Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Informática

Propriedades Termodinâmicas do Modelo de Falicov-Kimball de Duas Impurezas sem Spin

Luis Roberto Ramos

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero

USP/IFSC/SBI
8-2-001472

São Carlos
2002

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Ramos, Luis Roberto
Propriedades Termodinâmicas do Modelo de Falicov-Kimball de Duas Impurezas / Luis Roberto Ramos. - São Carlos, 2002.
89 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.
Área: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero

1.Metais. 2.Modelo Falicov-Kimball. 3.Propriedades Termodinâmicas
I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIS ROBERTO RAMOS, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29-11-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valter Luiz Libero (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Eduardo Miranda – UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Seihiti Orii Yokoi – IF-USP

Prof. Dr. Nelson Studart Filho – UFSCar

Dra. Teresa Mendes – IFSC-USP

Este trabalho teve apoio da **FAPESP**

Dedicatória

Poema: Desejos

Autor: Victor Hugo

Desejo primeiro que você ame,
E que amando, também seja amado.
E que se não for, seja breve em esquecer.
E que esquecendo, não guarde mágoa.
Desejo, pois, que não seja assim,
Mas se for, saiba ser sem desesperar.

Desejo também que tenha amigos,
Que mesmo maus e inconseqüentes.
Sejam corajosos e fiéis,
E que pelo menos num deles
Você possa confiar sem duvidar.

E porque a vida é assim,
Desejo ainda que você tenha inimigos.
Nem muitos, nem poucos,
Mas na medida exata para que, algumas vezes,
Você se interpele a respeito
De suas próprias certezas.
E que entre eles, haja pelo menos um que seja Justo,
Para que você não se sinta demasiado seguro.

Desejo depois que você seja útil,
Mas não insubstituível.
E que nos maus momentos,
Quando não restar mais nada,
Essa utilidade seja suficiente para manter você de Pé.

Desejo ainda que você seja tolerante,
Não com os que erram pouco, porque isso é fácil,
Mas com os que erram muito e irremediavelmente,
E que fazendo bom uso dessa tolerância,
Você sirva de exemplo aos outros.

Desejo que você, sendo jovem,
Não amadureça depressa demais,
E que sendo maduro, não insista em rejuvenecer e que sendo velho, não se dedique ao desespero.
Porque cada idade tem o seu prazer e a sua dor e é preciso deixar que eles escorram por entre nós

Desejo por sinal que você seja triste,
Não o ano todo, mas apenas um dia
Mas que nesse dia descubra
Que o riso diário é bom,
O riso habitual é insosso e o riso constante é Insano.

Desejo que você descubra.
Com o máximo de urgência,
Acima e a respeito de tudo, que existem oprimidos, Injustiçados e infelizes, e que estão à sua volta.

Desejo ainda que você afague um gato,
Alimente um cuco e ouça o João-de-barro
Erguer triunfante o seu canto matinal
Porque, assim, você se sentirá bem por nada.

Desejo também que você plante uma semente, por mais minúscula que seja,
E acompanhe o seu crescimento,
Para que você saiba de quantas
Muitas vidas é feita uma árvore.

Desejo, outrossim, que você tenha dinheiro,
Porque é preciso ser prático.
E que pelo menos uma vez por ano
Coloque um pouco dele
Na sua frente e diga "isso é meu",
Só para que fique bem claro quem é o dono de quem.

Desejo também que nenhum de seus afetos morra por ele e por você, Mas que se morrer, você possa chorar sem se lamentar e sofrer sem se culpar.

Desejo por fim que você sendo homem,
Tenha uma boa mulher,
E que sendo mulher,
Tenha um bom homem.

E que se amem hoje, amanhã e nos dias seguintes,
E quando estiverem exaustos e sorridentes,
Ainda haja amor para recomeçar

E se tudo isso acontecer,
Não tenho mais nada a te desejar.

Dedico este poema e este trabalho à minha Família. Em especial, para minha esposa, Élcia, minha mãe, meu pai, meus irmãos e meus enteados.
Dedico, também, a todos aqueles que de alguma forma participaram deste trabalho, principalmente ao meu orientador Valter.
Finalmente, dedico aos que, por qualquer motivo estejam lendo esta tese.

Agradecementos

Muitos foram os que contribuíram para que este trabalho pudesse ter sido realizado, que torna-se uma missão difícil, embora agradável lembrar de todos. Com certeza esquecerei de alguns nomes, mas mesmo assim tenho um profundo carinho e agradecimentos por todos.

Começo citando meu orientador Valter que tive a felicidade de poder trabalhar com ele durante todos estes anos e que teve a paciência de me aguentar e me ajudar em muitos momentos difíceis durante este caminho. A você, Valter, um obrigado muito especial.

Agradeço, também, a todos os meus colegas e amigos de grupo e de sala entre eles estão o Vivaldo, João Vítor, Marcelo, Neemias, Kerson, Hamilton, Klaus.... entre tantos outros.

Agradeço, especialmente, também a secretária Cris que tanto me ajudou a organizar as documentações necessárias para o bom desenvolvimento do trabalho. Seu apoio foi fundamental durante estes anos.

Agradeço, também, a Wladerez da seção de alunos que tantas vezes me ajudou quando eu necessitava urgentemente de um documento e ela com toda a disposição conseguia.

Aos meus pais e irmãos, sou extremamente grato pela força que me deram todos estes anos para que eu pudesse continuar estudando.

Finalmente, um agradecimento mais do que especial para minha esposa, Élcia, que foi a pessoa que mais me incentivou nesta jornada para fazer o doutorado e que mais teve que suportar minhas crises durante este período. Muito obrigado, Élcia.

Sumário

Lista de Figuras iii

Lista de tabelas viii

Resumo ix

Abstract x

1 - Introdução **1**

1.1 – O Modelo de Falicov-Kimball de Duas Impurezas sem Spin 2

1.2 - Grupo de Renormalização Numérico 4

1.3 – Resumo dos Resultados 5

1.4 – Organização Geral do Trabalho 7

2 - O Modelo de Falicov-Kimball de duas Impurezas **9**

2.1 - Hamiltoniano da Banda de Condução 10

2.2 - Hamiltoniano da Impureza 11

2.3 - Hamiltoniano de Hibridização 11

2.4 - Hamiltoniano de Espalhamento 11

3 - Grupo de Renormalização Numérico **14**

3.1 - Transformação do Operador de Campo 14

3.2 - Hamiltoniano Completo 17

3.3 - Discretização Logarítmica 21

3.4 - Truncamento 25

3.5 - As Simetrias do Problema 29

3.6 - Diagonalização Iterativa 29

4 – Resultados **34**

4.1 - Calor Específico e Suscetibilidade de Carga 35

4.2 – Setor $G = 0$ e $V = 0$ 37

4.3 – Setor $G = 0$: Hibridização $V \neq 0$ 41

4.4 – Setor $V = 0$: Espalhamento $G \neq 0$ 48

4.5 – Resultados Gerais 57

4.6 – Dificuldades Encontradas 61

5 – Conclusões e Sugestões **68**

Apêndice A: Transformação da Banda de Condução 70

Apêndice B: Tridiagonalização da Banda de Condução 73

Apêndice C: Diagonalização do Hamiltoniano H_0 76

Bibliografia 88

Lista de Figuras

1.3.1 Curvas de calor específico das impurezas, C_{imp}/k_B, em função da temperatura, $k_B T/D$, sendo k_B a constante de Boltzmann e, D a meia-largura da banda de condução. Todos os parâmetros do modelo são escalados por D. Nesta Figura, aumentamos o valor de G, a partir de zero (bolas pretas). O comportamento mostrado pelas curvas é típico neste trabalho: com o aumento de G o pico das curvas se deslocam para temperaturas menores (bolas azuis e verdes), até que G atinja um certo valor, $G = 0.0102D$ (curva vermelha), neste caso. A partir deste valor com o aumento de G as curvas começam a se deslocar para temperaturas maiores como mostra a curva rosa. 6

2.1 Representação esquemática dos sítios equivalentes das impurezas no metal. Os sítios estão separados pela distância R, sendo a origem do sistema a meia distância entre os sítios..... 9

2.2 À esquerda temos a representação esquemática da banda de condução do metal. A banda é isotrópica e simétrica em relação ao nível de Fermi (ε_F) e com largura $2D$. À direita mostramos os dois níveis de energia das impurezas. Na Figura, ε_d é a energia da impureza e V representa a hibridização entre os estados da impurezas e a banda de condução. O espalhamento G ocorre quando há elétrons nas impurezas..... 10

3.2.1 Representação da assimetria por transformação partícula-buraco. Tomando a relação de dispersão linear para a banda de condução, com energia variando de $-D$ à D, elétrons (e) e buracos (h) com o mesmo módulo de energia ε, mediada a partir do nível de Fermi, apresentam valores diferentes para o momento k_e e k_h, respectivamente..... 20

3.3.1 Banda de condução discretizada logaritmicamente. As energias são medidas em relação ao nível de Fermi, ε_F, em unidades de meia largura, D, da banda. 21

3.3.2 Banda de condução representada por alguns de seus níveis (centrada no nível de Fermi e com largura $2D$). Do lado esquerdo ela está em escala 'normal', do lado direito a escala foi multiplicada por um fator Λ. Observe que a estrutura de níveis perto do nível de Fermi se mantém constante..... 22

4.2.1 Representação esquemática dos auto-estados das impurezas. Temos um auto-estado de duas partículas (um par e um ímpar) com energia $2\varepsilon_d$, dois auto-estados de uma partícula com energia ε_d e um auto-estado de zero partícula com energia zero. Esta Figura representa um caso em que $\varepsilon_d > 0$ 37

4.2.2 Figura 4.2.1: Curva universal de calor específico das impurezas em função da temperatura escalada. A linha cheia mostra o resultado analítico. Os pontos vermelhos em 'x' mostram os resultados obtidos da diagonalização simples do modelo. Finalmente os pontos circulares pretos são os obtidos pelo método iterativo do GRN. A altura do pico é o dobro de um sistema de dois níveis. A seta preta indica o local do pico..... 39

4.2.3 Suscetibilidade de carga em função da temperatura. A curva se comporta como esperado, saindo de uma flutuação 0,5 em altas temperaturas (ver Eq. 4.2.5) e indo continuamente a zero conforme a temperatura é abaixada, uma vez que não há flutuação de carga em baixas temperaturas (só é acessível o estado fundamental)..... 40

4.3.1 Curvas de calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) em função da temperatura mostrando o efeito da hibridização V no nosso sistema em uma situação onde não temos espalhamento dos elétrons da BC, $G=0$. Utilizamos S=0.7, o que equivale a $k_F R = 1.41$. Os pontos em forma de círculos no gráfico foram obtidos pelo método iterativo do GRN. Os pontos em 'x', que só são mostrados nas curvas de C_{imp}, são os obtidos pela diagonalização simples do modelo de NR. Finalmente, as linhas cheias representam os resultados analíticos do modelo de NR Eq.(4.3.11) para C_{imp} e Eq.(4.3.12) para $T\chi_{imp}$. Notemos que a presença de V faz com que tenhamos um pico para C_{imp} mesmo para $\varepsilon_d = 0$ (círculos rosa). Isso só é possível porque a hibridização faz com que elétrons das impurezas possam acessar níveis da BC diferentes do Nível de Fermi. Quando o valor de V é grande em relação à ε_d o seu efeito predomina nas curvas de C_{imp}. A suscetibilidade tende a ir mais rapidamente a zero com o aumento de V em baixas temperaturas. O limite 0.5 para altas temperaturas também é mais lento para se atingir com o aumento da hibridização..... 45

4.3.2 Curvas de calor específico dependente da temperatura (a) e suscetibilidade de carga (b). Somente para hibridização $V \geq 0.1D$ o efeito da assimetria Δ é importante. Para $\Delta = 0$ todos os dados concordam com as expressões analíticas como tínhamos mostrados na Fig. 4.3.1, tanto para C_{imp}/k_B, como para $k_B T\chi_{imp}$. As inserções

mostram o comportamento linear de C_{imp}/k_B e $k_B T\chi_{imp}$ (comportamento tipo liquído de Fermi) em baixas temperaturas, onde $t = k_B T/D$, para $V = 0.1D$ e duas assimetrias, $\Delta = 0$ (linha verde) e $\Delta = 1$ (linha rosa), sendo as linhas funções lineares que melhor ajustam nossos pontos numéricos nesta região de temperatura. Para altas temperaturas, $k_B T >> \varepsilon_d$, os quatro estados locais estão praticamente degenerados, gerando para a suscetibilidade o limite 0.5. Para baixas temperaturas, há somente um estado local, assim, não há flutuação de carga e a suscetibilidade vai a zero. Como esperado, para altas temperaturas todas as curvas são independentes de Δ 47

4.4.1 Calor específico em unidades de k_B e suscetibilidade de carga em função da temperatura. Devido ao deslocamento de fase introduzido pelo espalhamento Coulombiano G a separação do nível de energia efetiva ε_d^* é maior que a separação normal ε_d. Para $G = 0.01D$, Eq.(4.4.18) e Eq.(4.4.19) ajustam nossos dados com $\varepsilon_d^* = -0.011D$ e para $G = 0.1D$ elas ajustam os dados com $\varepsilon_d^* = 0.089D$ (ver linhas tracejadas). As inserções mostram, no caso de $G = 0.01D$, quão rápido os primeiros estados excitados são separados do estado fundamental conforme as iterações, N, do GRN vão de 1 até 15 (somente mostramos os valores ímpares de N) 54

4.4.2 C_{imp} dependente da temperatura para valores de $k_F R = 1$ (bolas pretas) ou $k_F R = 3$ (quadrados vermelhos). As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.4.18) com separação de nível de energia efetivo ε_d^* apropriado. Em (a) $\varepsilon_d = -0.1D$ e o melhor ajuste é $\varepsilon_d^* = -0.09D$. Os estados excitados de muitos corpos são levantados muito rápido depois das primeiras iterações do GRN, como se vê na inserção. Assim, C_{imp} é totalmente independente de $k_F R$ (e Δ, não mostrado). Em (b) $\varepsilon_d = -0.01D$, resultando em um ε_d^* muito pequeno. Para $k_F R = 3$, $\varepsilon_d^* = -0.000122D$ e os primeiros estados de H_N são quase degenerados até $N = 7$, como indicado pela inserção. Isto introduz uma dependência com $k_F R$, observada em C_{imp}, mas uma dependência muito pequena com Δ (não ilustrada). Para $k_F R = 1$ os dados são melhores ajustados em baixas temperaturas usando $\varepsilon_d^* = -0.00023D$ e $\varepsilon_d^* = -0.00029D$ em altas temperaturas; o ajuste é não é bom próximo ao pico. Em (c) $\varepsilon_d = -0.001D$ dando $\varepsilon_d^* = 0.0089D$, com o estado fundamental estando no sub-espaço $n_d = 0$. Os estados excitados sobem logo após $N = 3$, assim C_{imp} é quase independente de $k_F R$ (e de Δ, não mostrado) .....

56

4.5.1 Curvas de calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) como funções da temperatura para $\Delta = 0$ e diversos valores de G. Em baixas temperaturas todas as curvas mostram o comportamento de líquido de Fermi e são ajustadas pelas Eqs. (4.3.11) e (4.3.12) com um ε_d^* apropriado. As inserções exemplificam o caso de $G = 0.0102D$, com $\varepsilon_d^* = -3.8 \cdot 10^{-5} D$ para C_{imp} e $\varepsilon_d^* = -1 \cdot 10^{-5} D$ para $k_B T\chi_{imp}$ (linhas verdes), a linha azul é a interpolação linear dos pontos . A razão de Wilson é $R = 1.0 \pm 0.05$ para todas as curvas. Para $G = 0.1D$, o limite 0.5 de $k_B T\chi_{imp}$ é alcançado para temperaturas acima da escala mostrada..... 58

4.5.2 Dependência com a temperatura do calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) para dois valores de assimetria Δ. As inserções mostram o comportamento de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ em baixas temperaturas, e também mostram o efeito da assimetria neste limite. As linhas mostradas nas inserções mostram funções lineares que melhor se ajustam para cada caso. Com o coeficiente destas retas podemos encontrar a razão de Wilson que é, novamente $R = 1$. Em altas temperaturas C_{imp} e $T\chi_{imp}$ são independentes de Δ..... 60

4.6.1 Curvas de calor específico. As setas indicam o comportamento das curvas com o aumento de G a partir de $G = 0$. Note que com o aumento de G a curva se desloca para mais baixas temperaturas (curva azul), até atingir um ponto de retorno (curva verde). A partir deste ponto, continuando a aumentar o valor de G, os picos se deslocam para temperaturas maiores (curva rosa). Os resultados apresentados nesta Figura são obtidos pela diagonalização de Hamiltonianos quadráticos, mostrados como pontos em 'x', e os pontos obtidos pela técnica iterativa do GRN, que nos dá o espectro de muitos corpos (curvas com pontos em círculo)..... 61

4.6.2 Em (a) mostramos uma curva de calor específico para $G = 0.01D$ (círculos vermelhos) e uma para o valor de G, $G = 0.0101889D$ (círculos verdes), para o qual ocorre um comportamento diferente das demais curvas mostradas na Figura. 4.6.1, que é o aparecimento de dois picos. Observe a pequena diferença entre os G, o que mostra que esta 'anomalia' ocorre num espaço muito pequeno do espaço de parâmetro do modelo. Em (b) mostramos o que acontece com a suscetibilidade de carga. Note que, no caso 'anômolo', a suscetibilidade tende a um, o que indica que os subespaços $Q = 0$ (impureza vazia) e $Q = 2$ (duas impurezas ocupadas) estão degenerados, o que da $k_B T\chi_{imp} = 1$. Esse valor não é alcançado, pois devemos lembrar que o STN está acoplado à BC... 63

4.6.3 Diagrama mostrando as energias mais baixas dos subespaços de carga $Q=1$, $Q=2$ e $Q=0$. Note que o estado fundamental na Figura mais acima, $G=0.011D>G_C$, é o de carga $Q=0$. Para $G=0.009D<G_C$ há uma mudança do estado fundamental, passando a ser o de carga $Q=2$. No valor exato de G_C o estado fundamental deve ser degenerado. Numericamente, sempre estaremos um pouco acima ou um pouco abaixo de G_C e o estado fundamental será um deles, de acordo com a precisão numérica que temos..... 64

4.6.4 Acima mostramos esquematicamente como ficariam os níveis de energia com a inclusão do termo de espalhamento. Note, nesta Figura, que os espaçamentos entre os sub-espaços ficam diferentes. Particularmente, os sub-espaços $n_d=0$ e $n_d=2$ das impurezas ficam praticamente degenerados enquanto que o sub-espaço $n_d=1$ fica como sua energia bem acima. Como esta diferença passa a ser de ordens de grandeza isso, reflete no gráfico de calor específico como dois picos de altura menor. Como o método que trabalhos é numérico, ele pode não ter precisão suficiente para perceber que esses níveis não são realmente degenerados..... 65

4.6.5 A Figura acima mostram curvas de calor específico , em cima, e suscetibilidade de carga, em baixo, quando temos uma pequena hibridização entre banda e impurezas, $V=0.001D$. O comportamento aqui é muito semelhante ao caso em que não temos hibridização. Até mesmo o surgimento de dois picos se repete aqui, só que para um valor de G crítico um pouco diferente do caso anterior..... 67

Lista de Tabelas

3.6.1 Relação entre o número de ocupação da iteração $N = 0$ e o número de carga, NQ, escolhido de modo a termos uma distribuição de carga simétrica em cada iteração 31

3.6.2 Esquema de como é formado a base da iteração $N+1$, partindo dos auto-estados de H_N. Cada um dos auto-estados gera quatro vetores de base para a próxima iteração, sendo que cada processo é identificado pelo tipo, como indicado. Nesta tabela I, significa operador identidade e $N\hat{P}$ significa que o vetor gerado tem paridade oposta ao auto-estado que o gerou 32

C.1 Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.C.19 para f_{0+} da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado no seção C.2 81

C.2 Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.C.19 para f_{0-} da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado seção C.2 82

C.3 Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.(C.20) para $f_{0+}^{+} f_{0+}$ da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado na seção C.2 83

C.4 Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.(C.20) para $f_{0-}^{+} f_{0-}$ da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado na seção C.2 84

C.5 Esquema de como é formado a base da iteração $N+1$, partindo dos auto-estados de H_N. Cada um dos auto-estados gera quatro vetores de base para a próxima iteração, sendo que cada processo é identificado pelo tipo, como indicado. Nesta tabela I, significa operador identidade e $N\hat{P}$ significa que o vetor gerado tem paridade oposta ao auto-estado que o gerou 85

Resumo

Neste trabalho estudamos o modelo de Falicov-Kimball, que descreve duas impurezas sem spin, localizadas e hibridizadas com elétrons de condução de um metal hospedeiro, o que faz com que a valência flutuante seja algo intrínseco do modelo. Os estados de condução são, também, espalhados eletrostaticamente quando uma carga estiver presente nos níveis locais das impurezas.

O estudo foi realizado através do cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo, mais precisamente, da análise do calor específico e da suscetibilidade de carga em função da temperatura e para vários parâmetros diferentes do modelo.

Para a obtenção do espectro de energias do Hamiltoniano que descreve o modelo, do qual as propriedades termodinâmicas são obtidas, utilizamos o Grupo de Renormalização Numérico com dois parâmetros de discretização. Em nossos estudos, mostramos alguns resultados que vão além da usual aproximação que projeta todos os momentos no nível de Fermi.

Começamos nosso estudo da termodinâmica do modelo analisando regiões do espaço de parâmetros onde o Hamiltoniano torna-se mais simples (regiões onde não há hibridização ou espalhamento eletrostático) e, então, interpretações mais simples dos dados são possíveis. Verificamos, por exemplo, que quando a hibridização é diferente de zero o sistema se comporta como líquido de Fermi para temperaturas indo à zero. Para algumas escolhas de parâmetros o sistema tem o comportamento de férmions pesados. Outro ponto a se destacar é que a razão de Wilson, definida aqui como a divisão da suscetibilidade de carga pelo calor específico, tem o valor universal $R = 1$, quando a hibridização está presente.

