome de ARPES [15](" Angle Resolved Photoemission Spectroscopy "). Os espectros calculados neste trabalho se relacionam a esse tipo de medida, por razões que serão dadas mais a frente (seção 4.5).

Convém, como última observação desta seção, mencionar que os espectros experimentais de fotoemissão em geral trazem informações não apenas da superfície dos adsorvidos, mas também de estados intrinsecamente de volumes ("bulk"). Essa contribuição é inevitável e representa uma dificuldade grande na interpretação dos dados. O

efeito de volume tem sido interpretado através de um modelo que considera o processo de fotoemissão em três etapas ("three-step model [20] ") : (1) absorção da radiação e excitação ótica do elétron no volume; (2) propagação do elétron excitado à superfície e (3), escape do mesmo através da superfície. Apesar das limitações naturais desta divisão, esse modelo teve um notável sucesso na interpretação dos dados obtidos na década de 60, incluindo aqueles advindos do então novo campo de fotoemissão, por polarização de spin [21]. Com o aparecimento de novos e melhores experimentos ficou evidente a necessidade de um tratamento mais unificado entre efeitos de volume e de superfície. Destacam-se nesse sentido os trabalhos de Mahan [22].

1.3 - Definição do Modelo

A seção anterior enfatizou o sucesso de XPS no estudo de adsorvidos. Acontece freqüentemente que os adsorvidos são moléculas, ou possuem a tendência de formarem clusters na superfície, de forma que se torna importante a interação entre vizinhos. Esforços ainda necessitam ser feitos para se interpretar os dados experimentais nessas circunstâncias. Isso tem levado ao aparecimento de sistemas modelados por duas impurezas interagentes. Pode-se dizer que basicamente dois enfoques se delineiam. Um representa cada impureza por um spin 1/2 e considera interação spin-spin mediada pelos elétrons da banda de condução [23]–[25]. Outro enfoque desconsidera spin, mas inclue troca de carga entre as impurezas, que são representadas cada uma por um nível em seu sítio [26]–[28].

O estudo de dois níveis em um gás de elétrons transcende o interesse em adsorvidos e constitue por si só uma linha de pesquisa, uma vez que se aplica a várias outras situações. Destacam-se nessa direção os trabalhos citados nas referências (26), (28), (29) – (32).

O presente trabalho se porpõe a dar uma contribuição à interpretação de espectros de fotoemissão em sistrmas adsorvidos, bem como abordar o problema geral de

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

sistemas de dois níveis profundos em um gás de elétrons. A complexidade intrinsica desses problemas faz a abordagem deste trabalho simplista, no sentido de que um experimento em geral traz inúmeros fenômenos não considerados aqui. A abordagem, no entanto, leva em consideração a interação eletrostática do buraco resultante da fotoemissão com os elétrons de condução. Essa interação, que afeta qualitativamente os espectros de fotoemissão, aparece no Hamiltoniano que passamos a definir.

O metal será representado pela forma usual do operador energia cinética :

$$H_{BC} = \int d^3k \epsilon_{\vec{k}} C^+_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \quad , \tag{1.3.1}$$

onde $C_{\vec{k}}$ é um operador que aniquila um elétron de momento $\vec{k}$.

Quanto à impureza, para reduzir o espaço de parâmetros, ao longo deste trabalho consideremos seus dois níveis profundos degenerados, mas toda análise poderá ser facilmente estendida ao caso geral. Sendo $-E_0$ a energia desses níveis ($E_0 > 0$) e introduzindo a possiblidade de troca de elétrons entre os sítios, a uma taxa Δ, quando um deles estiver desocupado, o Hamiltoniano

$$H_{imp} = -E_0(d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2) - \frac{\Delta}{2}(d_1^+ d_2 + d_2^+ d_1) \tag{1.3.2}$$

descreve as impurezas cujos níveis de energia foram representados na figura 2; Δ é a taxa de tunelamento eletrônico inter-sítio.

Pela ação do raio-x, a impureza tem um dos seus centros ionizado. A interação eletrostática entre o buraco criado e os elétrons de condução será levada em conta pelo termo de interação Coulombiana dado por

$$H_{int} = \sum_i \int d^3r \psi^+(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}_i) \psi(\vec{r}) d_i d_i^+ \quad ; \tag{1.3.3}$$

$i = 1$ refere-se ao sítio $\vec{R}_1 = \vec{R}/2$ e $i = 2$ ao sítio $\vec{R}_2 = -\vec{R}/2$. Devido a ordem do operador $d_i d_i^+$, esse termo é atuante apenas nos estados finais, isto é, após o raio-x ter criado o buraco. $\psi(\vec{r})$ nessa expressão é o operador de campo que destrói um elétron na posição $\vec{r}$:

$$\psi(\vec{r}) = \int d^3k e^{i\vec{k}.\vec{r}} C_{\vec{k}} \qquad (1.3.4)$$

Substituindo 1.3.4 em 1.3.3 obtemos

$$H_{int} = \sum_i \int d^3k d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{R}_i} \; . \; V(k-\vec{k}') C^+_{\vec{k}} C_{\vec{k}'} d_i d_i^+ \quad , \qquad (1.3.5)$$

onde $V(k)$ é a transformada de Fourier de potencial Coulombiano $V(\vec{r})$.

Devido à blindagem do buraco pelos elétrons de condução, o potencial $V(\vec{r})$ é de curto alcance, o que torna plausível considerar $V(k)$ independente de k :

$$V(\vec{k}-\vec{k}') = G \; , \; constante \quad . \qquad (1.3.6)$$

Com isso o Hamiltoniano H que descreve o modelo em questão é a soma de H_{BC}, H_{imp} e H_{int} :

$$\begin{aligned} H = \; & H_{BC} + H_{imp} + H_{int} = \\ & \int d^3k \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}} C_{\vec{k}} - E_0 \left(d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2\right) - \tfrac{\Delta}{2} \left(d_1^+ d_2 + d_2^+ d_1\right) \qquad (1.3.7) \\ & + G \textstyle\sum_{i=1,2} \int d^3k d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{R}_i} C^+_{\vec{k}} . C_{\vec{k}} d_i d_i^+ \end{aligned}$$

O objetivo desta tese é obter o espectro de fotoemissão de elétrons do modelo definido por esse Hamiltoniano. Isso é feito através da regra de ouro de Fermi, mas primeiramente nesta seção abordaremos alguns casos particulares do espaço de parâmetros, que recaem em situações conhecidas. Esses casos particulares serão instrutivos para um entendimento geral do problema.

1.3.A - Impureza livre : $G = 0$

Quando $G = 0$ as impurezas não interagem com a banda de condução e neste caso o espectro é trivial e está esquematizado na figura 8. Apenas dois valores de ω

conseguem ionizar os níveis, um corresponde a freqüência igual ao limiar ω_T e o outro a $\omega_T + \Delta$, conforme pode-se ver na figura 8.

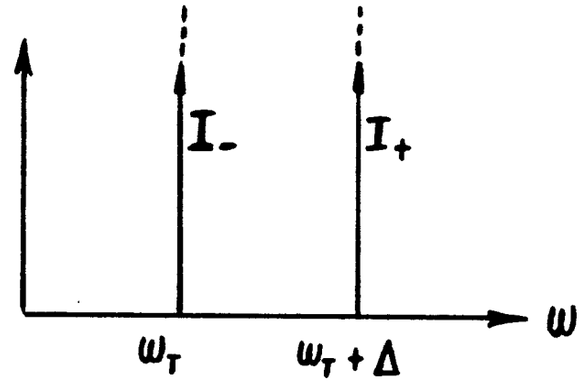


Figura 8: Cm $G = 0$, qualquer estado final será rigorosamente ortogonal ao estado fundamental inicial, exceto o estado fundamental. Portanto, nesta situação tem-se corrente apenas quando a excitação da banda for nula, o que ocorre para $\omega = \omega_T$ e $\omega - \omega_T + \Delta$.

1.3.B - Dois níveis no mesmo sítio : R = 0

No caso de os dois níveis estarem no mesmo sítio (R = 0), reescrevendo H, equação 1.3.7, em termos dos operadores $d_\pm$, definidos na figura 2, teremos

$$H = H_{BC} - \frac{\Delta}{2}\left(d_+^\dagger d_+ - d_-^\dagger d_-\right) + G\int d^3k d^3k' C_{k'}^\dagger . C_k \left(d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger\right) \quad . \qquad (1.3.8)$$

Nessas condições, H comuta com a ocupação dos níveis d_+ ou d_-, e portanto, se o buraco estiver em d_+ (ou d_-) ele ficará para sempre nesse nível. Temos, então, um problema típico de um centro estático, para cada nível d_+ ou d_-. O limiar de fotoemissão de elétrons do nível d_- sendo ω_T, daqueles advindos do nível d_+ será $\omega_T + \Delta$, logo, temos dois espectros idênticos àquele da figura 7.b, um com a singularidade em ω_T e outro com a singularidade em $\omega_T + \Delta$, como mostra a figura 9. Os expoentes das duas leis de potência próximas ao limiar são iguais e valem

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \quad ,, \tag{1.3.9}$$

com

$$tg\delta = \frac{-\pi G}{D} \quad . \tag{1.3.10}$$

A solução do problema de um centro, que conduz a essas equações, é apresentada no capítulo III.

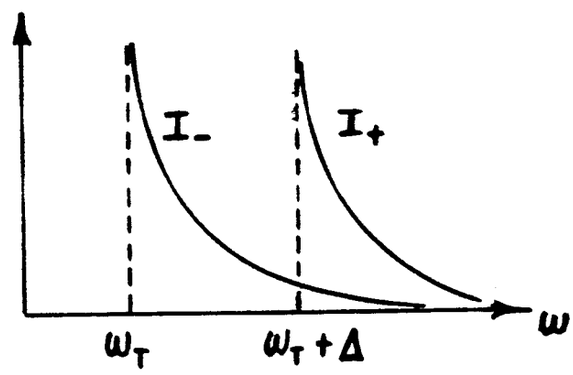


Figura 9: Com $G \neq 0$, devido à catástrofe de Anderson tem-se corrente mesmo para $\omega \neq \omega_T$ ou $\omega \neq \omega_T + \Delta$.

1.3.C - Dois centros desacoplados : $\Delta = 0$

Da expressão do Hamiltoniano 1.3.7, vê-se que ele comuta com a ocupação dos sítios individuais quando $\Delta = 0$. Dessa forma, tem-se novamente dois problemas independentes de um centro, um para cada nível d_1 ou d_2, mas agora como esses níveis possuem a mesma energia, os limiares de fotoemissão são iguais : As duas curvas da figur 9 se juntam numa só, tendo a singularidade num novo limiar ω_T. O expoente é novamente dado por 1.3.9 e 1.3.10

1.3.D - Dois centros Infinitamente Distantes: $R \to \infty$

Neste caso temos dois problemas de Doniach e Sunjic independentes, com o buraco alternando de um sítio para outro se $\Delta \neq 0$. Temos, então, dois grupos de elétrons de condução, cada um sendo espalhado por um dos orbitais vazios d_+ ou d_-, com defasagens δ_+ e δ_- iguais entre si.

Para excitações $\omega - \omega_T$ muito menores que Δ, durante o tempo de resposta dos elétrons de condução (proporcional a $(\omega - \omega_T)^{-1}$) o elétron profundo salta muitas vezes entre os dois sítios (o tempo de salto é proporcional a $1/\Delta$) e portanto, os elétrons de condução vêem em cada orbital um buraco médio. Mais especificamente, a regra de soma de Friedel exige que a cada carga eletrônica total, que blinda os dois sítios, seja $arctg(-\pi G/D)$. A simetria entre os dois orbitais, que são totalmente indistinguíveis no caso $R \to \infty$, exige por sua vez que metade dessa carga se concentre em torno de cada sítio. Tem-se então que

$$\delta_+ = \delta_- = \frac{1}{2}\delta \tag{1.3.11}$$

onde

$$\delta = arctg\frac{-\pi G}{D} \tag{1.3.12}$$

Da expressão 1.1.6, o expoente da singularidade da corrente I_- é

$$\alpha_- = 1 - \frac{1}{\pi^2}\left(\delta_+^2 + \delta_-^2\right) = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \tag{1.3.13}$$

O expoente da corrente I_+ só pode ser obtido através da análise feita na seção 4.6, que para este caso de $R \to \infty$ dá

$$\alpha_+ = 1 - \frac{1}{\pi^2}\left[\left(\frac{\delta}{2} + \pi\right)^2 + \left(\frac{\delta}{2} - \pi\right)^2\right] = -1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \tag{1.3.14}$$

No caso oposto, de excitação $\omega - \omega_T$ muito maior que Δ, o tempo de resposta da banda sendo muito menor que o tempo de salto do elétron localizado, tudo

se passará como se este estivesse congelado num dos sítios; logo, nesse caso as defasagens valem

$$\delta_+ = \delta_- = \delta \tag{1.3.15}$$

o que implica em

$$\alpha_- = 1 - 2\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \tag{1.3.16}$$

e

$$\alpha_+ = -1 - 2\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \tag{1.3.15}$$

Os gráficos esquematizados na figura 4 podem representar essa situação de $R \to \infty$.

A simetria de inversão do problema exige que o tunelamento de um elétron na impureza seja acompanhado da mudança de paridade de um elétron de condução. Isso é possível devido a superposição dos estados da banda centrados em d_1 com aqueles centrados em d_2. Como essa superposição é tão menor quanto maior R, tem-se que o tunelamento efetivo Δ^* se processa numa freqüência tanto menor quanto maior R. Isso desloca o pico do espectro I_+ da figura 4 para a esquerda com o aumento de R.

1.4 - Organização Geral deste trabalho

No capítulo II apresentamos a técnica de Grupo de Renormalização utilizada nesta tese para a análise numérica do Hamiltoniano 1.3.7. Essa técnica fora desenvolvida por Wilson em 1975 [2], para o cálculo do calor específico e da suscetibilidade de uma impureza magnética em metal não magnético (problema Kondo). Ela consiste em introduzir uma base discreta de estados em substituição ao contínuo da banda de condução,

e neste trabalho uma generalização à discretização definida por Wilson é utilizada [33]. Nesse capítulo é também definida a Transformação do Grupo de Renormalização, que desempenha um papel importante na análise do problema.

O capítulo III mostra como a técnica do Grupo de Renormalização é aplicada ao Hamiltoniano 1.3.7, no caso particular em que este tenha apenas um nível profundo localizado. A seção 3.2 define as probabilidades de transição do elétron fotoemitido e através da regra de ouro de Fermi calcula o espectro de corrente de fotoemissão. Esse espectro, inicialmente discreto, é suavizado na seção 3.3, por meio de um procedimento novo e eficiente desenvolvido neste trabalho, que lança mão da discretização generalizada introduzida no capítulo II para reaver o espectro contínuo. Esse procedimento é essencial no problema de dois centros. Uma vez suavizado, esse espectro é comparado ao de Doniach-Sunjic próximo ao limiar de fotoemissão, e também aquele presente na referência (37), que utiliza Grupo de Renormalização mas com um procedimento diferente para reaver o contínuo. A concordância desses espectros é excelente.

O problema central desta tese é abordado no capítulo IV, onde inicialmente se faz a adaptação do formalismo do Grupo de Renormalização ao problema de dois centros. Como neste caso, estados esféricos em torno de cada centro não são ortogonais, definiram-se novos estados e portanto uma nova base discreta onde se projetou o Hamiltoniano de dois centros, Equação 1.3.7.

A paridade dos orbitais profundos, ligante e anti-ligante possibilita que na seção 4.5 definam-se separadamente os espectros dos elétrons vindos do nível ligante daqueles vindos do nível anti-ligante. São fornecidas as condições que tornam isso possível experimentalmente.

A seção 4.6 analisa os pontos fixos da transformação do Grupo de Renormalização e com isso se obtêm as características dos espetros nos regimes de baixa freqüência, ou $\omega - \omega_T << \Delta$ (ponto fixo de orbital molecular) e de alta freqüência, ou $\omega - \omega_T >> \Delta$ (ponto fixo de orbital atômica). Em particular, são determinados os ex-

poentes das leis de potência associadas às correntes I_+ e I_-, próximas ao limiar; é discutido também a existência da corrente I_+ mesmo abaixo do seu limiar $\omega_T + \Delta$, o que se deve a um processo de excitação virtual na impureza seguido de um decaimento não radiativo.

Os espectros suavizados para todo intervalo de freqüência ($10^{-7}D < \omega - \omega_T < D$) são apresentados no capítulo V. Destaque é dado à singularidade que existia em $\omega - \omega_T = \Delta$ quando a separação R entre os centros da impureza era zero, e que se desloca para $\omega - \omega_T = \Delta^* < \Delta$ quando $R \neq 0$ e $\Delta \neq 0$, devido ao mesmo processo de decaimento não radiativo referido anteriormente.

Por fim, o capítulo VI, resume as conclusões deste trabalho e sugere o uso das técnicas aqui envolvidas em outras situações de interesse.

CAPÍTULO II

Grupo de Renormalização

Para o tratamento numérico do problema usaremos as técnicas de Grupo de Renormalização, desenvolvidas por Wilson em 1975 [2] para o cálculo da suscetibilidade magnética e do calor específico do modelo de Kondo. Essa técnica permite abordar problemas com muitos graus de liberdade acoplados e que possuam uma invariância de escala por uma transformação bem definida. Foi usada desde então na obtenção da suscetibilidade magnética do modelo de Anderson [34] e no cálculo do expoente da singularidade da absorção de raio-x por uma impureza isolada [35], este caso constituindo a primeira vez que uma propriedade dinâmica foi calculada nesse contexto.

Para ilustrar o uso dessa técnica vamos utilizar o Hamiltoniano definido na equação 1.3.7, no caso particular em que temos apenas um nível profundo, o que é obtido fazendo-se $\vec{R} = 0$, $d_2 \equiv 0$, $d_1 \equiv d$ e $\Delta = 0$ em 1.3.7. Com isso obtém-se o seguinte Hamiltoniano de um centro :

$$H = \int d^3k \epsilon_{\vec{k}} C^+_{\vec{k}} C_{\vec{k}} + G \int d^3k d^3k' C^+_{\vec{k}'} C_{\vec{k}} d d^+ \tag{2.1}$$

As considerações gerais são válidas também para o Hamiltoniano de dois centros,equação 1.3.7, com as generalizações necessárias feitas no capítulo 4. O termo de interação Coulombiana representa a maior dificuldade no tratamento do problema, por acoplar igualmente qualquer momento da banda com todos os outros, ou, em outras palavras, por acoplar todas as escalas de energia (separação entre os níveis de energia) entre si, o que não permite que se possa de imediato desconsiderar um grupo delas e trabalhar com um número finito de graus de liberdade relevantes. O Grupo de Renormalisação desenvolvido por Wilson justamente permite isso através da introdução de uma base discreta de estados no lugar do contínuo da banda. Essa introdução é delicada haja visto a necessidade de se preservar as propriedades fundamentais da banda contínua, ao menos próximo ao nível de Fermi. Para desenvolver sua técnica, Wilson, em seu trabalho de 1975, baseou-se na

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

propriedade de invariância da banda de condução por dilatação das escalas de energia em torno da energia de Fermi,

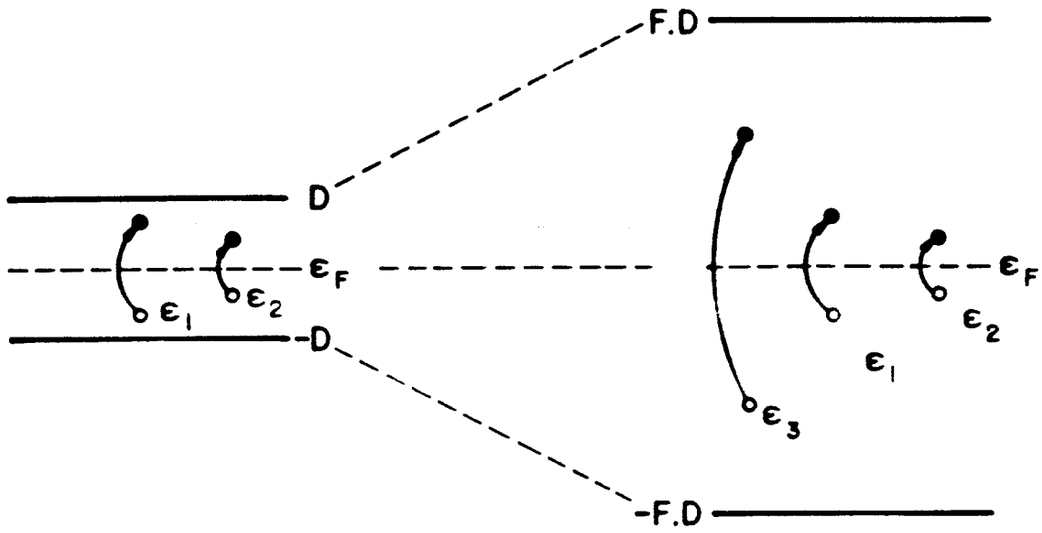


Figura 10: Banda de condução de largura 2D e simétrica em torno do nível de Fermi (ε_F), e essa mesma banda ampliada por um fator F, a direita. Excitações próximas a ε_F, como ε_1 e ε_2, são indistinguíveis nas duas bandas ; grandes excitações, como ε_3, por sua vez, não possuem correspondentes na banda original.

A figura 10 mostra uma banda de condução de largura 2D, e por simplicidade simétrica em torno do nível de Fermi, e essa mesma banda ampliada por um fator F. A física de energias próximas ao nível de Fermi (ε_F) é a mesma nas duas situações, uma vez que excitações de mesma energia podem igualmente ter lugar nas duas bandas. A razão é que sendo a banda praticamente um contínuo de energias, nela são possíveis excitações elétron-buraco com energias desde 0 até 2D. Na banda ampliada desde 0 até F.2D; logo, em torno de ε_F aparecem as mesmas escalas de energia : próximo a ε_F a banda é invariante por uma transformação de escala de energia. Já, para grandes excitações isso não ocorre, sendo a largura da banda uma escala bem definida : a banda ampliada possue excitações da ordem de F.D, impossíveis na banda original.

Essa invariância da banda próximo a ϵ_F se manifesta no comportamento térmico dos metais a baixas temperaturas. Por exemplo, para uma banda livre, no limite $T \rightarrow 0$, a suscetibilidade magnética é constante e o calor específico linear (em contraste para um semicondutor intrínseco essas grandezas decaem exponecialmente com o inverso da temperatura, refletindo a escala de energia definida pelo gap).

O acoplamento da banda de condução com impurezas pode quebrar essa invariância da banda. Por exemplo, quando se tem dois níveis separados pela energia Δ, uma ampliação de escala leva essa separação para $F.\Delta$, que difere muito da situação original, exceto nos casos limites $\Delta = 0$ ou $\Delta \rightarrow \infty$, onde essa escala é perdida e as propriedades de invariancia da banda voltam a comandar o comportamento do sistema. Nesses limites diz-se que o sistema encontra-se num ponto fixo da transformação de escala (mais precisamente, num ponto fixo da transformação do Grupo de Renormalização, a ser definida mais a frente).

Próximo a um ponto fixo, ou seja quando a separação de energias Δ for muito menor ou muito maior que a escala típica de excitações envolvida (temperatura, ou freqüência, dependendo do problema em questão), o sistema terá seu comportamento ditado pelas características desse ponto fixo. Por exemplo, no modelo de Anderson, de forma bastante simplificada pode-se dizer que para temperaturas baixas, menores que a temperatura de Kondo, o sistema se comporta como se estivesse no estado fundamental (configuração singleto) já que o primeiro estado excitado (configuração tripleto) encontra-se muito acima ($\Delta \rightarrow \infty$). A perda dessa escala de energia (Δ) faz com que as propriedades de invariância da banda retornem, dando nesse regime a constância da suscetibilidade magnética e o comportamento linear do calor específico. Este é o ponto fixo de acoplamento forte do modelo de Anderson.

Para temperaturas da ordem de Δ, por outro lado, a dependência tanto da suscetibilidade como do calor específico com a temperatura não é simples, refletindo a transição *(crossover)* para um outro ponto fixo. Para uma discussão detalhada desse

problema, veja-se a referência (34).

O Hamiltoniano de dois centros, equação 1.3.7, também representa um problema de dois níveis separados por Δ, quando reescrito em termos dos operadores $\sqrt{2}d_{\pm} = d_1 \pm d_2$ (veja Figura 2). Para energias de excitações muito maiores que Δ, o sistema estará próximo ao ponto fixo $\Delta = 0$ que representa dois centros desacoplados. Para excitações muito menores que Δ, o ponto fixo que dita as propriedades do sistema é $\Delta = \infty$, que tem a impureza congelada no estado d_+ e portanto com um comportamento típico de um centro novamente. Para excitações comparáveis a Δ, estar-se-á no regime de *crossover*, onde o tunelamento entre os centros desempenha papel preponderante. A análise quantitativa dessas situações é o objetivo deste trabalho.

Deve ser observado que a banda de condução é responsável pelo comportamento do sistema no ponto fixo e que a parte da impureza é responsável pelo *crossover*. Um ponto fixo em geral é de fácil tratamento matemático, inclusive permitindo solução analítica; o contrário se dá com o crossover. Assim, para não comprometer a descrição desse último, um bom método de cálculo deve tratar a impuresa exatamente, deixando as aproximações para a banda de condução. Esse objetivo é alcançado no contexto da transformação do Grupo de Renormalização desenvlovido por Wilson, que representa a infinidade de estados da banda por um conjunto discreto, definido de forma a preservar as propriedades físicas do modelo ao menos próximo à energia de Fermi. A seção seguinte dá o primeiro passo nessa direção definindo a discretisação da banda de condução.

2.1. Discretrização Logarítmica da Banda de Condução

A figura 11.a define a banda de condução logaritmicamente discretizada. O contínuo de energias é representado por intervalos obtidos da divisão sucessiva pelo fator $\Lambda(\Lambda > 1)$, exceto o primeiro que é resultado da divisão por $\Lambda^{-z}(z > 0)$[1]. O m-ésimo

[1] A discretisação acima na verdade é uma generalização daquela definida por Wilson que é obtida no limite $z = 1$. A motivação para a introdução desse parâmetro é que variando-o pode-se cobrir todo o intervalo de energias do contínuo da

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

intervalo se estende de $\Lambda^{-m-1-s}D$ a $\Lambda^{-m-s}D$ e o primeiro de $\Lambda^{-s}D$ a $1D$; intervalos negativos são igualmente definidos.