Abstract

In this work, we study the Falicov-Kimball model with two localized spinless impurities hybridized with conduction electrons of a host metal, therefore, valence fluctuation is intrinsic to the model. The conduction states are also electrostatically scattered whenever a charge is present em the local levels of the impurities.

The study was realized computing thermodynamics properties of the model, more specifically, we analyze the temperature dependent specific heat end charge susceptibility for many different parameters of the model.

The Numerical Renormalization Group with two discretization parameters is used to obtain the spectrum of the model, from what the thermodynamics is obtained. We discuss the importance of going beyond the usual approximation that projects all momenta at the Fermi Level.

We begun our study of the thermodynamical properties analyzing values of the parameters space, where the model becomes quadratic (that is, where hybridization or Coulomb scattering are absent), and thus simple interpretations of the data are possible. We verified, for example, that for non-zero hybridization, the system shows Fermi liquid behavior at low temperature. The Wilson ratio, defined here with the charge susceptibility instead of magnetic one, has the universal value $R = 1$, whenever the hybridization is present. For some choices of the model parameters the model behaviors like heavy fermion.

Capítulo 1

Introdução

Sistemas fortemente correlacionados têm atraído muita atenção tanto de físicos teóricos como também de experimentais já há muitas décadas[1,2]. Este interesse aumentou após a descoberta de férmions pesados [3] e supercondutores de alta temperatura [4]. Entre os sistemas fortemente correlacionados mais conhecidos estão o Modelo de Anderson [1] e o Modelo de Kondo[2]. Inserido entre os sistemas fortemente correlacionados está o Modelo de Falicov-Kimball (FK)[5], também chamado, às vezes, de modelo de Falicov-Kimball-Ramirez [6], que descreve uma rede de elétrons localizados em orbitais do tipo d ou f interagindo com elétrons de um metal hospedeiro através de um potencial de espalhamento. O modelo inclui, também, uma hibridização entre os elétrons localizados e os elétrons de condução.

O modelo de FK é, desde sua introdução em 1969 [5], um dos mais populares exemplos de sistemas de elétrons com interações de curto alcance. Uma grande quantidade de efeitos de muitos corpos em metais tem sido estudados, entre eles estão transições metal-isolante, fenômenos de valência flutuante e ondas de densidade de carga [7]. O modelo de FK foi criado para estudar a transição metal/semicondutor e é baseado, como dissemos, na existência de estados localizados interagindo com partículas itinerantes, sendo, neste contexto, aplicado para estudar muitas substâncias, tais como: SmB_6, Ti_2O_3, V_2O_3, VO, Fe_3O_4 e VO_2[5]. Em seguida, Falicov, Kimball e Ramirez utilizaram o modelo para estudar transições metal-isolante[6], um tema que é investigado, até os dias de hoje, usando o modelo de FK [8]

O modelo FK tem sido estudo em redes de uma[9,10], duas[11,12,13,14], três [5] e infinitas dimensões[15,16,17,18]. Alguns resultados exatos são possíveis em poucos casos[15,16,17,19]. Apesar de um grande número de trabalhos nos

últimos anos, este modelo, aparentemente simples, ainda está longe de ser bem entendido. Uma das controvérsias da literatura é se este modelo descreve ou não uma transição descontínua do número de ocupação dos elétrons localizados como uma função da temperatura ou da energia do nível localizado[20,21].

Nesta tese estamos interessados no cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo de FK. Mais especificamente, vamos mostrar curvas de calor específico e suscetibilidade de carga em função da temperatura em diversas situações de parâmetros do modelo. Recentemente Farkasovský [21] determinou o calor específico como função da temperatura para o modelo de FK unidimensional usando o método de diagonalização exata de pequenos aglomerados. Na mesma linha do artigo de Farkasovský, Macêdo *et. al.* também exploraram propriedade termodinâmicas do modelo de FK em uma rede unidimensional[22]. Uma característica comum destes dois trabalhos é que eles não consideraram a hibridização entre os elétrons localizados e os elétrons de condução.

Aqui seguimos uma linha um pouco diferente. Trabalhamos com um modelo que considera apenas dois sítios com níveis de energia localizados (impurezas), imersos num metal hospedeiro. Embora este seja um problema particular em relação ao problema mais sofisticado de uma rede de impurezas, ele não é trivial uma vez que consideramos a interação Coulombiana e um termo de hibridização entre elétrons de condução e elétrons localizados. O trabalho foi desenvolvido no espaço dos momentos, ao invés do espaço real, tradicional nos trabalhos acima citados, sendo que nosso trabalho se baseia num espaço tridimensional. A técnica utilizada por nós para a diagonalização do Hamiltoniano de FK é a do Grupo de Renormalização Numérico [23], da qual falaremos em detalhes no Capítulo 3.

Na próxima seção daremos uma noção de como é o Hamiltoniano do modelo de FK de duas impurezas sem spin.

1.1 - O modelo de Falicov-Kimball de duas impurezas sem spin

O modelo de FK é baseado na existência de dois tipos diferentes de estados eletrônicos em um dado material: estados localizados, e estados livres (estados de

Bloch). No modelo que trabalhamos os estados livres formam o nosso metal hospedeiro, enquanto que os estados localizados serão consideradas como impurezas do metal. Nesse caso, consideraremos apenas duas impurezas não magnéticas (afastadas entre si por uma distância R), ou seja, não consideraremos o papel do spin no problema. A seguir definiremos o Hamiltoniano de FK para esse sistema, sendo que ele pode ser dividido em quatro partes:

$$H = H_{bc} + H_i + H_{esp} + H_{i-bc}, \tag{1.1}$$

onde H_{bc} refere-se à banda de condução (BC), H_i às energias das impurezas, H_{i-bc} refere-se à hibridização da BC com as impurezas e H_{esp} é o termo de espalhamento devido à interação Coulombiana entre as impurezas e os elétrons da BC. Cada um dos termos de H é definido e descrito abaixo:

$$H_{bc} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{+} c_{\vec{k}}, \tag{1.2}$$

$$H_i = \varepsilon_d (d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2), \tag{1.3}$$

$$H_{esp} = G\,\Psi^{+}(\vec{R}/2)\,\Psi(\vec{R}/2)\,d_1^{+} d_1 + G\,\Psi^{+}(-\vec{R}/2)\,\Psi(-\vec{R}/2)\,d_2^{+} d_2 \tag{1.4}$$

e

$$H_{i-c} = V\left[\Psi^{+}(\vec{R}/2)\,d_1 + \Psi^{+}(-\vec{R}/2)\,d_2\right] + H.c., \tag{1.5}$$

onde a Eq.(1.2) descreve a banda de condução com largura de $2D$, sendo $c_{\vec{k}}$ um operador de destruição de um elétron de condução como momento $\vec{k}$; $\varepsilon_{\vec{k}}$ é a relação de dispersão, que depende apenas do módulo do momento $\vec{k}$, já que consideramos a banda isotrópica, sendo medida em relação ao nível de energia de Fermi, ε_F. A Eq. (1.3) descreve dois níveis locais degenerados, d_1, centrado em $\vec{R}/2$, e d_2, centrado em $-\vec{R}/2$, tendo energia ε_d. O operador de campo $\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} c_{\vec{k}}$, que aparece nas Eqs. (1.4) e (1.5), destrói um elétron de condução no sítio $\vec{r}$. Os termos de espalhamento proporcionais à G são descritos pela Eq. 1.4, sendo independentes do momento devido à blindagem de curto alcance no potencial de Coulomb. Esses termos de espalhamento quebram a simetria partícula-buraco. A Eq. (1.5) descreve a hibridização entre os estados localizados das impurezas e os estados de condução, sendo, então, responsável pela mistura de carga entre a banda e as impurezas. Assim,

os operadores número de elétrons nas impurezas, $n_d = d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2$, e número de elétrons na banda de condução, $n_c = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}$, não são conservados. Contudo, a paridade é conservada uma vez que o Hamiltoniano é invariante pela transformação $\vec{R} \leftrightarrow -\vec{R}$ e $d_1 \leftrightarrow d_2$.

Devido aos termos de hibridização em H, proporcionais à V, nem $n_1 = d_1^+ d_1$ nem $n_2 = d_2^+ d_2$ são conservados. Assim, os termos de espalhamento Coulombiano de H envolvem operadores quárticos da forma $c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}'} d_i^+ d_i$, $i = 1$ ou 2. Isso requer procedimentos especiais para diagonalizar o Hamiltoniano. Nós utilizamos, nesta tese, o Grupo de Renormalização Numérico (GRN). Daremos uma pequena visão desta técnica na próxima seção, sendo que os detalhes serão discutidos no Capítulo 3.

Como veremos nos resultados podemos explorar vários subespaços do modelo, tornando mais clara a física do problema. Veremos que sem a hibridização as propriedades termodinâmicas têm dependência exponencial, refletindo 'gaps' entre diferentes ocupações das impurezas. Contudo, sempre que há hibridização, por menor que seja, o sistema passa a ser comportar como líquido de Fermi, que pode ser visto através do comportamento linear do calor específico em baixas temperaturas. Dependendo dos parâmetros utilizados, podemos ter comportamento do tipo Férmions pesados. Essas mudanças de comportamento, mostram a riqueza física do modelo de FK, sendo um dos motivos que justifica o interesse no seu estudo.

1.2 – Grupo de Renormalização Numérico

A técnica do GRN foi introduzida por K. G. Wilson em 1975 [23], para estudar o modelo de uma impureza magnética diluída em metal, o chamado modelo de Kondo. Logo em seguida, Krishina-Murthy *et. al.* aplicaram está técnica no estudo de propriedades estáticas do modelo de Anderson [24,25], que tem o Modelo de Kondo como um caso particular.

Com a técnica original, havia dificuldades de se calcular propriedades dinâmicas, como densidade espectral do modelo de Anderson e, também, propriedades termodinâmicas, como calor específico, nas quais a técnica introduzia muitas oscilações na curva desta propriedade. Essas dificuldades foram contornadas

através da generalização da técnica feita por Oliveira *et. al.* [26], que permitiu com que se obtivesse as propriedades dinâmicas do problema, assim como, eliminou as oscilações das propriedades termodinâmicas com um custo computacional muito menor. Essa generalização consiste, em se utilizar dois parâmetros de discretização, ao invés de um utilizado por Wilson. Nesta tese, utilizamos essa generalização.

Problemas envolvendo dois centros espalhadores também foram bastante estudados ultimamente[27,28,29,30,31]. Nesta categoria inserem-se o modelo de Anderson de duas impurezas[31] e o Modelo de Kondo de tunelamento[30]. Nessa mesma linha, tratamos o modelo de FK com duas impurezas.

O GRN é um método para diagonalizar Hamiltonianos de sistemas com várias escalas de energia. Uma parte importante do método é a discretização logarítmica do espectro de energia, sendo que essa forma de discretização da banda enfatiza energias próximas ao nível de Fermi, região de interesse nos metais. Resumidamente, o método consiste em diagonalizar um Hamiltoniano de maneira recursiva, considerando parte dos graus de liberdade de cada vez, sendo que em cada etapa os parâmetros do problema são reescalonados. Ou seja, defini-se uma seqüência H_0, H_1,..., H_N de Hamiltonianos cada um representando uma escala de energia do problema. A cada passo, com os autovalores e autovetores do Hamiltoniano H_N se constrói as bases para o Hamiltoniano seguinte, H_{N+1}, que será diagonalizado, dando seqüência ao processo, o qual termina quando alcançamos a escala de energia de interesse. Veremos no Capítulo 3 que após feita a transformação dos operadores $c_{\vec{k}}$ para novos operadores discretos, apenas o Hamiltoniano inicial, H_0, terá contido o acoplamento entre as impurezas e a banda, fazendo com que não cometamos erros significativos ao truncarmos o processo recursivo em um determinado H_N. Assim, o GRN é considerado uma técnica numericamente exata.

1.3 – Resumo dos Resultados

O modelo de FK, como vimos brevemente na seção 1.1, tem os seguintes parâmetros: ε_d, a energia dos níveis localizados (que descrevem as impurezas); V, a intensidade da hibridização entre os estados localizados e os estados de condução (responsável pela troca de carga entre esses dois tipos de estados); e G, que indica a

intensidade da interação de Coulomb dos elétrons das impurezas e os elétrons de condução. Esses parâmetros são medidos em relação à D, a meia largura da banda de condução. A discretização da banda mais a linearização da relação de dispersão ε_k, neste problema envolvendo dois centros espalhadores, incluem mais o parâmetro $k_F R$, onde k_F é o módulo momento do elétron de condução no nível de Fermi.

Para o calor específico das impurezas, Fig.1.3.1, fixamos ε_d, V e $k_F R$ e variamos G a partir de G igual a zero. Vemos que ocorre um pico nas curvas que é devido ao sistema de três níveis formado pelos estados das impurezas com energia 0, ε_d e $2\varepsilon_d$. Para $G=0$ e $V=0$ (não mostrado na Figura) a curva tem uma expressão analítica, como veremos em detalhe no Capítulo 4. Com isso, podemos encontrar em que temperatura, T_P, o pico ocorre, sendo esta igual à $k_B T_P / D \approx 0.417\varepsilon_d$. Com este valor de máximo para o pico no caso das impurezas livres, definimos um nível efetivo de energia, ε_d^*, como $k_B T_P / D \approx 0.417\varepsilon_d^*$, que difere de ε_d com a variação do potencial de espalhamento.

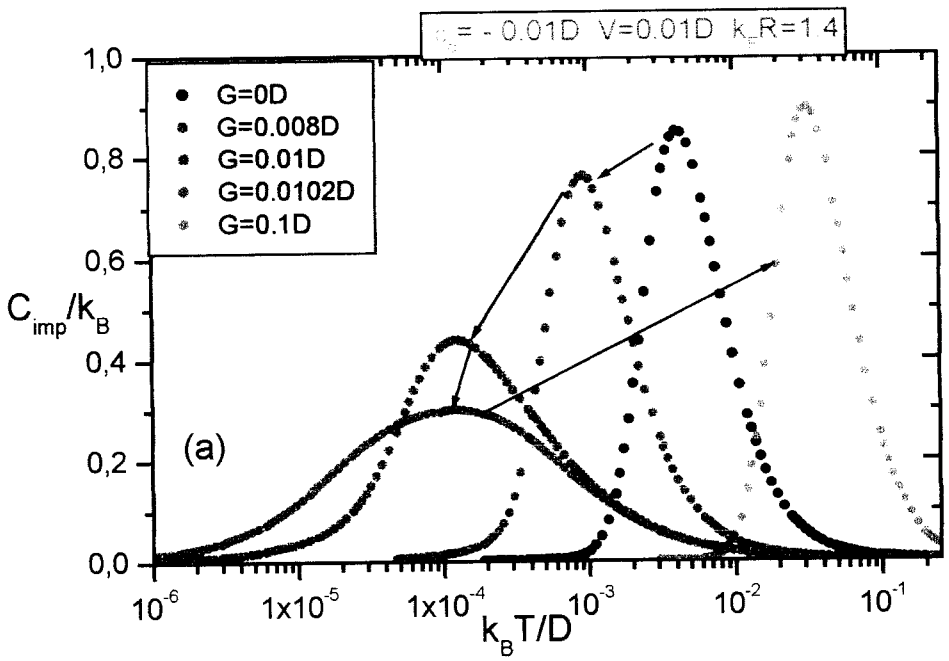

Figura 1.3.1: Curvas de calor específico das impurezas, C_{imp}/k_B, em função da temperatura, $k_B T/D$, sendo k_B a constante de Boltzmann e, D a meia-largura da banda de condução. Todos os parâmetros do modelo são escalados por D. Nesta Figura, aumentamos o valor de G, a partir de zero (bolas pretas). O comportamento mostrado pelas curvas é típico neste trabalho: com o aumento de G o pico das curvas se deslocam para temperaturas menores (bolas azuis e verdes), até que G atinja um certo valor, $G = 0.0102D$ (curva vermelha), neste caso. A partir deste valor com o aumento de G as curvas começam a se deslocar para temperaturas maiores como mostra a curva rosa.

Vemos pela Figura que com o aumento de G as curvas se deslocam para baixas temperaturas até atingir uma certa região (um valor 'crítico' de $G_C = 0.0102D$, neste caso) e, então, se deslocam para temperaturas mais altas. Esse comportamento de descida e depois subida dos picos com a temperatura está ligado ao fato de que G desloca os níveis de energia do sistema, com a conseqüente diminuição de ε_d^* até que haja cruzamento de níveis perto de G_C. Após esse cruzamento os níveis continuam se deslocando, mas agora no sentido de se afastarem, fazendo ε_d^* aumentar. Este comportamento das curvas com o aumento de G está indica pelas setas na Figura abaixo.

No ponto de retorno as curvas têm este comportamento diferente das demais, que é seu alargamento, com a conseqüente diminuição do pico, uma vez que a área embaixo de cada curva, na escala logarítmica, deve ser a mesma, pois está ligada ao número de graus de liberdade das impurezas, que são quatro.

Outro ponto, é que este sistema tem um comportamento tipo liquído de Fermi em baixas temperaturas, ou seja, o calor específico é linear.

Devemos salientar que estes resultados não podem ser obtidos por técnicas simples de diagonalização do Hamiltoniano.

1.4 – Organização Geral do Trabalho

Esta tese foi dividida da seguinte maneira:

No Capítulo 2 descrevemos o Hamiltoniano do modelo de FK, procurando explicar em detalhes cada um dos termos que o compõe;

No Capítulo 3 descrevemos o GRN, que é uma técnica para diagonalizar de maneira recursiva Hamiltonianos de metais com impurezas diluídas, sendo considerada numericamente exata. Mostramos alguns detalhes de recentes avanços na técnica que nos permitem não fazer a usual aproximação de considerar todos os momentos k_ε da banda iguais ao momento de Fermi, k_F;

No Capítulo 4 mostramos os resultados obtidos por nós. Talvez o leitor menos interessado na técnica do GRN possa ir diretamente a este Capítulo. Contudo, o entendimento de alguns pontos podem ficar comprometidos. O Capítulo 4 é dividido em cinco principais seções. As seções 4.2, 4.3 e 4.4 mostram casos especiais

do modelo, onde ele se torna quadrático e pode ser tratado, também, por técnicas mais simples. Em alguns casos temos inclusive expressões analíticas para comparar nossos resultados numéricos obtidos pelo GRN. A seção 4.5, mostra resultados quando todos os parâmetros do modelo são diferentes de zero (não sendo mais possível, neste caso, tratá-lo de maneira simplificada). Finalmente, a seção 4.6 procura mostrar em detalhes algumas dificuldades encontradas durante a execução do trabalho. Apesar de não termos solucionado essas dificuldades, acreditamos ter 'cercado' de maneira satisfatória o problema;

No Capítulo 5 fazemos algumas considerações finais sobre o trabalho e deixamos algumas propostas para tentar solucionar a dificuldade mencionada acima.

Capítulo 2

Modelo de Falicov-Kimball de Duas Impurezas

O modelo de FK analisado por nós consiste de um metal hospedeiro e de duas impurezas localizadas com orbitais do tipo d ou f. As impurezas interagem eletrostaticamente com os elétrons da banda de condução (BC), que se hibridizam com os estados das impurezas. Os sítios das impurezas estão distanciados de $\vec{R}$, sendo que a origem das coordenadas é adotada a meia distância entre os sítios, para que se possa explorar a simetria de inversão do problema, sendo o sítio 1 localizado em $\vec{R}/2$ e o sítio 2 em $-\vec{R}/2$. A Fig. 2.1 mostra uma representação esquemática dos sítios onde as impurezas estão localizadas.

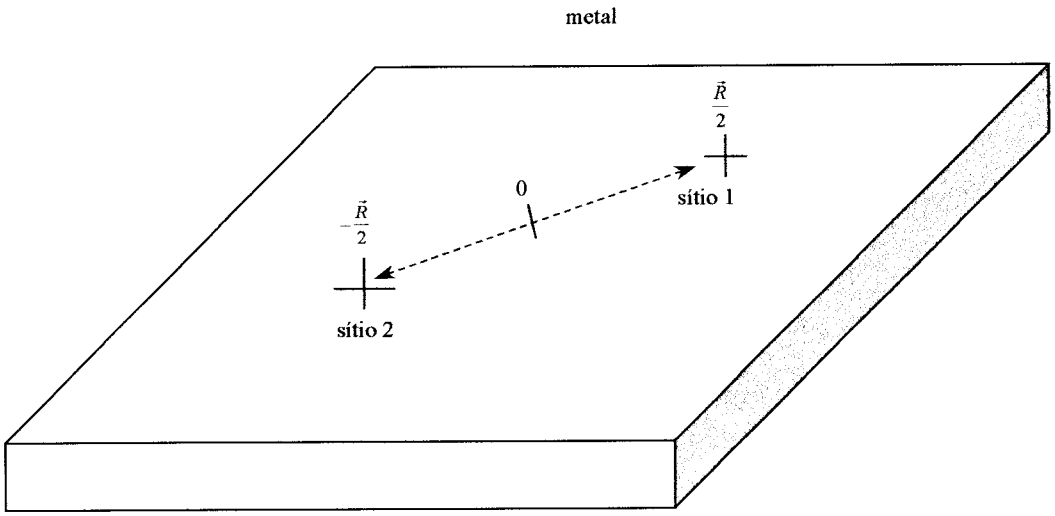

Figura 2.1 : Representação esquemática dos sítios equivalentes das impurezas no metal. Os sítios estão separados pela distância R, sendo a origem do sistema a meia distância entre os sítios.

O Hamiltoniano que representa o modelo que estudamos pode ser dividido em quatro termos:

$$H_{FK} = H_{bc} + H_i + H_{i-bc} + H_{esp}, \tag{2.1}$$

sendo H_{bc} referente à BC, H_i às energias das impurezas, H_{i-bc} refere-se à hibridização da BC com as impurezas e H_{esp} é o termo de espalhamento devido à interação Coulombiana entre as impurezas e os elétrons da BC. As seções abaixo detalham cada um desses termos.