O tamanho dos intervalos diminue exponencialmente em direção ao nível de Fermi (o contínuo sendo portanto bem representado em sua vizinhança), preservando a invariância da banda pela multiplicação por uma potência inteira de Λ (ao contrário do contínuo, a invariância agora é restrita). A figura 11.b mostra a banda 11.a dilatada pelo fator Λ^2 e a sua invariância próximo a ε_F pode ser facilmente vista.

Com esse procedimento a banda de condução se torna uma série cujos termos formam uma seqüência convergente em ε_F. Antes de prosseguir em direção à obtenção da base discreta de estados vamos explorar a simetria de um centro do Hamiltoniano, equação 2.1, e reescrevê-lo numa forma que inclua apenas os elementos essenciais para o seu tratamento.

2.2. Simetria Esférica e linearização da banda próximo a ε_F

A simetria esférica em torno do centro espalhador sugere expandir os operadores $C_{\vec{k}}$ do Hamiltoniano 2.1 numa base de harmônicos esféricos :

$$C_{\vec{k}} = \sum_{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{k}) C_{k\ell m}. \tag{2.2.1}$$

Substituindo obtém-se

$$H = \int dk \varepsilon_k C_k^+ C_k + G \int dk dk' C_k^+ C_{k'} dd^+ + \sum_{\ell \neq 0, m} \int dk \varepsilon_k C_{k\ell m}^+ C_{k\ell m} \quad , \tag{2.2.2}$$

onde $C_k \equiv C_{koo}$ e se supôs uma banda isotrópica ($\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_k$). Essa equação mostra que a impureza se acopla diretamente apenas aos estados f_0. Dessa forma, o último termo de H não participa diretamente de qualquer processo e será desconsiderado daqui para a frente.

---

banda.

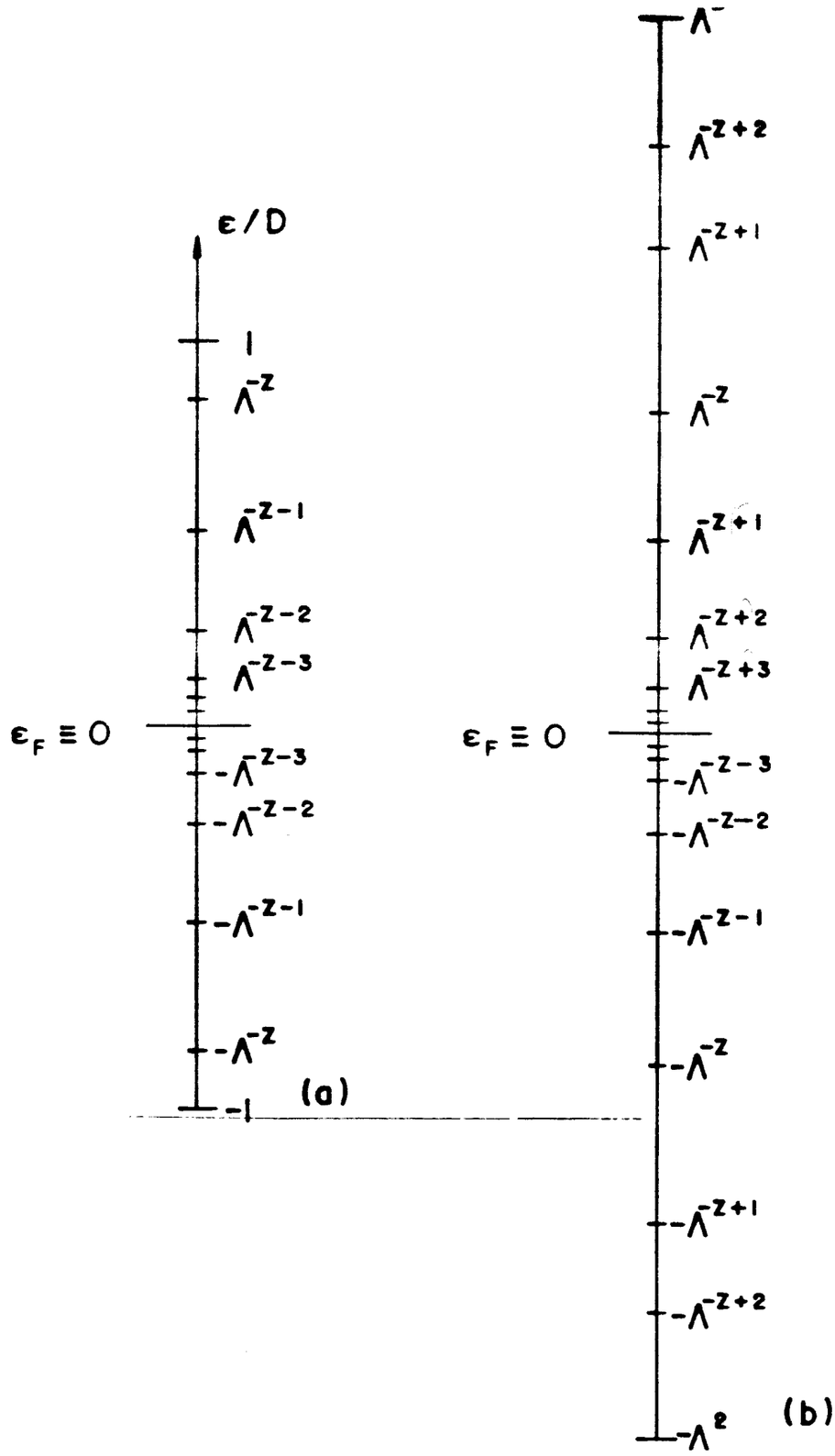


Figura 11: (a) banda de condução logaritmicamente discretizada pelos parâmetros $\Lambda(>1)$ e $Z(>0)$. (b) Essa mesma banda ampliada por um fator Λ^2. Em torno da energia de Fermi ε_F as duas bandas são idênticas.

Os processos que estamos interessados ocorrem para energias próximas a ε_F, assim, vamos linearizar a banda de condução, suposta parabólica, em torno de ε_F :

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_F \simeq V_F(K - K_F), \tag{2.2.3}$$

sendo $K_F(V_F)$ o momento (a velocidade) de Fermi.

Substituindo essa relação em (2.2.2), ignorando a constante aditiva e adotando unidades tais que a velocidade de Fermi seja igual a 1, obtém-se, para uma banda de largura 2D, e simétrica em torno de ε_F, que

$$H = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \varepsilon C_\varepsilon^+ C_\varepsilon + G \int_{-D}^{D} d\varepsilon d\varepsilon' C_\varepsilon^+ C_{\varepsilon'}, \tag{2.2.4}$$

onde, visto as unidades adotadas, $C_\varepsilon = C_k$.

Apesar da simplificação proporcionada pela simetria esférica, esse Hamiltoniano ainda padece da dificuldade mencionada no início, ou seja, a de acoplar todas as escalas de energia entre si. O primeiro passo para resolver essa dificuldade já foi dado através da discretização da banda. Agora iremos definir uma base discreta de estados na qual iremos projetar os operadores C_ε.

2.3. Base discreta de estados

Para cada intervalo discreto de energia na figura 11.a define-se um conjunto completo de funções ortonormais :

$$\psi_{lm}^{\pm} = \begin{cases} \frac{\Lambda^{\frac{m+1}{2}}}{(1-\Lambda^{-1})^{\frac{1}{2}}} e^{\pm 2W_{lm} \cdot \varepsilon/D}, & \text{se } \Lambda^{-(m+1+s)} < \pm\frac{\varepsilon}{D} < \Lambda^{-(m+s)} \\ 0 \quad , & \text{fora desse intervalo} \end{cases} \tag{2.3.1}$$

e, para os intervalos do extremo da banda,

$$\Phi_l^{(\pm)} = \begin{cases} \frac{1}{(1-\Lambda^{-1})^{\frac{1}{2}}} e^{\pm 2W_l \cdot \varepsilon/D}, & \text{se} \quad \Lambda^{-s} < \pm\frac{\varepsilon}{D} < 1 \\ 0 \quad , & \text{fora.} \end{cases} \tag{2.3.2}$$

Os sinais + e − referem-se respectivamente aos valores positivos e negativos de ε. A continuidade dessas funções nas fronteiras dos intervalos implica

$$W_{\ell m} = \frac{2\pi\Lambda^{m+s}}{1-\Lambda^{-1}} l \tag{2.3.3}$$

e

$$W_\ell = \frac{2\pi}{1-\Lambda^{-1}} l. \tag{2.3.4}$$

Projetando C_ε nessa base temos

$$C_\varepsilon = \sum_\ell \left(a_\ell \Phi_l^{(+)}(\varepsilon) + b_\ell \Phi_l^{(-)}(\varepsilon)\right) + \sum_{\ell,m} \left(a_{\ell m}\psi_{\ell m}^{+}(\varepsilon) + b_{\ell m}\psi_{\ell m}^{(-)}(-\varepsilon)\right), \tag{2.3.5}$$

o que define os operadores

$$a_\ell = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \left(\Phi_l^{(+)}(\varepsilon)\right)^* C_\varepsilon \quad , \quad b_\ell = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \left(\Phi_l^{(-)}(\varepsilon)\right)^* C_\varepsilon, \tag{2.3.6}$$

$$a_{\ell m} = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \left(\psi_{\ell m}^{(+)}(\varepsilon)\right)^* C_\varepsilon \quad \text{e} \quad b_{\ell m} = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \left(\psi_{\ell m}^{(-)}(\varepsilon)\right)^* C_\varepsilon$$

como um conjunto completo e discreto de operadores fermiônicos.

$a_{\ell m}$ cria um estado eletrônico no intervalo $\Lambda^{-m-1-s} \leq \varepsilon/D \leq \Lambda^{-m-s}$, com energia média $\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} D\Lambda^{-m-s}$; $b_{\ell m}$ é o correspondente para $\varepsilon < 0$. a_ℓ e b_ℓ são análogos a $a_{\ell m}$ e $b_{\ell m}$, mas para os dois intervalos extremos.

Nessa nova base o termo de interação de H proporcional a G em 2.2.4, se escreve

$$H_{int} = G.2D f_o^+ f_o d d^+, \tag{2.3.7}$$

com

$$f_o = (\frac{1+\Lambda^{-s}}{2})^{\frac{1}{2}}(a_o + b_o) + (\frac{1+\Lambda^{-1}}{2})^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(\frac{m+s}{2})}(a_{om} + b_{om}) \quad , \tag{2.3.8}$$

o que mostra que a impureza se acopla diretamente apenas aos estados f_o .

Já o termo cinético de H, nessa nova base torna-se

$$\begin{aligned} H_c = \; & \tfrac{1+\Lambda^{-s}}{2} \textstyle\sum_\ell (a_\ell^+ a_\ell - b_\ell^+ b_\ell) + \\ & \tfrac{1+\Lambda^{-1}}{2} \textstyle\sum_{\ell m} \Lambda^{-(m+s)}(a_{\ell m}^+ a_{\ell m} - b_{\ell m}^+ b_{\ell m}) + \\ & (\tfrac{1-\Lambda^{-1}}{2\pi}) \times (\text{termos que acoplam } \ell = 0 \text{ com } \ell \neq 0\ ), \end{aligned} \tag{2.3.9}$$

e mostra que os estados com $\ell \neq 0$ se acoplam aos com $\ell = 0$ via termos proporcionais a $(1 - \Lambda^{-1})$, que vão a zero no limite $\Lambda \to 1$ do contínuo. Então, nesse limite é razoável despresar os estados com $\ell \neq 0$ frente aos com $\ell = 0$ [2]. Na prática, os cálculos são sempre realizados com $\Lambda > 2$ e no presente trabalho com $\Lambda = 12$. Isso se justifica porque os propriedades físicas calculadas convergem rapidamente para o limite do contínuo e esses grandes valores de Λ, diferem das propriedades calculadas com $\Lambda = 1$ por termos da ordem de $\exp(-\pi^2/ln\Lambda)$, insignificantes portanto. Para uma discussão desse ponto sugere-se a referência (34).

Deve ser observado outrossim que essa aproximação não afeta diretamente a impureza, a qual se acopla apenas com os estados $\ell = 0$.

Com essas considerações o Hamiltoniano na base a_{lm}, b_{lm} tem a seguinte forma

$$\frac{H}{D} = \frac{1+\Lambda^{-s}}{2}(a^+a - b^+b) + \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(m+s)/2}(a_m^+ a_m - b_m^+ b_m) + 2G_o^+ f_o d d^+ \quad . \tag{2.3.10}$$

[2] a isso se adiciona que a função de onda $\phi_{lm}(r)$ tem máximo em $2\pi(1-\Lambda^{-1})^{-1}l\Lambda^m$, portanto, para $l \neq 0$ e $\Lambda \to 1$ ela está centrada muito longe da impureza ($r = 0$).

onde o índice $\ell = 0$ dos operadores foi omitido.

A energia cinética é uma série cujos termos formam uma seqüência convergente para a energia de Fermi ($\varepsilon_F = 0$) para $m \to \infty$. Ela pode ser truncada portanto, mas nessa base a impureza ainda se acopla com todos os estados e um truncamento aqui comprometeria a descrição exata do acoplamento com a impureza. No entanto, pode-se definir uma nova base $\{f_n\}$, gerada a partir do estado f_o definido em 2.3.8 Nessa base a impureza se acopla diretamente apenas com o estado f_o (eq. 2.3.7). Para reescrever a banda de condução nessa nova base existem várias maneiras e um procedimento simples, equivalente ao método de Lanczos[36], foi definido por Wilson [2] que transformou a banda numa forma tridiagonal :

$$\frac{H}{D} = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n^{(z)} \left(f_n^+ f_{n+1} + f_{n+1}^+ f_n \right) + 2G f_o^+ f_o d d^+ \tag{2.3.11}$$

No caso tratado por Wilson z é unitário e $\varepsilon_n^{(1)}$ possue expressão analítica. No limite $n \to \infty$ vale a expressão assintótica

$$\varepsilon_n \sim \Lambda^{-n/2} \tag{2.3.12}$$

Para um z qualquer determinamos $\varepsilon_n^{(z)}$ numericamente, sendo ele assintoticamente dado por

$$\varepsilon_n^{(z)} \simeq \Lambda^{1-z-n/2}, \qquad \text{n grande.} \tag{2.3.13}$$

Devido a convergência dessa seqüência com n a soma do lado direito de 2.3.11 pode ser truncada em um dado N, de maneira que para uma energia de excitação ε o erro será pequeno se

$$\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{1-z-N/2} << \varepsilon. \tag{2.3.14}$$

O Hamiltoniano truncado, e que mantém o estado f_N como o menos localizado sobre a impureza, é

$$\frac{H}{D} = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^{(s)} \left(f_n^+ f_{n+1} + f_{n+1}^+ f_n h.c. \right) + 2G f_o^+ f_o d d^+ . \qquad (2.3.15)$$

Vale a pena frisar mais uma vez que o procedimento adotado, discretização e truncamento, não afeta diretamente a impureza, que se acopla à banda de forma exata através do operador f_o. Isso permite um tratamento não pertubativo do potencial Coulombiano, o que evita as dificuldades inicialmente encontradas ao se lidar com Hamiltonianos dessa natureza (divergências infra-vermelhas) .

A forma 2.3.15 do Hamiltoniano é bastante apropriada para o tratamento numérico de diagonalização. Será conveniente, no entanto, para fins de análise posterior, reduzir à unidade o menor elemento de matriz do termo cinético, que é

$$\frac{D}{2}(1+\Lambda^{-1})\varepsilon_{N-1}^{(s)} \simeq \frac{D}{2}(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{1-s-(N-1)/2}. \qquad (2.3.16)$$

Para isso definimos o Hamiltoniano H_N através de

$$H_N = \frac{2.H}{D(1+\Lambda^{-1})\Lambda^{1-s-(N-1)/2}} \quad , \qquad (2.3.17)$$

ou seja,

$$H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^{(s)} \left(f_n^+ f_{n+1} + h.c. \right) + 2\tilde{G} f_o^+ f_o d d^+ \right\} \quad , \qquad (2.3.18)$$

onde,

$$\tilde{G} = \frac{2G/D}{1+\Lambda^{-1}} \qquad (2.3.19).$$

Dos auto-valores de H_N obtêm-se os de H através da multiplicação pelo fator (2.3.16).

Estando as energias em H_N escaladas por 2.3.16, também a freqüência ω do raio-x o deve ser :

$$\omega_N - \omega_{TN} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1}(1+\Lambda^{-1}).\frac{\omega - \omega_T}{D} \quad . \tag{2.3.20}$$

onde ω_T é a freqüência limiar para fotoemissão.

Como as energias de interesse estão próximas à energia de Fermi e as menores energias foram escalas à unidade, $\omega_N - \omega_{TN}$ é da ordem da unidade, logo, de 2.3.20,

$$\omega - \omega_T \sim \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} D\Lambda^{-(N-1)/2-s+1} \tag{2.3.21}$$

Essa relação conecta a medida a ser realizada (no caso, fotoemissão de elétrons por raio-x) com o Hamiltoniano escalado H_N. Então, no contexto de Grupo de Renormalização, freqüências baixas significam N grandes, e vice-versa. Essa conexão entre freqüência e N é que torna a análise interessante uma vez que permite associar diferentes intervalos de freqüências à diferentes regimes de comportamento de H_N, ou a diferentes pontos fixos.

No próximo capítulo calcularemos o espectro de fotoemissão de elétrons de uma impureza com simetria esférica, através da diagonalização do Hamiltoniano H_N. Antes, porém, vamos aproveitar a definição de H_N para obter uma propriedade muito importante do Grupo de Renormalização desenvolvido por Wilson, que será vital neste trabalho, como o foi em outros modelos (Anderson, Kondo, etc.).

A estrutura da banda de condução de H_N permite obter a seguinte relação de recorrência

$$H_{N+1} = \Lambda^{\frac{1}{2}} H_N + \xi_N^{(s)}(f_N^+ f_{N+1} + f_{N+1}^+ f_N) \quad , \tag{2.3.22}$$

onde

$$\xi_N^{(s)} = \Lambda^{\frac{N}{2}+s-1}\varepsilon_N^{(s)} \quad . \tag{2.3.23}$$

Essa relação é entendida como a definição de uma transformação T que leva H_N em H_{N+1} :

$$H_{N+1} = \mathbf{T}[H_N] \quad . \tag{2.3.24}$$

A diagonalização numérica da banda de condução mostra que para N grande os auto-valores se repetem de N para $N+2$, (vide tabela 3.1), indicando que a banda livre, $H_{N,C}$, é um ponto fixo da transformação $\mathbf{T}^2$:

$$[H_{N,C}] = \mathbf{T}^2[H_{N,C}] \quad . \tag{2.3.25}$$

Esse ponto fixo é reflexo da invariância da banda por transformações das escalas de energia, como já discutido; sendo assim, $\mathbf{T}^2$ pode ser visto como a formulação matemática dessas transformações de escala (observe que N está associado às escalas de energia : quanto maior N mais escalas próximas a ε_F são adicionadas à H_N).

A transformação T, o elemento central do Grupo de Renormalização desenvolvido por Wilson, fornece uma maneira de se obter a $(N+1)$-ésima iteração a partir da N-ésima. Isso é fundamental no tratamento de Hamiltonianos genuinamente de muitos-corpos, como é o caso do Hamiltoniano 1.3.7. Este ponto é explicitado no capítulo 4, enquanto a seção 3.1.B mostra como a relação 2.3.22 é usada no caso específico de 2.3.18.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

CAPÍTULO III

Fotoemissão de Elétrons de uma Impureza com Simetria Esférica

O modelo de Doniach-Sunjic [3] para estudar a fotoemissão de elétrons de um nível profundo é descrito pelo Hamiltoniano de um centro, 2.1. No Capítulo II esse Hamiltoniano foi transformado de maneira a ser possível tratá-lo numericamente, o que será feito neste Capítulo. De sua diagonalização calcularemos as amplitudes de transição entre o estado inicial encontrado pelo fóton e os estados finais deixados pelo fóton. Usando em seguida a regra de ouro de Fermi determinaremos o espectro de fotoemissão.

Uma dificuldade séria a essa altura é que devido a discretização da banda de condução o espectro é uma sucessão de funções delta. No limite $\Lambda \to 1$ teríamos de volta o contínuo, mas limitações sérias de tempo computacional tornam inviáveis tal procedimento. Um novo esquema de reaver o contínuo é desenvolvido neste trabalho, que permite usar Λ tão grande quanto 12. Os resultados são comparados com aqueles da referência (37) que tratou esse problema também usando a técnica de Grupo de Renormalização, mas utilizou um processo de convolução com função "caixa" para reaver o contínuo. A concordância é excelente. Para o problema de dois centros tratado mais a frente, a convolução com função caixa não dá bons resultados, de forma que esse novo procedimento é essencial.

3.1. Diagonalização de H_N

Antes de implementar a diagonalização de H_N é útil explorar suas simetrias. H_N possue o número de elétrons na banda de condução e na impureza separadamente conservados. Isso permite definir um Hamiltoniano inicial H_N^I, em que $dd^+ = 0$, que descreve o sistema antes da ação do raio-x :

$$H_N^I = \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^{(s)} (f_n^+ f_{n+1} + h.c.) \quad , \tag{3.1.1}$$

e também um Hamiltoniano final H_N^F , em que $dd^+ = 1$, que descreve o sistema após a ionização da impureza :

$$H_N^F = \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^{(s)} (f_n^+ f_{n+1} + h.c.) + 2\tilde{G} f_o^+ f_o \tag{3.1.2}$$

Existem dois procedimentos numéricos para se diagonalizar H_N. Num deles obtém-se os estados de partículas independentes através da diagonalização do Hamiltoniano quadrático associado a H_N e em seguida constróem-se os estados de muitos corpos necessários à aplicação da regra de ouro de Fermi para calcular a corrente fotoemitida. Num outro procedimento usa-se a relação 2.3.22 e gera-se iterativamente em N as configurações de muitos-corpos a partir daquelas de $N = 0$, que são facilmente obtidas. Vamos discutir esses procedimentos separadamente.

3.1.A. H_N como forma quadrática

H_N^I pode ser colocado na seguinte forma

$$H_N^I = F^+ \mathbf{H}_N F \quad , \tag{3.1.3}$$

onde, $F^+ = (f_o^+, f_1^+, \ldots, f_N^+)$ e $\mathbf{H}_N$ uma matriz tridiagonal e hermitiana cujos elementos são dados por

$$(\mathbf{H}_N)_{n,n+1} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1} \varepsilon_n^{(s)}. \tag{3.1.4}$$

Os $N+1$ auto-valores de $\mathbf{H}_N$ são facilmente obtidos num computador e constituem os estados de partículas independentes de H_N^I.

A tabela 1 mostra os auto-valores de H_N^I, para alguns valores de N. A medida que N cresce vê-se que os auto-valores atingem limites diferentes para N par e ímpar, definido dois pontos fixos para a banda livre. Portanto, a transformação $\mathbf{T}^2$, que leva H_N em H_{N+2} (vide equação 2.3.22), é que possue pontos fixos e não $\mathbf{T}$ propriamente.

Auto-valores de H_N^I, para N ímpar e Δ = 4.

N \ j	5	4	3	2	1	1	2	3	4	5
1					-0.8728712	0.8728712				
3				-3.999871	-0.889781	0.889781	3.999871			
5				-3.9994566	-0.858958	0.8589579	3.9994566	16.00000		
7		-64.00000	-16.000000	-3.999456	-0.858958	0.858957	3.999456	16.000000	64.00000	
9	-256.0000	-64.00000	-16.000000	-3.999641	-0.858917	0.858917	3.999641	16.000017	64.00000	256.0000

Auto-valores de H_N^I, para N par e Δ = 4.

N \ j	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5
2					-1.985283	0.000000	1.985283				
4				-7.999996	-1.983409	0.000000	1.9834096	7.999996			
6			-32.0000	-7.999996	-1.983289	0.000000	1.983289	7.999990	32.0000		
8		-128.0000	-32.0000	-8.000004	-1.983378	0.000000	1.983378	8.000004	32.0000	128.0000	
10	-512.0000	-128.0000	-32.0000	-8.000373	-1.983307	0.000000	1.983307	8.000373	32.0000	128.0000	512.0000

Tabela 1— Auto-valores de H_N^I para Δ = 4. As energias são simetricamente distribuidas em relação a ε_F(=0= e convergem rapidamente para valores limites, diferentes para N par ou ímpar, definindo os pontos fixos da banda livre.

Uma rápida inspeção da tabela 1 mostra que os auto-valores positivos podem ser colocados na seguinte expressão para N ímpar

$$\eta_j = \Lambda^{j-1} \quad , \quad 1 << j \leq \frac{N+1}{2} \quad ; \tag{3.1.5}$$

para N par,

$$\eta_j = \Lambda^{j-\frac{1}{2}} \quad , \quad 1 << j \leq \frac{N}{2} \quad ; \tag{3.1.6}$$

Essas expressões são praticamente exatas para $j >> 1$ e aproximações muito boas mesmo para $j \simeq 2$. A simetria partícula-buraco de H_N^I assegura que exista um número igual de auto-valores negativos, dados por $-\eta_j$, para cada N, e com um deles igual a zero no setor N par.

Ao j-ésimo auto-valor positivo (negativo) de H_N^I está associado o auto-operador g_j, que aniquila um elétron com energia $\eta_j(-\eta_j)$. Definindo $h_j^+ = g_j$ sempre que o auto-valor for $-\eta_j$, h_j será um operador de buraco no estado fundamental de H_N^I , que possue todos os níveis com energia negativa ocupados. H_N^I pode então ser escrito como

$$H_N^I = \sum_{n=0}^{\frac{N+1}{2}} \eta_j(g_i^+ g_i + h_i^+ h_i) \quad , \tag{3.1.7}$$

a menos da constante aditiva $\sum \eta_j$, irrelevante neste caso.

Os estados finais possíveis para o sistema após a criação do buraco são obtidos da diagonalização de H_N^F, equação 3.1.2, que também pode ser colocado na forma da equação 3.1.3, com os elementos dados por 3.1.4, e

$$(H_N)_{1,1} = 2\tilde{G}.\Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1}. \tag{3.1.8}$$

A tabela 2 mostra os resultados da diagonalização numérica de H_N^F. Apesar do termo de interação Coulombiana, novamente temos um ponto fixo para os N ímpares e um outro para os N pares. A diagonalização analítica desse Hamiltoniano encontra-se no apêndice A da referência (34), que mostra que os auto-valores positivos são da forma

$$\eta_j(\gamma) = \Lambda^{j-1-\gamma}, \qquad \text{para N ímpar e } 1 << j < \frac{N+1}{2} \tag{3.1.9}$$

e

$$\eta_j(\gamma) = \Lambda^{j-\frac{1}{2}-\gamma}, \qquad \text{para N par e } 1 << j < \frac{N}{2} \quad , \tag{3.1.10}$$

enquanto os negativos são obtidos destes fazendo-se $\eta_j(\gamma)$ em $-\eta_j(-\gamma)$. A simetria partícula-buraco é quebrada pelo termo Coulombiano.