2.1 – Hamiltoniano da Banda de Condução

Os elétrons da BC são assumidos independentes. Dessa forma, o termo H_{bc}, que é o Hamiltoniano que descreve o metal hospedeiro, é escrito em linguagem de segunda quantização como:

$$H_{bc} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c^{+}_{\vec{k}} c_{\vec{k}}, \tag{2.2}$$

onde $c_{\vec{k}}$ é o operador que destrói um elétron na banda de condução com momento $\vec{k}$ e energia $\varepsilon_{\vec{k}}$. Assim, H_{bc} nos dá a energia cinética total da BC. Nesse modelo, consideramos a BC do metal isotrópica e simétrica em relação ao nível de energia de Fermi, ε_F, com largura $2D$ e adotamos $\varepsilon_F = 0$ (ver Fig. 2.2).

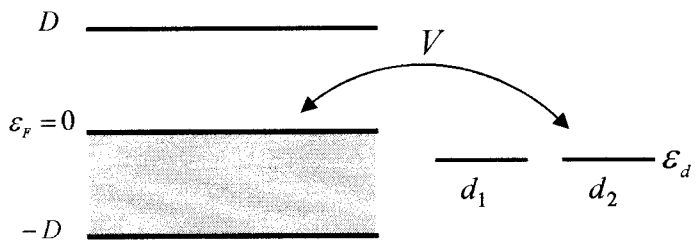

Figura 2.2: À esquerda temos o esquema da banda de condução (BC) do metal. A banda é isotrópica e simétrica em relação ao nível de Fermi (ε_F) e com largura $2D$. À direita mostramos os dois níveis de energia das impurezas. Na Figura, ε_d é a energia da impureza e V representa a hibridização entre os estados da impurezas e BC. O espalhamento G ocorre quando há elétrons nas impurezas.

2.2 – Hamiltoniano da Impureza

No modelo de FK temos uma impureza localizada em $\vec{R}/2$, com orbital $\phi(\vec{R}/2)$, e outra em $-\vec{R}/2$ com orbital $\phi(-\vec{R}/2)$. Esses orbitais são considerados degenerados e, assim, o termo H_i que representa as impurezas é dado por:

$$H_i = \varepsilon_d (d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2), \tag{2.3}$$

sendo d_1 o operador de destruição de um elétron com energia ε_d na impureza do sítio $1(\vec{R}/2)$ e d_2 o operador equivalente do sítio $2(-\vec{R}/2)$. Devido à hibridização, as impurezas variam sua ocupação entre vazia, com um elétron em uma das impurezas ou com dois elétrons, um em cada impureza.

2.3 – Hamiltoniano de Hibridização

O modelo permite a transferência de elétrons entre as impurezas e a banda de condução, através do termo de hibridização que é descrito por:

$$H_{i-c} = V \sum_{\vec{k}} \left(c_{\vec{k}}^+ e^{-i\vec{k}\bullet\vec{R}/2} d_1 + c_{\vec{k}}^+ e^{-i\vec{k}\bullet(-\vec{R}/2)} d_2 + H.c. \right), \tag{2.4}$$

onde $H.c.$ significa Hermitiano conjugado e $\vec{R}$ é a distância entre as impurezas. Como podemos ver, o acoplamento entre banda e impureza se dá pela associação de operadores do tipo $c_{\vec{k}}^+ d_i$ com $i = 1$, 2. Com isso, é permitido uma transferência de carga do nível da impureza para a banda e vice-versa, com uma taxa de acoplamento dada por V, (ver Fig. 2.2). Este é o mecanismo que permite que as impurezas possam ficar vazias, com um elétron ou com dois.

2.4 – Hamiltoniano de Espalhamento

Finalmente, o termo H_{esp} na Eq. (2.1) é dado por:

$$H_{esp} = G\sum_{\vec{k},\vec{k}'}\left(c^{+}_{\vec{k}'}c_{\vec{k}}e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\bullet\vec{R}/2}d_1^{+}d_1 + c^{+}_{\vec{k}'}c_{\vec{k}}e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\bullet(-\vec{R}/2)}d_2^{+}d_2\right). \qquad (2.5)$$

O que este termo descreve é o seguinte: sempre que houver elétrons no sítio $\vec{R}/2$, $d_1^{+}d_1 \neq 0$, haverá espalhamento de um elétron de condução de $\vec{k}$ para $\vec{k}'$, através do termo $c^{+}_{\vec{k}'}c_{\vec{k}}$. O mesmo acontece se houver elétrons no sítio $-\vec{R}/2$, quando, então, $d_2^{+}d_2 \neq 0$.

Definindo o operador de campo

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}c_{\vec{k}}, \qquad (2.6)$$

que destrói elétrons da BC no sítio $\vec{r}$, podemos escrever H_{esp} como

$$H_{esp} = G\,\Psi^{+}(\vec{R}/2)\,\Psi(\vec{R}/2)\,d_1^{+}d_1 + G\,\Psi^{+}(-\vec{R}/2)\,\Psi(-\vec{R}/2)\,d_2^{+}d_2. \qquad (2.7)$$

Esse é o termo que descreve o espalhamento dos elétrons da BC através do potencial de Coulomb quando há elétrons em uma das impurezas ou em ambas. O Parâmetro G é independente do momento e de curto alcance devido à blindagem causada pelos elétrons de condução sobre as impurezas.

Note, pelas Eqs. (2.3), (2.4) e (2.5), que se o Hamiltoniano possui simetria de paridade, podemos observar isso fazendo $\vec{R} \leftrightarrow -\vec{R}$ e $d_1 \leftrightarrow d_2$. Podemos notar, também que devido ao termo de hibridização, (2.4), somente a carga total é conservada $n_T = d_1^{+}d_1 + d_2^{+}d_2 + \sum_{\vec{k}} c^{+}_{\vec{k}}c_{\vec{k}}$. Devemos notar, também, que este modelo não apresenta simetria partícula-buraco, devido ao termo de espalhamento.

O modelo de FK assemelha-se ao modelo de Kondo de tunelamento num meio metálico [32], por considerar um espalhamento Coulombiano entre elétrons localizados e elétrons de condução em problemas envolvendo dois centros espalhadores. Assemelha-se, também, ao modelo de Anderson por considerar uma hibridização entre níveis localizados e estados de condução [1].

O objetivo do modelo de FK estudado por nós é o de descrever o espalhamento dos elétrons de condução pelas cargas localizadas nas impurezas. Sendo assim, o spin não desempenha papel importante neste trabalho e, por isso, não foi incluído. Mais recentemente, as Refs. [8,33], incluem efeitos de spin em seus

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

trabalhos: um deles trata de transferência de carga numa transição metal-isolante[33], o outro da competição entre a separação de fase e a valência intermediária clássica [8]. Porém, grande parte dos trabalhos que envolvem o modelo de FK, não considera o papel do spin.

Podemos, finalmente, perceber que para determinados valores do espaço de parâmetros do modelo o Hamiltoniano torna-se quadrático, como, exemplo, quando $V = 0$ ou $G = 0$. Nestes casos, o Hamiltoniano pode ser diagonalizado mais facilmente. Porém, quando temos estes parâmetros diferentes de zero, teremos que lidar com operadores do tipo quártico da forma $c_{\vec{k}}^{+} c_{\vec{k}'} d_i^{+} d_i$, $i = 1$ ou 2, como mostra o Hamiltoniano (2.5). Neste caso precisamos de técnicas mais sofisticadas para diagonalizar o Hamiltoniano. No próximo Capítulo vamos ver em detalhes a técnica utilizada por nós para a diagonalização do Hamiltoniano de FK. Como dissemos na introdução, utilizamos o GRN, que é uma técnica numericamente exata (não perturbativa) e que serve para diagonalizar Hamiltonianos onde temos várias escalas de energia envolvidas. Sua utilização é bastante apropriada para metais com impurezas diluídas.

Capítulo 3

Grupo de Renormalização Numérico

Neste Capítulo vamos mostrar a adaptação do Modelo à técnica do Grupo do Renormalização Numérico (GRN) quando temos problemas envolvendo duas impurezas [27,28,30,31]. Entre estes trabalhos, envolvendo dois centros vamos destacar que estão mais intimamente ligados à este, que são o trabalho W. C. Oliveira [34], que tentou mapear o modelo de Kondo de duas impurezas através do modelo de Falicov-Kimball mostrado aqui, e o trabalho de J.L. N. Mello [35] que trabalho na diagonalização deste Hamiltoniano. A técnica utilizada para a diagonalização é basicamente a mesma já desenvolvida por Wilson [23] e consiste em transformar o contínuo da BC em um conjunto discreto de estados. Projetado nessa base discreta, o Hamiltoniano do modelo é diagonalizado por um processo iterativo. Contudo, fazemos uso de recentes avanços da técnica, com as quais, não fazemos a usual aproximação que projeta todos os momentos para o Nível de Fermi.

A conversão do contínuo da BC para uma base que possa ser tratada numericamente é feita em dois passos. No primeiro, a banda é discretizada, porém, o conjunto de estados gerado no processo é infinito. No segundo passo os estados são truncados, gerando uma base finita.

Comecemos nossa adaptação do Hamiltoniano mudando, por conveniência, os operadores que estão em função do momento, para operadores de energia.

3.1–Transformação do Operador de Campo

Podemos reescrever o operador de campo Eq. (2.6) da seguinte maneira:

$$\Psi(\vec{R}/2) = \int d^3k\, e^{i\vec{k}\bullet\frac{\vec{R}}{2}}\, c_{\vec{k}} = \int d^3k \int d\varepsilon\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)\, e^{i\vec{k}\bullet\frac{\vec{R}}{2}} c_{\vec{k}} \equiv$$

$$\equiv \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)}\, c_{1\varepsilon}, \tag{3.1.1}$$

no qual definimos

$$c_{1\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k\, e^{i\vec{k}\bullet\vec{R}/2}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)\, c_{\vec{k}} \tag{3.1.2}$$

com

$$\rho(\varepsilon) = \int d^3k\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = 4\pi k^2(\varepsilon) \frac{dk}{d\varepsilon_k}, \tag{3.1.3}$$

$\rho(\varepsilon)$ é a densidade de estados que aparece devido à normalização do operador $c_{1\varepsilon}$. Este operador destrói elétrons da BC com estados de energia ε e localizados em $\vec{R}/2$. Analogamente, temos

$$\Psi(-\vec{R}/2) = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)}\, c_{2\varepsilon}, \tag{3.1.4}$$

sendo

$$c_{2\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k\, e^{-i\vec{k}\bullet\vec{R}/2}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)\, c_k. \tag{3.1.5}$$

Esses novos operadores obedecem individualmente às relações de anticomutações convencionais

$$\left\{c_{1\varepsilon}, c^{+}_{1\varepsilon'}\right\} = \left\{c_{2\varepsilon}, c^{+}_{2\varepsilon'}\right\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \tag{3.1.6}$$

Contudo, eles não são ortogonais:

$$\left\{c_{1\varepsilon}, c^{+}_{2\varepsilon'}\right\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \frac{\mathrm{sen}[k(\varepsilon)R]}{k(\varepsilon)R}, \tag{3.1.7}$$

uma vez que o lado direito desse anticomutador não se anula. Devemos, então, construir novos operadores que realmente sejam fermiônicos. Para isso, vamos aproveitar a simetria de inversão do nosso modelo (trocar o índice 1 por 2 não altera

o problema) e escolher novos operadores com paridade bem definidas. Assim, definimos os operadores

$$s_{\varepsilon+} = \frac{1}{A_{\pm}(\varepsilon)}\left(\frac{c_{1\varepsilon} \pm c_{2\varepsilon}}{2}\right), \tag{3.1.8}$$

sendo $A_{\pm}(\varepsilon)$ fatores de normalização que dependem da energia e da separação entre as impurezas e são dados por

$$A_{\pm}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\mathrm{sen}(k(\varepsilon)R)}{k(\varepsilon)R}\right)}\ . \tag{3.1.9}$$

Por simplicidade de notação iremos de agora em diante escrever $A_{\pm}(\varepsilon) \equiv A_{\pm}$. Porém, não devemos perder a noção que estes fatores dependem da energia.

Com estas definições, os operadores $s_{\varepsilon+}$ e $s_{\varepsilon-}$ obedecem às relações de anticomutação

$$\{s_{\varepsilon+}, s_{\varepsilon'-}\} = \{s_{\varepsilon+}, s^{+}_{\varepsilon'-}\} = 0 \quad \text{e} \quad \{s_{\varepsilon\pm}, s^{+}_{\varepsilon'\pm}\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon')\,. \tag{3.1.10}$$

Reescrevendo os operadores $c_{1\varepsilon}$ e $c_{2\varepsilon}$ em função de $s_{\varepsilon+}$ e $s_{\varepsilon-}$, e substituindo-os nos operadores de campo, obtemos:

$$\Psi(\pm\vec{R}/2) = \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)}(A_{+}s_{\varepsilon+} \pm A_{-}s_{\varepsilon-})\,. \tag{3.1.11}$$

Podemos, portanto, com os operadores de campo escritos acima, reescrever facilmente o termo de espalhamento, Eq. (2.7), como

$$\begin{aligned} H_{esp} = {} & G\iint_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\,\rho(\varepsilon')}\,(A_{+}^{2}\, s^{+}_{\varepsilon+}s_{\varepsilon'+} + A_{-}^{2}\, s^{+}_{\varepsilon-}s_{\varepsilon'-} + \\ & + A_{+}\, A_{-}\, s^{+}_{\varepsilon+}s_{\varepsilon'-} + A_{-}\, A_{+}\, s^{+}_{\varepsilon-}s_{\varepsilon'+})d_{1}^{+}d_{1} + \\ & + G\iint_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\,\rho(\varepsilon')}\,(A_{+}^{2}\, s^{+}_{\varepsilon+}s_{\varepsilon'+} + A_{-}^{2}\, s^{+}_{\varepsilon-}s_{\varepsilon'-} - \\ & - A_{+}\, A_{-}\, s^{+}_{\varepsilon+}s_{\varepsilon'-} - A_{-}\, A_{+}\, s^{+}_{\varepsilon-}s_{\varepsilon'+})d_{2}^{+}d_{2}, \end{aligned} \tag{3.1.12}$$

e o Hamiltoniano de hibridização como

$$H_{i-c} = V\int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \sqrt{\rho(\varepsilon)}\left[A_{+}\, s^{+}_{\varepsilon+}(d_{1} + d_{2}) + A_{-}\, s^{+}_{\varepsilon-}(d_{1} - d_{2})\right] + H.c.. \tag{3.1.13}$$

Tendo escrito H_{esp} e H_{i-c} em função dos operadores de energia, nosso próximo passo será reescrever a BC em função desses operadores. Para que não façamos uma digressão, deixaremos os detalhes de como escrever H_{bc} em termos dos novos operadores $s_{\varepsilon\pm}$ no Apêndice A. Cabe observar aqui que H_{esp} e H_{i-c} são escritos em termos de $s_{\varepsilon\pm}$, que possuem paridade definida, isto é, os elétrons com funções de onda sem paridade não se acoplam com as impurezas (eles não influenciam no cálculo de propriedades termodinâmicas das impurezas). Portanto, podemos desconsiderar os termos em H_{bc} que não tem paridade definida (que aparecem uma vez que fizemos combinações lineares de funções de onda simétricas localizadas em cada centro espalhador, Eqs. 3.1.8). Assim, em termos dos operadores $s_{\varepsilon p}$, H_{bc} se escreve como

$$H_{bc} = \int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \varepsilon\, (s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon+} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon-}). \tag{3.1.14}$$

Veja que a transformação $\vec{R}/2 \leftrightarrow -\vec{R}/2$ transforma $s_{\varepsilon\pm} \rightarrow \pm s_{\varepsilon\pm}$, ver Eq.(3.1.8), de maneira que por conservação de paridade H_{bc} não pode conter termos do tipo $s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon-}$ ou $s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon+}$.

3.2- Hamiltoniano Completo

Escrevendo o Hamiltoniano completo em termos dos novos operadores temos

$$\begin{aligned} H = & \int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \varepsilon\, (s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon+} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon-}) + \varepsilon_d (d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2) + \\ & + \left\{ V \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} \left[A_{+} s_{\varepsilon+}^{+} (d_1 + d_2) + A_{-} s_{\varepsilon-}^{+} (d_1 - d_2) \right] + H.c \right\} + \\ & + G \int\int_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\, \rho(\varepsilon')}\, [A_{+}^{2} s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon'+} + A_{-}^{2} s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon'-}][d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2] + \\ & + G \int\int_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\, \rho(\varepsilon')}\, A_{+} A_{-} [s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon'-} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon'+}][d_1^{+} d_1 - d_2^{+} d_2]. \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

Note que todos os termos são invariantes pela transformação $\vec{R}/2 \leftrightarrow -\vec{R}/2$ e $d_1 \leftrightarrow d_2$. Em particular, observe que o operadore $s_{\varepsilon+}$ se acopla com a combinação $d_1 + d_2$, enquanto que $s_{\varepsilon-}$ se acopla com $d_1 - d_2$; isso tudo para preservar a paridade, portanto, é sugestivo trabalharmos com os operadores

$$d_{\pm} = \frac{d_1 \pm d_2}{\sqrt{2}} \ . \tag{3.2.2}$$

Fazendo essas considerações H fica:

$$\begin{aligned} H = & \int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \varepsilon\, (s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon+} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon-}) + \varepsilon_d (d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2) + \\ & + \left\{ \sqrt{2}\, V \int_{-D}^{D} d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} \left[A_{+} s_{\varepsilon+}^{+} d_{+} + A_{-} s_{\varepsilon-}^{+} d_{-} \right] + H.c \right\} + \\ & + G \iint_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\, \rho(\varepsilon')}\, [A_{+}^{2} s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon'+} + A_{-}^{2} s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon'-}][d_{+}^{+} d_{+} + d_{+}^{+} d_{+}] + \\ & + G \iint_{-D}^{D} d\varepsilon\, d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon)\, \rho(\varepsilon')}\, A_{+} A_{-} [s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon'-} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon'+}][d_{+}^{+} d_{-} + d_{-}^{+} d_{+}]. \end{aligned} \tag{3.2.3}$$

Nesse Hamiltoniano, os termos $\rho(\varepsilon)$ e $A_{\pm}$ dependem da energia ε. Porém, como estamos interessados em propriedades termodinâmicas em baixas temperaturas ($k_B T << D$), vamos considerar $\rho(\varepsilon)$ constante e igual ao seu valor no nível de Fermi. Assim, temos

$$\rho(\varepsilon) = \int d^3k\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \rho(\varepsilon_F) = \frac{1}{D}, \tag{3.2.4}$$

sendo esta última consistente com a normalização dos operadores de campo, Eqs. (3.1.1) e (3.1.4).

Em muitos trabalhos costuma-se fazer a aproximação $A_{\pm}(\varepsilon) = A_{\pm}(\varepsilon_F)$,[27,29,30]. Contudo, este procedimento para o modelo de Kondo de duas impurezas, mostrou-se não apropriado, uma vez que isso fazia com que o modelo passasse a ter simetria partícula-buraco e como uma conseqüência a interação RKKY resultava sempre ferromagnética [29]. Seguindo trabalhos recentes de Silva *et. al.* [28], não iremos fazer essa aproximação. Com isso, precisamos fazer algumas definições. Comecemos por definir os operadores f_{op} como

$$f_{0\pm} = \frac{1}{N_\pm} \int_{-D}^{D} d\varepsilon A_\pm(\varepsilon) s_{\varepsilon\pm}, \tag{3.2.5}$$

uma vez que essas combinações sempre aparecem nos termos de interação do Hamiltoniano (3.2.1). Essas são combinações lineares dos estados de Wannier mais localizados em torno de cada impureza. O fator de normalização $N_\pm$, obtido da condição $\{f_{0p}^+, f_{0p'}\} = \delta_{pp'}$, é dado por

$$N_\pm^2 = \int_{-D}^{D} d\varepsilon A_\pm^2(\varepsilon). \tag{3.2.6}$$

Outro ponto a se destacar nesse processo é a linearização do momento $k(\varepsilon)$ em torno do Nível de Fermi, isto é, para levar em conta que $A_\pm$ dependem da energia ε, expandimos $k(\varepsilon)$ até 1ª ordem em ε, dando:

$$k(\varepsilon) = k_F(1 + \Delta \frac{\varepsilon}{D}), \tag{3.2.7}$$

com

$$\Delta = D/v_F k_F, \tag{3.2.8}$$

sendo $v_F = (\partial\varepsilon/\partial k)|_{k=k_F}$ e k_F a velocidade e o momento de Fermi, respectivamente. Isso resulta para as normalizações $N_\pm$, Eqs. (3.2.6), as seguintes expressões:

$$N_\pm^2 = \frac{2k_F R\Delta \pm [Si((1+\Delta)k_F R) - Si((1-\Delta)k_F R)]}{2k_F R\Delta}, \tag{3.2.9}$$

onde $S_i(x)$ é a função seno-integral. Se o parâmetro $\Delta = 0$ nós temos a aproximação usual $k(\varepsilon) = k(\varepsilon_F)$, implicando em

$$N_\pm^2 = 2A_\pm^2(\varepsilon_F) = 1 \pm S, \tag{3.2.10}$$

onde

$$S = \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R}, \tag{3.2.11}$$

onde $k_F \equiv k(\varepsilon_F)$ é o módulo do momento do elétron de condução no nível de Fermi. Dessa forma, S dá uma noção da distância entre as impurezas. Quando $S = 0$ temos as impurezas infinitamente afastadas uma da outra ($R \to \infty$), ou com $k_F R$ em um dos zeros da função seno. Quando $S = 1$ temos as impurezas localizadas no mesmo sítio.

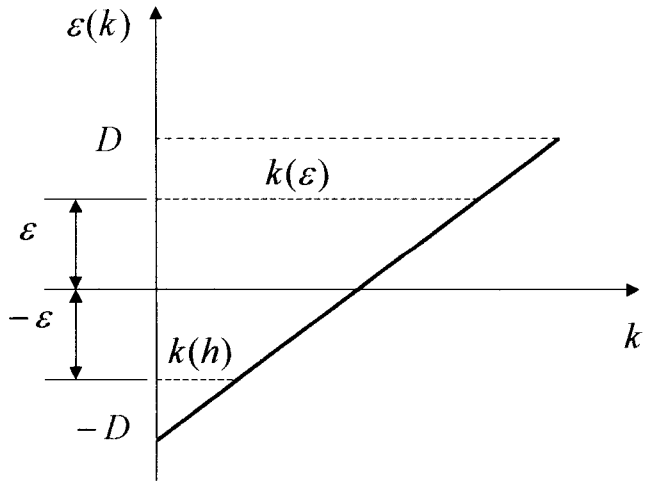

Figura 3.2.1: Representação da assimetria por transformação partícula-buraco. Tomando a relação de dispersão linear para a banda de condução, com energia variando de $-D$ à D, elétrons (e) e buracos (h) com mesmo módulo de energia ε, medida a partir do nível de Fermi, apresentam valores diferentes para o momento k_e e k_h, respectivamente.

Para $\Delta \neq 0$, $k(\varepsilon) \neq k(-\varepsilon)$ (conforme Fig.3.2.1), teremos $A_\pm$ com valores diferentes para partículas ou buracos com a mesma energia. Este é o motivo pelo qual Δ é denominado de assimetria na Ref. [28]. Iremos, nos nossos resultados explorar alguns dos efeitos da assimetria no cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo FK. Feitas todas estas definições o Hamiltoniano (3.2.1) fica escrito como:

$$\begin{aligned} H = & \int_{-1}^{1} d\varepsilon\, \varepsilon\, (s_{\varepsilon+}^{+} s_{\varepsilon+} + s_{\varepsilon-}^{+} s_{\varepsilon-}) + \varepsilon_d (d_1^{+} d_1 + d_2^{+} d_2) + \\ & + \sqrt{2} V [N_+ f_{0+}^{+} d_+ + N_- f_{0-}^{+} d_- + H.c.] + \\ & + G[N_+^2 f_{0+}^{+} f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^{+} f_{0-}][d_+^{+} d_+ + d_+^{+} d_+] + \\ & + G N_+ N_- [f_{0+}^{+} f_{0-} + f_{0-}^{+} f_{0+}][d_+^{+} d_+ + d_+^{+} d_+], \end{aligned} \tag{3.2.12}$$

onde, para uma melhor praticidade computacional, escalamos o Hamiltoniano em termos da semi-largura da BC, D, e fizemos a seguintes redefinições:

$$\frac{H}{D} \to H, \quad \frac{\varepsilon}{D} \to \varepsilon, \quad \frac{\varepsilon_d}{D} \to \varepsilon_d, \quad \frac{V}{D} \to V, \quad \frac{G}{D} \to G \ , \qquad (3.2.13)$$

que torna H adimensional; a nomenclatura foi mantida a mesma por conveniência.

Note que a BC é um contínuo de energia. Nosso próximo passo será discretizá-la.

3.3- Discretização Logarítmica

Como estamos interessados em propriedades do sistema em baixas temperaturas ($K_B T << D$), vamos usar um método de discretização da banda que enfatize a região de baixa energia. A BC do nosso modelo será discretizada de modo semelhante àquela feita por Wilson [23], sendo que o contínuo de energia será substituído por um conjunto de pontos dispostos num intervalo de escalas de energia logarítmica, conforme mostra a Fig. 3.3.1.

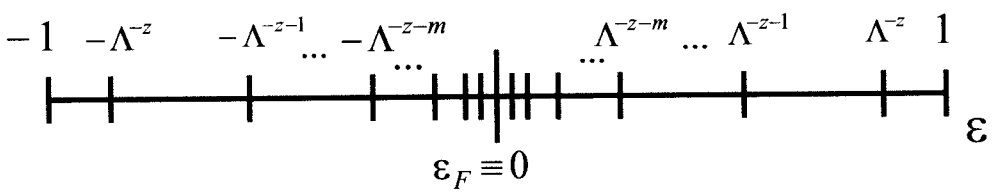

Figura 3.3.1: Banda de condução discretizada logaritmicamente. As energias são medidas em relação ao nível de Fermi , ε_F , em unidades de meia largura, D, da banda.

No procedimento original não havia o parâmetro z, apenas Λ (com $\Lambda > 1$), que é a razão entre duas energias discretas consecutivas (quando $\Lambda = 1$ o limite contínuo é recuperado e o procedimento torna-se exato). O parâmetro z generaliza a discretização logarítmica, e pode assumir qualquer valor no intervalo $z_0 < z \leq z_0 + 1$, com $z_0 > 0$. Sua introdução foi feita por Yoshida *et. al.* [26] e possibilitou usar o GRN para calcular propriedades dinâmicas, como densidade espectral, sendo aplicado com sucesso a vários modelos [27,346]. Posteriormente, descobriu-se que ele era capaz de eliminar oscilações originadas do método numérico nas curvas de propriedades termodinâmicas [30,37], característica limitante do método tradicional.

Seguindo o mesmo procedimento, podemos suavizar a curva de calor específico da seguinte maneira

$$C_{imp}(T) = \int_0^1 C_{imp}(T,z)dz\,. \qquad (3.3.1)$$

O que se observa na prática é que, para a maior parte das curvas, apenas dois valores de z que diferem por 0.5 são suficientes para suavizar curvas obtidas com $\Lambda = 4$. Portanto, podemos suavizar curvas de C_{imp}, simplesmente fazendo [26]

$$C_{imp}(T) = \frac{C_{imp}(T,z=0.5)+C_{imp}(T,z=1.0)}{2}\,. \qquad (3.3.2)$$

Esse é o chamado procedimento intercalado. Com ele, podemos eliminar as oscilações sem usar Λ muito pequeno.

A discretização logarítmica preserva uma característica importante da BC que é a invariância por transformações de escala de energia próximo ao nível de Fermi (Fig.3.3.2). Contudo, a invariância ocorre agora por múltiplos de Λ conforme mostra a Fig.3.3.1.

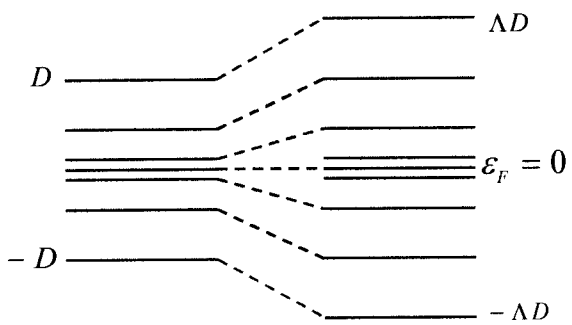

Figura 3.3.2: Banda de condução representada por alguns de seus níveis (centrada no nível de Fermi e com largura 2D). Do lado esquerdo ela está em escala 'normal', do lado direito a escala foi multiplicada por um fator Λ. Observe que a estrutura de níveis perto do nível de Fermi se mantém constante.

Com a banda discretizada, temos que o m-ésimo intervalo de energia é aquele compreendido entre Λ^{-z-m-1} e Λ^{-z-m} (m = 0,1,2,...), com exceção do topo da banda. Definiremos um conjunto completo de funções ortonormais Φ_{mt}, para cada um desses intervalos:

$$\Phi_t^{\pm}(\varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{1}{(1-\Lambda^{-z})^{1/2}} \exp(\pm \dfrac{2\pi i}{1-\Lambda^{-z}} t\,\varepsilon), & \text{se } \Lambda^{-z} < \pm\varepsilon < 1; \\ 0, & \text{fora do intervalo,} \end{cases} \tag{3.3.3}$$

$$\Phi_{mt}^{\pm}(\varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{\Lambda^{(m+z)/2}}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2}} \exp(\pm \dfrac{2\pi i \Lambda^{m+z}}{1-\Lambda^{-1}} t\,\varepsilon), & \text{se } \Lambda^{-(z+m+1)} < \pm\varepsilon < \Lambda^{-(z+m)}; \\ 0, & \text{fora do intervalo,} \end{cases} \tag{3.3.4}$$

onde t é o índice da série de Fourier ($-\infty < t < \infty$, t inteiro) e +(–) indica a definição da função para ε positivo (negativo). Usamos também a condição da função ter o mesmo valor nos limites dos intervalos.

A expansão dos operadores $s_{\varepsilon p}$ (p = +,–) nessa base fica:

$$s_{\varepsilon p} = \sum_t (a_{pt}\Phi_t^+ + b_{pt}\Phi_t^-) + \sum_{m,t} (a_{pmt}\Phi_{mt}^+ + b_{pmt}\Phi_{mt}^-), \tag{3.3.5}$$

e define os seguintes operadores fermiônicos e discretos

$$\begin{aligned} a_{pt} &= \int_{-1}^{1} d\varepsilon\, [\Phi_t^+(\varepsilon)]^* s_{\varepsilon p}, & b_{pt} &= \int_{-1}^{1} d\varepsilon\, [\Phi_t^-(\varepsilon)]^* s_{\varepsilon p}, \\ a_{pmt} &= \int_{-1}^{1} d\varepsilon\, [\Phi_{mt}^+(\varepsilon)]^* s_{\varepsilon p}, & b_{pmt} &= \int_{-1}^{1} d\varepsilon\, [\Phi_{mt}^-(\varepsilon)]^* s_{\varepsilon p}. \end{aligned} \tag{3.3.6}$$

Quando $A_{\pm}(\varepsilon)$ for aproximado por $A_{\pm}(\varepsilon_F = 0)$ é fácil mostrar que em f_0, Eq.(3.2.5), apenas os operadores com $t = 0$ comparecem. Assim, a exemplo da formulação original de Wilson, operadores com $t \neq 0$ são desprezados. Em nosso caso, com $A_{\pm}(\varepsilon)$ no integrando de f_0, todos os operadores com $t \neq 0$ contribuem, embora devido ao termo $\exp(i2\pi t\varepsilon)$ quanto maior t menor o valor da integral. Para implementação do GRN deste ponto em diante devemos continuar a seguir o procedimento padrão de Wilson e desconsiderar todos os operadores com $t \neq 0$. A validade da não inclusão destes operadores pode ser testada através dos resultados onde nosso Hamiltoniano torna-se quadrático e também pelos resultados já obtidos em outros trabalhos que utilizaram este procedimento[28,31]. Assim, podemos expressar H_{bc}, Eq. (3.1.14), com os operadores mantendo somente os termos com

$t=0$. E ainda, sabendo que cada função $\Phi(\varepsilon)$ é nula fora de seu respectivo intervalo, podemos escrever H_{bc} como

$$H_{bc}=\sum_{p}E_{p}(a_{p}^{+}a_{p}-b_{p}^{+}b_{p})+\sum_{pm}E_{pm}(a_{pm}^{+}a_{pm}-b_{pm}^{+}b_{pm}), \tag{3.3.7}$$

onde omitimos o índice $t=0$ nos operadores. Sendo E_p e E_{pm} as energias médias em cada intervalo, sendo dadas por

$$\begin{cases} E_p=\dfrac{1+\Lambda^{-z}}{2} \\ E_{pm}=\dfrac{(1+\Lambda^{-1})}{2}\Lambda^{-(m+z)}. \end{cases} \tag{3.3.8}$$

Substituindo os operadores (3.3.5) em f_0, Eqs.(3.2.5), na base dos operadores a_p, b_p, a_{pm}, b_{pm} obtemos:

$$f_{0p}=(\alpha_p a_p+\beta_p b_p)+\sum_{m=0}^{\infty}(\alpha_{pm}a_{pm}+\beta_{pm}b_{pm}), \tag{3.3.9}$$

com os coeficientes dados por

$$\begin{cases} \alpha_p=\overline{N}_p\overline{A}_{ap} \\ \beta_p=\overline{N}_p\overline{A}_{bp}, \end{cases} \tag{3.3.10}$$

e

$$\begin{cases} \alpha_{pm}=\overline{N}_p\overline{A}_{apm} \\ \beta_{pm}=\overline{N}_p\overline{A}_{bpm}, \end{cases} \tag{3.3.11}$$

onde

$$\begin{cases} \overline{A}_{ap}=\dfrac{\int_{\Lambda^{-z}}^{1}A_p(\varepsilon)d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-z})^{1/2}} & \overline{A}_{bp}=\dfrac{\int_{-1}^{\Lambda^{-z}}A_p(\varepsilon)d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-z})^{1/2}} \\ \overline{A}_{apm}=\dfrac{\int_{\Lambda^{-(m+1+z)}}^{\Lambda^{-(m+z)}}A_p(\varepsilon)d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2}\Lambda^{-\frac{m+z}{2}}} & \overline{A}_{bpm}=\dfrac{\int_{\Lambda^{-(m+z)}}^{\Lambda^{-(m+1+z)}}A_p(\varepsilon)d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2}\Lambda^{-\frac{m+z}{2}}} \end{cases}, \tag{3.3.12}$$

sendo $\overline{N}_p$ uma constante de normalização. Como conseqüência da discretização, devemos substituir a normalização N_p, Eq. (3.2.9), da base contínua, pela normalização $\overline{N}_p$, da base discreta, que é obtida impondo que $\{f_{0p}^+, f_{0p'}\} = \delta_{p,p'}$, tendo como resultado:

$$\overline{N}_p^2 = [\overline{A}_{ap}^2 + \overline{A}_{bp}^2 + \sum_{m=0}^{\infty} \overline{A}_{amp}^2 + \overline{A}_{bmp}^2]^{-1}. \tag{3.3.13}$$

Com isso o Hamiltoniano fica:

$$\begin{aligned} H = & \sum_p E_p(a_p^+ a_p - b_p^+ b_p) + \sum_{pm} E_{pm}(a_{pm}^+ a_{pm} - b_{pm}^+ b_{pm}) + \\ & + \sqrt{2}V[\overline{N}_+ f_{0+}^+ d_+ + \overline{N}_- f_{0-}^+ d_- + H.c.] + \varepsilon_d[d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-] + \\ & + G[\overline{N}_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + \overline{N}_-^2 f_{0-}^+ f_{0-}][d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-] + \\ & + G\overline{N}_+ \overline{N}_-[f_{0+}^+ f_{0-} + f_{0-}^+ f_{0+}][d_+^+ d_- + d_-^+ d_+]. \end{aligned} \tag{3.3.14}$$

O Hamiltoniano está discretizado, porém, temos a BC expressa em função de uma série infinita. Por isso, não pode ser implementado computacionalmente. O próximo passo no GRN é determinar um critério para que possamos truncar a série.

3.4– Truncamento

A BC está expressa por uma série infinita dos operadores a_p, b_p, etc. e todos eles se acoplam com a impureza. Para que possamos truncar a série, vamos seguir o procedimento de Wilson para uma impureza [Ref.23, pag.813] e fazer uma transformação unitária do conjunto dos operadores $(a_p, b_p, a_{pm}, b_{pm})$ para um novo conjunto de operadores ortonormais $(f_{0p}, f_{1p}, ..., f_{np}, ...)$, onde f_{0p} continua a ser dado pela Eq. (3.2.5), e são os únicos a se acoplar com as impurezas. Os demais operadores se acoplam somente com seus vizinhos mais próximos, ou seja, f_{np} se acopla com $f_{n\pm1,p}$ [23]. Utilizando-se do novo método em que não se considera a

aproximação $k(\varepsilon)=k_F$, ou seja $\Delta \neq 0$ [28], e destes novos operadores expressamos a BC na seguinte forma tridiagonal:

$$H_{bc}=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=\pm}[\varepsilon_{n,p}^{z}(f_{n,p}^{+}f_{n+1,p}+H.c.)+\varsigma_{n,p}f_{n,p}^{+}f_{n,p}], \tag{3.4.1}$$

onde $H.c.$ é o hermitiano conjugado. Dessa forma o Hamiltoniano H da Eq. (3.3.14) fica

$$\begin{aligned} H=&\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=\pm}[\varepsilon_{n,p}^{z}(f_{n,p}^{+}f_{n+1,p}+H.c.)+\varsigma_{n,p}f_{n,p}^{+}f_{n,p}]+\\ &+\sqrt{2}V[N_{+}f_{0+}^{+}d_{+}+N_{-}f_{0-}^{+}d_{-}+H.c.]\\ &+G[N_{+}^{2}f_{0+}^{+}f_{0+}+N_{-}^{2}f_{0-}^{+}f_{0-}][d_{+}^{+}d_{+}+d_{-}^{+}d_{-}]+\\ &+GN_{+}N_{-}[f_{0+}^{+}f_{0-}+f_{0-}^{+}f_{0+}][d_{+}^{+}d_{-}+d_{-}^{+}d_{+}]+\\ &+\varepsilon_{d}[d_{+}^{+}d_{+}+d_{-}^{+}d_{-}]. \end{aligned} \tag{3.4.2}$$

Quando se faz a aproximação $k(\varepsilon)=k(\varepsilon_F)$ e para $z=1$, os coeficientes $\varepsilon_{n,p}^{z}$ podem ser obtidos através da seguinte expressão [23, pag. 814]

$$\varepsilon_n=\Lambda^{-n/2}[1-\Lambda^{-(n+1)}][1-\Lambda^{-(2n+1)}]^{-1/2}[1-\Lambda^{-(2n+3)}]^{-1/2}[1+\Lambda^{-1}]/2. \tag{3.4.3}$$

Para os demais valores de z, os coeficientes $\varepsilon_{n,p}^{z}$ são obtidos numericamente [28], sendo que para n grande ele apresenta o seguinte comportamento assintótico

$$\varepsilon_{n,p}^{z}\cong\frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{1-z-\frac{n}{2}}, \qquad n>>1, \tag{3.4.4}$$

e

$$\varsigma_{n,p}\propto\Lambda^{-n}, \qquad n>>1, \tag{3.4.5}$$

ou seja, quanto maior n menor o elemento de matriz que conecta f_n com f_{n+1}. Isso permite que trunquemos a série em $n=N$, tal que a menor energia de interesse (o menor k_BT, no caso termodinâmico) seja da ordem de $\Lambda^{-N/2}$. Os coeficientes

codiagonais, $\varepsilon^{z}_{n,p}$, tem exatamente o mesmo comportamento assintótico do método tradicional de Wilson [23], enquanto que os coeficientes diagonais, ς_{np}, decrescem mais rapidamente que os codiagonais. O cálculo destes coeficientes é todo numérico. Para evitar erros de corte no processo computacional, deve-se trabalhar com alta precisão. Por isso, utilizamos rotinas do software MAPLE, que permite trabalhar com um número arbitrário de casas decimais (utilizamos 200 casas decimais). Mesmo utilizando alta precisão o procedimento para o cálculo de ς_{np} só é estável até um determinado valor de $n = N_M$, sendo este valor dependente do número de casas decimais mantidas no cálculo, conforme mostrado na Ref. [38]. Para duzentas casas decimais, referidas acima, $N_M = 9$. Para $n > N_M$ utiliza-se os limites assintóticos dados pelas Eqs.(3.4.4) e (3.4.5). No Apêndice B daremos alguns detalhes a mais de como se calcular numericamente os elementos de matriz $\varepsilon^{z}_{n,p}$ e $\varsigma_{n,p}$.

A série truncada é dada por:

$$H^{N}_{bc} = \sum_{n=0}^{N-1}\sum_{p=\pm}[\varepsilon^{z}_{n,p}(f^{+}_{n,p}f_{n+1,p} + H.c.) + \varsigma_{n,p}f^{+}_{n,p}f_{n,p}]. \tag{3.4.6}$$

É conveniente, por motivos computacionais, fazermos com que o menor elemento de matriz de H^{N}_{bc} seja ordem da unidade. Por isso, vamos multiplicar o Hamiltoniano completo, Eq. (3.4.2), pelo fator

$$\frac{2}{1+\Lambda^{-1}}\Lambda^{\frac{N-1}{2}}. \tag{3.4.7}$$

Assim, o Hamiltoniano do sistema fica

$$\begin{aligned} H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}}\{&\sum_{n=0}^{N-1}\sum_{p=\pm}[\tilde{\varepsilon}^{z}_{n,p}(f^{+}_{n,p}f_{n+1,p} + H.c.) + \tilde{\varsigma}_{n,p}f^{+}_{n,p}f_{n,p}] + \\ &+\sqrt{2}\tilde{V}[N_{+}f^{+}_{0+}d_{+} + N_{-}f^{+}_{0-}d_{-} + H.c.] \\ &+\tilde{G}[N^{2}_{+}f^{+}_{0+}f_{0+} + N^{2}_{-}f^{+}_{0-}f_{0-}][d^{+}_{+}d_{+} + d^{+}_{-}d_{-}] + \\ &+\tilde{G}N_{+}N_{-}[f^{+}_{0+}f_{0-} + f^{+}_{0-}f_{0+}][d^{+}_{+}d_{-} + d^{+}_{-}d_{+}] + \\ &+\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}}[d^{+}_{+}d_{+} + d^{+}_{-}d_{-}]\} \end{aligned} \tag{3.4.8}$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

onde

$$\tilde{\varepsilon}^{z}_{n,p} = \frac{2\varepsilon^{z}_{n,p}}{1+\Lambda^{-1}}, \qquad \tilde{\varsigma}_{np} = \frac{2\,\varsigma_{np}}{1+\Lambda^{-1}}, \qquad \tilde{G} = \frac{2G}{1+\Lambda^{-1}},$$

$$\tilde{V} = \frac{2V}{1+\Lambda^{-1}} \quad \text{e} \quad \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}} = \frac{2\varepsilon_d}{1+\Lambda^{-1}}. \tag{3.4.9}$$

H_N é o Hamiltoniano completo discretizado, truncado e escalado. Na seção 3.6 vamos explicar o processo de diagonalização iterativo desse Hamiltoniano.

Podemos observar em H_N que a BC é escrita em termos de operadores com paridade definida, pois os elétrons que interagem com a impureza são apenas aqueles cujas funções de onda tem paridade definida. A BC pode ser interpretada, então, como tendo dois canais: o canal par, que possui elétrons com função de onda par, e o canal ímpar, que possui elétrons com função de onda ímpar.