Nessas expressões, $\gamma = \frac{\delta}{\pi}$, com δ a defasagem dos elétrons no nível de Fermi :

$$tg\delta = -\frac{\pi\frac{G}{D}}{A_\Lambda}, \tag{3.1.11}$$

onde

$$A_\Lambda = \frac{\Lambda+1}{\Lambda-1}\frac{ln\Lambda}{2} \tag{3.1.12}$$

é um parâmetro que rapidamente tende a unidade para $\Lambda \rightarrow 1$.

N \ j	5	4	3	2	1	1	2	3	4	5
1					-2.195433	0.347041				
3				-8.83963	-1.583542	0.310695	2.718908			
5			-35.35853	-6.482191	-1.5314800	0.303365	2.6012077	10.892951		
7		-141.4341	-25.92885	-6.286927	-1.519999	0.3021706	2.572362	10.426452	43.57170	
9	-565.7365	-103.7154	-25.14782	-6.243643	-1517132	0.301171	2.565207	10.31204	41.70581	174.28721
11	-414.8616	-100.5913	-24.97469	-6.232796	-1.516430	0.301671	2.563399	10.28365	41.24817	166.8232
13	-402.365	- 99.8987	-24.9313	-623013	-1.516250	0.301646	2.562945	10.27647	41.1346	164.99262

N \ j	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5
2					-4.419446	-0.575765	1.298426				
4				-17.67926	-3.239271	-0.546321	1.231318	5.446400			
6			-70.717064	-12.96442	-3.141350	-0.540170	1.2154266	5.213123	21.785902		
8		-282.8683	-51.85771	-12.57391	-3.119643	-0.538680	1.211534	5.155911	20.85291	87.14361	
10	-1131.473	-207.4308	-50.29564	-12.48734	-3.114204	-0.538312	1.210551	5.141713	20.62408	83.41162	348.5744
12	-829.7233	-201.1826	-49.94939	-12.46565	-3.114204	-0.538221	1.210304	5.130125	20.56730	82.49634	333.64649

Tabela 2— Auto-valores de H_N^F para $\Lambda=4$ e $G=-D/2$. Para N as energias convergem para limites diferentes para N ímpar ou par, definindo os pontos fixos da banda espalhada por um buraco. Para N >10 não são mostrados todos os auto-valores.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A tabela 3 resume os principais resultados da diagonalização de H_N, e dá também como exemplo as expansões dos operadores f_o e f_1 em termos dos auto-operadores g_j e h_j.

Tabela 3.3

$H_N^I = \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \eta_j(g_j^\dagger g_j + h_j^\dagger h_j)$	$H_N^F = \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \eta_j(\gamma) g_j^\dagger g_j + \eta_j(-\gamma) h_j^\dagger h_j$
$f_0 = \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \alpha_{0j} \left(g_j + h_j^\dagger\right)$	$f_0 \approx \cos(\pi\gamma)\Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \alpha_{0j}(\gamma) g_j + \alpha_{0j}(-\gamma) h_j^\dagger$
$f_1 = \Lambda^{-3(N-1)/4} \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \alpha_{1j} \left(g_j + h_j^\dagger\right)$	$f_1 \approx \mathrm{sen}(\pi\gamma)\Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{j=1}^{\frac{N+1}{2}} \alpha_{0j}(\gamma) g_j + \alpha_{0j}(-\gamma) h_j^\dagger$
Para	$j >> 1$
$\eta_j = \Lambda^{j-1}$	$\eta_j(\gamma) = \Lambda^{j-1-\gamma}$
$\alpha_{0j} = \alpha_0 \Lambda^{(j-1)/2}$	$\alpha_{0j} = \alpha_0 \Lambda^{(j-1-\gamma)/2}$
$\alpha_{1j} = \alpha_1 \Lambda^{3(j-1)/2}$	

com $\alpha_0 = (1 - \Lambda^{-1})^{1/2}$, $\alpha_1 = (1 - \Lambda^{-3})^{1/2}$,

e $\mathrm{tg}(\pi\gamma) = -\frac{\pi Q}{D\lambda_\Lambda}$.

Após a diagonalização os estados de muitos-corpos são obtidos pela ocupação dos estados de partícula independente. A figura 12 exemplifica isso no caso do estado fundamental de H_N^I e de alguns estados de H_N^F. Cada um desses estados de muitos-corpos é um determinante de Slater. Indicando o auto-estado da n-ésima partícula no nível η_j por $|n, \eta_j>$, a indentidade das partículas implica que ,por exemplo, as configurações da banda para o estado fundamental inicial, $|I>$, e o terceiro estado sejam

$$\sqrt{2}|I>= |1, -\eta_1> |2, -\eta_2> -|2, -\eta_1> |1, -\eta_2>$$

e

$$\sqrt{2}|F>= |1, -\hat{\eta}_2> |2, \hat{\eta}_1> -|2, -\hat{\eta}_2> |1, \hat{\eta}_1> \quad , \qquad (3.1.13)$$

onde $\hat{\eta}_1 = \eta_1(-\gamma)$. Cada estado 3.1.13 é um determinante de Slater de ordem 2×2.

Nos estados finais há também um elétron no contínuo, fotoemitido do nível E_d da impureza, mas que não é mostrado.

As probabilidades de transição entre o estado fundamental inicial e os estados finais são calculadas na seção 3.2. Antes, porém, mostraremos como obter essas configurações de muitos-corpos utilizando a relação de recorrência 2.3.22.

3.1.B. Diagonalização Iterativa de H_N

O procedimento anterior de diagonalização se baseia na forma quadrática de H_N, característica essa válida para uma classe restrita de Hamiltonianos. Um exemplo onde ela não acontece é no Hamiltoniano 1.3.7, objeto central deste trabalho.

A relação 2.3.22 permite desenvolver um procedimento iterativo que gera as configurações de muitos-corpos. Ele será implantado para o Hamiltniano 2.3.18 mas é geral. Primeiramente diagonalizamos analiticamente o Hamiltoniano H_N para $N = 0$:

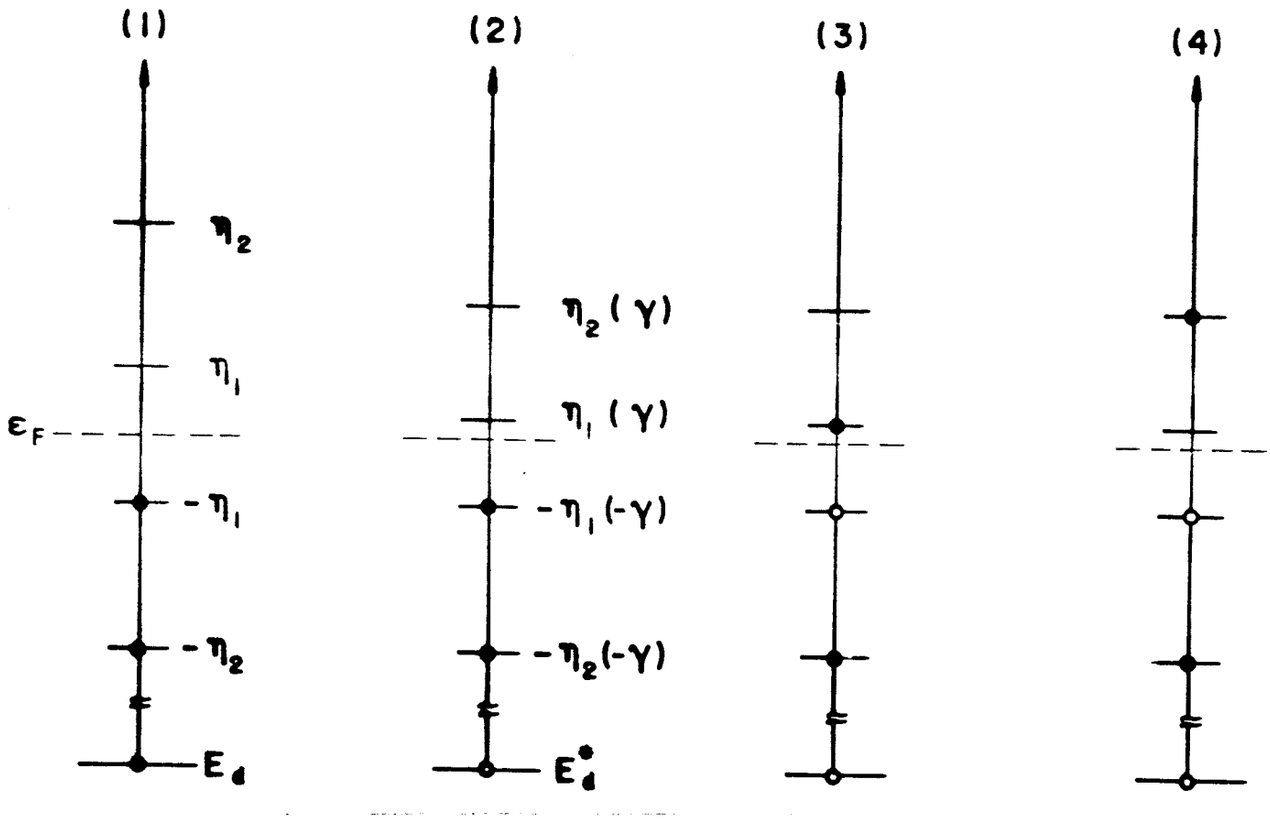


Figura 12: Estados de muitos corpos de H_N, $N = 3$, construídos preenchendo-se dois níveis de partículas independentes. a) $|I>$: estado fundamental de H_N^I; b) $|\Omega_F>$: estado fundamental de H_N^F. O potencial atrativo G desloca para baixo todos os níveis de energia; c) $g_1^+\eta_1^+|\Omega_F>$: auto-estado de H_N^F com uma excitação elétron-buraco. A energia desse estado, relativa ao estado fundamental $|\Omega_F>$, é $\eta_1(\gamma)+\eta_1(-\gamma)$; d) $g_2^+\eta_1^+|\Omega_F>$: outro auto-estado de H_F^F(energia de excitação é $\eta_2(\gamma)+\eta_1(-\gamma)$).

$$H_o = \Lambda^{-\frac{1}{2}+s}.2\tilde{G}f_o^+ f_o.dd^+ \tag{3.1.14}$$

Isso nos dá os seguintes auto-estados de muitos-corpos no subespaço de impureza ionizada :

nº de partículas	auto-valor	auto-vetor
0	0	$\|0>$
1	$2\Lambda^{s-1/2}\tilde{G}$	$f_0^+\|0>$

Para o subespaço de impureza neutra é só fazer $G = 0$.

Em seguida os outros estados da banda de condução são introduzidos iterativamente. Por exemplo, seja $|l, N>$ o l-ésimo auto-vetor de muitos-corpos de H_N, com energia $E(l, N)$. Para ter os auto-estados de H_{N+1} primeiramente geramos a base em que H_{N+1} será diagonalizado, através da atuação dos operadores I_{N+1}^+ e f_{N+1}^+ em $|l, N>$:

$$\begin{aligned} |1, l, N> &= I_{N+1}^+|l, N> = |l, N> \\ |2, l, N> &= f_{N+1}^+|l, N> \end{aligned} \tag{3.1.15}$$

Um elemento de matriz de H_{N+1} é calculado utilizando a relação 2.3.22, da seguinte forma

$$< i', l', N|H_{N+1}|i, l, N> = \Lambda^{\frac{1}{2}}E(l, N).\delta_{ii'}\delta_{ll'} + \xi_N^s < l', N|f_N^+|l, N >< i'|f_{N+1}|i > +$$

$$\xi_N^{(s)}. < i'|f_{N+1}^+|i >< l', N|f_N|l, N > . \tag{3.1.16}$$

Os elementos de matriz de f_{N+1}^+ ou f_{N+1} só podem ser 0 ou ± 1, dependendo de quais forem os estados $|i>$ e $|i'>$ envolvidos. Dessa forma, para termos a matriz H_{N+1} necessitamos calcular os elementos de matriz do operador f_N entre os auto-estados de H_N, o que é feito já na N-ésima iteração. A figura 13 mostra a seqüência do processo iterativo descrito.

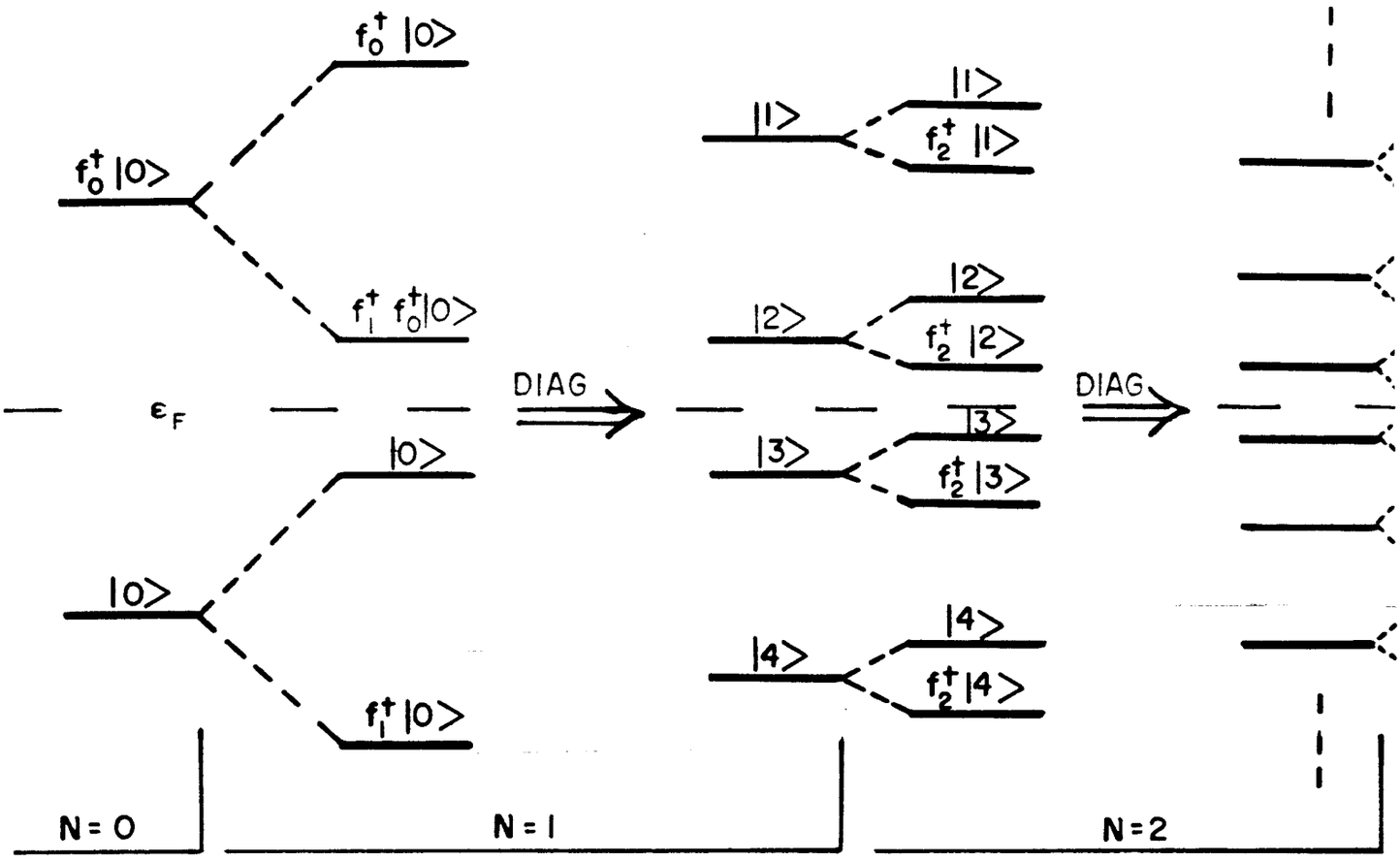


Figura 13: A partir dos auto-estados de H_0, obtidos analiticamente, constróe-se, através da atuação dos operadores identidades e $f_1^\dagger$, a base para diagonalizar H_1. A diagonalização (DIAG) de H_1 nessa base fornece os auto-estados $|i>$, $i = 1$ a 4, que irão gerar a base para H_2, e assim sucessivamente. Através da conservação do número de partículas da banda é fácil ver que os estados $|i>$ mostrados são $|0>$, $(f_0^\dagger \pm f_1^\dagger|0>$ e $f_1^\dagger f_0^\dagger|0>$.

A cada iteração o número de estados duplica; portanto, na N-ésima iteração H_N terá dimensão

$$2.2^{N+1}, \tag{3.1.17}$$

sendo o primeiro fator 2 devido a dupla ocupação da impureza. Para $N = 4$ isso já dá uma matriz 64×64. As simetrias de H_N reduzem e bastante essas dimensões. A separação em Hamiltoniano inicial e final permitida pela conservação da carga da impureza já reduz a ordem das matrizes por um fator 2. A conservação do número de partículas da banda nos leva a diagonalizar $N + 2$ matrizes, cada uma representando uma carga da banda ($Q = 0, 1, \ldots, N + 1$), com dimensão $\binom{N+1}{Q}$, para carga Q. Em $N = 4$ a maior matriz terá dimensão 10×10, que representa uma vantagem grande em relação a diagonalizar uma matriz 64×64 (o tempo necessário à diagonalização de uma matriz é proporcional ao cubo de sua ordem).

O valor máximo de N que precisamos usar depende da escala de energia que estamos interessados. À N-ésima iteração corresponde um espectro de energias que vai de 1 a $\Lambda^{\frac{N-1}{2}}$, aproximadamente (vide tabela 3.1). As energias dimensionadas vão portanto de $\Lambda^{-(N-1)/2}D$ a $1D$.

Queremos construir o espectro de fotoemissão completo e testar o limite assintótico da lei de potência de Doniach e Sunjic[x(3)] em excitações da ordem de 10^{-7}D. Então, de 2.3.24 isso implica

$$\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} D\Lambda^{-(N-1)/2-s+1} \sim 10^{-7} \quad , \tag{3.1.18}$$

o que obriga a iterar até N da ordem de 15, para $\Lambda = 12$. Mesmo aproveitando as simetrias do Hamiltoniano, para N tão grande o tamanho das matrizes alcança limites inviáveis, devido à duplicação do número de estados a cada iteração. Mas, para ter um espectro completo, desde 10^{-7} até D, não necessitamos realmente todas as energias da iteração $N = 15$. Para se construir a $(N+1)$-ésima iteração acrescenta-se termos

proporcionais a $e^{(s)}_{N+1}$ à N-ésima iteração. Esses termos são pertubações àqueles da N-ésima iteração, logo, os estados de mais baixa energia da iteração $N+1$ possuem grande contribuição dos estados de baixa energia da iteração N e pequenas contribuições dos demais (em outras palavras, no esquema de iteração da figura 13 os primeiros estados de uma iteração provém fundamentalmente dos primeiros estados da iteração anterior).

Mantendo, então, apenas os primeiros estados a cada iteração, como suas energias são da ordem de $\Lambda^{-(N-1)/2}$, teremos um espectro completo após 15 iterações e teremos limitado a progressão do número de estados.

O valor máximo para as energias a cada iteração é um compromisso entre a capacidade de processamento numérico disponível e a precisão que se deseja dos cálculos. Uma maneira uniforme de limitar as energias é introduzir um truncamento nas energias adimensionais que ao contrário das dimensionadas não mudam muito com N (em particular nos pontos fixos elas não mudam nada). No problema de um centro em questão usou-se um truncamento em 70, isto é, estados com energia adimensional acima de 70 foram desconsiderados.

Não incluir um estado com energia maior que 70 na N-ésima iteração introduz nos primeiros estados, isto é, aqueles mais próximos do estado fundamental, da $(N+1)$-ésima iteração um erro da ordem de 1/70 nos auto-valores e de $1/70^2$ nos auto-vetores.

Esse truncamento ultravioleta não afeta diretamente os pontos fixos, visto que o fator de escala definido na relação 2.3.17 tem por objetivo que os pontos fixos apareçam sempre em energias baixas; sem esse fator, H_N teria pontos fixos, mas eles seriam o limite dos maiores auto-valores, em vez dos menores.

3.2. Probabilidades de Transição

O Hamiltoniano de interação da matéria com radiação de baixa intensi-

dade é

$$H_s(t) = \frac{-e}{mc}\vec{p}.\vec{A}(\vec{r},t) \quad , \tag{3.2.1}$$

onde $\vec{A}(\vec{r},t)$ é o potencial vetor na posição do elétron de momento $\vec{p}$ espalhado pelo raixo-x. Esse operador em segunda quantização se escreve

$$H_s(t) = \sum_{n,m} < n|\frac{-e}{mc}\vec{p}.\vec{A}(\vec{r},t)|m > C_n^+ C_m + h.c. \quad , \tag{3.2.2}$$

com $|n>$ e $|m>$ elementos de uma base completa de estados de partículas independentes.

Em XPS elétrons são arrancados de um nível localizado $|d>$ e detectados num nível de energia ε e momento k no contínuo. Assim, a parte de H_s que contribue em XPS é

$$H_s(t) =< k|\frac{-e}{mc}\vec{p}.\vec{A}(\vec{r},t)|d > C_k^+ d + h.c \tag{3.2.3}$$

Os outros termos de $H_s(t)$ são responsáveis por outros processos físicos que não XPS. Numa experiência em geral esses processos ocorrem simultaneamente e a separação feita aqui, razão do termo "cálculo simplista " utilizado na introdução, tem dupla finalidade : torna o problema tratável e ao mesmo tempo torna possível estudar o efeito de um processo específico, no caso XPS.

O potencial vetor que produz o campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}_o cos(q.\vec{r} - \omega t)$ é, no gauge de Coulomb, dado por

$$\vec{A} = \frac{c}{\omega}\vec{E}_o cos(\vec{q}.\vec{r} - \omega t). \tag{3.2.4}$$

Substituindo em 3.2.3, obtemos

$$H_s(t) = H_s\frac{1}{2}(e^{i\omega t}) + h.c. \quad , \tag{3.2.5}$$

onde

$$H_s = C_k^+ d(\frac{-e}{mc})\vec{E}_o . < \vec{k}|\vec{p}e^{i\vec{A}\cdot\vec{r}}|d > + h.c. \qquad (3.2.6)$$

Usando o operador $H_s(t)$ na regra de ouro de Fermi calcularemos o fluxo $\Gamma(\varepsilon, \omega)$, de elétrons foto-emitidos com energia ε devido à absorção de fótons de energia ω:

$$\Gamma(\varepsilon, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{|f>} | < f|H_s|i > |^2 \times \frac{1}{2} \{\delta(\varepsilon_i + \hbar\omega - \varepsilon_f) + \delta(\varepsilon_i - \hbar\omega - \varepsilon_f)\} \quad ; \quad (3.2.7)$$

$|f >$ ($|i >$) refere-se aos estados finais (inicial) de H_N. A 2ª função delta na expressão acima representa um processo em que há emissão de raio-x, e portanto nunca contribuirá num cálculo de XPS ; será omitida daqui para a frente.

$\Gamma(\varepsilon, \omega)$ é a probabilidade de excitação ótica do elétron, correspondendo à primeira etapa da visão de XPS em 3 etapas, comentada na seção 1.2. Nessa visão simplificada de XPS, Γ também representa o fluxo de elétrons no detetor do experimental já que em geral as etapas (2) e (3) ou são desconsideradas, ou são escolhidos parâmetros da experiência de XPS que possam minimizar os efeitos advindos dessas duas etapas.

O estado inicial é constituído de um fóton com energia $\hbar\omega$, um elétron localisado com energia $E_d(< 0)$ e uma banda de condução em seu estado fundamental $|I >$:

$$|i >= |\omega > |d > |I > \quad ; \qquad (3.2.8)$$

Os estados finais posuem um elétron no contínuo com momento k e uma banda excitada $|F >$ com energia E_F. Em XPS os elétrons são fotoemitidos com energias da ordem de $1Kev$ sendo plausível então desacoplá-los dos elétrons da banda :

$$|f >= |\vec{k} > |F > \quad , \qquad (3.2.9)$$

cuja energia é

$$e_f = e + E_F. \tag{3.2.10}$$

Com isso a equação 3.2.7 fica

$$\Gamma(e,\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{-e}{mc}\right)^2 . \left|\vec{E}_o . < \vec{k}\left|\vec{p}e^{i\vec{q}.\vec{r}}\right|d >\right|^2 \times \sum_{|F>} |< F|I >|^2 \times \delta(\omega - \omega_T + E_I - E_F). \tag{3.2.11}$$

A quantidade $\omega_T \equiv e - E_d$ é o limiar da freqüência do raio-x, abaixo do qual não há energia suficiente no raio-x para tirar um elétron do nível E_d e colocá-lo no contínuo com energia e.

A corrente fotoemitida é definida como sendo a razão do fluxo Γ pelo fluxo de raio-x incidente $S(8\pi\hbar\omega S = cE_o^2)$:

$$I(e,\omega) \equiv \frac{\Gamma(e,\omega)}{S} = c(e,\omega,\hat{E}_o). \sum_{|F>} | < F|I > |^2 . \delta(\omega - \omega_T + E_I - E_F) \quad , \tag{3.2.12}$$

onde

$$c(e,\omega,\hat{E}_o) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 c.\omega} |\hat{E}_o . < \vec{k}|\vec{p}e^{i\vec{q}.\vec{r}}|d > |^2. \tag{3.2.13}$$

Fixando a polarização do raio-x e detectando-se elétrons somente numa determinada direção (por exemplo, perpendicular à superfície de clivagem do metal, como se faz em ARPES [15]), $c(e,\omega,\hat{E}_o)$ passa a depender apenas de ω. Porém, ω é da ordem de $1kev$ e deverá ser variada de no máximo uns $10ev$ para cobrir todo o espectro de interesse; dessa forma, $c(e,\omega,\hat{E}_o)$ é praticamente constante e adotaremos unidades para $I(e,\omega)$ tais que $c(e,\omega,E_0) = 1$.

As estruturas de interesse em $I(e,\omega)$ virão da soma sobre os estados finais e a variável natural de I em vez de ω é $\omega - \omega_T$, que é a energia deixada pelo raio-x no sistema na forma de excitações de pares elétrons-buracos. Definindo as energias dos estados

fundamentais inicial e final como sendo zero, essas excitações serão exatamente as energias E_F.