O Hamiltoniano original H, Eq. (3.4.2), pode ser recuperado fazendo-se

$$H = \lim_{N\to\infty} D\frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}H_N. \tag{3.4.10}$$

Devido ao fator de escala (3.4.7) devemos escalar qualquer grandeza que seja comparada com as excitações da banda. Em nosso caso, temos a temperatura como grandeza de interesse, sendo que ela aparece no fator de Boltzmann $\exp(-\beta H)$ no cálculo das propriedades termodinâmicas. Como temos o espectro de H_N, e não de H, devemos calcular expressões do tipo

$$\exp(-\beta D\frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}H_N). \tag{3.4.11}$$

Para isso, nós definimos uma variável adimensional $\bar{\beta}$ e deixamos para escalar a temperatura como,

$$\exp(-\beta D\frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}H_N) \equiv \exp(-\bar{\beta}H_N), \tag{3.4.12}$$

onde $\bar{\beta}$ é um número que deve ser escolhido próximo à unidade, já que os menores autovalores de H_N são da ordem da unidade. Dessa forma, temos

$$\frac{1}{k_B T_N} D \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(\frac{N-1}{2})} = \bar{\beta} \rightarrow T_N = \frac{1}{k_B \bar{\beta}} D \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}. \qquad (3.4.13)$$

Com essa relação obtemos a temperatura correspondente à faixa de energia do intervalo considerado. A relação (3.4.13) mostra que quanto maior o valor de N menor a temperatura associada a ele.

3.5- As Simetrias do Problema

O processo de diagonalização é facilitado pelas simetrias do Hamiltoniano, que definem as grandezas que são conservadas.

No modelo que estamos tratando é permitida a troca de carga entre a BC e a impureza. Dessa forma, temos a conservação apenas da carga total, ou seja,

$$Q_N = d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2 + \sum_{n=0}^{N} [f_{n,+}^+ f_{n,+} + f_{n,-}^+ f_{n,-}], \qquad (3.5.1)$$

que é a carga da impureza mais a carga da BC.

Uma outra característica do modelo é a *conservação da paridade*, que vem do fato do Hamiltonano ficar invariante quando feita a troca de posição das impurezas ($\vec{R}/2 \rightarrow -\vec{R}/2$) e a troca de d_1 por d_2. Daí vem o motivo de termos escrito H_N, Eq. (3.4.8), em função apenas de operadores com paridade definida. Trocando em miúdos, a conservação da paridade nos diz que se o elétron nas impurezas troca de paridade a BC como um todo também troca.

3.6- Diagonalização Iterativa

A estrutura da Eq. (3.4.8) permite obter a seguinte relação de recorrência:

$$\Im\{H_N\} \equiv H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \xi_N H_{NI} + [\varsigma'_{N,+} f_{N,+}^+ f_{N,+} + \varsigma'_{N,-} f_{N,-}^+ f_{N,-}], \qquad (3.6.1)$$

onde

$$H_{NI} = (f^{+}_{N,+} f_{N+1,+} + f^{+}_{N,-} f_{N+1,-} + f^{+}_{N+1,+} f_{N,+} + f^{+}_{N+1,-} f_{N,-}), \tag{3.6.2}$$

e

$$\xi_N = \Lambda^{N/2} \varepsilon^z_n \qquad \text{e} \qquad \varsigma'_{N,\pm} = \Lambda^{N/2} \varsigma_{n,\pm}. \tag{3.6.3}$$

A Eq. (3.6.1) é o ponto central do formalismo discutido até agora, e $\Im\{H_N\}$, é conhecido como Transformação do Grupo de Renormalização, sendo que ele nos permite diagonalizar Hamiltonianos não quadráticos de uma forma iterativa. Assim, o GRN é baseado numa transformação que leva o Hamiltoniano H_N em H_{N+1}, Eq.(3.6.1) genericamente temos $\Im[H_N] = H_{N+1}$. Um ponto fixo H^* da transformação $\Im$ é um Hamiltoniano que se mantêm invariante sobre essa transformação. No GRN os pontos fixos são dados pela aplicação do operador $\Im^2$ (aplicação do operador $\Im$ duas vezes), isto é, $\Im^2[H_N] = H_{N+2}$.

Um ponto fixo de $\Im^2$ é caracterizado numericamente quando um conjunto de auto-energias de muitos corpos se repete quando realizamos o processo iterativo duas vezes . Nesse processo, quando N aumenta o Hamiltoniano muda de um ponto fixo inicial para um ponto fixo final, passando por intervalos de N onde ocorre um *crossover*. Essa análise é feita através de diagramas que mostram as primeiras energias do sistema em função de N (fluxo de energia). Para que haja o *crossover* é necessário que o Hamiltoniano possua operadores denominados no GRN de relevantes, irrelevantes ou marginais. Os elementos de matriz de um operador relevante, por exemplo, cresce proporcionalmente à Λ para uma potência positiva de N. Para maiores detalhes ver Ref. 24, pag. 1018. Usaremos algumas dessas noções na seção 4.4.

Para iniciar o processo iterativo diagonalizamos analiticamente H_0, dado por:

$$\begin{aligned}
\Lambda^{1/2} H_0 = {} & \sqrt{2}\widetilde{V}[N_+ f^{+}_{0+} d_+ + N_- f^{+}_{0-} d_- + H.c.] \\
& + \widetilde{G}[N^2_+ f^{+}_{0+} f_{0+} + N^2_- f^{+}_{0-} f_{0-}][d^{+}_+ d_+ + d^{+}_- d_-] + \\
& + \widetilde{G} N_+ N_- [f^{+}_{0+} f_{0-} + f^{+}_{0-} f_{0+}][d^{+}_+ d_- + d^{+}_- d_+] + \\
& + \widetilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}}[d^{+}_+ d_+ + d^{+}_- d_-].
\end{aligned} \tag{3.6.4}$$

A base utilizada no processo iterativo é dada em termos das quantidades conservadas no problema, carga e paridade, sendo representada por

$$|NQ, NP, m\rangle_N, \tag{3.6.5}$$

onde NQ é o número de carga total (BC + impureza), NP é paridade do estado (NP=0→par, NP=1→ímpar), m é o índice para diferenciar os estados com NQ e NP iguais e N é o sub-índice que indica se a base é de H_0, H_1, etc.

A relação entre NQ que aparece em (3.6.5) e o número de ocupação, No, para H_0 é dada na Tabela (3.6.1).

No	0	1	2	3	4
NQ	-2	-1	0	1	2

Tabela 3.6.1: Relação entre o número de ocupação da iteração $N=0$ e o número de carga, NQ, escolhido de modo a termos uma distribuição de carga simétrica em cada iteração.

Apesar da representação dada por (3.6.5) ser conveniente para o processo iterativo, ela não é a mais adequada para a diagonalização de H_0. Para isso, vamos utilizar uma representação dada por

$$|f_{0+}, f_{0-}; d_+, d_-\rangle, \tag{3.6.6}$$

onde $f_{0+(-)}$ é a ocupação da banda par(ímpar) e vale 0 ou 1, e $d_{+(-)}$ é a ocupação da impureza par(ímpar) que, também, vale 0 ou 1. Como exemplo, a base $|1,0;0,1\rangle$, significa termos um elétron na BC par e um elétron na impureza ímpar. Assim, existem dezesseis (2^4) estados de base para H_0 que são separados nos seus respectivos subespaços de carga e paridade, sendo o maior subespaço com dimensão 4×4 e pode ser diagonalizado rapidamente. Mais detalhes da diagonalização de H_0 são dados no Apêndice C.

Nessa base, Eq.(3.6.4), os operadores do Hamiltoniano H_0 atuam da seguinte forma: $f_{0+(-)}$ destrói um elétron da BC com paridade par (ímpar), $d_{+(-)}$ destrói um elétron na impureza com paridade par (ímpar). Em nosso modelo, a

impureza pode estar vazia, com um elétron par ou ímpar, com dois, um par e um ímpar.

Feita a diagonalização de H_0 devemos a partir do seus auto-estados construir a base para diagonalizar H_1 e assim sucessivamente. Dessa forma, tendo diagonalizado o Hamiltoniano H_N, construímos a base de H_{N+1}, sendo que cada auto-estado de H_N gera quatro vetores de base de H_{N+1}. Isso porque da passagem de H_N para H_{N+1} podemos não acrescentar nenhum elétron de condução a um dado autovetor de H_N, acrescentar um elétron par ou um elétron ímpar e a última opção possível é colocar dois elétrons, sendo um par e um ímpar, de acordo com o esquema dado pela Tabela (3.6.2). Nessa Tabela, I significa identidade. A redefinição do número de carga na base da iteração $N+1$ é apenas por conveniência computacional. Cada um dos processos mostrados na Tabela (3.6.2) é identificado pelo tipo, 1, 2, 3 ou 4, conforme indicado. $N\hat{P}$ significa paridade oposta a NP. Vale observar que os vetores de base de H_{N+1} gerados por esse procedimento, também são autovetores de H_N. Os elementos de matriz de H_{N+1} são obtidos usando-se a relação de recorrência (3.6.1). No Apêndice C daremos, também, mais detalhes de como se obter os elementos de matriz de H_{N+1}, partindo da base construída dos autovetores de H_N.

$I\lvert NQ\ NP\ m\rangle_N = \lvert NQ-1\ NP\ \overline{m}\rangle_{N+1}$	Tipo 1
$f^+_{N+1,+}\lvert NQ\ NP\ m\rangle_N = \lvert NQ\ NP\ \overline{m}\rangle_{N+1}$	Tipo 2
$f^+_{N+1,-}\lvert NQ\ NP\ m\rangle_N = \lvert NQ\ N\hat{P}\ \overline{m}\rangle_{N+1}$	Tipo 3
$f^+_{N+1,+}f^+_{N+1,-}\lvert NQ\ NP\ m\rangle_N = \lvert NQ+1\ N\hat{P}\ \overline{m}\rangle_{N+1}$	Tipo 4

Tabela 3.6.2: Esquema de como é formado a base da iteração $N+1$, partindo dos auto-estados de H_N. Cada um dos auto-estados gera quatro vetores de base para a próxima iteração, sendo que cada processo é identificado pelo tipo, como indicado. Nesta tabela I, significa operador identidade e $N\hat{P}$ significa que o vetor gerado tem paridade oposta ao auto-estado que o gerou.

Vimos que a cada etapa do processo iterativo temos quatro vezes mais estados que a etapa anterior. Esta progressão gera um problema computacional, pois

precisamos lidar com matrizes cada vez maiores na diagonalização. Por exemplo, para $N = 4$ teremos uma matriz com dimensão 4096×4096. Mesmo podendo dividir esta matriz em subespaços menores, utilizando as simetrias do Hamiltoniano, ainda teremos problema de armazenamento na memória do computador. Por isso, devemos realizar um corte nas nossas auto-energias, isto é, energias maiores que um certo valor são desconsideradas e os auto-estados correspondentes não são usados para se encontrar a base da próxima iteração. Esse procedimento não afeta nossos resultados, desde que estamos interessados em propriedades de baixas temperaturas.

Em algumas situações particulares de escolha de parâmetros do modelo, o Hamiltoniano torna-se quadrático, por exemplo quando $G = 0$. Neste caso, a diagonalização do Hamiltoniano fica mais fácil. Nesta situação podemos comparar o espectro de muitos corpos obtido pelo método iterativo, discutido nesta seção, com o espectro de partículas independentes que se obtém da diagonalização simplificada.

No próximo Capítulo, começaremos a discutir os resultados obtidos por nós no cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo de FK. Começaremos analisando os casos em que o Hamiltoniano torna-se quadrático, onde podemos comparar os resultados obtidos da diagonalização iterativa do GRN com outros obtidos por métodos mais simples.

Capítulo 4

Resultados

Neste Capítulo vamos mostrar os resultados obtidos para propriedades termodinâmicas, notadamente para o calor específico e para a suscetibilidade de carga do Modelo de FK de duas impurezas sem spin. Fizemos um estudo sistemático dessas propriedades termodinâmicas, começando por explorar os casos mais simples do modelo, onde ele se torna um Hamiltoniano quadrático, até chegarmos ao Hamiltoniano completo. Nos casos quadráticos, pudemos comparar os resultados obtidos pelo processo iterativo do GRN, com métodos mais simples de diagonalização do Hamiltoniano. No caso em que não temos espalhamento Coulombiano ($G = 0$), pudemos comparar os nossos resultados inclusive com resultados analíticos.

No final do Capítulo mostramos uma dificuldade encontrada numa pequena faixa do espaço de parâmetros do modelo, onde aparecem dois picos na curva de calor específico em função da temperatura, sendo um deles notadamente espúrio. Tentaremos deixar claro o problema, na seção 4.6, embora não tenhamos encontrado neste trabalho uma solução satisfatória para eliminá-lo.

Vamos, a seguir, mostrar como é feito o cálculo do calor específico. Seguindo o mesmo intuito que norteia os cálculos de propriedades termodinâmicas feitas através do GRN, vamos calcular a contribuição da impureza ao calor específico do material. Na próxima seção, mostraremos como é feita a definição para essa contribuição.

4.1 - Calor Específico e Suscetibilidade de Carga

A contribuição da impureza para o calor específico, C_{imp}, é definida como o calor específico do sistema impureza + metal menos o calor específico dos elétrons de condução do metal puro. Podemos escrever sua expressão em termos da energia livre das impurezas, F_{imp}, como:

$$C_{imp} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} F_{imp}, \tag{4.1.1}$$

sendo

$$F_{imp} = -k_B\, T \lim_{N\to\infty} (\ln Tr\, e^{-\bar{\beta} H_N} - \ln Tr\, e^{-\bar{\beta} H_{bc}}), \tag{4.1.2}$$

onde H_N é dado pela Eq.(3.4.8), e H_{bc} pela Eq.(3.4.6). O parâmetro $\bar{\beta}$ foi definido na Eq.(3.4.13) e é dado por

$$\bar{\beta} = \frac{D}{k_B T_N} \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}. \tag{3.4.13}$$

Esse calor específico é calculado no ensemble grand-canônico onde fazemos o potencial químico igual a zero.

Substituindo a Eq. (4.1.2) na Eq. (4.1.1), obtemos

$$\frac{C_{imp}}{k_B} = \bar{\beta}^2 [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle_0 + \langle E \rangle_0^2] \equiv C - C_0, \tag{4.1.3}$$

onde $\langle ... \rangle$ significa a média termodinâmica sobre os estados das impurezas e de condução e $\langle ... \rangle_0$ a média sobre os estados de condução. Os valores médios das energias são definidos como

$$\langle E \rangle = \frac{Tr\, H_N\, e^{-\bar{\beta} H_N}}{Tr\, e^{-\bar{\beta} H_N}}, \tag{4.1.4}$$

e

$$\langle E \rangle_0 = \frac{Tr\, H_{bc}\, e^{-\bar{\beta} H_{bc}}}{Tr\, e^{-\bar{\beta} H_{bc}}}. \qquad (4.1.5)$$

Da diagonalização numérica de H_N obtemos seu espectro de energia, o que permite o cálculo das médias presentes na Eq. (4.1.3). O cálculo de C_0 é trivial, já que o termo do Hamiltoniano que representa a BC do metal é quadrático.

Para termos uma visão melhor do modelo, calculamos também a suscetibilidade de carga, definida como

$$k_B T \chi_{imp} = [\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 - \langle Q_0{}^2 \rangle + \langle Q_0 \rangle^2], \qquad (4.1.6)$$

onde Q e Q_0 são a carga total e a carga dos elétrons de condução, respectivamente, e $\langle ... \rangle$ simboliza novamente a média termodinâmica. A média a ser calculada em (4.1.6) é simples, utilizando o procedimento do NRG, uma vez que o operador Q é conservado (a carga é um número quântico em nossa diagonalização). A suscetibilidade de carga mede a flutuação de cargas das impurezas, sendo análoga à suscetibilidade magnética que mede a flutuação do spin (basta substituir o operador $g\mu_B S_z$ por Q).

Como parâmetros de entrada de nosso programa temos: ε_d, V, G, $k_F R$, e Δ. O parâmetro G é a interação Coulombiana entre os elétrons das impurezas e os elétrons da banda, V é a hibridização banda/impureza e ε_d é a energia do nível de cada impureza. Esses parâmetros são dados por unidade da meia largura da banda de condução, D. Finalmente, Δ é o termo definido pela Eq.(3.2.8) como assimetria. Lembramos, também, que temos os parâmetros de discretização, Λ e z, sendo que nesta tese utilizamos $\Lambda = 4$ e dois valores de z, $z = 0.5$ e $z = 1$, a não ser onde indicado outros valores.

Nas próximas seções mostraremos os resultados para C_{imp} e $T\chi_{imp}$ em função de $k_B T/D$, quando variamos os parâmetros mencionados acima. Antes de irmos para os resultados gerais para todos os parâmetros do modelo, vamos explorar três setores quadráticos do Hamiltoniano, onde temos interpretações físicas mais simples. Começaremos na próxima seção com o caso trivial em que $G = 0$ e $V = 0$.

4.2 – Setor $G = 0$ e $V = 0$

Vamos começar nosso estudo de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ fazendo inicialmente $G = 0$ e $V = 0$ estudando apenas o comportamento destas duas propriedades neste caso mais trivial. Quando $G = 0$ e $V = 0$, o Hamiltoniano se reduz a um quadrático e pode ser resolvido por uma técnica mais simples que o método iterativo do GRN. Com isso, podemos comparar os resultados obtidos pelo GRN e, a partir daí, termos mais confiança em nosso código computacional. Este caso possui, também, solução analítica o que torna este caso um excelente laboratório para a nossa técnica e nosso código.

Com $G = 0$ e $V = 0$, nosso Hamiltoniano se reduz a:

$$H = H_{bc} + \varepsilon_d (d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-). \tag{4.2.1}$$

Assim, temos uma BC e um sistema de três níveis (STN) de energia das impurezas, como ilustrado na Fig.4.2.1 onde consideramos $\varepsilon_d > 0$. A Eq. (4.2.1) nos mostra que temos simplesmente BC totalmente desacoplada das impurezas, uma vez que $G = 0$ e $V = 0$. Como mostra a Fig.4.2.1, podemos ter um estado de duas partículas com energia $2\varepsilon_d$, dois estados de uma partícula (um par e um ímpar) de mesma energia, ε_d, e um estado vazio com energia zero.

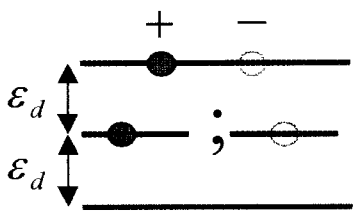

Figura 4.2.1: Representação esquemática dos auto-estados das impurezas. Temos um auto-estado de duas partículas (um par e um ímpar) com energia $2\varepsilon_d$, dois auto-estados de uma partícula com energia ε_d e um auto-estado de zero partícula com energia zero. Esta Figura representa um caso em que $\varepsilon_d > 0$.

As expressões analíticas para C_{imp} e $T\chi_{imp}$ para esse sistema são bastante simples:

$$\frac{C_{imp}}{k_B} = 2(\beta\,\varepsilon_d)^2 \frac{e^{-\beta\,\varepsilon_d}}{(1+e^{-\beta\,\varepsilon_d})^2} \tag{4.2.2}$$

e

$$k_B T\chi_{imp} = 2\frac{e^{-\beta\varepsilon_d} + 2e^{-2\beta\varepsilon_d} + e^{-3\beta\varepsilon_d}}{(1+e^{-\beta\varepsilon_d})^4}. \tag{4.2.3}$$

Devemos ressaltar que o fator dois que aparece multiplicando em (4.2.2) vem do fato de termos STN, como mostrado na Fig.4.2.1, o que faz com que tenhamos o dobro da altura no pico do calor específico. Podemos interpretar este resultado como se tivéssemos dois picos sobrepostos, fazendo dobrar a altura do pico. Devemos ressaltar, também, que essa é uma função universal de $k_B T/|\varepsilon_d|$, ou seja, se dividirmos todos os conjuntos de pontos pelo seu respectivo ε_d, todas as curvas coincidirão.

Na Fig.4.2.2 mostramos a curva que representa a expressão (4.2.2) através de uma linha cheia. Os pontos pretos são os obtidos pelo GRN iterativo na condição em que não temos espalhamento e hibridização. O resultado é ainda comparado com o modelo quadrático, pontos em 'x' vermelhos, onde utilizamos este termo quadrático quando diagonalizamos diretamente (não iterativamente) o Hamiltoniano quadrático, assim é apenas para diferenciar do resultado obtido pelo método iterativo do GRN que nos dá o espectro de muitos corpos. A interpretação para esse resultado é a seguinte: para baixas temperaturas, muito menores que ε_d/k_B, apenas o estado de mais baixa energia das impurezas é acessível e, portanto, sendo a energia média quase constante, C_{imp}, que é a derivada da energia média, vai a zero. Com o aumento da temperatura, os estados com um elétron e com dois elétrons passam a ser populados, refletindo no calor específico como um pico. Para temperaturas maiores que ε_d, como não temos mais estados acessíveis para o elétron, a energia média passa a ser constante novamente e o calor específico decresce. Ou seja, temos um pico em C_{imp}, sendo que a temperatura em que este pico ocorre é encontrada de forma padrão, ou seja, derivando a Eq.(4.2.2) em relação à temperatura e igualando o resultado a zero. O valor obtido para a temperatura do pico, T_P (indicado pela seta preta na Fig.(4.2.2)), é o seguinte:

$$k_B T_P/D \cong 0.417\varepsilon_d. \tag{4.2.4}$$

O sistema é interpretado como tendo um 'reservatório de energia' nas impurezas representado pelo nível ε_d.

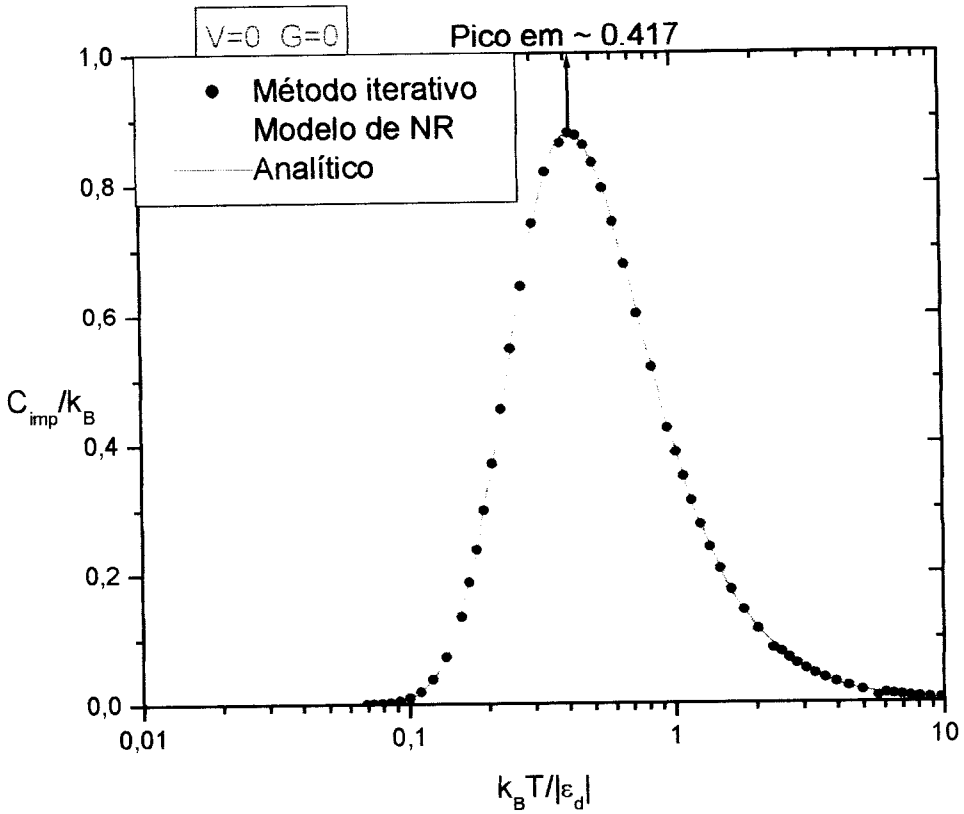

Figura 4.2.2: Curva universal de calor específico das impurezas em função da temperatura escalada. A linha cheia mostra o resultado analítico. Os pontos vermelhos em 'x' mostram os resultados obtidos da diagonalização simples do modelo. Finalmente os pontos circulares pretos são os obtidos pelo método iterativo do GRN. A altura do pico é o dobro de um sistema de dois níveis. A seta preta indica o local do pico.

A Figura 4.2.3 mostra a suscetibilidade de carga, onde também mostramos sua universalidade neste caso em que $V = 0$ e $G = 0$. Devemos notar que temos três estados possíveis de ocupação das impurezas $n_d = 2$, $n_d = 1$ ou $n_d = 0$. Desta forma, o subespaço de $Q = 2$ é caracterizado por $n_d = 2$, o subespaço de $Q = 1$ por $n_d = 1$, sendo que temos duas possibilidades para este caso, e o subespaço de carga zero por $Q = 0$ por $n_d = 0$. Assim, podemos começar analisando o valor da suscetibilidade em altas temperaturas. Como o resultado líquido da Eq.(4.1.6) é fornecer a suscetibilidade das impurezas, podemos entender o valor limite 0.5 para altas temperaturas simplesmente calculando $T\chi_{imp}$ para um STN isolado. Neste caso, o sistema se comporta como se todos os níveis da impureza estivessem degenerados,

uma vez que a escala de temperatura considerada é muito maior que a diferença de energia entre os níveis dos três subespaços:

$$k_B T\chi_{imp} = \frac{(2)^2 + 2\cdot(1)^2 + (0)^2}{4} - \frac{[2+2\cdot 1+0]^2}{16} = \frac{1}{2} \quad \text{para} \quad T \to \infty . \qquad (4.2.5)$$

Para entendermos o comportamento em baixas temperaturas, notemos que ou o estado fundamental do sistema é o subespaço de duas partículas (para $\varepsilon_d < 0$), ou é de zero partícula (para $\varepsilon_d > 0$). Portanto, não haverá flutuação de carga, pois somente o estado fundamental é acessível e, então, a suscetibilidade vai continuamente a zero.

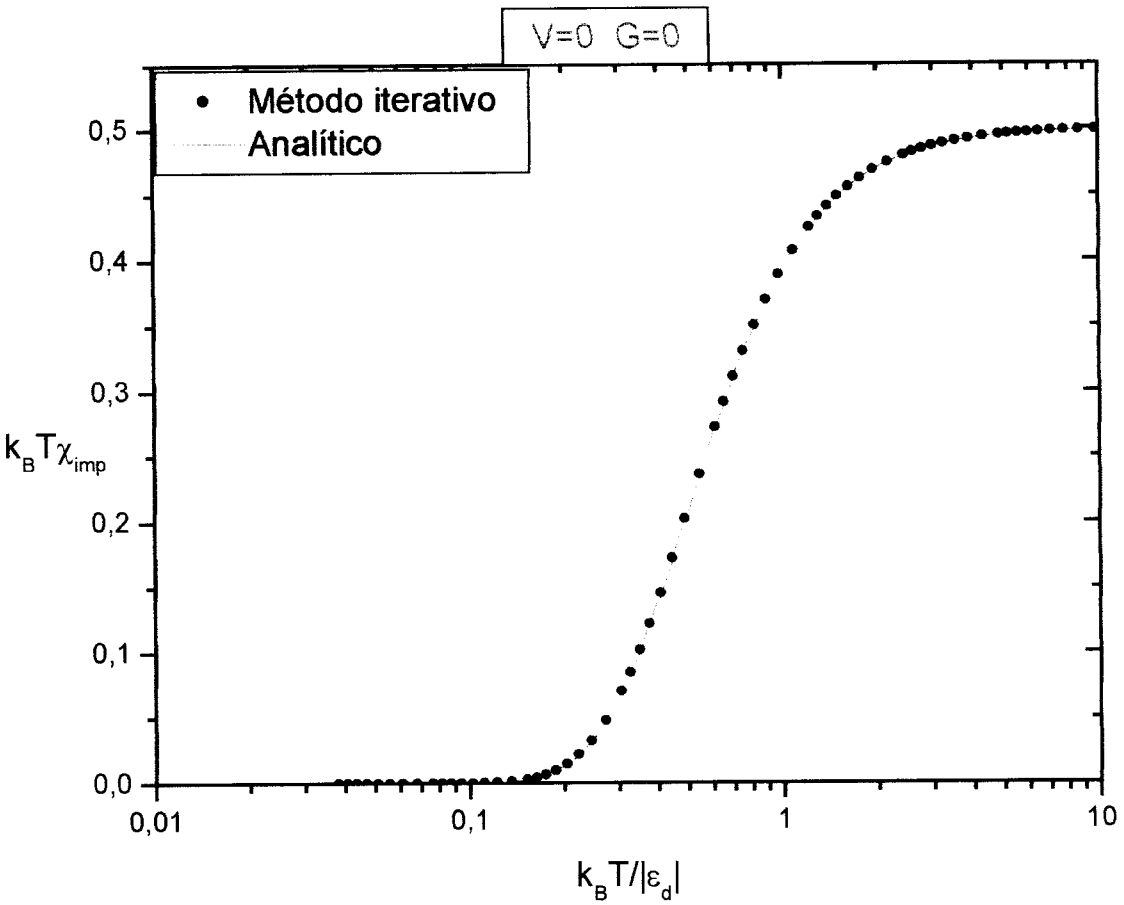

Figura 4.2.3: Suscetibilidade de carga em função da temperatura. A curva se comporta como esperado, saindo de uma flutuação 0,5 em altas temperaturas (ver Eq. 4.2.5) e indo continuamente a zero conforme a temperatura é abaixada, uma vez que não há flutuação de carga em baixas temperaturas (só é acessível o estado fundamental).

Acrescentando um pouco mais de complexidade, iremos adicionar agora a hibridização no modelo. Isso será feito na próxima seção.

4.3 – Setor $G = 0$: Hibridização $V \neq 0$

No calor específico da Fig.4.2.2 e na suscetibilidade de carga da Fig.4.2.3 verificamos apenas o caso mais elementar, que foi considerar um STN desacoplado da banda. O próximo passo é verificar qual o efeito da hibridização nesse problema. Esse é o caso do Modelo de Nível Ressonante que iremos discutir um pouco a seguir. Com a hibridização temos uma física muito mais rica do que no caso anterior, pois podemos comparar a competição entre dois parâmetros do modelo numa situação mais realista.

Temos, aqui, um duplo Hamiltoniano de Nível Ressonante (um que denominaremos de canal par e um de canal ímpar). Assim, o Hamiltoniano da Eq.(3.4.8) fica:

$$\begin{aligned} H_N^{NR} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \Bigg\{ & \sum_{n=0}^{N-1} [\tilde{\varepsilon}_n^z [f_{n,+}^+ f_{n+1,+} + f_{n,-}^+ f_{n+1,-} + H.c.) + \\ & + \varsigma_{n+} f_{n,+}^+ f_{n,+} + \varsigma_{n-} f_{n,-}^+ f_{n,-}] + \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}} [d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-] + \\ & + \sqrt{2}\tilde{V} [N_+ f_{0+}^+ d_+ + N_- f_{0-}^+ d_- + H.c.] \Bigg\}. \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

H_N^{NR} é um Hamiltoniano quadrático e, portanto, de partícula independente. Para diagonalizá-lo, podemos usar procedimentos mais simples que o iterativo definido pelo GRN.

Antes de descrevê-lo, notemos que podemos escrever o Hamiltoniano da Eq.(4.3.1) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H_N^{NR} = & \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ H_{N+}^{bc} + (V_+ f_{0+}^+ d_+ + H.c.) + \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}} d_+^+ d_+ \right\} + \\ & + \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ H_{N-}^{bc} + (V_- f_{0-}^+ d_- + H.c.) + \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{d}} d_-^+ d_- \right\} = H_{N+}^{NR} + H_{N-}^{NR}, \end{aligned} \tag{4.3.2}$$

onde $H_{N\pm}^{bc}$ representa o canal par (+) ou ímpar (−) da banda de condução. O termo $V_\pm$ representa uma hibridização efetiva com sua respectiva banda e é dado por:

$$V_\pm = \sqrt{2}\tilde{V} N_\pm . \tag{4.3.3}$$

Para diagonalizar o Hamiltoniano (4.3.2), definimos o vetor linha $\hat{f}_{\pm}^{+} = (d_{\pm}, f_{0\pm}^{+}, f_{1\pm}^{+}, \ldots, f_{N\pm}^{+})$, e o vetor coluna conjugado $\hat{f}$. Temos, então, que

$$H_N^{NR} = \hat{f}_{+}^{+} \mathrm{H}_{N+}^{NR} \hat{f}_{+} + \hat{f}_{-}^{+} \mathrm{H}_{N-}^{NR} \hat{f}_{-}, \tag{4.3.4}$$

onde a matriz $\mathrm{H}_{N\pm}^{NR}$, de dimensão $(N+2)\times(N+2)$, é tridiagonal, sendo seus elementos dados por

$$[\mathrm{H}_{\pm}^{NR}]_{1,1} = \tilde{\varepsilon}_d, \quad [\mathrm{H}_{\pm}^{NR}]_{1,2} = [\mathrm{H}_{\pm}^{NR}]_{2,1} = V_{\pm}. \tag{4.3.5}$$

Os elementos diagonais da BC são dados por

$$[\mathrm{H}_{N\pm}^{NR}]_{n,n} = \varsigma_{n-2}\delta_{n,n}, \qquad n = 2,3,\ldots N+2, \tag{4.3.6}$$

enquanto os codiagonais são dados por:

$$[\mathrm{H}_{N\pm}^{NR}]_{n,m} = \varepsilon_{n-2}\delta_{n+1,m} + \varepsilon_{n-3}\delta_{n,m+1}, \qquad n = 2,3,\ldots N+2. \tag{4.3.7}$$

As matrizes definidas por $\mathrm{H}_{N\pm}^{NR}$ são agora facilmente diagonalizadas. Com sua diagonalização, temos as energias de partícula independente do modelo neste setor $G = 0$. Os Hamiltonianos acima comutam entre si, assim os estados de muitos corpos podem ser construídos preenchendo-se o espectro de cada sub-espaço de partícula independente. Desta forma, a função de partição é o produto

$$Z = Z_{+} \cdot Z_{-}, \tag{4.3.8}$$

onde

$$Z_{\pm} = Tr \exp(-\beta H_{N\pm}). \tag{4.3.9}$$

Isso oferece um maneira muito mais rápida de se obter as quantidades termodinâmicas do que a implementação completa (iterativa) do GRN, sendo esta necessária para a diagonalização do Hamiltoniano quártico H_N, Eq.(3.4.8).

Outro ponto bastante interessante é que este caso ainda possui solução analítica para $\Delta = 0$, quando, então $\varsigma_{np} = 0$. Esta solução é adaptada da obtida por Schotte num problema de uma impureza com spin[39] dada por:

$$\frac{C_{imp}}{k_B} = \frac{2s\xi}{\pi k_B T} - 2\,\mathrm{Re}\{\frac{\xi^2}{(2\pi k_B T)^2}[(2s+1)^2 \times$$

$$\times \Psi'(1+\frac{\xi}{2\pi k_B T}(2s+1)) - \Psi'(1+\frac{\xi}{2\pi k_B T})]\}, \qquad (4.3.10)$$

onde Ψ' é a derivada da função digama [40]. No caso original de Schotte, ξ correspondia à largura de linha Γ da impureza e a um campo magnético H aplicado e era dado por: $\xi = \Gamma + i\mu_B gH$.

No nosso caso não temos o campo magnético, mas temos a energia do nível da impureza ε_d, de modo que podemos fazer $\xi = \Gamma + i\varepsilon_d$ [35]. No artigo de Schotte, a variável s da Eq.(4.3.10) está associada ao spin da impureza, porém, no nosso problema podemos associá-la à paridade. Como temos dois graus de liberdade para a paridade (par ou ímpar), nosso problema corresponde a um caso de spin $1/2$, ou seja, $s = 1/2$. A última observação a ser feita é que estamos trabalhando com um problema com duas bandas o que faz com que possamos distinguir os termos de hibridização, V, da impureza com cada uma das bandas. Isso dará origem a dois Γ que podem ser diferentes, e que chamaremos de $\Gamma_+ = \pi\rho V_+^2$ e $\Gamma_- = \pi\rho V_-^2$. Feitas essas considerações chegamos à seguinte expressão para o calor específico:

$$\frac{C_{imp}}{k_B} = \sum_{p=+,-} 2\,\mathrm{Re}\left\{\frac{\Gamma_p + i\,\varepsilon_d}{2\pi\,k_B\,T} - \frac{(\Gamma_p + i\,\varepsilon_d)^2}{(2\pi\,k_B\,T)^2}\Psi'\left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma_p + i\,\varepsilon_d}{2\pi\,k_B\,T}\right)\right\}. \qquad (4.3.11)$$

Também para $T\chi_{imp}$ podemos adaptar a solução de Schotte para a suscetibilidade magnética. Seguindo as mesmas redefinições feitas no parágrafo anterior temos:

$$k_B T\chi_{imp} = \frac{1}{2\pi^2}\sum_{p=+,-} \mathrm{Re}\left\{\Psi'\left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma_p + i\,\varepsilon_d}{2\pi\,k_B\,T}\right)\right\}. \qquad (4.3.12)$$

Podemos, portanto, comparar nossos resultados numéricos, e veremos que concordam muito bem com a solução analítica.

• Análise dos Resultados para $\Delta = 0$

Comecemos analisando o caso em que $\Delta = 0$, Fig.4.3.1. Neste caso, voltamos à aproximação em que $S = \operatorname{sen} k_F R / k_F R$. Nesta Figura, mostramos os resultados para C_{imp} e $T\chi_{imp}$. Nela mostramos novamente um caso onde só temos o STN desacoplado da banda com valor de $\varepsilon_d = 0.001D$ (círculos pretos). Um outro caso extremo que mostramos é quando $\varepsilon_d = 0$ e $V = 0.1D$ (círculos rosa). Neste último caso, se não houvesse a hibridização V não teríamos nenhum pico em C_{imp}, sendo seu valor nulo para qualquer temperatura, já que todos os estados das impurezas seriam degenerados. A presença de V gera um mecanismo em que os elétrons da impureza podem acessar níveis da banda diferente do nível de Fermi. Com isso temos o aparecimento do pico em C_{imp}, porém, com uma forma mais alargada e, consequentemente, com uma altura menor, já que a área da curva, na escala logarítmica, deve ser igual à $\ln(w)$, onde w é o número de graus de liberdade das impurezas, que neste caso é quatro (temos quatro estados possíveis para as impurezas).

A Fig.4.3.1 mostra também o comportamento das curvas de calor específico quando fixamos ε_d (neste caso $\varepsilon_d = 0.001D$) e aumentamos V. Note que com o aumento de V, as curvas deixam o comportamento simples que tínhamos no STN e passam a se alargar e diminuir sua altura devido ao aumento da largura dos níveis de energia da impureza. Para valores grandes de V o comportamento da curva é regido basicamente pelo efeito da hibridização, enquanto para valores pequenos de V o comportamento é apenas levemente alterado em relação ao STN.

Todos os resultados são comparados com os obtidos pelo Hamiltoniano quadrático (4.3.2). Já as linhas cheias são os resultados analíticos da Eq.(4.3.11), para C_{imp}. Como podemos ver os resultados obtidos com o método iterativo reproduzem muito bem todos os resultados obtidos analiticamente pelas, Eq.(4.3.11), ou numericamente, diagonalizando o Hamiltoniano quadrático.

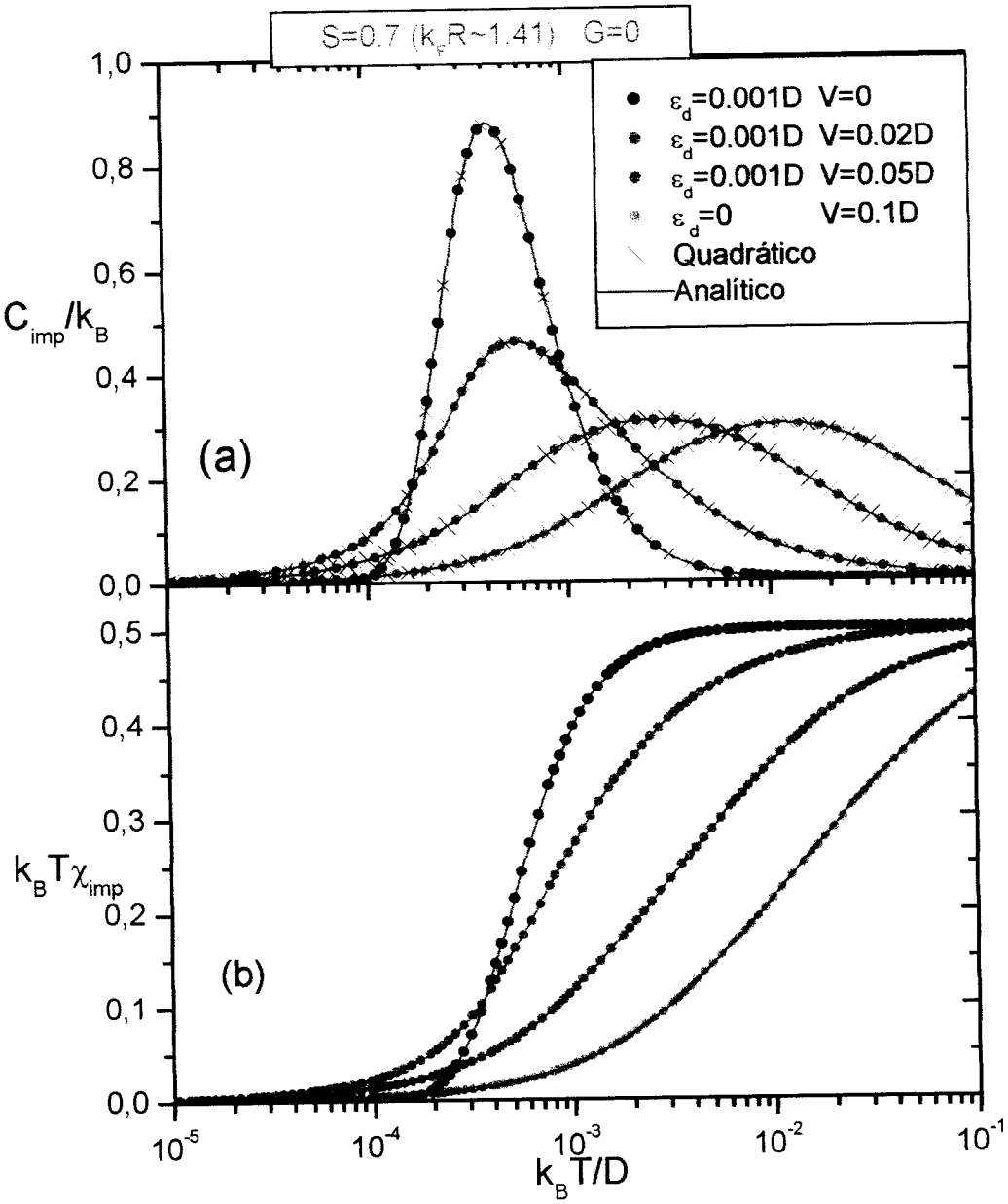

Figura 4.3.1: Curvas de calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) em função da temperatura mostrando o efeito da hibridização V no nosso sistema em uma situação onde não temos espalhamento dos elétrons da BC, $G = 0$. Utilizamos S=0.7, o que equivale a $k_F R = 1.41$. Os pontos em forma de círculos no gráfico foram obtidos pelo método iterativo do GRN. Os pontos em 'x', que só são mostrados nas curvas de C_{imp}, são os obtidos pela diagonalização simples do modelo de NR. Finalmente, as linhas cheias representam os resultados analíticos do modelo de NR Eq.(4.3.11) para C_{imp} e Eq.(4.3.12) para $T\chi_{imp}$. Notemos que a presença de V faz com que tenhamos um pico para C_{imp} mesmo para $\varepsilon_d = 0$ (círculos rosa). Isso só é possível porque a hibridização faz com que elétrons das impurezas possam acessar níveis da BC diferentes do Nível de Fermi. Quando o valor de V é grande em relação à ε_d o seu efeito predomina nas curvas de C_{imp}. A suscetibilidade tende a ir mais rapidamente a zero com o aumento de V em baixas temperaturas. O limite 0.5 para altas temperaturas também é mais lento para se atingir com o aumento da hibridização.