A maneira como são calculadas as projeções $< F|I >$ depende do esquema de diagonalização utilizado. No esquema da seção seção 3.1.B a projeção em uma dada energia é simplesmente o produto escalar do auto-vetor correspondente ao estado fundamental de H_N^I com o auto-vetor de H_N^F correpondente àquela energia. Por outro lado, na seção 3.1.A os auto-estados sendo determinantes de Slater as projeções serão determinantes cujos elementos são as projeções entre os estados de partícula independentes envolvidos. Por exemplo, para os estados 3.1.13,

$$< F|I >= \begin{vmatrix} < \hat{\eta}_1|\eta_1 > & < \hat{\eta}_1|\eta_2 > \\ \\ < \hat{\eta}_2|\eta_1 > & < \hat{\eta}_2|\eta_2 > \end{vmatrix} \tag{3.2.14}$$

As energias que comparecem em 3.2.12 são as energias de H_N reescaladas pelo termo 2.3.16 e são portanto discretas em virtude da discretização da banda de condução. Resulta, então, que os espectros $I(\varepsilon, \omega)$ são também discretos com funções delta nas energias de excitações $\omega - \omega_T = E_F - E_I$, com peso $| < F|I > |^2$.

Se pudéssemos trabalhar no limite $\Lambda \rightarrow 1$ reaveríamos o contínuo; isso em termos computacionais é proibitivo o que nos obriga a usar um procedimento alternativo, que é descrito na seção seguinte.

3.3. Suavização do espectro

Para uma escolha arbitrária da energia de excitação onde se deseja calcular a intensidade de corrente dificilmente se encontrará uma transição. Isso é conseqüência da discretização da banda que introduz auto-valores discretos.

Variando o parâmetro z, definido na discretização da banda, podemos gerar todos os estados em torno de uma dada excitação $\omega - \omega_T$, simulando o contínuo.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A integral em z das probabilidades de transições correspondentes a esses estados define a intensidade de corrente suavizada em $\omega - \omega_T$:

$$I(\varepsilon, \omega - \omega_T) = \int_{z_o}^{z_o+1} I(\varepsilon, \omega, z) dz \quad . \tag{3.3.1}$$

O intervalo de integração pode ser qualquer um, mas unitário, uma vez que ao acrescer z da unidade retornamos à mesma base, exceto pelos dois primeiros estados (vide figura 11.a).

Esse procedimento de reaver o contínuo é vantajoso porque permite trabalhar com Λ grande. É interessante ter Λ grande pois com isso trabalha-se com matrizes menores e também chega-se próximo ao nível de Fermi em poucas iterações. Contudo, não fosse o parâmetro z perder-se-ia em precisão pois a base discreta onde se projeta o Hamiltoniano ficaria com poucos estados por intervalo de energia, dificultando a tarefa de suavização do espectro. Com a ajuda de z isso pode ser contornado construindo-se bases mais completas : z baixos $(0,1$ a $0,5)$ aumentam o número de estados próximo ao topo da banda, enquanto para z altos $(1$ a $1,5)$ tem-se bases mais completas próximo ao nível de Fermi.

No problema de duas impurezas acopladas, abordado a partir do próximo capítulo, estaremos limitados a trabalhar com Λ grande $(\Lambda = 12)$ de forma que o procedimento de suavização aqui descrito será essencial. No momento, para o problema de uma impureza, Λ grande será usado apenas para comparação com resultados de Λ pequeno.

É conveniente realizar a integração em 3.3.1 em energias ao invés de z :

$$I(\varepsilon, \omega - \omega_T) = \int \sum_{|F>} | < F|I > |^2 \delta(\omega - \omega_T - E_F) \frac{dz}{dE_F} . dE_F = \sum_{|F>} \frac{| < F|I > |^2}{dE_{F/dz}} \quad , \tag{3.3.2}$$

onde $\sum^*_{|F>}$ significa somar apenas os estados que satisfazem a conservação de energia, ou seja, $E_F = \omega - \omega_T$, para algum z no intervalo z_o a $z_o + 1$.

A impossibilidade de se gerar todos os estados para todos os valores de z

e em seguida descobrir aqueles que satisfazem $E_F = \omega - \omega_T$ é contornada discretizando o parâmetro z ; estados finais e iniciais são gerados apenas para os seguintes valores de z :

$$z_o, \qquad z_o + 0.1, \qquad z_o + 0.2, \qquad \ldots, z_o + 0.9, \qquad z_o + 1. \tag{3.3.3}$$

Dessa forma procuramos por z_1 e z_2 sucessivos tais que

$$E_F(z_1) \leq \omega - \omega_T \leq E_F(z_2). \tag{3.3.4}$$

O somando em 3.3.2 é conhecido nesses valores de z (da diagonalização de H_N^I e H_N^F) e por interpolação linear nós o determinamos em $\omega - \omega_T$ (ver figura 14):

$$\frac{|<F|I>|^2}{\frac{dE_F}{dz}} = \sum_{z_1=z_o}^{z_o+0.9} \frac{\left(\frac{|<F|I>|^2}{dE_F/dz}\right)_{z1} \cdot (\omega - \omega_T - E_F(z_2)) - \left(\frac{|<F|I>|^2}{dE_F/dz}\right)_{z_2} \cdot (\omega - \omega_T - E_F(z_1))}{E_F(z_1) - E_F(z_2)} \tag{3.3.5}$$

As derivadas à direita nessa equação são calculadas através dos respectivos auto-valores para dois z que difiram por 10^{-3}.

Observe que a soma 3.3.2 é feita de forma exata; o valor de z onde o somando é calculado é que é aproximado.

As energias $\omega - \omega_T$ para as quais são calculadas as intensidades de corrente suavizadas são arbitrárias em princípio, mas por razões de precisão é melhor escolhê-las, para cada N, longe do truncamento ultravioleta (introduzido para limitar o número de estados a cada iteração) e também longe do truncamento infravermelho (introduzido pela discretização que impõe numa escala de energia mínima de ordem da unidade). Como a discretização é numa escala logarítmica, em cada N a média geométrica entre o menor e o maior auto-valor de H_N^F, para $z = z_o + \frac{1}{2}$, minimiza os erros devidos aos truncamentos.

As figuras 15 e 16 mostram espectros suavizados para alguns valores de Λ e do truncamento ultravioleta. O espectro para $\Lambda = 3$ foi obtido através do método de

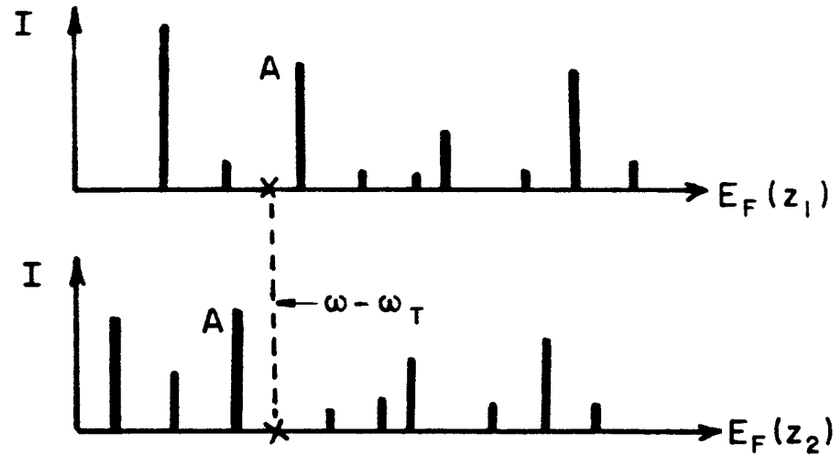


Figura 14: Intensidades de fotoemissão nas energias de excitações E_F, para dois zs consecutivos. A linha A está à direita de $\omega - \omega_T$, a energia onde se deseja calcular $I(\epsilon, \omega - \omega_T)$, para z_1 e à esquerda de $\omega - \omega_T$, para $z_1 + 0.1$. Isso implica em um valor de $\bar{z}$, $z_1 \leq \bar{z} \leq z_1 + 0.1$, no qual $\omega - \omega_T = E_F(\bar{z})$ e portanto uma contribuição ao somando 3.3.2.

diagonalização da seção 3.1.A., enquanto os demais foram obtidos pelo método iterativo da seção 3.1.B. Os resultados mostram que o método de suavização desenvolvido dá ótimos resultados mesmo para Λ grande. Como se vê na figura 16, os pontos correspondentes às iterações pares são menos precisos (isso se deve ao nível de energia em zero que existe nesse setor: muito próximo do truncamento infra-vermelho ele introduz erro que é realçado para menores truncamentos ultra-violeta). As iterações ímpares, por outro lado, mantêm a precisão mesmo com truncamentos desta ordem e por esta rasão **nesta tese mostraremos os espectros calculados nas iterações ímpares.**

O comportamento linear (nas escalas logarítmicas) dos espectros comprova a lei de potência de Doniach e Sunjic[3]:

$$I = \frac{I_o}{(\omega - \omega_T)^\alpha} \quad . \tag{3.3.6}$$

Para o modelo em questão, essa lei, cuja obtenção analítica se restringe ao limite $\omega \to \omega_T$, é uma boa aproximação mesmo para energias próximas a $0.1D$.

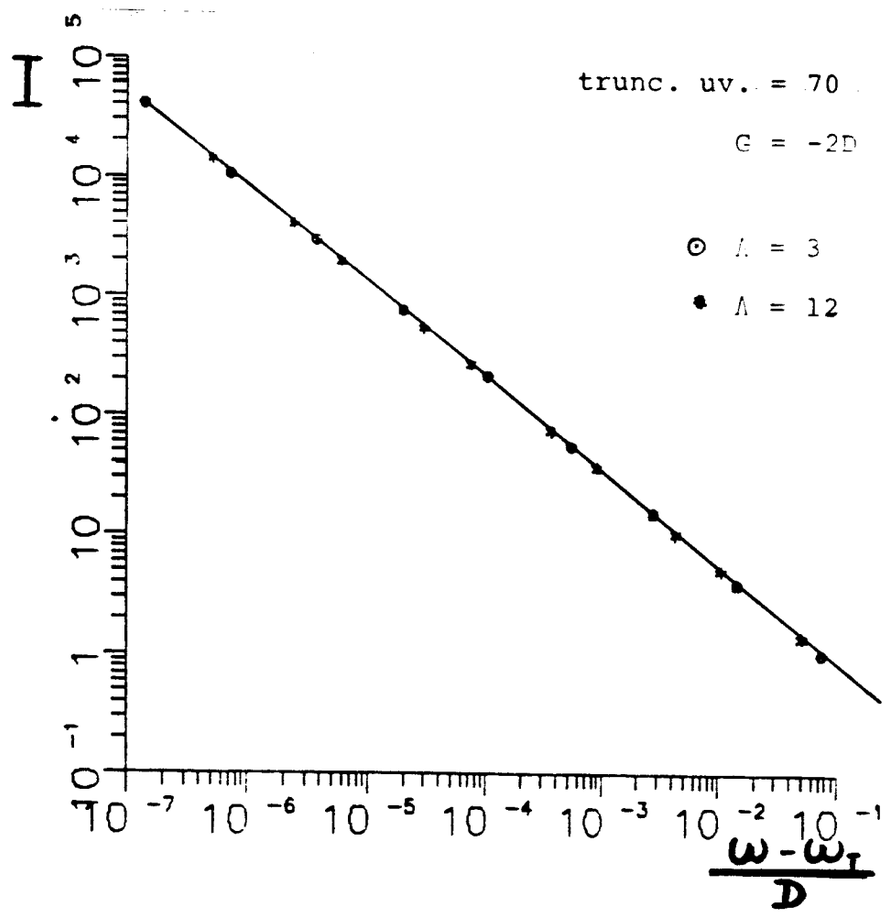


Figura 15: O espectro em (•) foi obtido através da diagonalização iterativa do Hamiltoniano de um centro (seção 3.1.b), com A = 12 e truncamento ultra-violeta igual a 70. Em (⊙) é mostrado o espectro calculado através do método de partículas independentes (seção 3.1.a), com A = 3. Ambos os espectros foram suavizados pelo processo descrito na seção 3.3. A linha contínua é o espectro dado pela lei Doniach e Sunjic' (equação 3.3.6). A concordância desses espectros é notável.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

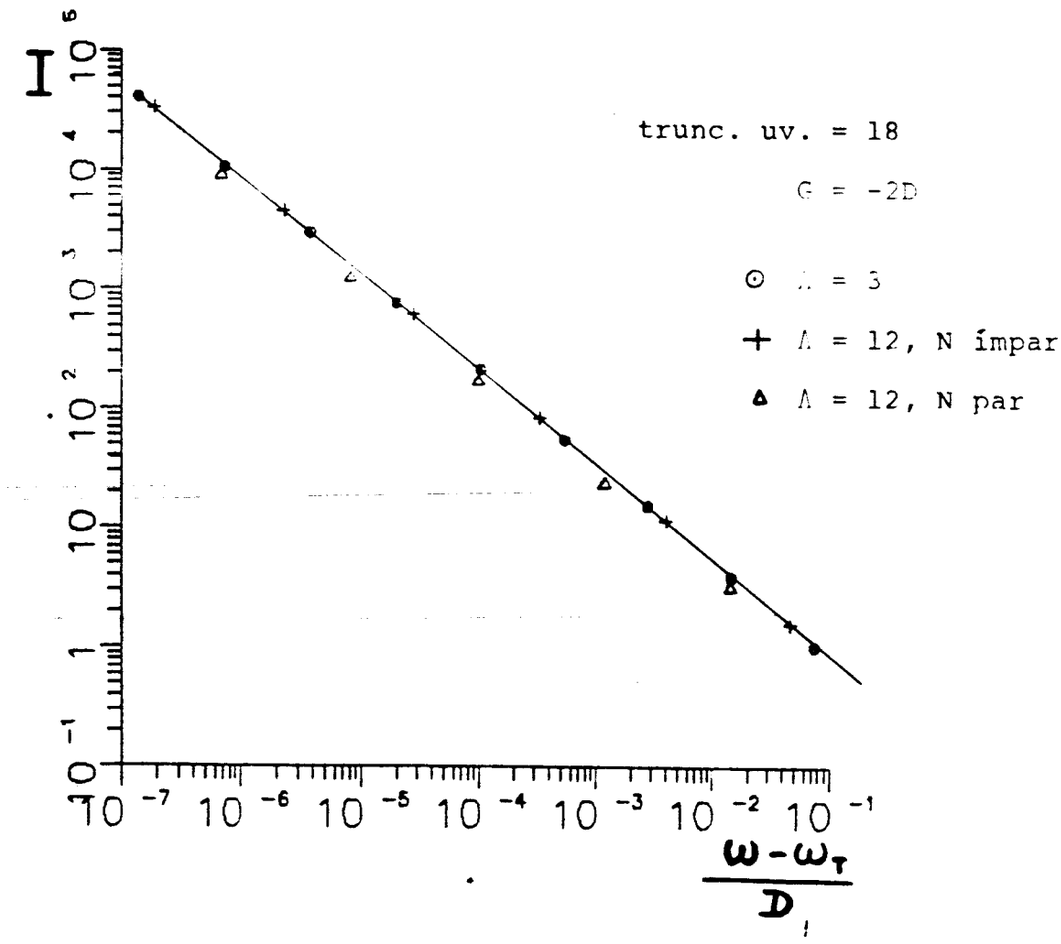


Figura 16: Espectro de fotoemissão obtido para truncamento ultra-violeta igual a 18. Os pontos Δ (+) correspondem às iterações pares (ímpares). Para comparação reproduzimos os espectros obtidos do método de partículas independentes (⊙) e pela lei de Doniach e Sunjic' (linha contínua).

Tabela 4-

G	α		I_0		$(\delta/\pi)^2$
	Ref.(3)	Este trabalho	Ref.(37)	Este trabalho	
0.01	0.999901	0.998990	0.009950	0.000102	0.0001
0.05	0.997500	0.9974800	0.002495	0.002600	0.0025
0.162	0.977500	0.977398	0.022251	0.021817	0.0225
2.00	0.7977152	0.799820	0.129600	0.131230	0.2023

A tabela 4 compara valores do expoente α obtidos neste trabalho e aqueles obtidos da lei de Doniach-Sunjic[3] que expressa α em função da defasagem δ no nível de Fermi por

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2 \quad , \tag{3.3.7}$$

onde

$$tg\delta = \frac{-\pi G}{D} \quad . \tag{3.3.8}$$

Nessa tabela também são comparados valores da constante I_o com aqueles da referência [37]. Nessa referência é mostrado que no limite $G \to 0$, I_o é dado por $(\delta/\pi)^2$. Os nossos resultados confirmam muito bem isso.

Os próximos capítulos abordarão o problema central desta tese que é a fotoemissão de elétrons de dois níveis profundos acoplados entre si e com uma banda de condução.

CAPÍTULO IV

Fotoemissão de elétrons de uma impureza com dois centros

O objetivo neste capítulo é calcular as probabilidades de transições de fotoemissão de elétrons de duas impurezas interagentes e acopladas a uma banda de condução.

O Hamiltoniano que representa o modelo utilizado é definido na equação 1.3.7. Com duas impurezas em sítios distintos, não se pode desfrutar mais da simetria esférica que simplificou a abordagem do problema do capítulo III. Assim, a adaptação de 1.3.7 ao formalismo do Grupo de Renormalização exige antes de mais nada a definição de uma nova base de estados discretos para se projetar o Hamiltoniano.

A análise dos pontos fixos do Hamiltoniano permitirá que se obtenha informação do espectro de correntes, antes mesmo de sua suavização que será implementada somente capítulo V. Em particular, dessa análise tiraremos a forma do espectro para energias muito maiores ou muito menores que a taxa de tunelamento Δ.

A diagonalização do Hamiltoniano 4.1.1 na seção 4.3 fornecerá as defasagens dos elétrons da banda de condução, no nível de Fermi, que juntamente com a análise dos pontos fixos permitirá que se determine os expoentes das leis de potência associadas às correntes.

4.1. Adaptação do Hamiltoniano de dois centros ao Grupo de Renormalização

O Hamiltoniano que representa o modelo para duas impurezas, equação 1.3.7, é

$$H = \sum \varepsilon_k C_k^+ C_k + G\psi^+(\vec{r}/2)\psi(\vec{r}/2)d_1 d_1^+ + G\psi^+(-\vec{r}/2)\psi(-\vec{r}/2)d_2 d_2^+ - \frac{\Delta}{2}(d_1^+ d_2 + d_2^+ d_1) \tag{4.1.1}$$

onde $\psi(\vec{r}) = \int d^3k e^{i\vec{k}.\vec{r}} C_{\vec{k}}$ é um operador que aniquila um elétron localizado em $\vec{r}$.

No capítulo II a simetria esférica do problema permitiu a definição do operador C_ε, que aniquila um elétron de energia ε num estado com simetria esférica em torno da impureza. Nessa direção, no caso presente, de duas impurezas, procedemos da seguinte maneira : a integral em $\vec{k}$ dos operadores de campo pode ser feita separadamente para cada casca esférica de energia $\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}}$:

$$\psi(\vec{R}/2) = \int d^3k \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) e^{i\vec{k}.\vec{R}/2} \equiv \int d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} C_\varepsilon \quad , \tag{4.1.2}$$

onde,

$$C_\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k e^{i\vec{k}.\vec{R}/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}} \tag{4.1.3}$$

e

$$\rho(\varepsilon) = \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \tag{4.1.4}$$

é a densidade de estados na energia ε. $C_{\vec{k}}$ tem o mesmo significado que aquele do capítulo III, diferindo daquele apenas pela posição do centro do estado aniquilado.

Analogamente define-se o operador $\overline{C}_\varepsilon$ que aniquila um estado esférico em torno do sítio $-\vec{R}/2$:

$$\psi(-\vec{R}/2) = \int d\varepsilon \sqrt{\delta(\varepsilon)} \overline{C}_\varepsilon \quad , \tag{4.1.5}$$

$$\overline{C}_\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k e^{-i\vec{k}.\vec{R}/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \quad , \tag{4.1.6}$$

A descrição de um sistema de dois sítios através desses operadores não é adequada, uma vez que eles não são ortogonais :

$$\left\{C_\varepsilon, \overline{C}^+_{\varepsilon'}\right\} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}}\delta(\varepsilon - \varepsilon').\int d^3k e^{i\vec{k}.\vec{R}}.\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \tag{4.1.7}$$

Para definir operadores ortonormais a partir desses, necessitamos calcular o lado direito dessa equação. Restringindo os cálculos à bandas isotrópicas, isto é, em que $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_k$, tem-se que

$$\int d^3k e^{i\vec{k}.\vec{R}}.\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \int dk.k^2.\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)\int d\Omega e^{-i\vec{k}.\vec{R}}. \tag{4.1.8}$$

A mudança da variável k para ε' transforma essa equação em

$$\int d\varepsilon'.\frac{dk}{d\varepsilon'}.k^2(\varepsilon').\delta(\varepsilon - \varepsilon').\int d\Omega e^{i\vec{k}(\varepsilon').\vec{R}} = k^2\frac{dk}{d\varepsilon}.\int d\Omega e^{i\vec{k}.\vec{R}}. \tag{4.1.9}$$

O fator multiplicando a integral é $\rho(\varepsilon)/4\pi$ e a integral, sendo simples de ser feita, conduz imediatamente a solução do lado direito de 4.1.7 :

$$\left\{C_\varepsilon, \overline{C}^+_{\varepsilon'}\right\} = \frac{sen k(\varepsilon).R}{k(\varepsilon).R}\delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad . \tag{4.1.10}$$

Com esse resultado podem-se definir dois operadores fermiônicos ortogonais $S_{\varepsilon+}$ e $S_{\varepsilon-}$, através de

$$S_{\varepsilon\pm} = \frac{1}{A_\pm}(C_\varepsilon \pm \overline{C}_\varepsilon) \quad , \tag{4.1.11}$$

com

$$A^2_\pm = \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{sen k.R}{k.R}\right) \quad . \tag{4.1.12}$$

Expressando C_ε e $\overline{C}_\varepsilon$ em termos de $S_{\varepsilon+}$ e $S_{\varepsilon-}$, substituido em 4.1.5 e em 4.1.2, obtemos

$$\psi(\vec{R}/2) = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} \left(A_+ S_{\varepsilon_+} + A_- S_{\varepsilon_-}\right) \tag{4.1.13}$$

e

$$\psi(-\vec{R}/2) = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} \left(A_+ S_{\varepsilon_+} - A_- S_{\varepsilon_-}\right)$$

Os limites de integração correspondem a uma banda de largura $2D$ e simétrica em torno do nível de Fermi ε_F

Em seguida vamos expressar a banda de condução em termos dos operadores $S_{\varepsilon+}$ e $S_{\varepsilon-}$. Das equações 4.1.11, 4.1.6 e 4.1.5 temos que

$$S_{\varepsilon+} = \frac{1}{A_+\sqrt{\rho}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) cos \frac{\vec{k}.\vec{R}}{2} C_{\vec{k}} \tag{4.1.14}$$

e

$$S_{\varepsilon-} = \frac{1}{A_-\sqrt{\rho}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) sen \frac{\vec{k}.\vec{R}}{2} C_{\vec{k}} \quad ,$$

que vistas como uma transformação do tipo

$$S_i = \int d^3k U_{ik} C_{\vec{k}} \quad , \tag{4.1.15}$$

onde i representa um valor de ε para cada sinal (+) ou(−), podem ser invertidas dando

$$C_{\vec{k}} = \int d\varepsilon \left(\frac{1}{A_+\sqrt{\rho}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_K) cos \frac{\vec{k}.\vec{R}}{2} S_{\varepsilon_+} - i \frac{1}{A_-\sqrt{\rho}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_K) sen \frac{\vec{k}.\vec{R}}{2} S_{\varepsilon_-} \right) + \ldots \quad , \tag{4.1.16}$$

onde os termos não adicionados contém operadores que criam estados não esféricos em torno de cada sítio.

A banda de condução em termos dos operadores $S_{\varepsilon+}$ e $S_{\varepsilon-}$ é obtida substituindo 4.1.16 no primeiro termo do lado direito de 4.1.1 :

$$\int d^3k C_k^+ C_{\vec{k}} = \int d\varepsilon . \varepsilon \left(S_{\varepsilon+}^+ S_{\varepsilon+} + S_{\varepsilon-}^+ S_{\varepsilon-} \right) \tag{4.1.17}$$

Levando 4.1.17 e 4.1.13 no Hamiltoniano 4.1.1 obtemos

$$
\begin{aligned}
H = & \int d\varepsilon.\varepsilon \left(S^+_{\varepsilon+}S_{\varepsilon+} + S^+_{\varepsilon-}S_{\varepsilon-}\right) + \\
& G\int d\varepsilon d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\rho(\varepsilon')} \left[A^2_+(\varepsilon)A^2_+(\varepsilon')S^+_{\varepsilon'+}S_{\varepsilon+} + A^2_-(\varepsilon)A^2_-(\varepsilon')S^+_{\varepsilon-}S_{\varepsilon'-} + \right. \\
& \left. \left(A_+(\varepsilon)A_-(\varepsilon')S^+_{\varepsilon+}S_{\varepsilon'-} + h.c\right)\right] d_1 d_1^+ + \\
& G\int d\varepsilon d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\rho(\varepsilon')} \left[A_+(\varepsilon)A_+(\varepsilon')S^+_{\varepsilon+}S_{\varepsilon'+} + A_-(\varepsilon)A_-(\varepsilon')S^+_{\varepsilon-}S_{\varepsilon'-} + \right. \\
& \left. \left(A_+(\varepsilon)A_-(\varepsilon')S^+_{\varepsilon+}S_{\varepsilon'-} + h.c\right)\right] d_2 d_2^+ - \frac{\Delta}{2}\left(d_1^+ d_2 + d_2^+ d_1\right) \quad .
\end{aligned}
\tag{4.1.18}
$$

Nesta parte faremos uma simplificação para alcançarmos um Hamiltoniano mais simples, ma s que ainda contenha os elementos essenciais do problema. A simplificação consiste em tomar todos os coeficientes em 4.1.18 constantes e iguais aos seus valores na energia de Fermi. Procedimento igual feito em outros modelos (por exemplo modelo de Anderson [34]) mostrou não ser drástico para propriedades calculadas próximo a ε_F. Com isso, 4.1.18 pode ser reescrita como

$$
\begin{aligned}
H = & \int d\varepsilon.\varepsilon \left(S^+_{\varepsilon+}S_{\varepsilon+} + S^+_{\varepsilon-}S_{\varepsilon-}\right) + \\
& 2.\tilde{G}\left(A^2_+ f^+_{o+}f_{o+} + A^2_- f^+_{o-}f_{o-} + A_+A_-\left(f^+_{o+}f_{o-} + f^+_{o-}f_{o+}\right)\right) d_1 d_1^+ + \\
& 2.\tilde{G}\left(A^2_+ f^+_{o+}f_{o+} + A^2_- f^+_{o-}f_{o-} - A_+A_-\left(f^+_{o+}f_{o-} + f^+_{o-}f_{o+}\right)\right) d_2 d_2^+ \\
& -\frac{\Delta}{2}\left(d_1^+ d_2 + d_2^+ d_1\right) \quad ,
\end{aligned}
\tag{4.1.19}
$$

onde definimos

$$
f_{o\pm} = \frac{1}{\sqrt{2D}} \int_{-D}^{D} d\varepsilon S_{\varepsilon\pm} \quad . \tag{4.1.20}
$$

Aqui $A_\pm \equiv A_\pm(\varepsilon_F)$ e $\rho(\varepsilon_F)$ foi tomada igual a $1/D$ consistente com a normalização de ψ usada ($\{\psi, \psi^+\} = 2$).