Para a suscetibilidade de carga temos, também, o comportamento esperado com $T\chi_{imp}$ indo a zero em baixas temperaturas, uma vez que, novamente, somente o subespaço $n_d = 0$ é acessível (pois $\varepsilon_d > 0$ aqui). Para altas temperaturas, os valores tendem a 0.5, já que para estas temperaturas os quatro estados estão praticamente degenerados. Os resultados são comparados com os obtidos pela expressão analítica de Schotte Eq.(4.3.12). Outra vez, os resultados coincidem muito bem.

• Efeito da Assimetria ($\Delta \neq 0$)

Na Figura 4.3.2 começamos a explorar o efeito da assimetria, Δ, no calor específico e na suscetibilidade de carga. A Fig. 4.3.2 mostra a dependência de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ com a temperatura para $G = 0$, $k_F R = 2$, $\varepsilon_d = -0.001D$, para duas hibridizações V e duas assimetrias, $\Delta = 0$ e $\Delta = 1$. O efeito da assimetria é visível para hibridizações tão grandes quanto $0.1D$. Para pequenos valores de V, $V = 0.01D$, não vemos dependência apreciável das propriedades termodinâmicas com Δ. Em altas temperaturas, as curvas com diferentes Δ tendem ao mesmo valor.

Tanto C_{imp} quanto $T\chi_{imp}$ mostram comportamento tipo líquido de Fermi em baixas temperaturas, isto é, o calor específico é linear e a suscetibilidade é constante, como mostram as inserções da Fig.4.3.2. Nas inserções, t significa $t = k_B T/D$, sendo que mostramos as funções lineares que ajustam os pontos nesta região de baixas temperaturas para $V = 0.01D$ e $\Delta = 0$ (reta rosa) ou $\Delta = 1$ (reta verde). Note que as inclinações das curvas em baixas temperaturas são diferentes, uma vez que temos relações de dispersão diferentes para cada valor de Δ. Como a inclinação do calor específico está relacionada com a massa efetiva dos elétrons, concluímos que com o aumento de Δ há uma diminuição da massa efetiva.

A razão de Wilson[23], é dada por:

$$R = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T \chi_{imp}}{C_{imp}/k_B}, \tag{4.3.13}$$

definida aqui como a suscetibilidade de carga ao invés da suscetibilidade magnética (convenientemente, removemos o fator $4/g^2$ da definição usual de R). A razão R dá no limite $T \to 0$ o valor $R = 1$, como pode ser obtido diretamente das Eqs.(4.3.11) e (4.3.12) para quaisquer valores dos parâmetros do modelo (neste setor

$G=0$). Nossos valores numéricos de R têm uma concordância de 2%, e também mostram que R não depende nem mesmo de Δ.

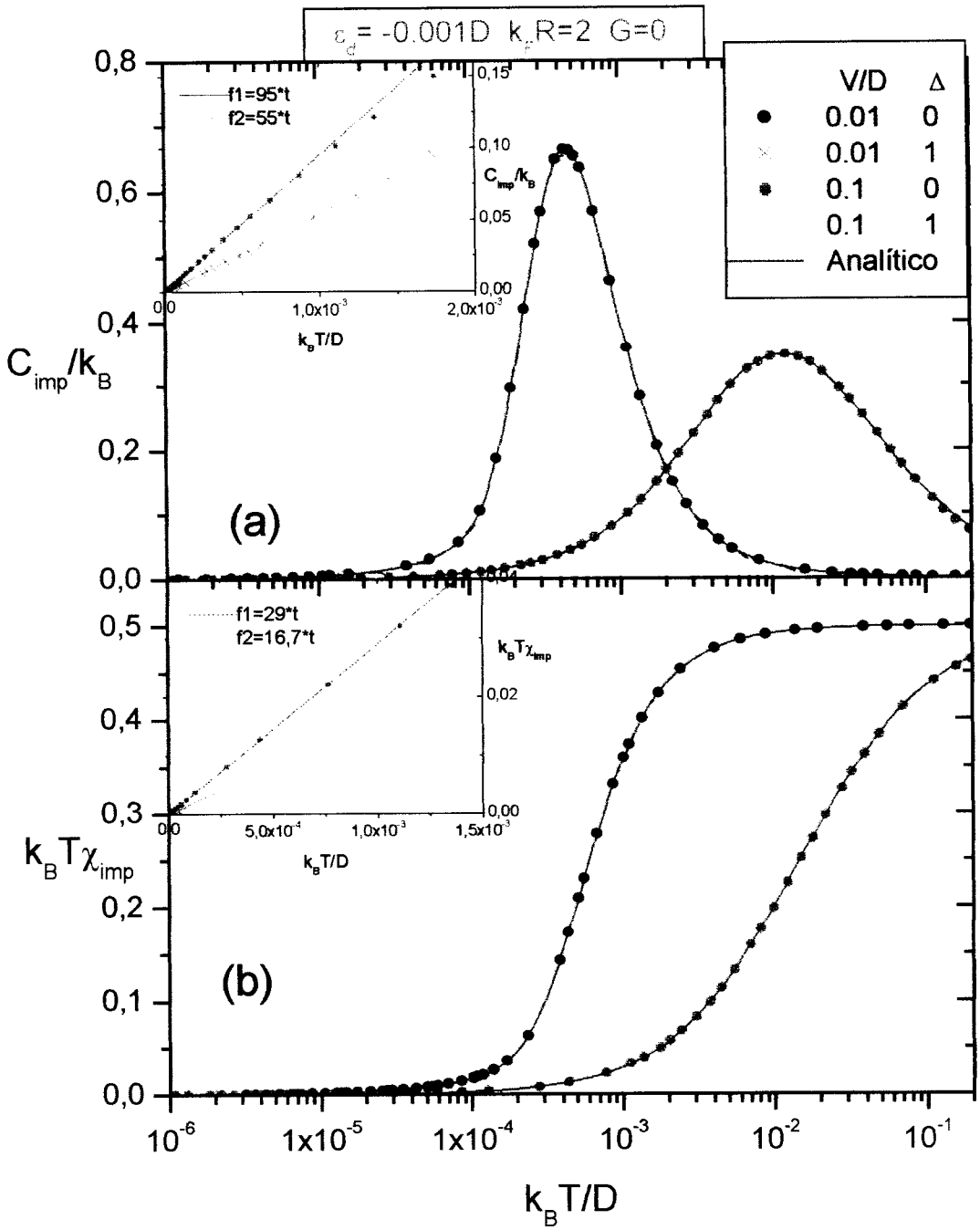

Figura 4.3.2: Curvas de calor específico dependente da temperatura (a) e suscetibilidade de carga (b). Somente para hibridização $V \geq 0.1D$ o efeito da assimetria Δ é importante. Para $\Delta = 0$ todos os dados concordam com as expressões analíticas como tínhamos mostrados na Fig. 4.3.1, tanto para C_{imp}/k_B, como para $k_B T\chi_{imp}$. As inserções mostram o comportamento linear de C_{imp}/k_B e $k_B T\chi_{imp}$ (comportamento tipo liquído de Fermi) em baixas temperaturas, onde $t = k_B T/D$, para $V = 0.1D$ e duas assimetrias, $\Delta = 0$ (linha verde) e $\Delta = 1$ (linha rosa), sendo as linhas funções lineares que melhor ajustam nossos pontos numéricos nesta região de temperatura. Para altas temperaturas, $k_B T >> \varepsilon_d$, os quatro estados locais estão praticamente degenerados, gerando para a suscetibilidade o limite 0.5. Para baixas temperaturas, há somente um estado local, assim, não há flutuação de carga e a suscetibilidade vai a zero. Como esperado, para altas temperaturas todas as curvas são independentes de Δ.

4.4 – Setor $V = 0$: Espalhamento $G \neq 0$

Uma outra situação limite do nosso modelo é quando o termo de hibridização, $V = 0$, e o termo de espalhamento, $G \neq 0$. Nesse caso ainda podemos comparar os resultados obtidos pelo método iterativo com resultados obtidos por processos mais simples, já que podemos tratar este caso como um Hamiltoniano quadrático. Vejamos como isso se dá. O Hamiltoniano de FK sem o termo de hibridização é dado por:

$$\begin{aligned} H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \{ & H_{bc} + \varepsilon_d [d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2] + \\ & + G[N_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^+ f_{0-}][d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2] + \\ & + G N_+ N_- [f_{0+}^+ f_{0-} + f_{0-}^+ f_{0+}][d_1^+ d_1 - d_2^+ d_2] \}, \end{aligned} \tag{4.4.1}$$

onde, por conveniência, nós reintroduzimos os operadores d_1 e d_2 (ver Eq.3.2.2). Embora este Hamiltoniano pareça ainda muito complicado, ele pode ser tratado quadraticamente se percebermos que H_N, sem o termo de hibridização V, comuta com o número de ocupação local das impurezas $n_1 = d_1^+ d_1$ e $n_2 = d_2^+ d_2$. Cada número de ocupação da impureza, n_i, pode ter o valor $n_i = 0$ ou 1 (com $i = 1$ ou 2). Assim, qualquer autovetor de muitos corpos de H_N tem o número de ocupação total das impurezas, $n_d = n_1 + n_2$, zero, um ou dois; não há misturas em um único autovetor destas três ocupações, uma vez que $V = 0$. Assim, podemos dividir H_N em três subespaços de carga das impurezas, sendo que cada um destes subespaços são quadráticos. Desta forma podemos ter uma das três possibilidades abaixo:

Subespaço de zero partícula ($n_d = 0$):

Para $n_d = 0$ as impurezas estão livres e o Hamiltoniano (4.4.1) é reduzido à BC, uma vez que o segundo e terceiro termos se anulam. Com isso, temos

$$H_N = H_{bc}. \tag{4.4.2}$$

Neste caso temos o espectro de banda livre. Sendo assim, o espectro de energia não depende de $k_F R$ ou Δ, como veremos nos resultados. Lembrando que o espectro total é composto de duas partes, uma representando a banda par e outra a

banda ímpar, sendo que os autovalores são iguais neste caso e dados aproximadamente por (para $z=1$):

$$\frac{2}{1+\Lambda^{-1}}\Lambda^{\frac{N-1}{2}}\varepsilon_n = \begin{cases} \pm\Lambda^{|n|-1} \\ \pm\Lambda^{|n|-1} \end{cases}, \tag{4.4.3}$$

onde $n=-(N+1)/2,\ldots,(N+1)/2$, com os sinais acima sendo positivo se $n>0$ e negativo se $n<0$.

Subespaço de uma partícula ($n_d = 1$):

Para $n_d = 1$ temos duas possibilidades, já que o elétron pode estar na impureza 1, $n_1 = 1$ e $n_2 = 0$, ou na impureza 2, $n_1 = 0$ e $n_2 = 1$. Nestes casos, o Hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} H_N = H_{bc} + \varepsilon_d d_1^+ d_1 + G[N_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^+ f_{0-} + \\ + N_+ N_- (f_{0+}^+ f_{0-} + f_{0-}^+ f_{0+})] d_1^+ d_1, \end{aligned} \tag{4.4.4}$$

se $n_1 = 1$ e $n_2 = 0$, ou se $n_1 = 0$ e $n_2 = 1$, temos

$$\begin{aligned} H_N = H_{bc} + \varepsilon_d d_2^+ d_2 + G[N_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^+ f_{0-} - \\ - N_+ N_- (f_{0+}^+ f_{0-} + f_{0-}^+ f_{0+})] d_2^+ d_2. \end{aligned} \tag{4.4.5}$$

Esses dois Hamiltonianos possuem o mesmo espectro de energias, sendo que este espectro é composto por uma banda livre e uma banda espalhada por um potencial espalhador G, tal qual problemas envolvendo um único centro espalhador. Isso pode ser verificado através da Eq.(4.4.4) ou (4.4.5) após uma conveniente rotação dos operadores $f_{n,p}$ Novamente, o espectro não depende de $k_F R$ ou Δ, sendo as energias dadas, também, aproximadamente, por [Ref.25, pag.1076]:

$$\frac{2}{1+\Lambda^{-1}}\Lambda^{\frac{N-1}{2}}\varepsilon_n = \begin{cases} \pm\Lambda^{|n|-1} \\ \pm\Lambda^{|n|-1\pm\gamma} \end{cases}. \tag{4.4.6}$$

γ é a defasagem das funções de onda provocadas por G, sendo dado por [25]

$$\tan(\pi\gamma) = -\frac{\pi G}{D}. \tag{4.4.7}$$

Subespaço de duas partículas ($n_d = 2$):

Para $n_d = 2$, o Hamiltoniano fica:

$$H_N = H_{bc} + 2G[N_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^+ f_{0-}] + 2\varepsilon_d, \tag{4.4.8}$$

uma vez que o terceiro termo do Hamiltoniano (4.4.1) se anula devido ao sinal negativo entre os operadores das impurezas. O espectro, neste caso em que $n_d = 2$, depende de $k_F R$ e Δ, desde que agora ambas as impurezas, uma em $R/2$ e a outra em $-R/2$, estão ocupadas. Aqui, podemos ver que temos duas bandas espalhadas com potenciais efetivos diferentes: uma banda será espalhada por um potencial efetivo dado por $2GN_+^2$ e a outra banda por um potencial efetivo $2GN_-^2$. Com isso, as energias agora são dadas, aproximadamente, por:

$$\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \varepsilon_n = \begin{cases} \pm \Lambda^{|n|-1\pm\gamma_-} \\ \pm \Lambda^{|n|-1\pm\gamma_+} \end{cases}, \tag{4.4.9}$$

com

$$\tan(\pi\gamma_\pm) = -\frac{2\pi G N_\pm^2}{D}. \tag{4.4.10}$$

Com as energias dadas por (4.4.3), (4.4.6) e (4.4.9), poderíamos encontrar a energia média e a função de partição, Z_{nd}, de cada sub-espaço Com isso, apesar de não termos um expressão analítica de C_{imp}, teríamos o resultado obtido a partir destes espectros de partículas independentes. Contudo elas são apenas boas aproximações, mas não são exatas. Por isso, obtivemos o espectro de energias diretamente da diagonalização numérica dos H_N (Eqs. (4.4.2), (4.4.4) ou (4.4.5) e (4.4.8)). A diagonalização numérica dos H_N é extremamente rápida, uma vez que, como dissemos, são subespaços quadráticos. Assim, mostraremos aqui os resultados obtidos pela diagonalização iterativa do GRN, comparada com o método quadrático da diagonalização de cada um dos subespaços descritos acima. Calculamos C_{imp} através da energia média do sistema como:

$$C_{imp} = \frac{d\langle E\rangle}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{d\langle E\rangle}{d\beta} \tag{4.4.11}$$

onde $\langle E\rangle$ é a energia média do sistema definida por

$$\langle E\rangle = \frac{TrHe^{-\beta H}}{Z} = k_B T^2 \frac{d\ln Z}{dT}, \tag{4.4.12}$$

sendo Z a função de partição total do sistema. Devemos tomar cuidado neste ponto, pois a função de partição total do sistema não será o produto de cada um dos subespaços acima, mas sim a soma dos três, uma vez que, como vimos, temos três subespaços independentes em suas ocupações. Portanto,

$$Z = Z_0 + 2Z_1 + Z_2, \tag{4.4.13}$$

onde Z_0, Z_1 e Z_2 é a função de partição (Z_{nd}) de partícula zero ($n_d = 0$), um ($n_d = 1$) ou dois ($n_d = 2$) das impurezas, respectivamente. O fator dois que multiplica Z_1 é devido a termos dois subespaços de carga um. A função Z_{nd} e para um sistema com níveis de partículas independentes $\varepsilon_j(n_d)$ da BC é dada por

$$Z_{n_d} = e^{-n_d \cdot \beta \cdot \varepsilon_d} \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j(n_d)}, \tag{4.4.14}$$

onde $\{n_j\}$ representa a soma sobre todas as configurações. Neste caso, em que não consideramos spin, $n_j = 0$ ou $n_j = 1$. A ocupação total das impurezas é representada por n_d e pode valer, como vimos, 0, 1 ou 2 de acordo com o subespaço considerado. As energias da banda correspondentes a cada subespaço também são rotuladas por $\varepsilon_j(n_d)$ Com isso, a função Z_{nd} fica

$$Z_{n_d} = e^{-\beta \cdot n_d \cdot \varepsilon_d} \prod_j (1 + e^{-\beta \varepsilon_j(n_d)}). \tag{4.4.15}$$

Substituindo (4.4.15) e (4.4.13) em (4.4.12), obtemos para a energia média:

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z_0 + 2Z_1 + Z_2}(Z_0 E_0 + 2Z_1 E_1 + Z_2 E_2) - E_0, \tag{4.4.16}$$

onde E_0, E_1 e E_2 são as energias médias correspondentes a cada subespaço. Na Eq.(4.4.16) é subtraída a energia média da banda livre, E_0, para que tenhamos a contribuição das impurezas. A energia média de cada subespaço é dada por

$$\left\langle E_{n_d} \right\rangle = n_d \varepsilon_d + \sum_j \frac{\varepsilon_j(n_d) e^{-\beta \varepsilon_j(n_d)}}{(1+e^{-\beta \varepsilon_j(n_d)})}. \tag{4.4.17}$$

No somatório acima só entram as energias, $\varepsilon_j(n_d)$, da BC (energia da BC livre no caso do subespaço de carga zero, $n_d = 0$, ou as energias da BC espalhadas nos outros dois subespaços, $n_d = 1$ e $n_d = 2$.

Obtida a energia média por (4.4.16), derivamos de acordo com a Eq.(4.4.11) e obtemos C_{imp}. A dificuldade ocorre no cálculo de Z_{nd}, que aparece explicitamente na energia média. Para calcular computacionalmente esta Z_{nd}, implementamos o programa para diagonalizar o modelo através do software MAPLE, ao invés do Fortran que foi utilizado para fazer o programa do processo iterativo do GRN. Com isso, alcançamos temperaturas suficientemente baixas.

Comecemos agora a analisar alguns resultados de C_{imp} e de $T\chi_{imp}$ para dois valores de G, e $\varepsilon_d = 0.0001D$, Figura 4.4.1. Para $\varepsilon_d > 0$, o estado fundamental pertence ao subespaço $n_d = 0$, uma vez que os outros subespaços têm energia adicional ε_d ou $2\varepsilon_d$. O deslocamento de fase introduzido por G aumenta cada nível de energia dos subespaços $n_d = 1$ e $n_d = 2$, conforme mostram as Eqs.(4.4.6) e (4.4.9), respectivamente, e, assim, aumentam seus estados fundamentais também, em relação a $n_d = 0$. Assim, para valores positivos de ε_d o estado fundamental está sempre no subespaço $n_d = 0$, não importando o valor de G. Quanto maior G, maior o nível efetivo de separação ε_d^* entre o subespaço $n_d = 0$ e os subespaços $n_d = 1$ ou 2. Desta forma, maior é a temperatura onde o pico de C_{imp} ocorre (e onde ocorre o ponto de inflexão de $T\chi_{imp}$).

As inserções da Fig.4.4.1 mostram o diagrama de fluxo para os três menores níveis de energia de muitos corpos de H_N, para $G = 0.01D$, como função das

iterações, N, do NRG. Após poucos N, os estados excitados já estão com a energia bem alta. Isto porque o operador relevante [23] $\vartheta_d = \Lambda^{N/2}\varepsilon_d^*(d_1^+ d_1 + d_2^+ d_2)$, presente em H_N, levanta as energias de qualquer estado com $n_d \neq 0$, deixando os subespaços que tenham uma dependência com $k_F R$, isto é, aqueles com $n_d = 2$, com energia maior. Isso explica porque as curvas da Fig.4.4.1 são fracamente dependentes de $k_F R$ e Δ (exceto para $k_B T \approx D$ onde aparece alguma dependência). Quanto maior ε_d^* mais rápido o operador ϑ_d levanta os estados excitados.