Como se vê, a impureza se acopla apenas aos estados f_{o+} e f_{o-}. A exemplo do caso de impureza com um centro vamos procurar por uma base de operadores $\{f_{n+}\}$ e

$\{f_{n-}\}$, gerados a partir de f_{o+} e f_{o-}, para reescrever a banda de condução. Como f_{o+} e f_{o-} são ortogonais, cada um gera independentemente uma seqüência de operadores $\{f_{n+}\}$ e $\{f_{n-}\}$, respectivamente, seguindo os mesmos passos que levaram aos operadores $\{f_n\}$ a partir de f_o no caso do capítulo anterior. Então a banda de condução nessa base é

$$H_{BC} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^{(s)} \left(f_{n+}^{+} f_{n+1,+} + f_{n-}^{+} f_{n+1,-} + h.c \right) \tag{4.1.21}$$

Definindo neste caso o Hamiltoniano H_N, exatamente como fizemos no capítulo anterior, estaremos em condições de tratá-lo numericamente. As seções seguintes são concernentes a sua diagonalização.

4.2. Leis de Conservação de H_N

O Hamiltoniano 4.1.1 possui o número de partículas na impureza e na banda conservados independentemente. Isso é traduzido pela comutação de H_N com os operadores

$$QI = d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2 \tag{4.2.1}$$

e

$$Q_N = \sum_{n=0}^{N} \left(f_{n+}^{+} f_{n+} + f_{n-}^{+} f_{n-} \right) \quad ,$$

respectivamente o número de partículas na impureza e na banda. O número total de partículas é conservado como conseqüência dessas conservações.

Outra simetria de H_N é pela troca dos sítios : $\vec{R} \to -\vec{R}$ e $1 \leftrightarrow 2$. Isso implica que H_N é invariante pelas transformações

$$f_{n+} \to f_{n+} \quad , \tag{4.2.2}$$

$$- f_{n-} \rightarrow f_{n-} \quad ,$$

e

$$d_1 \rightarrow d_2 \quad .$$

Essa invariância sugere trabalhar-se com os operadores $d_\pm$ (ver figura 2),

$$d_\pm = \frac{d_1 \pm d_2}{\sqrt{2}} \quad , \tag{4.2.3}$$

que possuem paridade definida, no lugar de d_1 e d_2. Com isso H_N pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} H_N = \; & \Lambda^{\frac{N-1}{2}+s-1} \Big\{ \textstyle\sum_{n=0}^{N-1} e_n^{(s)} \left(f_{n+}^+ f_{n+1,+} + f_{n-}^+ f_{n+1,-} + h.c \right) + \\ & 2.\widetilde{G} \left(A_+^2 f_{o+}^+ f_{o+} + A_-^2 f_{o-}^+ f_{o-} \right) \left(d_+ d_+^+ + d_- d_-^+ \right) + \\ & 2.\widetilde{G} \;\; A_+ A_- \left(f_{o+}^+ f_{o-} + f_{o-}^+ f_{o+} \right) \left(d_+ d_-^+ + d_-^+ d_+ \right) - \\ & - \tfrac{\Delta}{2} \left(d_+ d_+^+ - d_-^+ d_- \right) \Big\} . \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

O primeiro termo de interação representa o espalhamento pelos buracos d_+ e d_- dos elétrons de condução diretamente acoplados à impureza, buracos esses separados pela energia Δ segundo o último termo. O segundo termo de interação revela um efeito dinâmico de transição entre os buracos d_+ e d_- via elétrons da banda de condução : cada troca de paridade na impureza é seguida de uma troca na banda. Isso renormalizará a taxa de tunelamento Δ, como se verá.

4.3. Diagonalização de H_N

Além da dificuldade introduzida pelo potencial Coulombiano, já mencionada no capítulo 2, agora H_N possue o termo do tunelamento Δ que representa uma

séria dificuldade a mais. As leis de conservação amenizam essa dificuldade ao projetar o Hamiltoniano em subespaços de número de partículas fixo.

Nos subespaços de impureza neutra ou duplamente ionizada o termo de tunelamento é inoperante, fazendo com que H_N conserve a ocupação de cada sítio separadamente. A exemplo do Hamiltoniano de um centro, equação 2.3.18, essa conservação permite trabalhar com o Hamiltniano projetado no respectivo subespaço onde ele não tem termos quárticos; sendo aí quadrático ele é diagonalisável pelo método da seção 3.1A.

Ao contrário, no subespaço de impuresa singelamente ionizada, devido ao termo de tunelamento, H_N não conserva o número de partículas em cada sítio e por isso possue termos genuinamente quárticos, sendo ele assim um Hamiltoniano de muitos-corpos. Isso descarta o método de diagonalização da seção 3.1A; o método da seção 3.1B será utilizado para esse fim.

O método iterativo de diagonalização consiste em gerar a base de estados do Hamiltoniano H_{N+1} a partir dos autos-estados de H_N. Neste caso de dois centros são quatro os operadores que geram essa base, de forma que o ℓ-ésimo auto-estado de H_N , $|\ell, N>$, gera os seguintes estados de base para H_{N+1} :

$$\begin{aligned} |1,\ell,N> &= |\ell,N> \quad , \\ |2,\ell,N> &= f^{+}_{N+1,+}|\ell,N> \quad , \\ |3,\ell,N> &= f^{+}_{N+1,-}|\ell,N> \quad e \\ |4,\ell,N> &= f^{+}_{N+1,+}f^{+}_{N+1,-}|\ell,N> \quad . \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

A relação de recorrência 2.3.22 é facilmente generalizada para este caso de dois centros :

$$H_{N+1} = \Lambda^{\frac{1}{2}} H_N + \xi_N^{(s)} \left(f^{+}_{N+} f_{N+1,+} + f^{+}_{N-} f_{N+1,-} + h.c \right) . \tag{4.3.2}$$

Necesitamos agora de calcular os elementos de matriz dos operadores f_{N+} e f_{N-} na N-ésima iteração para gerar os elementos de matriz de H_{N+1} na base 4.3.1 (vide

3.1.16 para o desenvolvimento análogo feito no caso de um centro).

4.4. Truncamentos de H_N

A cada iteração o número de estados aumenta por um fator 4, de forma que na N-ésima iteração o tamanho da matriz que se necessitaria diagonalizar seria

$$4.2^{2(N+1)} \tag{4.4.1}$$

O primeiro fator é devido as possibilidades de ionização da impureza (neutra, duplamente, ou singelamente com duas possibilidades, por ter dois sítios: o segundo fator deve ao número de estados na banda, visto que cada operador f_{N+} ou f_{N-} possue duas ocupações, 0 ou 1, e na N-ésima iteração estão presentes todos os operadores $f_{o+}, f_{1+}, \cdots f_{N+}, f_{o-}, f_{1-}, \cdots, f_{N-}$. Para $N = 4$ isso significa diagonalizar uma matriz 4096 × 4096, o qué um absurdo (com um centro essa matriz seria 64 × 64).

A conservação do número de partículas na impureza reduz 4.4.1 por um fator 4 nos subespaços de impureza neutra ou duplamente ionizada, e por um fator 2 no subespaço de impureza singelamente ionizada. A conservação do número de partículas na banda permite que se diagonalize H_N separadamente em cada subespaço de carga $Q_N(= 0, 1, 2, \ldots, 2(N+1))$, cada um com matrizes de dimensão $2 \times \binom{2(N+1)}{Q_N}$. Em $N = 4$ isso dá 504 para a ordem da maior matriz.

Apesar da redução considerável a diagonalização ainda representa uma tarefa dispendiosa, principalmente se lembrarmos que tipicamente temos que iterar até $N = 15$. A solução é limitar o número de auto-estados que dão origem a próxima base. Por exemplo, no maior subespaço temos limitado esse número em 70 o que implica em diagonalizar matrizes da ordem de 250 × 250. O truncamento ultra-violeta discutido na seção 3.1. vem remediar em parte essa dificuldade. Neste caso de dois centros a energia adimensional máxima foi 20, menor que aquela mantida no caso de 1 centro (70) visto que

aqui o número de estados cresce duas vezes mais rápido que naquele caso.

Esse truncamento limita o número de estados mantidos e, por exemplo no maior subespaço, tem-se trabalhado com 70 auto-estados tipicamente. Isso ainda gera na próxima iteração uma base com cerca de 250 estados. Ao diagonalizar o Hamiltoniano nessa base não precisamos calcular os seus 250 auto-vetores, e sim um número bem limitado deles correspondentes aos estados de mais baixa energia.

Por último, a conservação da paridade poderia ajudar a reduzir a tarefa de diagonalização. No entanto, essa simetria não foi usada na elaboração dos programas de cálculo para manter a generalidade dos mesmos, permitindo assim que facilmente se trabalhe com impurezas em que os níveis não sejam degenerados.

4.5. Correntes Fotoemitidas

Nesta seção iremos definir os espectros de corrente fotoemitida a partir dos auto-estados de H_N. Para isso será utilizado o desenvolvimento da seção 3.2 com algumas modificações.

Na equação 3.2.2 $|n>$ $|m>$ são elementos de uma base completa de estados de partículas independentes. Isso inclue estados da banda e da impureza. No problema de dois centros em questão, a equivalente da equação 3.2.3 é

$$H_s(t) = \sum_{\mu=\pm} < \vec{k} \left| \frac{-e}{mc} \vec{p}.\vec{A}(\vec{r},t) \right| d_\mu > C_k^+ d_\mu \quad , \tag{4.5.1}$$

onde fixamos o momento do elétron fotoemitido em $\vec{k}$ e sua energia em ϵ; os estados $|m>$ foram substituídos por $|d_+>$ e $d_->$ que formam uma base completa para os estados da impureza.

Para usar esse operador na regra de ouro de Fermi primeiro precisamos caracterizar o estado inicial e os estados finais. O estado inicial $|i>$ é composto de um fóton de energia ω, uma impureza neutra e de uma banda de condução livre em seu estado

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

fundamental $|i>$:

$$|i>=|\omega> d_+^+ d_-^+ |0> |I> \quad . \tag{4.5.2}$$

Já um estado final $|f>$ possue um elétron no contínuo com momento $\vec{k}$, desacoplado de um estado $|F>$ que é uma mistura do estado da impureza com um buraco, com elétrons da banda espalhados por resse buraco :

$$|f>=|\vec{k}>|F> \quad ; \tag{4.5.3}$$

a energia desse estado é dada por

$$e_f = e + E_F \quad . \tag{4.5.4}$$

A não conservação do número de elétrons no orbital d_+ ou d_-, devido ao termo de H_N proporcional a GA_+A_-, não permite que $|F>$ seja escrito como produto direto de estados da banda com estados da impureza.

Levando $H_e(t)$, $|i>$ e $|f>$ na regra de ouro de Fermi obtemos a seguinte expressão para o fluxo de elétrons fotoemitidos com energia e :

$$\Gamma(e,\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{-e}{mc}\right) \sum_{\mu=\pm} |\vec{E}_0 . <\vec{k}|\vec{p}e^{i\vec{q}.\vec{r}}|d_\mu>|^2 \times \sum_{|F>} |<F|d_\mu d_+^+ d_-^+|I>|^2 \quad . \tag{4.5.5}$$

Desenvolvendo a soma temos

$$\Gamma\ (\Omega,\omega) \equiv \Gamma_+(e,\omega) + \Gamma_-(e,\omega) \quad , \tag{4.5.6}$$

onde

$$\Gamma_+(e,\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{-e}{mc}\right) |\vec{E}_0 . <\vec{k}|\vec{p}e^{i\vec{q}.\vec{r}}|d_\mu>|^2 \times \sum_{|F>} |<F|d_{-\mu}^+|I>|^2 \quad . \tag{4.5.7}$$

Para uma escolha arbitrária da energia ε os dois termos de 4.5.6 contribuirão simultaneamente para o espectro. Detectando-se apenas os elétrons ejetados perpendiculamente à superfície de clivagem do metal e devido à conservação do momento paralelo do elétron ao cruzar a superfície, sabe-se a direção do momento com que ele foi criado (perpendicular à superfície); uma escolha adequada da energia ε a ser detectada assegurará, então, que o elétron foi fotoemitido de um ponto da zona de Billouin com paridade bem definida (por exemplo, do centro ou da face da zona). Como o operador $\vec{p}$ é ímpar, o elemento de matriz $< \vec{k}|\vec{p}e^{i\vec{q}.\vec{r}}|d_\mu >$ presente na equação 4.5.7 será não nulo apenas para aquele estado $|d_\mu >$ que tiver paridade oposta a $|\vec{k} >$. Isso fornece um procedimento que em princípio permite fotoemissão do nível d_+ ou do nível $d-$, independentemente.

As correntes $I_\mu(\varepsilon,\omega)$ são definidas através dos fluxos $\Gamma_\mu(\varepsilon,\omega)$, equação 4.5.7 , seguindo as considerações da página 52 :

$$I_\mu(\varepsilon,\omega) = \sum_{|F>} | < F|d^+_{-\mu}|I > |^2 \delta(\omega - \omega_T - E_F) \quad , \tag{4.5.8}$$

onde aqui novamente E_F é medido em relação a energia do estado fundamental final e a energia do estado fundamental inicial foi definido como sendo zero.

Uma vez definidos os espectros de fotoemissão passaremos agora a desenvolver o método de cálculo das amplitudes de transição presentes em $I_\mu(\varepsilon,\omega)$.

4.5.1. Cálculo Iterativo das Amplitudes de Transições

No problema de um centro as amplitudes de transição eram simplesmente produtos escalares dos estados finais sobre o estado fundamental inicial (equação 3.2.12) Agora as amplitudes são dadas pelos elementos de matriz de d^+_μ presentes em 4.5.8. Essa complicação neste caso de dois centros se deve à natureza de muitos-corpos de H_N e nos obriga a uma estratégia diferente de cálculo.

Seja $|F_j >_N$ ($|I >_N$) um auto-estado final (inicial) de H_N. Queremos calcular na N-ésima iteração a amplitude de transição.

$$RX = {}_N< F_j|d_\mu^+|I >_N \quad . \tag{4.5.1.1}$$

Denominando de $V_o(K,I)$ a k-ésima linha do auto-vetor $|I >_N$ e de $V_1(l,j)$ a ℓ-ésima linha do auto-vetor $|F_j >_N$, temos que

$$|I >_N = \sum_k V_o(K,I)|IB_K >_N \tag{4.5.1.2}$$

e

$$|F_j >_N = \sum_\ell V_1(\ell,j)|FB_\ell >_N \quad ,$$

onde $|IB_K >_N$ ($|FB_\ell >_N$) é um estado inicial (final) da base que gerou H_N. Essa base foi construída segundo o esquema das equações 4.3.1, ou seja, da forma

$$|IB_K >_N = O_{N,K}^+|I_m >_{N-1} \tag{4.5.1.3}$$

e

$$|FB_\ell >_N = O_{N,\ell}^+|F_n >_{N-1} \quad ;$$

O_N é um dos quatro operadores que geram a base da N-ésima iteração (identidade, f_{N+}^+, f_{N-}^+ e $f_{N+}^+ f_{N-}^+$) e $|I_m >_{N-1}$ ($|F_n >_{N-1}$) um auto-estado de H_{N-1}.

Levando 4.5.1.3, 4.5.1.2 em 4.5.1.1 obtemos :

$$RX = \sum_{k,\ell} V_o(K,I)V_1(\ell,j) < O_{N\ell}|O_{NK}^+ > \cdot {}_{N-1}< F_n|d_\mu^+|I_m >_{N-1} \tag{4.5.1.4}$$

O produto escalar $< O_{N\ell}|O_{NK}^+ >$ vale 0 ou ± 1 e o elemento de matriz à direita é justamente uma amplitude de transição calculada na iteração anterior. Então,

temos um esquema iterativo para obter todas as amplitudes a partir daquelas de $N = 0$, que são facilmente calculadas pois H_c pode ser diagonalizado analiticamente. Esse esquema é implementado paralelamente à diagonalização de H_N.

Embora na definição da corrente entre apenas amplitudes de transição entre o estado fundamental inicial e os estados finais, devido ao processo iterativo temos que calcular as transição de todos os estados iniciais a todos os estados finais.

Apesar de já termos condições de calcular os espectros de fotoemissão, e suavizá-los segundo o processo descrito na seção 3.3, deixaremos essa tarefa para o capítulo seguinte; as próximas seções exploram resultados que podem ser obtidos analisando os pontos fixos de H_N.

4.6. Análise de Pontos Fixos

Vamos agora abordar com detalhes, para o caso de dois centros, o aspecto mais relevante da invariância de escala da banda de condução : a existência de pontos fixos da transformação T^2 que leva H_N em H_{N+2}.

Cada ponto fixo é um Hamiltoniano H_N^* obtido de H_N tomando-se valores particulares para os seus parâmetros (Δ e G) e projetando-se o mesmo sobre cada subespaço de carga. Esses Hamiltonianos são importantes, no entanto, para descrever o sistema qualquer que seja o conjunto de parâmetros : na maioria dos valores de N, H_N, está muito próximo de um ponto fixo e portanto em primeira aproximação reflete as propriedades deste.

As iterações são responsáveis pelo *crossover* entre esses pontos fixos. Os gráficos da figura 17 mostram alguns auto-valores de H_N em função de N. É clara a mudança de comportamento desses auto-valores à medida que N cresce, passando de um ponto fixo para $N < 5$ a um outro para $N > 13$. A região onde ocorre o crossover depende do valor da taxa de tunelamento Δ.

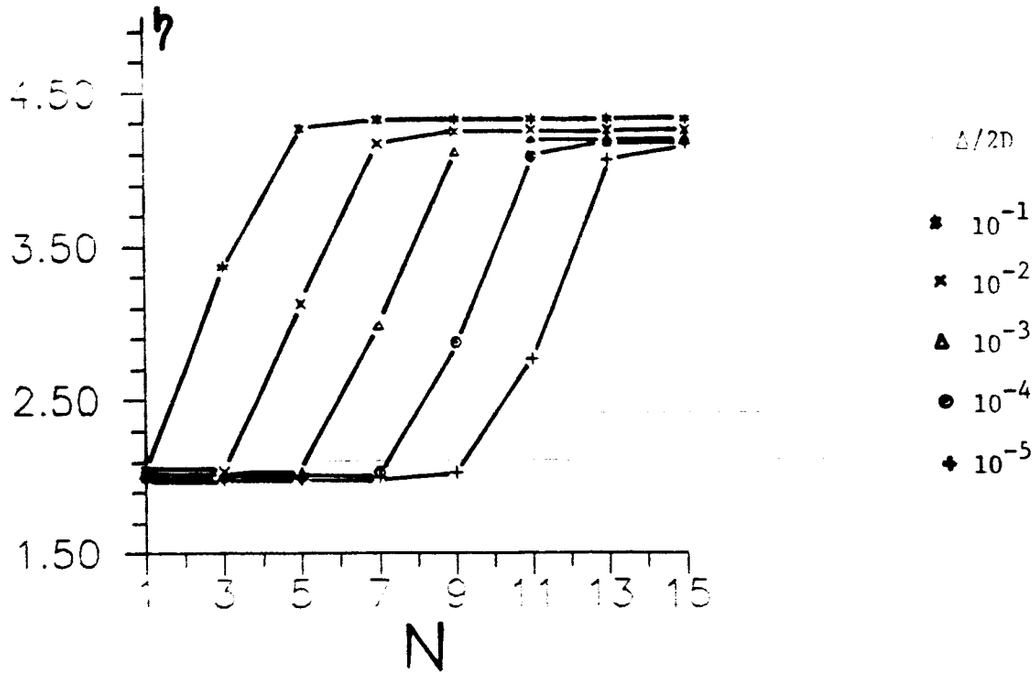


Figura 17: À medida que N cresce, os auto-valores de H_N passam de um ponto fixo (para N<5) ao outro (para N>9), sendo que o *crossover* ocorre diferentemente para cada valor de Δ.

Vamos a seguir analisar cada ponto fixo separadamente e construir o Hamiltoniano efetivo que descreve as propriedades do sistema na vizinhança de cada um.

A). Ponto Fixo de Impureza Neutra

No subespaço de impureza neutra o Hamiltoniano H_N se reduz à banda livre mais uma impureza desacoplada. Para N grande têm-se os pontos fixos H_N^* da banda livre já identificados na seção 3.1A.

Para descrever o sistema na vizinhança desse ponto fixo devemos perturbá-lo com operadores que respeitem as simetrias de H_N e também os graus de liberdade específicos do ponto fixo. Neste caso, o Hamiltoniano além de conservar individualmente as cargas da banda e da impureza preserva as simetrias junto a transformações partícula-buraco e de paridade. A impureza tendo sempre seus níveis ocupados os únicos graus de

liberdade são os da banda. Isso restringe bastante os tipos de operadores disponíveis; por exemplo, um desses é

$$\delta H_1 = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left(f^+_{o\mu} f_{1\mu} + f^+_{1\mu} f_{o\mu} \right) \quad , \tag{4.6.1}$$

que define o seguinte Hamiltoniano efetivo

$$H^{ef}_N = H^*_N + \delta H_1 \quad . \tag{4.6.2}$$

Vejamos como δH_1 perturba o ponto fixo H^*_N, calculando o seu valor médio no auto-estado de H^*_N dado por $|\Downarrow >= g^+_{j\mu} d^+_+ d^+_- |0>$:

$$< \Downarrow | \delta H_1 | 1 >= 2\Lambda^{-(N-1)/2} \alpha_{oj} \alpha_{1j} \quad , \tag{4.6.3}$$

onde usamos a tabela 3.3. para as expansões dos operadores f_o e f_1 em termos dos auto-operadores g_j e h_j. Como se vê, esse operador é importante apenas nas primeiras iterações não contribuindo em nada no ponto fixo (que ocorre para N grande). Por isso ele é denominado de **operador irrelevante**.

Qualquer outro operador que se construa, sempre satisfazendo as simetrias, será no mínimo tão irrelevante quanto δH_1. Por isso esse ponto fixo é denominado **estável**.

Embora restrito ao subespaço em questão o procedimento descrito é geral, no sentido que para qualquer ponto fixo deve-se procurar por operadores que sejam perturbações ao mesmo.

B. Ponto Fixo de Orbital Atômico ($\Delta = 0$)

No subespaço de impureza singelamente ionisada, para $\Delta = 0$, H_N se reduz a

$$H_N^{\Delta=0} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_N \left(f_{n+}^+ f_{n+1,+} + f_{n-}^+ f_{n+1,-} + h.c. \right) + \right.$$

$$2.\tilde{G} \left[A_+^2 f_{o+}^+ f_{o+} + A_-^2 f_{o-}^+ f_{o-} + A_+ A_- (f_{o-}^+ f_{o+} + f_{o-}^+ f_{o+}) \right] d_1 d_1^+ + \tag{4.6.4}$$

$$\left. 2.\tilde{G} \left[A_+^2 f_{o+}^+ f_{o+} + A_-^2 f_{o-}^+ f_{o-} - A_+ A_- (f_{o-}^+ f_{o+} + f_{o-}^+ f_{o+}) \right] d_2 d_2^+ \right\} \quad ,$$

onde voltamos a usar os operadores d_1 e d_2, no lugar de $d_\pm$, para salientar que neste subespaço $H_N^{\Delta=0}$ conserva o número de partículas em cada sítio separadamente. Isso permite trabalhar, por exemplo, no subespaço em que $d_1 d_1^+ = 1$ e $d_2 d_2^+ = 0$ e com isso, após a transformação canônica

$$\begin{aligned} f_{n1} &= A_+ f_{n+} + A_- f_{n-} \\ f_{n2} &= A_+ f_{n+} - A_- f_{n-} \quad , \end{aligned} \tag{4.6.5}$$

$H_N^{\Delta=0}$ é levado em

$$H_N^{\Delta=0} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_N \left(f_{n1}^+ f_{n+1,1} + f_{n2}^+ f_{n+1,2} + h.c. \right) + 2\tilde{G} f_{0,1}^+ f_{0,1} \right\} \quad . \tag{4.6.6}$$

Para N grande, um conjunto de auto-valores de $H_N^{\Delta=0}$ - correspondente à banda f_{n2} - tende para os pontos fixos da banda livre enquanto os demais auto-valores - correspondentes à banda f_{n1} - tendem aos pontos fixos da banda espalhada por um buraco localizado em um dos sítios (daí a escolha do nome "ponto fixo de orbital atômico"). Esses pontos fixos de um centro já foram identificados na seção 3.1A.

São vários os operadores que perturbam esses pontos fixos. Por exemplo,

$$\delta H_{1\mu} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} (f_{o\mu}^+ f_{1\mu} + f_{1\mu}^+ f_{o\mu}) \tag{4.6.7.a}$$

$$\delta H_{2\mu} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} f_{o\mu}^+ f_{o\mu} \tag{4.6.7.b}$$

$$\delta H_3 = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} (f_{o+}^+ f_{o-} + f_{o-}^+ f_{o+})(d_+ d_-^+ + d_- d_+^+) \tag{4.6.7.c}$$

$$\delta H_{4\mu} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} d_\mu d_\mu^+ \quad , \tag{4.6.7.d}$$

onde μ pode ser $+$ ou $-$.

O operador $\delta H_{1\mu}$ é irrelevante, como já vimos na secão anterior. Quanto aos demais vamos analisá-los calculando alguns de seus elementos de matriz usando o auto-estado de $H_N^{\Delta=0}$ dado por $|j\mu >= g_{j\mu}^+ d_1^+ |0>$:

$$< \nu, j|\delta H_{2\mu}|\nu, j >= (cos\pi\gamma)^2 .\alpha_{oj}^2(\gamma).\delta_{\mu\nu} \tag{4.6.8.a}$$

$$< \nu, j|\delta H_3| - \nu, j >= (cos\pi\gamma)^2 .\alpha_{oj}^2(\gamma) \tag{4.6.8.b}$$

$$< \nu, j|\delta H_{4\mu}|\nu, j >= \Lambda^{(N-1)/2}.\mu \quad , \tag{4.6.8.c}$$

onde usamos as expansões de f_o e f_1 definidas na tabela 3.3.

Os resultados mostram que $\delta H_{2\mu}$ e δH_3 não dependem de N enquanto $\delta_{4\mu}$ cresce rapidamente com o aumento de N. Isso significa que $\delta H_{2\mu}$ e δH_3 podem ou não tirar o sistema de um ponto fixo, daí serem chamados de **operadores marginais** ; já $\delta H_{4\mu}$ certamente irá levar o sistema a outro ponto fixo com o aumento de $N.\delta H_{4\mu}$ é chamado por isso de **operador relevante**.

A relação 4.6.7 não esgota todas as combinações possíveis de operadores que respeitam as simetrias de H_N, mas, qualquer outro será combinação daqueles ou deverá conter um operador fermiônico f_n, com $n > 1$, sendo portanto irrelevante.

O Hamiltoniano efetivo é construido adicionando-se ao Hamiltoniano do ponto fixo de orbital atômico, $H_N^*(= H_{N\to\infty}^{\Delta=0})$, combinações lineares dos operadores 4.6.7:

$$\begin{aligned} H_N^{ef} = \; & H_N^* + \Lambda^{\frac{N-1}{2}}.\Big\{\Big(\Big(\omega_{2+}\cdot f_{o+}^+ f_{o+} + \omega_{2-}\cdot f_{o-}^+ f_{o-}\Big)\Big(\omega_{4+} d_+ d_+^+ + \omega_{4-} d_- d_-^+\Big) + \\ & \omega_3\Big(f_{o+}^+ f_{o-} + f_{o-}^+ f_{o+}\Big)\Big(d_+ d_-^+ + d_- d_+^+\Big) + \omega'_{4+} d_+^+ d_+ + \omega'_{4-} d_-^+ d_-\Big\} \quad . \end{aligned} \tag{4.6.9}$$

Os coeficientes $\omega_{i\mu}$ são determinados pela condição de H_N^{ef} reproduzir os auto-valores de H_N, na vizinhança do ponto fixo. Comparando (4.6.9) com H_N, equação 4.2.4, é imediato concluir que tomando

$$\omega_{2\mu} = \omega_3 = \omega_{4\mu} = 0 \tag{4.6.10}$$

e

$$\omega'_{4+} = -\omega'_{4-} = -\frac{\Delta}{2}$$

naturalmente H_N^{ef} terá auto-valores idênticos aos de H_N.

A existência do operador relevante torna esse ponto fixo instável : com o aumento de N, quando o coeficiente

$$\Lambda^{\frac{N-2}{2}} \cdot \frac{\Delta}{2} \tag{4.6.11}$$

for da ordem da unidade o sistema estará em crossover para um outro ponto fixo (ver figura 17).

Lembrando a equação 2.3.21, que conecta a freqüência do raio-x com N, quando 4.6.11 for unitária teremos a freqüência do raio-x (medida em relação ao limiar de fotoemissão) da ordem de Δ, e nesse regime por estar o sistema em crossover, sua descrição é complexa sendo possível apenas através da diagonalização númerica de H_N. Mas, para freqüências muito maiores que Δ, ou equivalentemente para $N \gtrsim 1$, o operador relevante ainda não tirou o sistema apreciavelmente do ponto fixo de orbital atômico e portanto as propriedades do sistema devem se aproximar daquelas do problema de um centro. Em particular os espectros de fotoemissão para $\omega - \omega_T >> \Delta$ devem tender àqueles da seção 3.3 nesse regime, tanto para a corrente I_+ como para a corrente I_- (ver figura 18).

C - Ponto Fixo de Orbital Molecular ($\Delta \to \infty$)

Ainda no subespaço de impureza singelamente ionizada encontramos um outro ponto fixo quando $\Delta \to \infty$. Nessa situação a impureza fica congelada no estado com

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

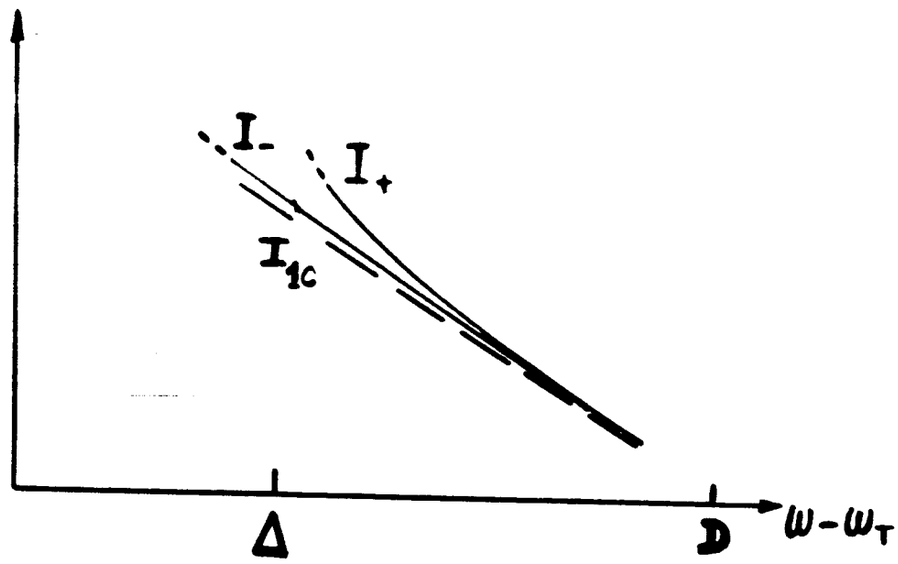


Figura 18: Para excitações $\omega - \omega_T$ muito maiores que Δdeve ser indiferente qual dos orbitais, $d+$ ou d_-, foi ionizado pelo raio-x; assim, as correntes I_+ e I_- possuem o mesmo limite assintótico que o espectro de um centro dado na figura 15 (linha pontilhada).

um buraco no nível d_- e um elétron no nível de mais baixa energia, d_+. Transições entre esses estados são portanto proibidas o que torna o termo de H_N proporcional a GA_+A_- inoperante. Para $N \to \infty$, o Hamiltoniano de ponto fixo, aqui denominado de orbital molecular uma vez que o buraco espalhador é constituído da combinação anti-ligante dos orbitais d_1 e d_2, é, portanto,

$$H_N^* = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N+1} \epsilon_n \left(f_{n+}^+ f_{n+1,-} + h.c. \right) + 2\tilde{G} \left(A_+^2 f_{o+}^+ f_{o+} + A_-^2 f_{o-}^+ f_{o-} \right) \right\} \quad . \tag{4.6.12}$$

A impureza estando congelada os únicos graus de liberdade são os da banda; assim, além de operadores irrelevantes, apenas os operadores $\delta H_{2\mu}$ são permitidos na construção de H_N^{ef} :

$$H_N^{ef} = H_N^* + \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left(\omega_{2+} f_{o+}^+ f_{o+} + \omega_{2-} f_{o-}^+ f_{o-} \right) = \tag{4.6.13}$$

$$= \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n \left(f_{n+}^+ f_{n+1,+} + f_{n-}^+ f_{n+1,-} + h.c. \right) + 2A_+^2 G_+ f_{o+}^+ f_{o+} + 2A_-^2 G_- f_{o-}^+ f_{o-} \right\}, \tag{4.6.14}$$

onde definimos os acoplamentos G_+ e G_-.

A determinação desses coeficientes $G\mu$ é mais difícil que a daqueles do ponto fixo de orbital atômico, sendo possível apenas numericamente. O procedimento é o seguinte : os auto-valores de 4.6.14 são dados por (ver seção 3.1.A)

$$\eta_{j\mu}(\gamma_\mu) = \Lambda^{j-1-\gamma_\mu} \qquad , \mu = \pm \qquad , \tag{4.6.15}$$

para os estados de partículas, enquanto para os estados de buraco temos $-\eta_{j\mu}(-\gamma_\mu)$. γ_μ é neste caso dado por

$$tg\delta_\mu = -\frac{\pi G_\mu A_\mu^2}{D} \qquad , \tag{4.6.16}$$

e a defasagem dos elétrons $\{f_{n\mu}\}$ no nível de Fermi.

Comparando esses auto-valores com aqueles obtidos da diagonalização numérica de H_N, para N grande, obtemos os valores de γ_μ e portanto de G_μ.

Pela forma do Hamiltoniano 4.6.14, G_μ são os potenciais Coulombianos efetivos com que cada banda $f_{n\mu}$ é espalhada. A figura 19 mostra a dependência desses potenciais com a taxa de tunelamento Δ. Para Δ grande (tipicamente maior que $1D$) os potenciais efetivos são iguais ao potencial inicial G.

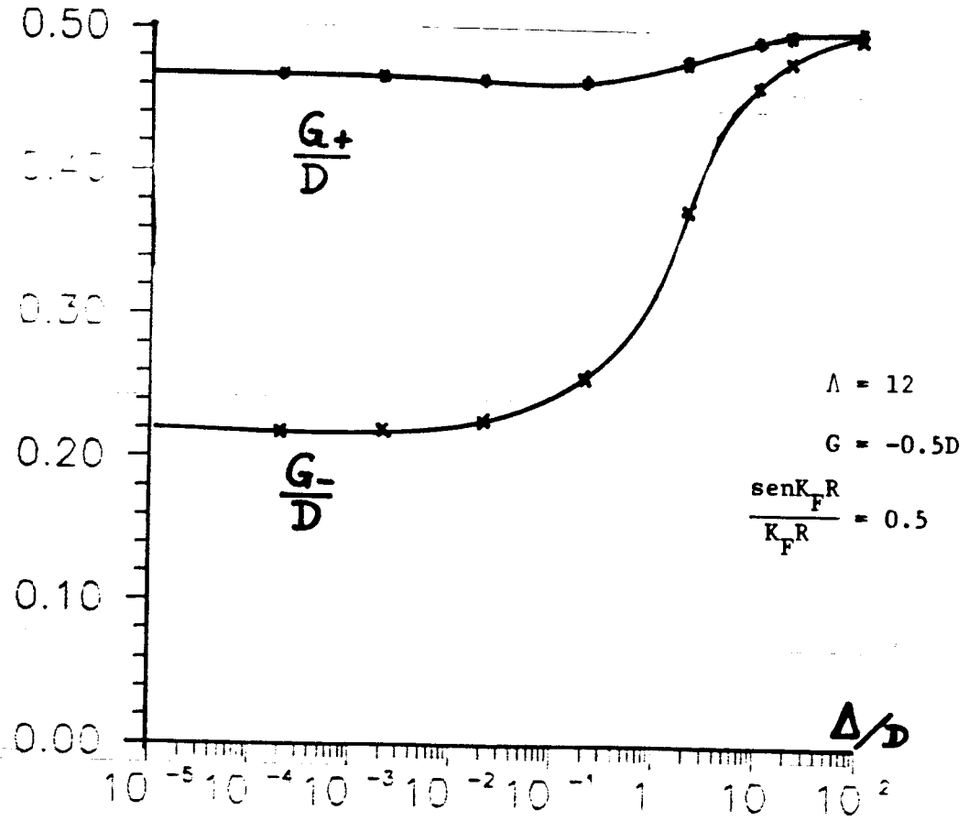


Figura 19: Os gráficos mostram a dependência dos potenciais efetivos G_+ e G_- em função da taxa de tunelamento Δ. $G_\pm$ são definidos na equação 4.6.16, sendo que as defasagens $\delta_\pm$ são determinadas da diagonalização numérica de H_N. Para $\Delta \leq 0.01D$ vale aproximação (erro menor do que 0.01%) : $\delta_+ + \delta_- = arctg(-\pi G/D)$. Para $\Delta > 0.1D$ os potenciais efetivos tendem para o potencial G, enquanto G_+ tende à G_- e ambas ao valor $arctg(-\pi G/D)$.

O Hamiltoniano 4.6.14 representa as duas bandas f_{n+} e f_{n-} espalhadas por um buraco. Doniach e Sunjic' mostraram que o aparecimento súbito de um buraco

causa um reajuste da banda que leva a corrente fotoemitida a se comportar segundo a lei de potência

$$I_\mu = \left(\frac{I_{o\mu}}{(\omega - \omega_T)}\right)^{\alpha_\mu} \quad . \tag{4.6.18}$$

Combescot e Nozi'eres [39] mostraram que o expoente α_μ sempre pode ser expresso por

$$\alpha_\mu = 1 - \sum_\nu \left(q_\nu^{(\mu)}\right)^2 \quad , \tag{4.6.19}$$

onde $q_\nu^{(\mu)}$ é a carga líquida que aparece na banda $\nu(\nu = +\text{ou } -)$ à uma distância finita do buraco e que tende a blindá-lo. Pela regra de soma de Friedel [8] essas cargas estão relacionadas às defasagens das bandas.

No processo que envolve a corrente $I_-(\varepsilon, \omega)$, um elétron é fotoemitido do nível de maior energia da impureza, d_-, diretamente ao contínuo (ver figura 20). A banda ν sofre a defasagem δ_ν,dada por 4.6.16, e portanto, $q_\nu^{(-)} = \delta_{\nu/\pi}$; logo,

$$\alpha_- = 1 - \frac{1}{\pi^2}\left(\delta_+^2 + \delta_-^2\right) \tag{4.6.20}$$

Essa expressão aparece na referência (28) onde num cálculo mais limitado que o apresentado aqui determina α_-, mas não distingue seus valores para diferentes Δ; o cálculo dessa referência é correto apenas para $\Delta \to \infty$. Para Δ finito, o operador relevante do Hamiltoniano 4.2.4 leva o sistema para a vizinhança do ponto fixo 4.6.14, para N grande. Assim podemos usar a equação 4.6.20 para calcular α_-. A tabela 5 mostra valores de α_- para alguns valores de G e Δ.

Quanto à corrente I_+, no limite $\Delta = \infty$, onde vale 4.6.14, ela é rigorosamente nula uma vez que o raio-x nunca terá energia para fotoemitir o elétron do nível profundo d_+. Para Δ finito, no entanto, mesmo para $\omega - \omega_T < \Delta$ o elétron d_+ pode ser fotoemitido, criando um **estado virtual** com um buraco em d_+ e um elétron em d_-; o decaimento, **não radiativo**, desse estado é assegurado pelo termo proporcional a $\tilde{G}A_+A_-$

Tabela 5 – Expoentes α_- e α_+ para dois Δ, três $S = \operatorname{sen} k_F R / k_F R$, e $G = -1.72D$.

Δ/D	S	$\alpha_-(\Delta)$	$\alpha_+(\Delta)$	$\alpha_-(\Delta \to \infty)$
0.02	0.0	0.9017	1.0983	0.7002
	0.5	0.8332	0.4260	0.7327
	0.9	0.8078	0.3228	0.8004
0.20	0.0	0.8919	1.1081	0.7002
	0.5	0.8366	0.4744	0.7327
	0.9	0.8080	0.3290	0.8004

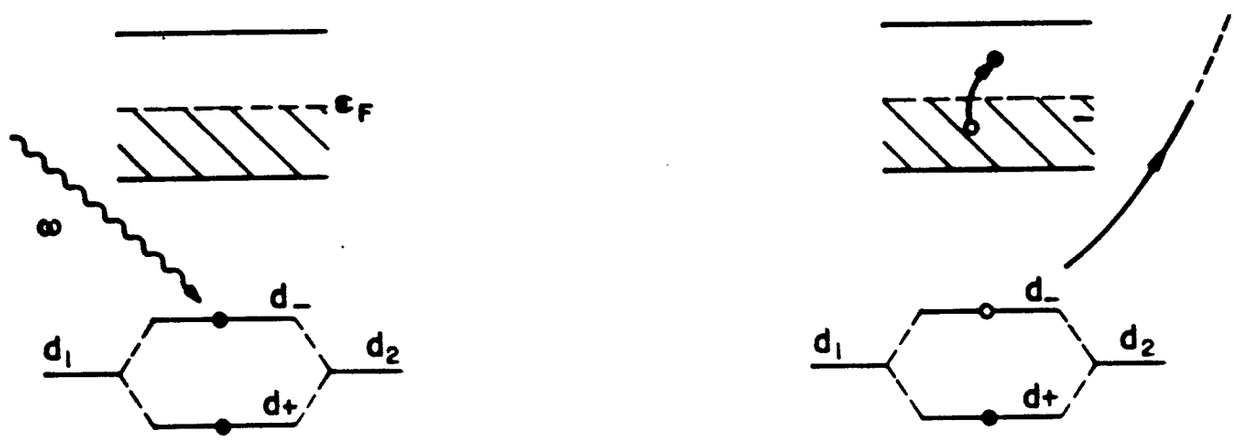


Figura 20: Para $\omega \sim \omega_T$ o raio-x fotoemite o elétron do orbital d_- e deixa o sistema num estado com alta projeção sobre o estado com um buraco em d_- e um elétron em d_+ (o contrário custaria uma energia da ordem de Δ, não disponível nesse regime). As duas bandas, f_{s+} e f_{s-}, sendo espalhadas por esse buraco levam a uma singularidade com expoente dado por 4.6.20.

no Hamiltoniano 4.2.4, que nesse regime de Δ é operante. A figura 21 mostra esse processo em três etapas.

Ainda para Δ finito, o coeficiente do operador relevante de 4.2.4 ampliando-se com o aumento de N levará o sistema para o ponto fixo 4.6.14. Assim, para $N \rightarrow \infty$, ou $\omega \rightarrow \omega_T$ de acordo com 2.3.20, esperamos encontrar $I_+(w \rightarrow \omega_T) \rightarrow 0$.

O tempo de vida do estado virtual é proporcional a $\frac{2}{\Delta}$ (na verdade, proporcional ao elemento de matriz T_{12}^{-1} definido na equação 5.2.5. Portanto, sendo o tempo de resposta da banda de condução proporcional a $(\omega - \omega_T)^{-1}$, no regime $\omega - \omega_T << \Delta$ a banda não responde ao buraco do estado virtual, e sim responderá ao buraco d_-, que surge após o decaimento do estado virtual. O comportamento da corrente, então, se aproxima daquele de um buraco estático, ou seja, vale a lei de potência de Nozières de Dominicis :

$$I_+ = \frac{I_{o+}}{(\omega - \omega_T)^{\alpha_+}} \qquad ,\omega - \omega_T << \Delta. \tag{4.6.21}$$

Para conservar a paridade, o decaimento não radiativo do elétron do nível d_- ao buraco do nível d_+ é seguido pela mudança da paridade $-\mu$ de um elétron da banda de condução (vide termo proporcional a GA_+A_- em 4.2.4). Próximo ao ponto fixo 4.6.14 isso significa a transferência de um elétron da banda $\{f_{n,\mu}\}$, para a banda $\{f_{n,-\mu}\}$. O processo mais provável é a saída de um elétron da banda de maior energia, ou seja, a que tiver o menor coeficiente $|G|A_\mu^2$ ou a menor defasagem δ_μ. Isso introduz uma defasagem adicional, π para a banda que cede o elétron e $-\pi$ para a que recebe.

Definindo,

$$\delta_1 = max(\delta_+, \delta_-) \tag{4.6.22}$$

e

$$\delta_2 = min(\delta_+, \delta_-)$$

é fácil expressar expoente α_+, usando a relaçao 4.6.19 :

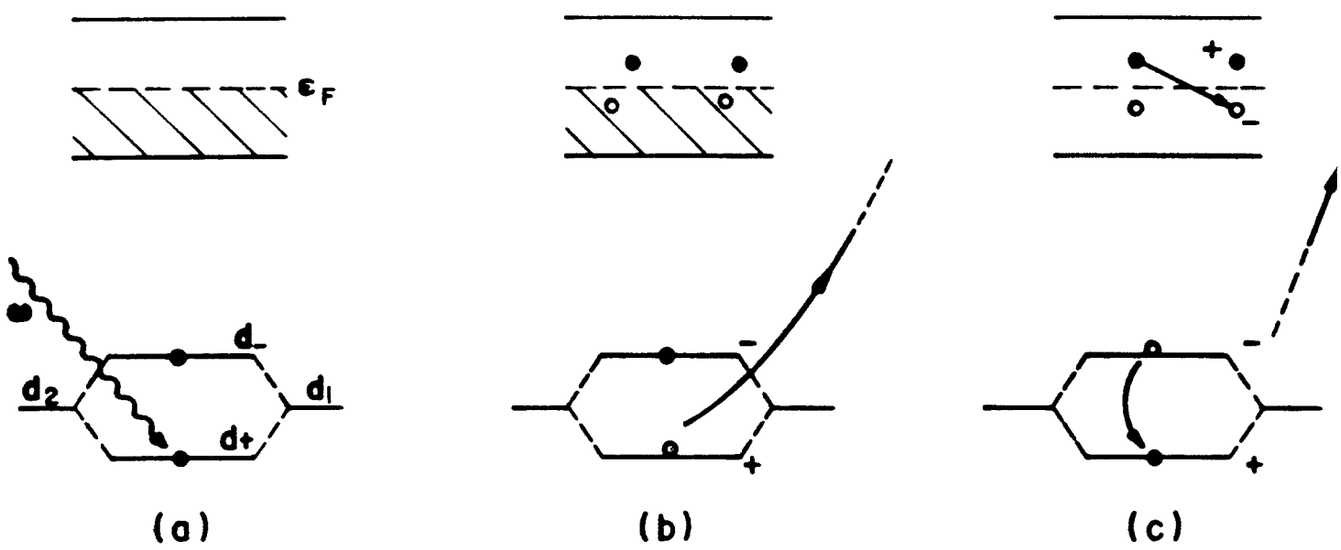


Figura 21: Mesmo para o $\omega - \omega_T < \Delta$ o elétron do orbital profundo d_+ pode ser fotoemitido, deixando o sistema no estado virtual mostrado em (b). Esse estado, de alta energia, decai não radiativamente, o que deve ser acompanhado por uma transição na banda (semelhante ao efeito Auger) para conservar a paridade (c).

$$\alpha_+ = 1 - \frac{1}{\pi 2}\left[(\delta_1+\pi)^2 + (\delta_2-\pi)^2\right] = -\left[1 + (\frac{\delta_1}{\pi})^2 + (\frac{\delta_2}{\pi})^2 + 2\frac{\delta_1}{\pi} - 2\frac{\delta_2}{\pi}\right] \quad , \quad (4.6.23)$$

que é sempre negativo e portanto $I_+(\varepsilon,\omega)$ de fato vai a zero para $\omega \to \omega_T$.

A figura 22 mostra como devem ser as correntes próximo ao limiar, de acordo com a discussão acima.

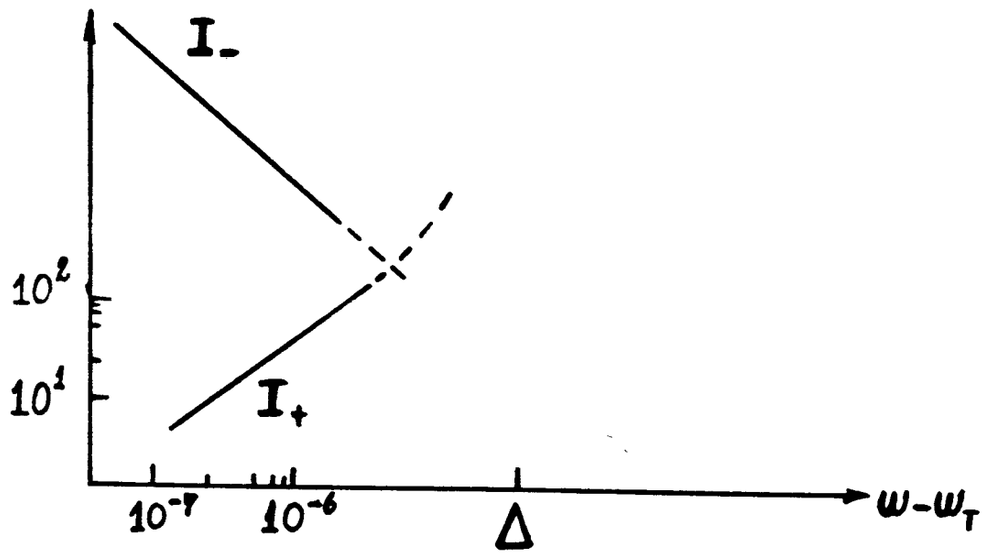


Figura 22: Espectros de fotoemissão correspondentes às correntes I_+ e I_-, como esperadas das propiredades do ponto fixo de orbital molecular. Próximo ao limiar .os espectros de corrente exibem comportamentos de lei de potência.

O próximo capítulo apresenta o espectro inteiro de correntes, desde excitações da ordem de $10^{-7}D$ a D. Além de comprovar os resultados obtidos nesta seção, revela também características próprias da região de *crossover*, que são possíveis de se obter apenas através da diagonalização numérica do Hamiltoniano completo.

CAPÍTULO V

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO — MUSEU
PEDRO

Espectros de Fotoemissão de uma impureza com dois centros- Resultados

Neste capítulo serão apresentados os espectros de fotoemissão de elétrons do sistema constituído da impureza de dois centros, interagente com a banda de condução. No capítulo anterior foram feitas considerações sobre algumas regiões desse espectro e na introdução desta tese alguns casos particulares simples foram discutidos.

A obtenção desses espectros foi possível graças a uma seqüência de transformações sofridas pelo Hamiltoniano que descreve o modelo. Em sua forma original, equação 4.1.1 o Hamiltoniano H não é suscetível a um tratamento numérico, em virtude basicamente do número infinito de estados da banda de condução. Para contornar essa dificuldade projetou-se H numa base de estados discreta, obtida da discretização logarítmica da banda de condução. Esse processo foi feito de maneira a salvaguardar as propriedades fundamentais da banda em torno da energia de Fermi e permitiu que os estados fossem ordenados segundo o grau de acoplamento deles com a impureza, de forma que se pode truncar a seqüência de estados acoplados à impureza sem afetá-la diretamente. Intrinsecamente não pertubativo, esse processo permite que se trabalhe em qualquer ponto do espaço de parâmetros do Hamiltoniano com a mesma precisão.

A discretização da banda cria uma dificuldade, no entanto, que é gerar espectros discretos. Para se obter mais informações desses espectros que as obtidas pela análise dos pontos fixos torna-se necessário reaver o contínuo. Para isso o processo descrito na seção 3.3 foi empregado. Esse novo processo de suavização permite que se trabalhe com Λ grande, por exemplo, $\Lambda = 12$, o que no caso de dois centros é necessário para limitar o tamanho das matrizes envolvidas.

5.1 - Espectros de Fotoemissão

Na seção 4.5 vimos que a paridade definida dos estados d_+ e d_- propicia uma maneira de determinar se o elétron fotoemitido provém de um ou outro desses estados, dando assim dois espectros de fotoemissão, I_+ e I_-. Esses espectros, definidos na equação 4.5.8, são mostrados na figura 23 e analisados nas seções seguintes.

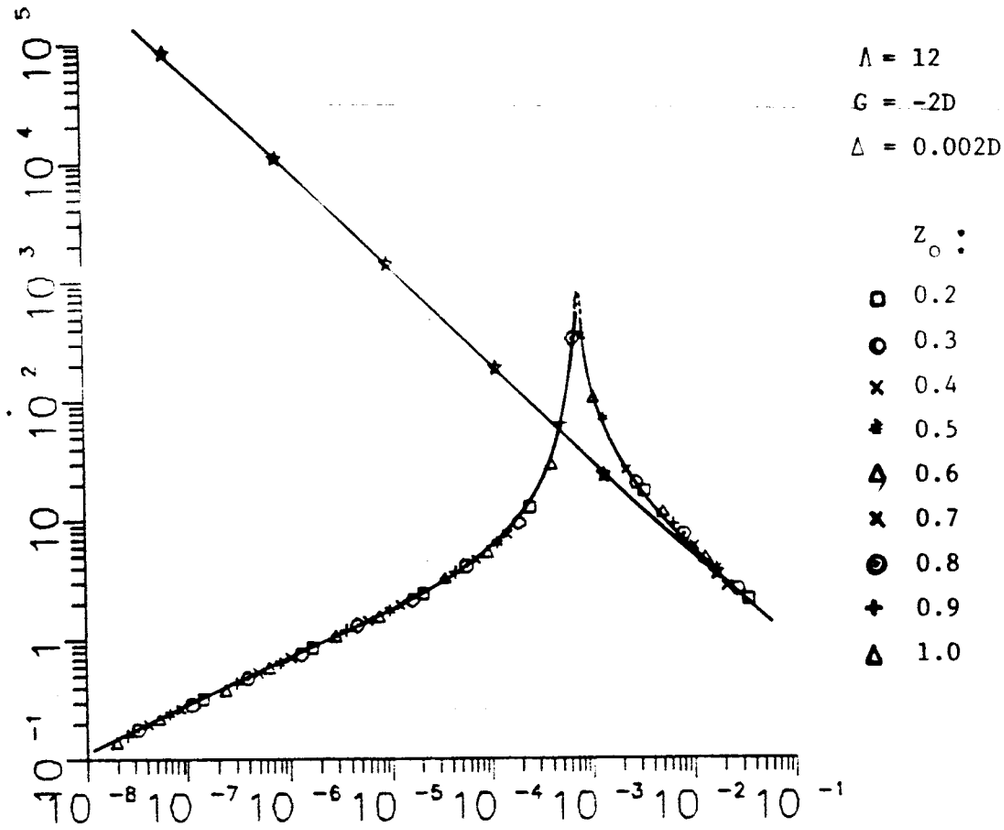


Figura 23: (a). Espectro de fotoemissão do orbital d_-; (b). espectro de fotoemissão do orbital d_+. Ambos os espectros exibem o comportamento de lei de potência próximo ao limiar ω_T. A singularidade que havia na corrente I_+ na posição $\omega - \omega_T = \Delta$, quando $R = 0$ (ver seção 1.3.B), desaparece para $R \neq 0$ dando lugar a um pico na posição $\omega - \omega_T = \Delta^* < \Delta$.

5.1.A - Corrente advinda do orbital d_- : I_-

A figura 23.a mostra o espectro de corrente dos elétrons fotoemitidos do orbital d_-. Como discutido em linhas gerais na introdução, essa corrente corresponde ao processo de **excitação ótica direta**, em que o fóton arranca o elétron do orbital de maior energia de ligação da impureza, d_-, e o excesso em relação ao limiar de fotoemissão aparece na banda na forma de excitação de pares elétrons - buracos.

Esse mecanismo de excitação é idêntico ao de Mahan-Nozières-de Dominicis [7], o que dá próximo ao limiar de fotoemissão a lei de potência para a corrente fotoemitida de um nível profundo acoplado a uma banda de condução. A diferença aqui é que temos dois tipos de elétrons : $\{f_{n-}\}$ e $\{f_{n+}\}$, daí o expoente α_- da lei de potência conter as duas defasagens δ_+ δ_- (ponto fixo de orbital molecular). Esse expoente é dado na equação 4.6.20; δ_+ e δ_- são obtidos numericamente segundo o procedimento descrito na seção 4.6.

Para energias de excitação muito maiores que Δ o comportamento da corrente é aquele obtido no caso de uma impureza com um centro (ponto fixo de orbital atômico). Na região $\Delta << \omega - \omega_T < 0.1D$, a corrente I_- tem o comportamento linear do espectro de um centro, que possue o expoente dado pela equação 3.3.7. Para excitações $\omega - \omega_T$ da ordem de Δ a corrente está em transição entre esses dois regimes.

5.1.B - Corrente Advinda do orbital d_+ : I_+

A figura 23.b mostra o espectro de corrente dos elétrons fotoemitidos do orbital d_+. Três características desse espectro são marcantes : (1) o pico delta encontrado no caso $G = 0$ (figura 8) em $\omega - \omega_T = \Delta$ se alarga e agora tem-se corrente mesmo para $\omega - \omega_T < \Delta$; (2) esse alargamento é assimétrico refletindo uma diferença nos processos de fotoemissão à esquerda e à direita do pico e (3) o pico é centrado em uma nova posição $\omega - \omega_T = \Delta^*$, que define a taxa efetiva de tunelamento Δ^*.

Vamos analisar esse espectro dividindo-o em regiões, conforme $\omega - \omega_T$ seja

maior ou menor que Δ^*.

Para freqüências $\omega - \omega_T > \Delta^*$ o raio-x tem energia suficiente para fotoemitir diretamente o elétron do nível d_+ ao contínuo e criar pares elétrons-buracos na banda à custa do excesso de energia $\omega - \omega_T - \Delta^*$. Esse processo sendo semelhante ao que leva à singularidade de Mahan-Nozières-de Dominicis (MND) dá à corrente I_+ nesse regime o comportamento característico, aumentando rapidamente com a diminuição de $\omega - \omega_T$.

A singularidade esperada desse processo em $\omega - \omega_T - \Delta^* \to 0$ é destruída, no entanto, pela interação eletrostática do sistema de dois níveis da impureza com a banda de condução : para excitações $\omega - \omega_T < \Delta^*$ embora o raio-x não tenha energia suficiente para fotoemitir diretamente o elétron do orbital ele pode fazê-lo através de uma **excitação virtual** desse elétron, seguida de um **decaimento não radiativo** do elétron do nível d_- para o buraco em d_+.

A assimetria do espectro em torno de Δ^* é então entendida, refletindo à esquerda de Δ^* o mecanismo de excitação virtual do elétron de menor energia da impureza e à direita de Δ^* o mecanismo de MND.

Em $\omega = \omega_T$ não há pares elétrons-buracos na banda, já que não há energia para isso. O decaimento do estado virtual não tem então como ocorrer, e como conseqüência o estado final formado (isto é, o estado fundamental da banda de condução espalhada por um buraco) sendo, como prova o teorema de Anderson [6], ortogonal ao estado inicial (banda de condução livre), implica que a corrente I_+ seja nula em $\omega = \omega_T$.

Para $\omega - \omega_T \geq 0$ muitos pares elétron-buraco de energia infinitesimal são induzidos na banda, o que torna possível (1) o decaimento do estado virtual e (2) a não ortogonalidade deste com o estado inicial, dando corrente não nula. Esse é o mecanismo de MND novamente, o que explica o comportamento tipo lei de potência do espectro nesse regime. No entanto, como se vê na figura 23.b, a corrente vai a zero para $\omega \to \omega_T$, não apresentando a usual singularidade no limiar. Isso se deve ao decaimento não radiativo da

impureza, conforme discussão feita na seção 4.6, item C.

No extremo oposto do espectro, $\omega - \omega_T >> \Delta^*$, não importa de qual orbital - d_+ ou d_- - o elétron é fotoemitido, de forma que I_+ e I_- possuem o mesmo limite assintótico. A corrente I_+, contudo, é sempre ligeiramente maior que I_-, visto que quando ocorre a ionização do orbital d_- o excesso de energia $\omega - \omega_T$ é maior e mais pares elétron-buraco são induzidos na banda.

As duas correntes nesse regime se aproximam muito da corrente obtida no caso de uma impureza com um centro (seção 3.3), como é de se esperar. Esse é o regime dominado pelo ponto fixo de orbital atômico; ele pode ser melhor apreciado no gráfico da figura 24, onde as correntes I_+ e I_- foram obtidas para $\Delta = 2.10^{-7}D$, de forma que a região $D >> \omega - \omega_T >> \Delta^*$ é suficientemente grande para ser bem comparada com a corrente do caso de um centro.

5.2 - Taxa Efetiva de Tunelamento

Ao lado da obtenção dos espectros de fotoemissão, a taxa de tunelamento Δ^* é um dos resultados importantes deste trabalho. Sua obtenção pode ser feita de duas maneiras. Primeiro, diretamente do espectro, determinando a excitação onde ocorre o máximo da corrente I_+ (ver figura 23.b). Esse procedimento embora simples dispende muito tempo de processamento uma vez que para se conseguir resolução suficiente para se localizar com precisão o máximo da curva é necessário empregar muitos valores do parâmetro z na suavização do espectro discreto. A segunda maneira de obter Δ^* é através da relação :

$$\frac{1}{2}\Delta^* = E(\Delta = 0) - E(\Delta) \quad , \tag{5.2.1}$$

utilizado por Kondo [26], calculando as energias dos estados fundamentais, com Δ, $EF(\Delta)$, e sem Δ, $EF(\Delta = 0)$. Isso é feito com um único valor de z, por exemplo, $z = 1$, e por isso é bem menos dispendioso que o primeiro método.

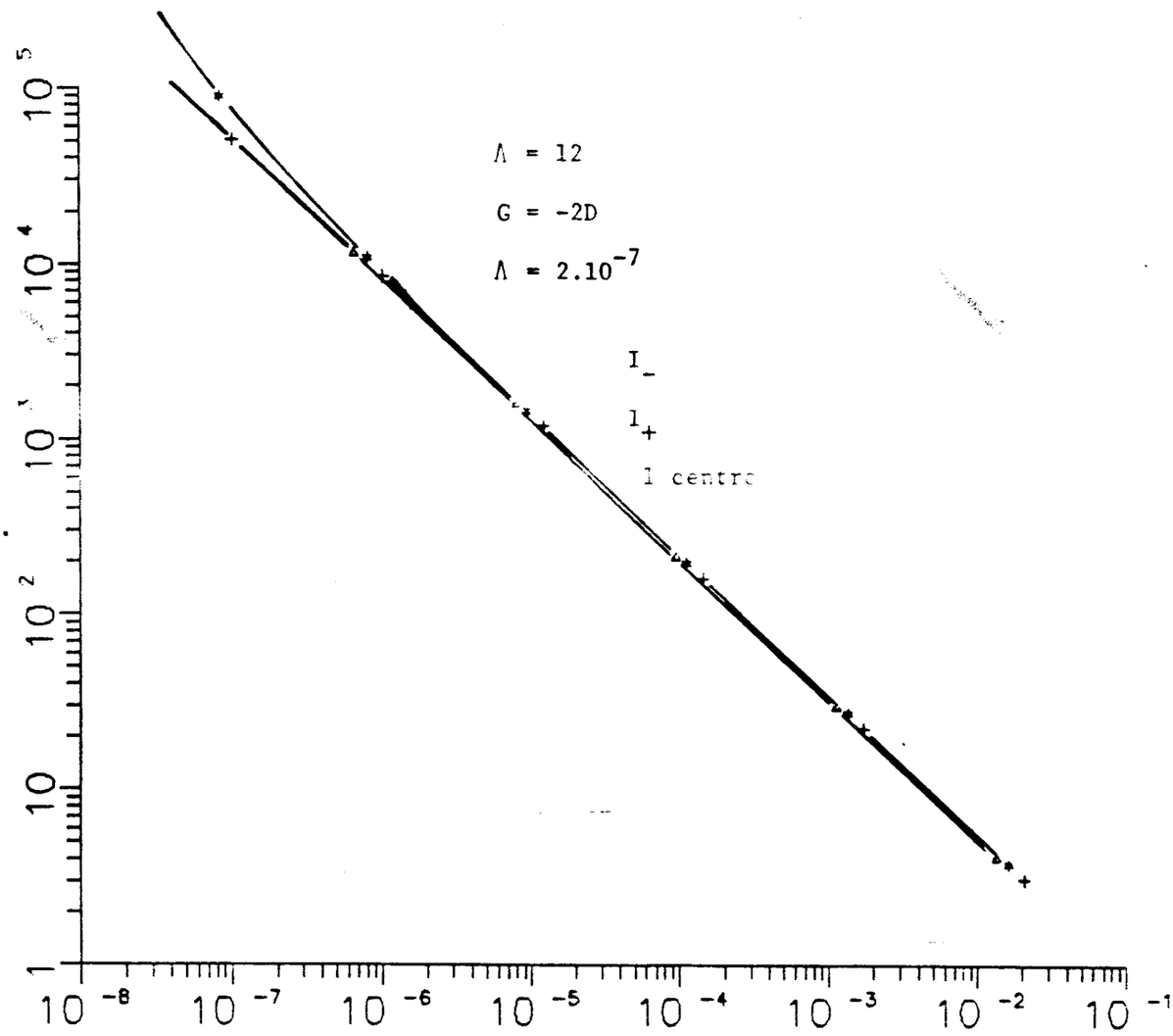


Figura 24: Espectros de fotoemissão no limite de freqüências altas ($\omega - \omega_T >> \Delta$), mostrando o limite assintótico das correntes I_+(*), e I_-(+), que podem se comparadas à corrente de fotoemissão do caso de um centro (Δ).

No contexto do Grupo de Renormalização a diferença em 5.2.1 é calculada a cada iteração N :

$$\frac{1}{2}\Delta_N^* \equiv EF(\Delta = 0, N) - EF(\Delta, N) \tag{5.2.2}$$

e Δ^* é encontrado reescalando Δ_N^* pelo fator 2.3.16 (com $z = 1$) e tomando-se o limite $N \to \infty$:

$$\Delta^* = lim_{N\to\infty}\frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{-(N-1)/2}.\Delta_N^* \quad . \tag{5.2.3}$$

Na prática, para $\Lambda = 12$, $N = 15$ mostrou ser suficiente para se obter convergência em todos os valores de Δ e G utilizados

A energia do estado fundamental com $\Delta = 0$, $EF(\Delta = 0, N)$ é simples de ser obtida. De acordo com a discussão da seção 4.6.B, quando $\Delta = 0$ o Hamiltoniano se reduz a uma banda livre mais uma banda espalhada por um buraco localizado. Esses são problemas de partículas independentes, facilmente tratáveis numericamente. De fato, não mais que alguns segundos de processamento são necessários para se obter esse estado fundamental, mesmo para N tão grande quanto 15. Com $\Delta \neq 0$, no entanto, tem-se um problema de muitos-corpos, cuja diagonalização é mais dispendiosa e é feita segundo o procedimento da seção 4.3.

Nas figuras 25 e 26 estão os resultados para a taxa efetiva de tunelamento, Δ^*, em função de Δ, obtidas neste trabalho.

Os gráficos dessas figuras mostram que quanto menor Δ, menor ainda a razão Δ^*/Δ. Esse comportamento está relacionado ao tempo de resposta dos elétrons da banda de condução à perturbação causada pelo buraco criado pelo raio-x na impureza.

Com a impureza singelamente ionizada, o tunelamento do elétron entre os sítios da mesma causa nos elétrons da banda de condução um potencial dinâmico com uma escala de tempo τ_Δ dado por

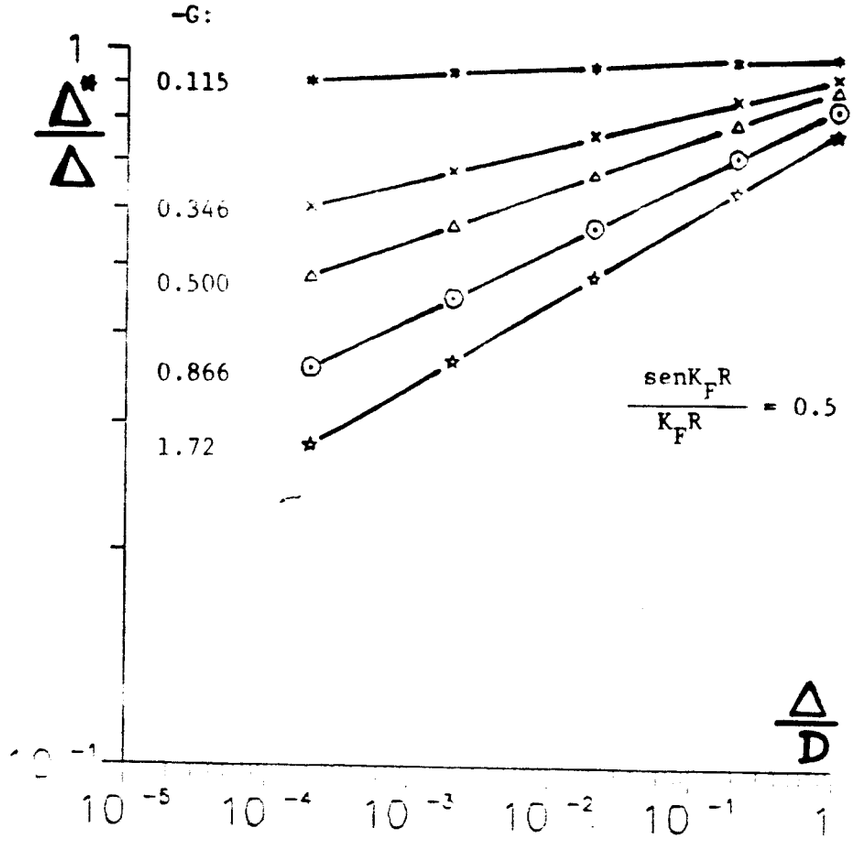


Figura 25: Taxa efetiva de tunelamento, Δ^*, em função de Δ para diversos valores da interação Coulombiana G e para $S = \frac{\mathrm{sen}K_F R}{K_F R} = 0.5$

$$\tau_\Delta = \frac{\hbar}{|T_{12}|} \quad , \tag{5.2.4}$$

onde T_{12} é o elemento de matriz do Hamiltoniano 4.1.1 entre a configuração com uma banda e um buraco no sítio 1 e a configuração com uma banda e um buraco no sítio 2. Indicando essas configurações respectivamente por $d_1^+|BC_1>$ e $d_2^+|BC_2>$, onde $|BC_i>$ é a banda de condução espalhada pelo buraco presente no sítio i, temos, usando 4.1.1 que

$$T_{12} = -\frac{\Delta}{2} < BC_1|BC_2> \quad . \tag{5.2.5}$$

A presença de um buraco em um metal defasa os elétrons da banda, que tendem a blindá-lo. Essa blindagem se processa através da geração de muitos pares elétrons-buracos através da superfície de Fermi. Com o tunelamento do buraco entre os sítios da impureza nem todos os pares da banda conseguirão acompanhar esse processo e blindar efetivamente o buraco. A uma excitação elétron-buraco de energia ε^* corresponde

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

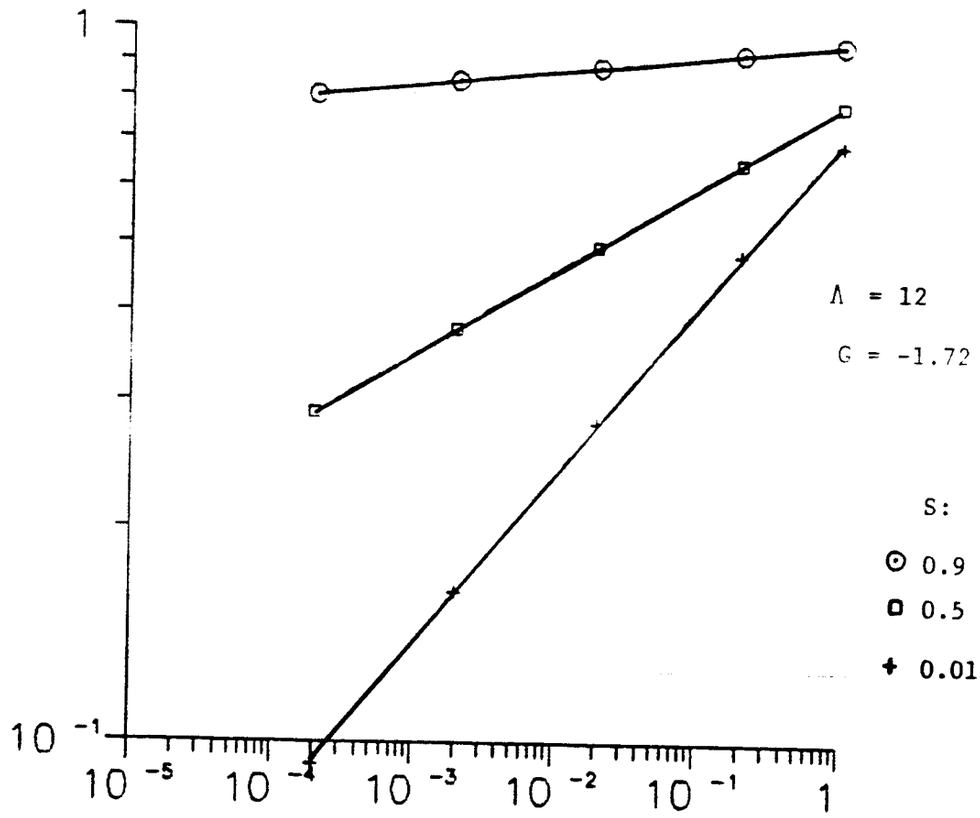


Figura 26: Taxa efetiva de tunelamento em função de Δ para alguns valores de S e $G = -1.720D$. Os pontos em ($\odot$) possuem o mesmo valor de $GA_+A_-(= 0.375)$ que os correspondentes na figura 25, o que mostra, pela diferença dessas curvas, que Δ^* não é função de Δ e desse parâmetro apenas, como prescrito por outros autores [26],[28].

um tempo de resposta igual a

$$\tau_{BC} = \frac{\hbar}{\varepsilon^*} \quad , \tag{5.2.6}$$

de forma que participarão do processo de blindagem somente aqueles pares com $\tau_{BC} < \tau_{\Delta}$,ou, de 5.2.4 e 5.2.6, aqueles com

$$\varepsilon^* > |T_{12}| \quad . \tag{5.2.7}$$

Os demais, não respondendo suficientemente rápido à perturbação provocada pelo tunelamento, ficam à margem do processo de blindagem.

De 5.2.5, quanto menor Δ, menor $|T_{12}|$, e conseqüentemente mais excitações tomarão parte na blindagem e sendo assim, menor será a taxa efetiva de tunelamento. Esse comportamento de Δ^* é verificado em todos os gráficos das figuras 25 e 26.

T_{12} depende também da projeção $< BC_1|BC_2 >$, que é função da interação Coulombiana G e da separação R entre os sítios da impureza. Quanto maior G, mais localizadas são as funções de onda centradas em cada sítio e portanto menor $< BC_1|BC_2 >$ e conseqüentemente menor Δ^*/Δ. Os gráficos na figura 25 mostram isso para uma distância fixa entre os sítios e alguns valores de G.

Para pequenas separações entre os sítios da impureza ($S = \frac{\operatorname{sen} K_F R}{K_F R} \rightarrow 1$) a projeção $< BC_1|BC_2 >$ deve ser maior que para grandes separações, e esperamos então encontrar $\Delta^* \sim \Delta$. Comparando as taxas efetivas de tunelamento para alguns valores de S, a figura 26 mostra que isso ocorre, mesmo para um potencial Coulombiano tão forte quanto $G = -1.72D$.

Nas tabelas 6 e 7 são comparados os nossos resultados para Δ^* com aqueles obtidos por Kondo [26] e por Heim [28]. Esses dois métodos de cálculo são discutidos nos Apêndices A e B, respectivamente. A expressão obtida por Kondo para Δ^* é

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} = \left(\frac{\Delta}{D}\right)^{\left(\frac{2GA_+A_-}{D}\right)^2} \tag{5.2.8}$$

Tabela 6 - são listados alguns valores de Δ^*/Δ obtidos neste trabalho e que podem ser comparados com aqueles contidos nas referências (26) e (28). O valor de G utilizado, $-0,1155D$, é suficientemente pequeno para que os cálculos perturbativos da referências mencionadas dêem bons resultados. O valor de S é 0.5.

Δ	este trabalho	ref.(26)	ref.(28)
0.002	0.9333	0.9397	0.9472
0.020	0.9543	0.9616	0.9639
0.200	0.9745	0.9840	0.9809

Tabela 7 -Idem à tabela 6, mas com $G = -0.8660D$, que já é suficientemente grande para que os cálculos perturbativos não sejam válidos.

Δ	este trabalho	ref.(26)	ref.(28)
0.002	0.4524	0.0303	0.1853
0.020	0.5692	0.1107	0.3325
0.200	0.7157	0.4044	0.5102

Para G grande (tipicamente, $|G| > 0.2D$) tanto o método de Kondo como o de Heim falham no valor encontrado para Δ^*, devido às limitações intrínsecas desses métodos, ambos perturbativos.

No cálculo de Kondo são desprezados termos equivalentes aos proporcionais a GA_+^2 e G_-^2 em 4.1.19 e o termo proporcional a GA_+A_- é levado em conta através de teoria de perturbação usual. Isso implica considerar G pequeno ($<< D$). O termo de tunelamento Δ é mantido no Hamiltoniano não perturbado, mas nos termos perturbativos são mantidos apenas os proporcionais a $\ell n(\Delta/D)$. Assim é de se esperar que o cálculo de Kondo não seja muito bom para $\Delta \sim D$, nem para $\Delta << D$.

O cálculo de Heim se baseia na expansão gráfica do propagador definido em B.1. Essa expansão gráfica é válida apenas no regime de fraca interação Coulombiana

($|G| << D$), onde é possível, como o fez Heim, separar o propagador em uma parte responsável pela singularidade na corrente fotoemitida e uma outra parte responsável pela renormalização da taxa de tunelamento Δ. Nessa segunda parte do propagador há ainda uma aproximação em que são desconsiderados gráficos correspondentes à excitações complexas em torno do nível de Fermi (aproximação de bósons de Tomonaga [39]), que corresponde a fazer os termos proporcionais a GA_+^2 eGA_-^2 iguais a zero em 4.1.19

O método de Heim, em certo aspecto, é melhor que o de Kondo, pois leva em conta outros termos que não somente os proporcionais a $\ell n(\Delta/D)$. Isso justifica porque os Δ^* obtidos por Heim são melhores que os obtidos por Kondo, no regime $\Delta \sim D$.

É fácil conseguir uma expressão para Δ^*/Δ a partir da equação 5.2.8 e que tenha um intervalo de validade maior. Primeiro, substitui-se G que aparece no expoente de 5.2.8 por $\gamma = \delta/\pi$, onde a defasagem δ vale

$$tg\delta = -\frac{\pi G}{D} \quad . \tag{5.2.9}$$

No limite de G pequeno recuperamos novamente a fórmula de Kondo. Procedimento análogo a este foi utilizado por Schotte e Schotte [40] na função resposta da teoria de Nozières e de Dominicis obtida para G pequeno, o qual recuperou os resultados exatos desses autores. Com isso então, obtemos

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} = (\frac{\Delta}{D})^{\gamma^2(1-S^2)} \quad , \tag{5.2.10}$$

onde preferimos introduzir a variável $S = \frac{sen K_F R}{K_F R}$ no lugar de A_+A_-.

Na obtenção de sua fórmula, Kondo manteve apenas os termos proporcionais a $\Delta \ell n \Delta$ (ver Apêndice A). Inferimos então que um resultado melhor é conseguido usando-se Δ^* no lugar de Δ no lado direito de 5.2.10, o que resulta em

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} = (\frac{\Delta}{D})^{\frac{\gamma^2(1-S^2)}{1-\gamma^2(1-S^2)}} \quad . \tag{5.2.11}$$

Essa expressão reprodus muito bem os resultados obtidos numericamente, mesmo para G da ordem de $-2.D$ (a expressão de Kondo e os resultados de Heim, valem para $|G| < 0.2D$), mas sempre com $S < 0.5$. A expressão 5.2.11 difere dos resultados numéricos, no entanto, por uma constante multiplicativa, função de G e S, da ordem da unidade.

CAPÍTULO VI

Conclusões e Sugestões

Usando a técnica do Grupo de Renormalização para diagonalizar o Hamiltoniano de um sistema de dois níveis profundos acoplados entre si, separados pela distância R e interagentes com uma banda de condução, fomos capazes de calcular uma propriedade dinâmica desse sistema, que é o espectro de fotoemissão de elétrons (XPS).

Dois espectros de corrente foram definidos, correspondendo aos orbitais ligante e anti-ligante formados a partir dos níveis profundos. Próximo ao limiar ω_T, esses espectros possuem comportamento de lei de potência em $(\omega - \omega_T)$, característico do mecanismo de muitos-corpos de Mahan-Nozières-de Dominicis para fotoemissão. Da análise dos pontos fixos da Transformação do Grupo de Renormalização esses expoentes foram determinados universalmente em termos das defasagens dos elétrons da banda de condução, que por sua vez são determinados numericamente para qualquer valor da interação Coulombiana e taxa de tunelamento inter-sítio $\Delta(< D)$.

Para o orbital ligante, no caso $R = 0$, encontra-se uma singularidade em $\omega - \omega_T = \Delta$, semelhante à que se encontra no problema de um centro. Para $R \neq 0$, devido aos processos de decaimento não radiativo nos orbitais da impureza, essa singularidade se alarga e se desloca de Δ para $\Delta^* < \Delta$, definindo a taxa efetiva de tunelamento Δ^*.

Essa taxa efetiva é calculada numericamente através de uma aproximação estritamente controlável, uma expressão sendo dada que reproduz bem os resultados numéricos para $S < 0.5$, para qualquer potencial espalhador G.

O cáculo de Δ^* é por si só um problema importante e pretendemos continuar o estudo nessa direção. Recentemente, pudemos mostrar que, num tratamento aproximado—no qual Δ é considerado perturbação—esse cálculo se reduz a computar a projeção do estado fundamental quando o buraco profundo se localiza em um sítio sobre o estado fundamental quando o mesmo se localiza no outro; empregada a base discreta definida no Capítulo II, essa projeção é dada por um determinante de Slater de dimensão tipicamente 20×20. Resultados preliminares indicam que essa estimativa perturbativa

concorda muito bem com os resultados numéricos do Capítulo V.

Uma outra característica importante dos espectros obtidos é a largura do pico de fotoemissão em Δ^*. Acreditamos que essa largura possa também ser calculada perturbativamente, mas isso está sendo analisado, para ser discutido em um trabalho futuro. Cabe aqui observar que esse tipo de tratamento é importante porque pode ser facilmente estendido a modelos com múltiplos centros para a impureza.

Uma aplicação imediata das técnicas desenvolvidas nesta tese é o cálculo do coeficiente de absorção de raio-x (definido na figura 5). Neste caso, o Hamiltoniano é o mesmo de dois centros tratado anteriormente, mas o elétron excitado do nível profundo é deixado na banda de condução. Como temos dois tipos de elétrons na banda, devido à paridade, o elétron profundo irá para uma delas, por exemplo, para $\{f_{n+}\}$, e neste caso essa banda contribuirá na regra de ouro de Fermi com a probabilidade de transição

$$\left(\frac{1}{\omega - \omega_T}\right)^{2\frac{\delta_+}{\pi} - (\frac{\delta_+}{\pi})^2} \tag{6.1}$$

característica de problemas de absorção (vide equação 1.1.1 e 1.1.3). Já, a outra banda, por não receber o elétron comporta-se como num problema de XPS, ou seja, contribuindo com a probabilidade de transição

$$\left(\frac{1}{\omega - \omega_T}\right)^{-(\frac{\delta_-}{\pi})^2} \quad . \tag{6.2}$$

A probabilidade total então será o produto de 6.1 com 6.2 e mais uma contribuição da situação quando o elétron profundo for para a banda $\{f_{n-}\}$:

$$A\left(\frac{1}{\omega - \omega_T}\right)^{(2\frac{\delta_+}{\pi}) - (\frac{\delta_-}{\pi})^2 - (\frac{\delta_+}{\pi})^2} + B\left(\frac{1}{\omega - \omega_T}\right)^{(2\frac{\delta_-}{\pi}) - (\frac{\delta_+}{\pi})^2 - (\frac{\delta_-}{\pi})^2} ; \tag{6.3}$$

A e B são constantes.

Para finalisar, convém dar ênfase a uma ferramenta nova e importante desenvolvida nesta tese. Conforme demonstrado no Capítulo III, a técnica de suavização dos

espectros apresentada naquele capítulo permite que se trabalhe com Λ tão grande quanto doze. Isso expande o escopo da técnica do Grupo de Renormalização [3]. O procedimento aqui desenvolvido promete ser aplicável em outros modelos importantes, como por exemplo, no cálculo do calor específico do modelo de Anderson (34), que até então apresenta dificuldades inerentes à flutuações oriundas da discretização da banda e que não permitem uma boa interpretação dos dados experimentais.

[3] No trabalho pioneiro da Ref. 2, Wilson observa que trabalhar com $\Lambda > 3$ é importante para se poderem analisar modelos relativamente complexos

Apêndice A

Kondo em 1976 [26] calculou o estado fundamental do Hamiltoniano de dois centros dado na Equação 1.3.7, perturbativamente no limite de fraca interação Coulombiana G. Ele mostrou que a energia do estado fundamental com $\Delta \neq 0$, $E(\Delta)$, é menor que aquela com $\Delta = 0$, $E(0)$, e atribuiu a diferença a uma renormalização da taxa de tunelamento. Assim, a taxa efetiva de tunelamento é dada por

$$\Delta^* = 2\,[E(0) - E(\Delta)] \quad . \tag{A.1}$$

Este apêndice mostra as principais passagens de cálculo de Kondo.

Substituindo os operadores d_+ e d_- no lugar de d_1 e d_2 em 1.3.7, teremos

$$H = H_0 + H' \quad , \tag{A.2}$$

onde,

$$H_0 = \int d^3k \epsilon_{\vec{k}} C^+_{\vec{k}} C_{\vec{k}}$$

e

$$H' = G \int d^3k d^3k' C^+_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \left\{ (d_+ d^+_+ + d_- d^+_-) cos(\vec{k} - \vec{k}').\frac{\vec{R}}{2} - i(d_+ d^+_- + d_- d^+_+) sen(\vec{k} - \vec{k}').\frac{\vec{R}}{2} \right\} \tag{A.3}$$

Se o termo contendo seno não existisse, H comutaria com a ocupação dos orbitais d_+ e d_- e a diferença entre o estado fundamental com e sem Δ seria exatamente Δ. Kondo, então desconsidera o termo contendo cosseno por não contribuir à renormalização de Δ; tomando H' como perturbação, a correção de segunda ordem ao estado fundamental é

$$\Delta E_2 = \sum_{k<k_F} E_k = -\sum_{k<k_F}\sum_{k'} \frac{|<k'd_-|H'|kd_+>|^2}{(\epsilon_{k'}+\frac{\Delta}{2})-(\epsilon_k-\frac{\Delta}{2})}$$
$$= -\sum_{k<K_F}\sum_{k'<K_F} \frac{|Nkk'|^2}{\epsilon_k-\epsilon_{k'}+\Delta} \quad , \qquad (A.4)$$

onde E_k é a energia do estado $k(< k_F)$ corrigida pela perturbação H'; ϵ_k são os autovalores de H_0 e $N_{kk'} = -i < k'|C^+_{k'}C_k|k > sen(\vec{k}'-\vec{k}).\frac{\vec{R}}{2}$.

A equação A.4 pode ser reescrita na seguinte forma

$$\Delta E_2 = -\sum_{kk'} \frac{|N_{kk'}|^2}{\epsilon_k-\epsilon_{k'}} + \Delta \sum_{kk'} \frac{|N_{kk'}|^2}{(\epsilon_k-\epsilon_{k'}+\Delta)^2} +$$
$$\Delta^2 \sum_{kk'} \frac{|N_{kk'}|^2}{(\epsilon_k-\epsilon_{k'})(\epsilon_k-\epsilon_{k'}+\Delta)^2} \qquad (A.5)$$

O terceiro termo de A.5 é da ordem de Δ e é desprezado frente ao segundo que é proporcional a $\Delta \ell n \Delta$. Colecionando as correções até quarta ordem (a primeira e a terceira ordem não contribuem), Kondo achou que a energia do estado fundamental é dada por

$$E(\Delta) = E(0) - \frac{\Delta}{2}(1 - 2\Delta S + 2\Delta S^2 + ...) \qquad (A.6)$$

onde $E(0)$ inclue o primeiro termo de A.5 e

$$S = \sum_{kk'} \frac{|N_{kk'}|^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \Delta)^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{2GA_+A_-}{D}\right)^2 \times \left[\ell n\frac{D}{\Delta} - \ell n 2 - 2\frac{\Delta}{D}\right] \quad . \qquad (A.7)$$

Kondo infere que a soma em A.6 pode ser exponenciada :

$$E(\Delta) = E(0) - \frac{\Delta}{2}e^{-2S} \qquad (A.8)$$

Mantendo apenas o termo $\ell n D/\Delta$ em A.7, isso dá

$$E(\Delta) = E(0) - \frac{\Delta}{2}\left(\frac{\Delta}{D}\right)^{\left(\frac{2GA_+A_-}{D}\right)^2} \qquad (A.9)$$

e portanto, de A.1,

$$\Delta^* = \Delta \left(\frac{\Delta}{D}\right)^{\left(\frac{2GA_+A_-}{D}\right)^2} \qquad (A.10)$$

Duas aproximações foram cruciais na obtenção desse resultado : (1), a desconsideração do termo contendo cosseno em A.3, o que leva o resultado A.10 a depender apenas da combinação GA_+A_-. Isso não é confirmado pelos cálculos exato desta tese. (2), os termos linear em Δ e constantes em A.7 foram abandonados e por isso o resultado não é bom para $\Delta << D$, nem para $\Delta \sim D$, mesmo para G pequeno ($<< D$).

O apêndice seguinte mostra uma tentativa de se melhorar o resultado de Kondo, mantendo todos os termos em A.7.

Apêndice B

Neste apêndice mostraremos resumidamente os cálculos da referência (28), onde é calculada numericamente a taxa efetiva de tunelamento Δ^*. Daremos ênfase às aproximações utilizadas.

O Hamiltoniano utilizado nessa referência é o definido na equação 4.1.19 Os espectros são analisados através dos propagadores

$$iB_\mu(t) =< I|Td_\mu^+(t)d_\mu(0)|I > \qquad (B.1)$$

onde $|I >$ é o estado fundamental do Hamiltoniano antes da interação com o fóton e T é o operador de ordenamento temporal.

A figura 27.a mostra a expansão diagramática desse propagador, válida no regime de fraca interação Coulombiana. A figura também define a notação empregada. Desde que os vértices U (U = GA_+^2 ou GA_-^2) não mudam a paridade do buraco, os loops ligando apenas os vértices U (loops U) fatoram dos demais diagramas, em cada ordem, e portanto, $B_\mu(t)$ pode ser decomposto em

$$B_\mu(t) \simeq i\chi(t).D_\mu(t) \quad , \qquad (B.2)$$

conforme mostra a figura 27.b.

O primeiro conjunto de gráficos na figura 27.b corresponde à expansão diagramática do Hamiltoniano de ponto-fixo, equação 4.6.12 .$\chi(t)$ portanto descreve o comportamento singular do espectro próximo ao limiar de fotoemissão.

O segundo conjunto de gráficos, $D_\mu(t)$, contém a correlação entre os estados de buraco e os elétrons da banda de condução, e portanto leva à renormalização da taxa de tunelamento Δ.

Duas aproximações são introduzidas em $D_\mu(t)$. Primeiro, são abandonados

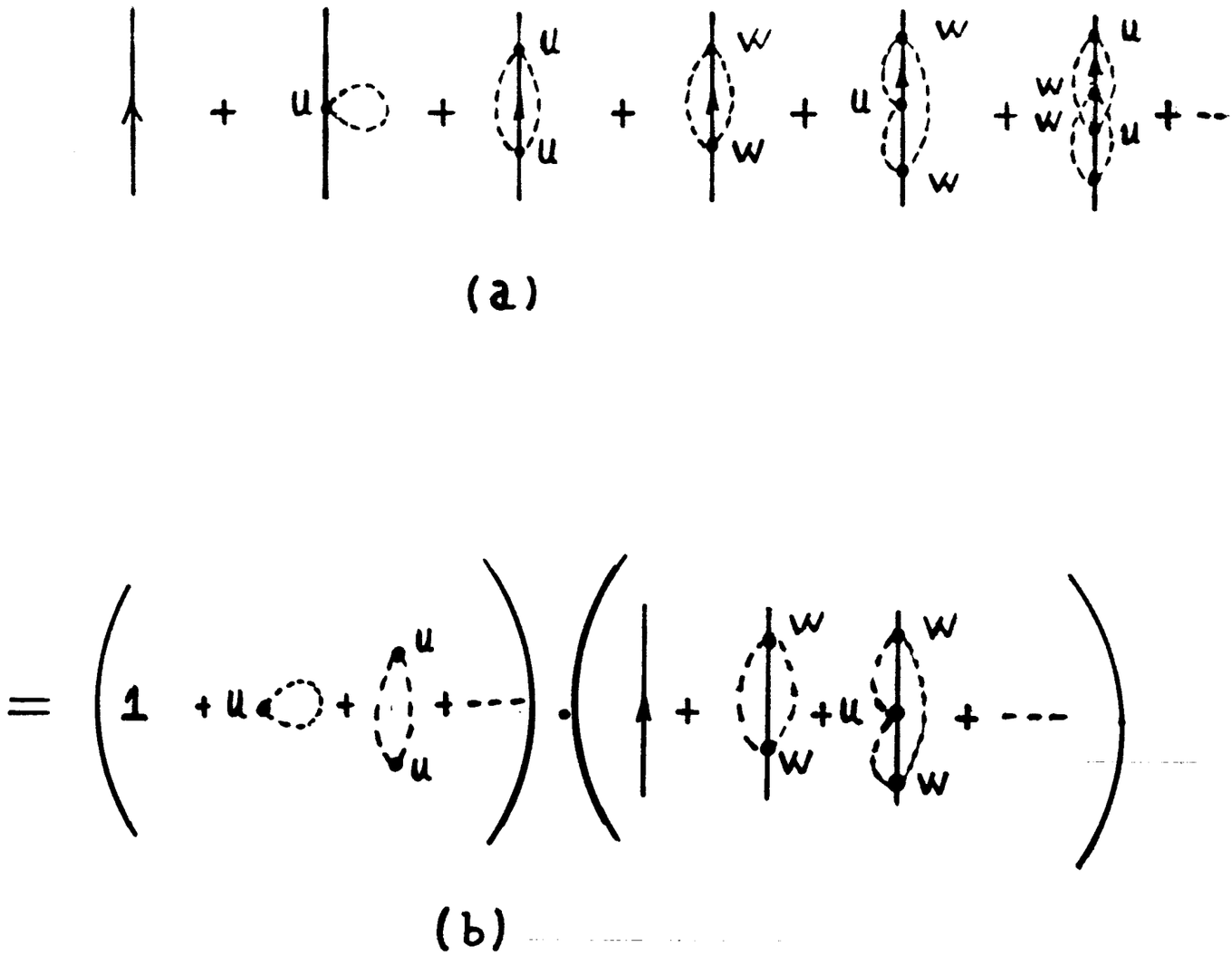
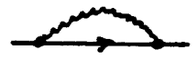
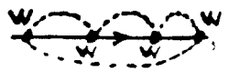


Figura 27: (a) Expansão diagramática do propagador B_μ. As linhas contínuas representam o propagador livre de buraco, enquanto as tracejadas representam o propagador livre dos elétrons da banda de condução para os dois tipos de operadores da banda, $S_{\sigma+}$ e $S_{\sigma-}$. (b) Decomposição do propagador $B_{\mu(t)}$ no produto $\chi(t) \times D_{\mu(t)}$.

todos os diagramas com vértices U. A justificativa é dada baseada na idéia de bósons de Tomonaga.

Tomonaga [39] mostrou que termos do tipo $S^{+}_{\epsilon\mu}S_{\epsilon'\mu'}$, presentes em 4.1.19, possuem aproximadamente regras de seleção de bósons, para potenciais Coulombianos fracos, de curto alcance, e para pequenas excitações em torno do nível de Fermi. Essa aproximação teve sucesso ao reproduzir os resultados de Nozière e de Dominicis para o problema da absorção de raio-x [40]. Como os únicos diagramas capazes de serem bosonizados são aqueles contendo loops do tipo (que representa excitações de um par elétron-buraco e a sua de-excitação) os quais se transformam em  na bosonização, a aproximação de Tomonaga exige, como condição necessária, que $U = 0$. Por outro lado, fazer $U = 0$ não é suficiente para garantir a aproximação de Tomonoga, uma vez que mesmo para $U = 0$ diagramas como  sobrevivem, os quais não podem ser bosonizadas.

Com essas considerações, então, a equação B.2 para para $B_\mu(t)$ fica

$$B_\mu(t) \simeq i\chi(t)D_\mu^{U=0}(t) \qquad (B.3)$$

Fazer $U = 0$ em D_μ corresponde à aproximação feita por Kondo de não considerar o termo contendo cosseno em A.3.

Por fim, a segunda aproximação em $D_\mu(t)$ feita nos cálculos da referência (28) consiste numa redução dos graus de liberdade da banda de condução, que é feita pela substituição em 4.1.19 de

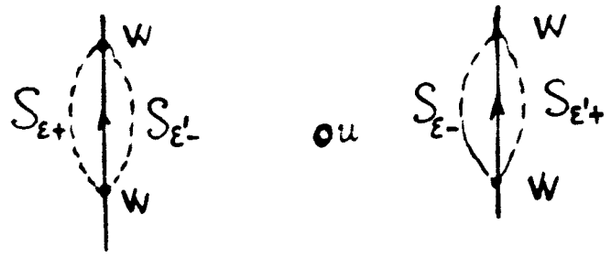
$$S^{+}_{\epsilon+}S_{\epsilon'-} + S^{+}_{\epsilon-}S_{\epsilon'+} \rightarrow S^{+}_{\epsilon}S_{\epsilon'} \qquad (B.4)$$

e

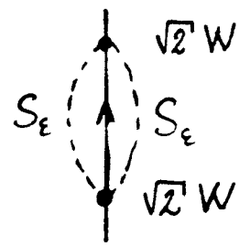
$$GA_{+}A_{-} \rightarrow \sqrt{2}GA_{+}A_{-}$$

Do ponto de vista da banda de condução isso reduz o problema de dois

centros ao de um único centro. Isso é consistente com a aproximação $U = 0$ uma vez que assim diagramas como



dão a mesma contribuição e podem ser substituídos por um único diagrama igual a



Contudo, ao fazer essa redução dos graus de liberdade, definitivamente foram eliminados diagramas como , pois, em termos dos operadores $S_{s\mu}$, eles contribuem com $2.\omega^4$ (pois há dois gráficos desse tipo) enquanto com os operadores S_s teremos a contribuição $(\sqrt{2}\omega)^4 = 4.\omega^4$, diferente do anterior. A redução dos graus de liberdade só vale para os diagramas contendo apenas loops.

A diagonalização do Hamitoniano resultante dessas aproximações, com e sem Δ, e o uso da equação A.1 fornecem Δ^*.

A vantagem desse procedimento àquele mostrado no apêndice anterior é que aqui todos os termos da soma do lado direito da equação A.7 são mantidos e a série em A.6 em vez de ser exponenciada é calculada numericamente, no limite de validade da aproximação de Tomonaga. O cálculo Δ^* consequentemente é melhor que aquele de Kondo, mas ainda restrito às aproximações utilizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. Schönhammer, V. Hartung e W. Brenig – Z. Physik, **B22**, 143 (1975)
   K. Schönhammer e O. Gunnarsson – Solid State Comm. **26**, 399(1978).
2. K. G. Wilson – Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
3. S. Doniach e M. Šunjić – J. Phys. C3, 285 (1970).
4. G. D. Mahan – Phys. Rev. **163**, 612 (1967).
5. L. G. Passatt – Rev. Mod. Phys. **31**, 616 (1959).
6. P. W. Anderson – Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967) e Phys. Rev. **164**, 352 (1968).
7. P. Nozières e C. T. de Dominicis – Phys. Rev. **178**, 1097 (1969).
8. J. Friedel – Philos. Mag. **43**, 153 (1952).
9. G. A. Ausman, Jr. e A. J. Glick – Phys. Rev. **183**, 687 (1969).
10. J. D. Dow, D. L. Smith e B. F. Sonntag – Phys. Rev. **B10**, 3092 (1974).
11. J. D. Dow, J. E. Robinson e T. R. Carver – Phys. Rev. Lett. **31**, 759 (1973).
12. H. Neddermeyer – Phys. Rev. **B13**, 2411 (1976).
13. P. H. Citrin, G. K. Wertheim e M. Schleiter – Phys. Rev. B **20**, 3067 (1979).
14. L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak e D. A. Shirley – Phys. Rev. **B8**, 2392 (1973).
15. F. J. Himpsel, D. E. Eastman, E. E. Koch e A. R. Willians - Phys. Rev. **B32**, 4604 (1980).
16. Neal D. Shinn – Phys. Rev. **B38**, 12248 (1988).
17. *The nature of the surface chemical bond*, Ed. G. Ertl. e T. N. Rhodei (North-Holland, Amsterdam, 1979).
18. D. E. Eastman e T. L. Freeouf – Phys. Rev. Lett. **33**, 1601 (1974).
19. *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, Cap. 17 – editado por Fenerbacher, Fitton e Willis; (John Wiley, New York, 1978).
20. C. N. Berglund e W. E. Spiar – Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).
21. G. Bash, M. Campagna, P. Cotti e H. Ch. Siegmann - Phys. Rev. Lett. **22**, 597 (1969).
22. G. D. Mahan – Phys. Rev. Lett. **24**, 1068 (1970) e Phys. Rev. **B2**, 4334 (1970).
23. C. Jayaprakash, H. R. Krishna-murthy e J. W. Wilkins — Phys. Rev. Lett. **47**, 737 (1981).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO – IFOSC
FÍSICA

24. B. A. Jones e C. M. Varma - Phys. Rev. Lett. **58**, 843 (1987).

25. B. A. Jones, C. M. Varma e J. W. Wilkins — Phys. Rev. Lett. **61**, 125 (1988).

26. T. Kondo, Physica **84**B, 40 (1976).

27. G. Treglia, F. Ducastelli e D. Spanjaard - Phys. Rev. **B21**, 3729 (1980).

28. D. E. Heim - Phys. Rev. B **33**, 5254 (1986).

29. J. L. Black e B. L. Giorffy - Phys. Rev. Lett. **41** 1595 (1978).

30. C. C. Yu e P. W. Anderson - Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967).

31. Gergely T. Zimányi, K. Vladái e A. Zawadovski - Phys. Rev. **B36**, 3186 (1987).

32. Para uma discussão completa sobre o problema de dois níveis acoplados a um meio dissipativo ver A. J. Legget e co-autores - Rev. Mod. Phys. **59**, nº 1, 1 (1987).

33. M. Yoshida - tese de doutoramento, Univ. São Paulo (1986).

34. H. R. Krishna - Murthy, J. W. Wilkins e R. G. Wilson - Phys. Rev. **B21**, 1003 (1980) e Phys. Rev. **B21**, 1044 (1980).

35. L. N. Oliveira e J. W. Wilkins - Phys. Rev. **B24**, 4863 (1981).

36. M. J. Kelly, em *Solid State Physics*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz, e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980), vol. **35**, p. 296.

37. D. L. Cox, H. O. Frota, L. N. Oliveira e J. W. Wilkins - Phys. Rev. **B32**, 555 (1985).

38. M. Combescot e P. Nozières - J. Phys. (Paris) **32**, 913 (1971).

39. Sin-itiro Tomonaga, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **5**, 544 (1950).

40. K. D. Schotte e U. Schotte - Phys. Rev. **182**, 479 (1969).