Até onde sabemos, não há nenhuma expressão analítica para C_{imp} ou $T\chi_{imp}$ no setor $V = 0$, embora os subespaços de H_N assemelham-se aos bem conhecidos Hamiltonianos com potencial de espalhamento. Contudo, descobrimos um bom ajuste para os resultados utilizando as seguintes expressões obtidas considerando-se as impurezas livres (ver Eqs.(4.2.2) e (4.2.3)), mas com ε_d substituído por ε_d efetivo ε_d^* ajustável:

$$\frac{C_{imp}}{k_B} = 2(\beta\,\varepsilon_d^*)^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon_d^*}}{(1+e^{-\beta\varepsilon_d^*})^2} \tag{4.4.18}$$

e

$$k_B T\chi_{imp} = 2\frac{e^{-\beta\varepsilon_d^*} + 2e^{-2\beta\varepsilon_d^*} + e^{-3\beta\varepsilon_d^*}}{(1+e^{-\beta\varepsilon_d^*})^4}. \tag{4.4.19}$$

Para $G = 0$, isto é, impurezas livres, $\varepsilon_d^* = \varepsilon_d$ e estas equações voltam a ser as exatas, Eq.(4.2.2) e (4.2.3). As Eqs.(4.4.18) e (4.4.19) também são os limites das Eqs.(4.3.11) e (4.3.12), respectivamente, do setor $V = 0$. Os ajustes são mostrados na Fig.4.1.1 por linhas tracejadas. Para $G = 0.1D$ o ajuste não é tão bom para o C_{imp} para temperaturas $k_B T > 0.2D$ e para $T\chi_{imp}$ em escalas $k_B T > 0.05D$. Mas, para $G < 0.1D$ o ajuste é surpreendentemente bom para qualquer temperatura. Para $G \neq 0$ utilizamos a relação Eq.(4.2.4) para definirmos o nível de separação efetivo ε_d^*, ou seja:

$$k_B T_P / D = 0.417\,\varepsilon_d^*, \tag{4.4.20}$$

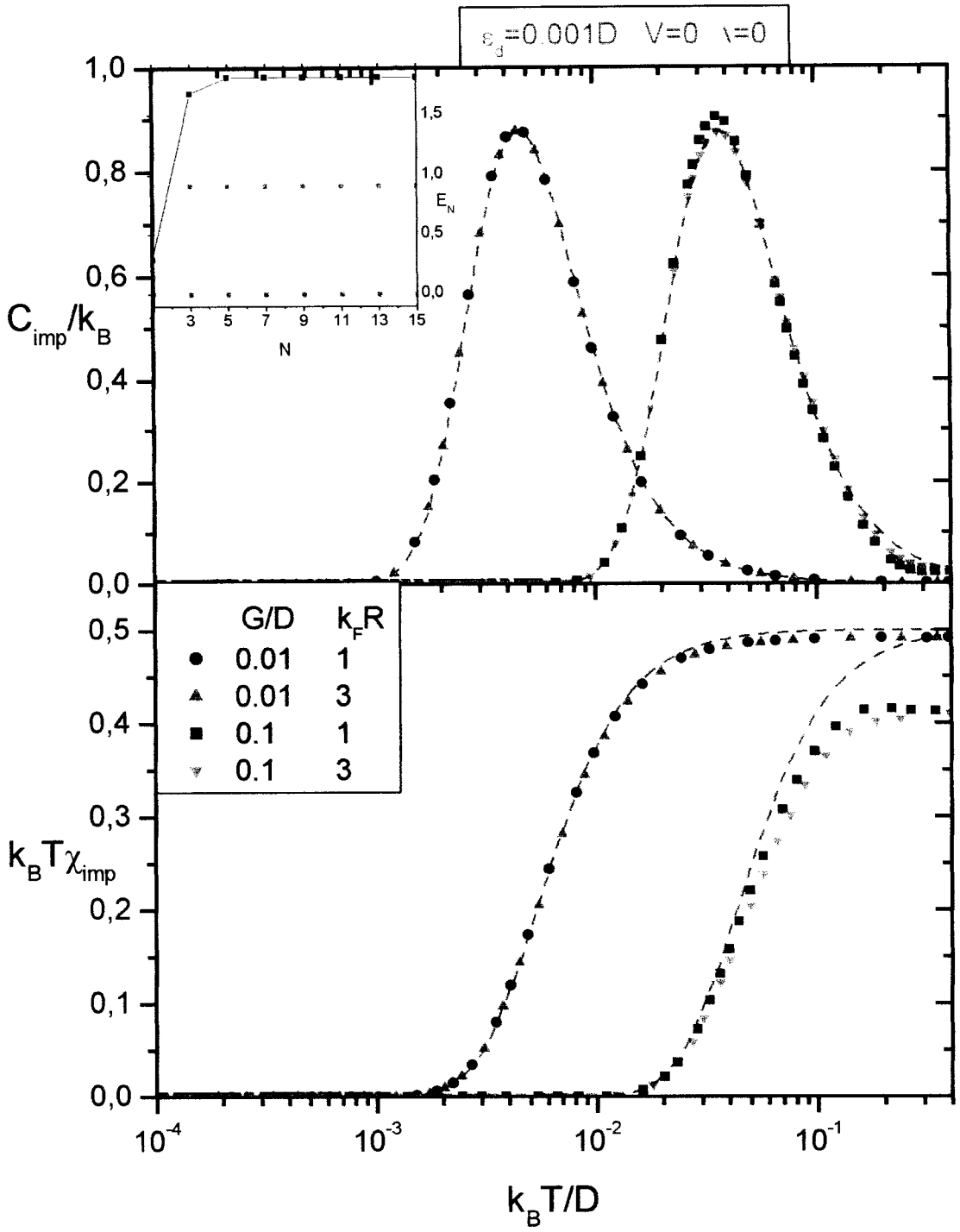

Figura 4.4.1: Calor específico em unidades de k_B e suscetibilidade de carga em função da temperatura. Devido ao deslocamento de fase introduzido pelo espalhamento Coulombiano G a separação do nível de energia efetiva ε_d^* é maior que a separação normal ε_d. Para $G = 0.01D$, Eq.(4.4.18) e Eq.(4.4.19) ajustam nossos dados com $\varepsilon_d^* = -0.011D$ e para $G = 0.1D$ elas ajustam os dados com $\varepsilon_d^* = 0.089D$ (ver linhas tracejadas). As inserções mostram, no caso de $G = 0.01D$, quão rápido os primeiros estados excitados são separados do estado fundamental conforme as iterações, N, do GRN vão de 1 até 15 (somente mostramos os valores ímpares de N).

Para valores negativos de ε_d, esperamos que o estado fundamental esteja no subespaço $n_d = 2$. Contudo, devido ao acréscimo de energia causado pelos deslocamento de fase (lembremos que $G > 0$), o estado fundamental pode também ser encontrado agora no subespaço $n_d = 0$. Então, há uma competição entre ε_d e G. A Fig.4.4.2 mostra o calor específico como função da temperatura para $G = 0.01D$, $k_F R = 1$ (bolinhas pretas), $k_F R = 3$ (quadrados vermelhos) e três valores de ε_d. Nós mantemos $\Delta = 0$, desde que, para os parâmetros usados nestas Figuras, não há dependência apreciável com Δ, como vimos na Fig. 4.4.1.

Para $\varepsilon_d = -0.1D$, Fig. 4.4.2.(a), $\varepsilon_d^* = -0.09D$, tendo como estado fundamental o subespaço $n_d = 2$. Depois de algumas iterações N, o operador relevante ϑ_d separa aquele estado fundamental dos estados excitados com $n_d = 0$ e 1. A inserção (a) mostra os três estados de muitos corpos de H_N com menor energia. Vemos que, depois de $N = 1$, os estados excitados já estão destacados do estado fundamental. Assim, o calor específico é praticamente independente de $k_F R$ ou Δ.

Para $\varepsilon_d = -0.01D$, Fig.4.4.2 (b), o deslocamento de fase reduz ε_d^* para valores muito pequenos, $\varepsilon_d^* = -0.000122D$, para $k_F R = 3$, e $\varepsilon_d^* = -0.00026D$ para $k_F R = 1$. O estado fundamental ainda está no subespaço $n_d = 2$, mas agora são necessárias muitas iterações N, ou, equivalentemente, muitas décadas de temperatura, para o operador relevante ϑ_d levantar os estados excitados de muitos corpos, como pode ser visto na inserção (4.4.2(b)). A mistura dos subespaços $n_d = 0$, 1 e 2 é responsável pela dependência de C_{imp} (e $T\chi_{imp}$) com $k_F R$. Isto, também introduz uma pequena dependência com Δ (não ilustrada). Isto lembra o setor $G = 0$, onde a hibridização misturava diferentes subespaços e C_{imp} e $T\chi_{imp}$ adquiriam uma dependência com $k_F R$ e Δ. (ver Fig.4.3.2).

Para $\varepsilon_d = -0.001D$, Fig.4.4.2(c), o deslocamento de fase levanta o nível de separação efetivo para $\varepsilon_d^* = 0.0089D$, e o estado fundamental está agora no subespaço $n_d = 0$. ϑ_d levanta os estados excitados muito rapidamente, como mostra a inserção (4.4.2(c)); C_{imp}, novamente não depende de $k_F R$ ou Δ.

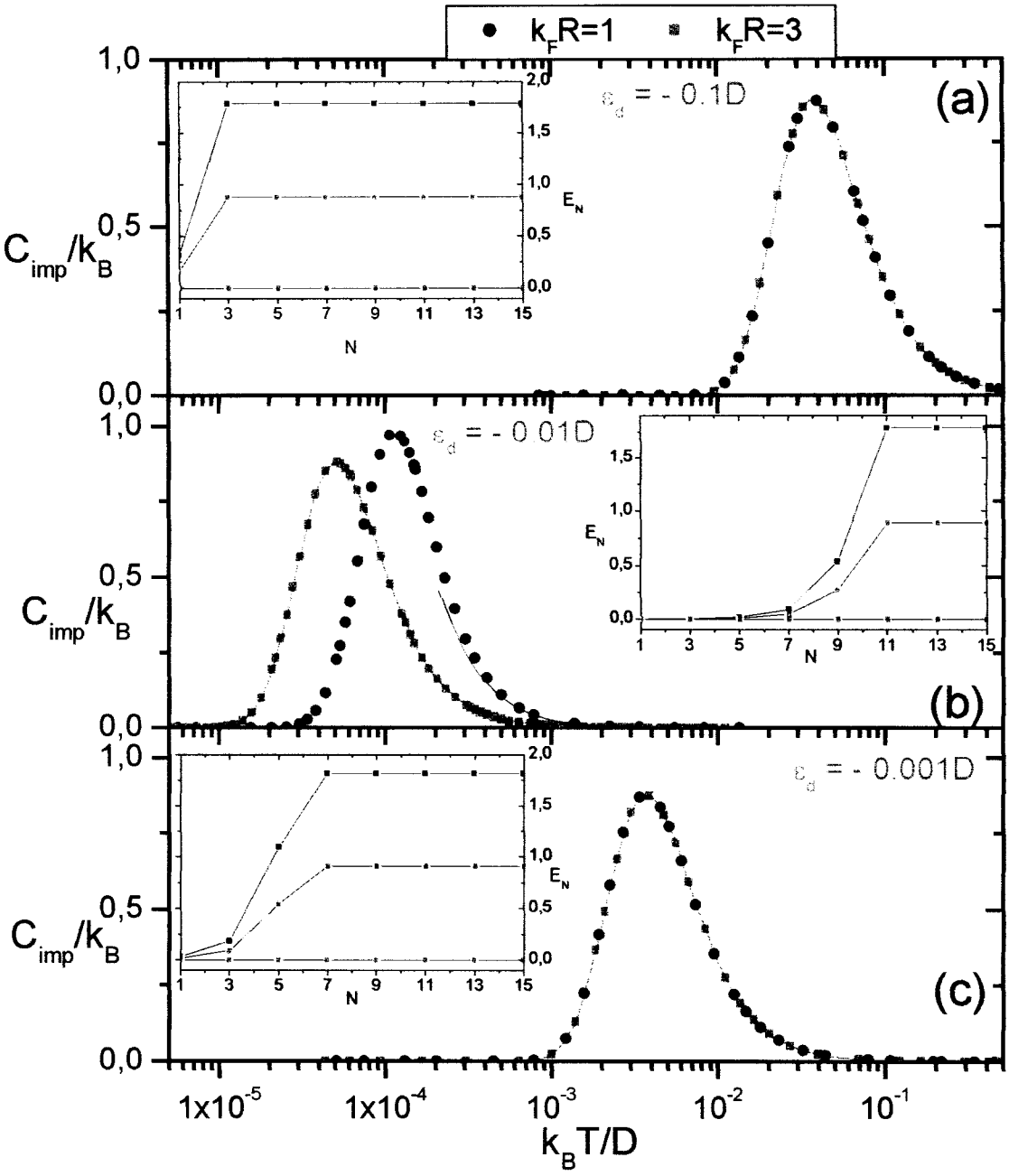

Figura 4.4.2: C_{imp} dependente da temperatura para valores de $k_F R = 1$ (bolas pretas) ou $k_F R = 3$ (quadrados vermelhos). As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.4.18) com separação de nível de energia efetivo ε_d^* apropriado. Em (a) $\varepsilon_d = -0.1D$ e o melhor ajuste é $\varepsilon_d^* = -0.09D$. Os estados excitados de muitos corpos são levantados muito rápido depois das primeiras iterações do GRN, como se vê na inserção. Assim, C_{imp} é totalmente independente de $k_F R$ (e Δ, não mostrado). Em (b) $\varepsilon_d = -0.01D$, resultando em um ε_d^* muito pequeno. Para $k_F R = 3$, $\varepsilon_d^* = -0.000122D$ e os primeiros estados de H_N são quase degenerados até $N = 7$, como indicado pela inserção. Isto introduz uma dependência com $k_F R$, observada em C_{imp}, mas uma dependência muito pequena com Δ (não ilustrada). Para $k_F R = 1$ os dados são melhor ajustados em baixas temperaturas usando $\varepsilon_d^* = -0.00023D$ e $\varepsilon_d^* = -0.00029D$ em altas temperaturas; o ajuste não é bom próximo ao pico. Em (c) $\varepsilon_d = -0.001D$ dando $\varepsilon_d^* = 0.0089D$, com o estado fundamental estando no sub-espaço $n_d = 0$. Os estados excitados sobem logo após $N = 3$, assim C_{imp} é quase independente de $k_F R$ (e de Δ, não mostrado).

Da Figura 4.4.1, ou das Eqs.(4.4.18) e (4.4.19), concluímos que, em baixas temperaturas, o calor específico tem um decaimento do tipo

$$C_{imp} \sim \frac{e^{-\beta \varepsilon_d^*}}{T^2}, \quad \text{para} \quad T \to 0 \tag{4.4.21}$$

e a suscetibilidade de carga se comporta como

$$T\chi_{imp} \sim e^{-\beta \varepsilon_d^*}, \quad \text{para} \quad T \to 0. \tag{4.4.22}$$

Isso indica a existência de *gap* entre os diferentes estados fundamentais com ocupação $n_d = 0, 1$ ou 2. Assim, não há razão de Wilson constante neste setor.

Estudamos estes três setores, onde podíamos comparar os dados obtidos iterativamente com o GRN, com os obtidos por métodos mais simples. Veremos agora alguns resultados para C_{imp} e $T\chi_{imp}$ com todos os parâmetros presentes.

4.5 – Resultados Gerais

Mostramos as curvas de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ na presença de todos os parâmetros , ou seja, estamos considerando o efeito dos termos de espalhamento e de hibridização juntos. Neste caso, não temos como tratar o Hamiltoniano de FK como quadrático. Assim, é necessário um procedimento especial para a diagonalização do Hamiltoniano de muitos corpos, como o GRN utilizado por nós. Mas, explorando o espaço de parâmetros completo, nós certamente encontramos semelhanças com o comportamento já analisado perto aos pontos $V = 0$ ou $G = 0$.

A Fig.4.5.1 mostra curvas de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ para $\varepsilon_d = -0.01D$, $V = 0.01D$, $\Delta = 0$, $k_F R = 1.4$ e vários G. Embora, devido à V, as ocupações n_d não sejam mais 'bons números quânticos', podemos dizer que para $\varepsilon_d < 0$ o estado fundamental tem sua principal componente no sub-espaço $n_d = 2$. Para G indo de zero (pontos pretos) a $G = 0.0102D$ (pontos vermelhos), o aumento no deslocamento de fase, junto aos estados de muitos corpos pertencentes aos subespaços $n_d = 0$ e $n_d = 2$, fazem com que ε_d^* decresça, fazendo o pico de C_{imp} em função da temperatura também decrescer. Aumentando G, levantam-se todos os

auto-estados com componentes nos subespaços $n_d = 1$ ou $n_d = 2$, deixando o estado fundamental principalmente com $n_d = 0$. Interpretamos como sendo o crescimento de ε_d^* e, consequentemente, o pico de C_{imp} se desloca para temperaturas maiores.

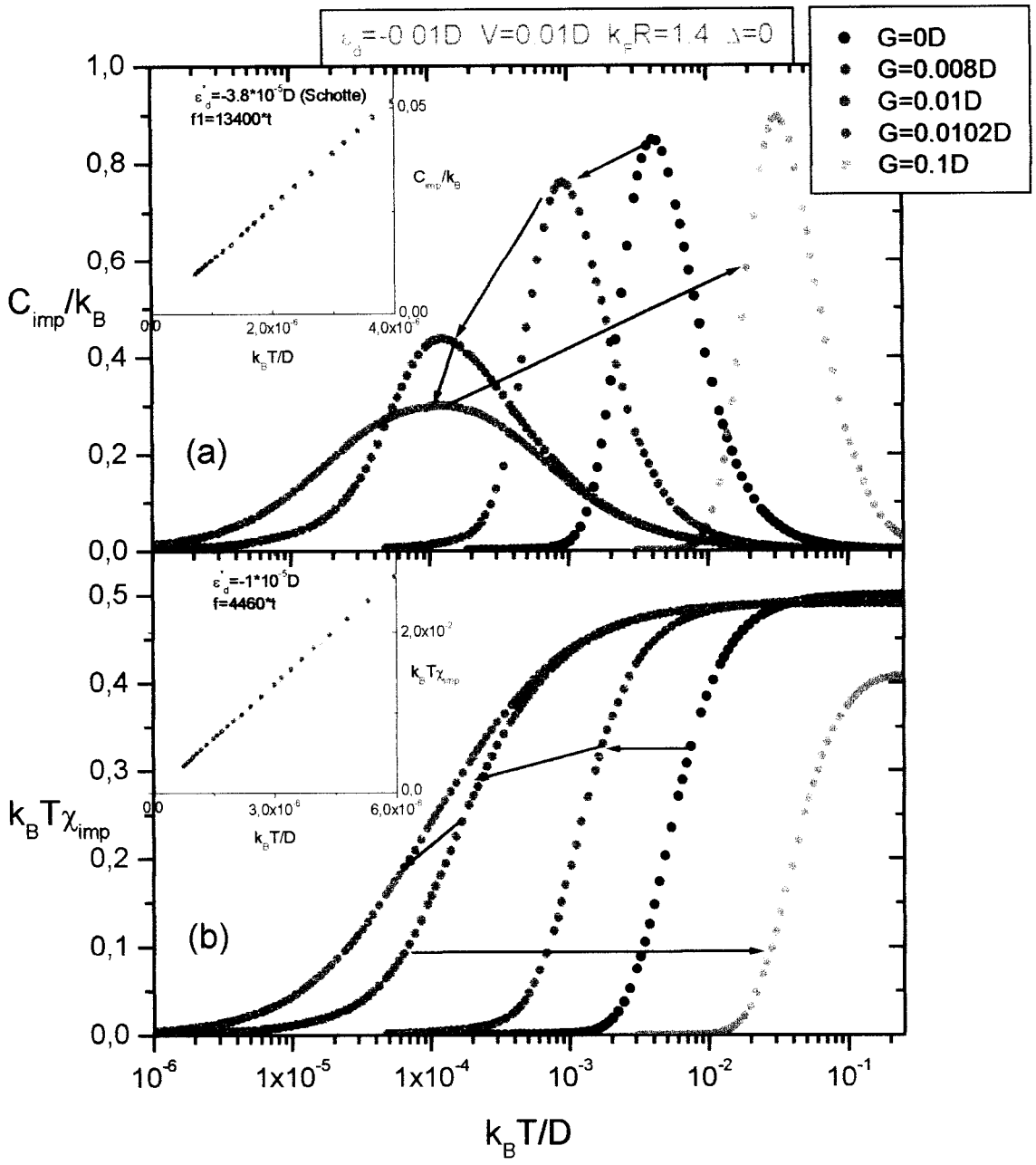

Figura 4.5.1: Curvas de calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) como funções da temperatura para $\Delta = 0$ e diversos valores de G. Em baixas temperaturas todas as curvas mostram o comportamento de líquido de Fermi e são ajustadas pelas Eqs. (4.3.11) e (4.3.12) com um ε_d^* apropriado. As inserções exemplificam o caso de $G = 0.0102D$, com $\varepsilon_d^* = -3.8 \cdot 10^{-5} D$ para C_{imp} e $\varepsilon_d^* = -1 \cdot 10^{-5} D$ para $k_B T \chi_{imp}$ (linhas verdes), a linha azul é a interpolação linear dos pontos . A razão de Wilson é $R = 1.0 \pm 0.05$ para todas as curvas. Para $G = 0.1D$, o limite 0.5 de $k_B T \chi_{imp}$ é alcançado para temperaturas acima da escala mostrada.

Pelas mesmas razões, os pontos de inflexão de $T\chi_{imp}$ se movem para temperaturas maiores quando G aumenta de $G=0$ a $G=0.0102D$. Esse deslocamento das curvas com a variação de G é indicado por setas na Fig. 4.5.1.

A Eq. (4.3.11) para C_{imp}, ou a Eq. (4.3.12) para $T\chi_{imp}$, ajustam as curvas numéricas exatamente quando $G=0$. Para outros valores de G, os dados são ajustados por essas expressões somente em baixas temperaturas ($T << T_P$, onde T_P é a temperatura onde ocorre o pico de C_{imp}), usando a mesma hibridização V, mas com ε_d trocado por um ε_d^* apropriado para cada curva. As inserções da Fig.4.5.1, mostram esse comportamento. Na inserção (a), mostramos C_{imp} para $G=0.0102D$, com o ajuste dado pela Eq. (4.3.11) (linha verde), sendo $\varepsilon_d^* = -3.8\cdot 10^{-5}D$. A função $f1$ (linha azul), é uma interpolação linear que melhor ajusta os dados nesta faixa de temperatura. Note, pelo valor do coeficiente angular de $f1$, que C_{imp} tem comportamento de férmion pesado. Para $T\chi_{imp}$, inserção(b), $\varepsilon_d^* = -1\cdot 10^{-5}D$ ajusta muito bem os dados de $G=0.0102D$. Quanto maior G menores são os intervalos de temperatura que aquelas equações ajustam os dados. A razão de Wilson é calculada em baixas temperaturas e o valor se mantém em $R=1\pm 0.09$, para quaisquer valores de G, ε_d, $k_F R$ ou $V\neq 0$.

Finalmente, a Fig. 4.5.2 mostra a dependência do calor específico e da suscetibilidade de carga com a temperatura para dois valores da assimetria Δ e valores fixos para ε_d, V, G e $k_F R$. Como esperado, em altas temperaturas ($k_B T > \varepsilon_d$) a assimetria é irrelevante, mas próximo ao *crossover* ou em baixas temperaturas ela é quantitativamente importante. As inserções mostram o comportamento de férmions pesados de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ para os dois Δ. As Eqs. (4.3.11) e (4.3.12), que são exatas para $G=0$ e $\Delta=0$, agora ajustam nossos dados somente em baixas temperaturas com escolhas apropriadas de ε_d^* e V^* no lugar de ε_d e V. O resultado para a razão de Wilson é, a partir de nossos dados, $R=1\pm 0.02$, muito próximo do valor exato $R=1$ obtido quando $G=0$ e $V\neq 0$. As funções f_1 e f_2 que aparecem nas inserções, são ajustes lineares dos dados.

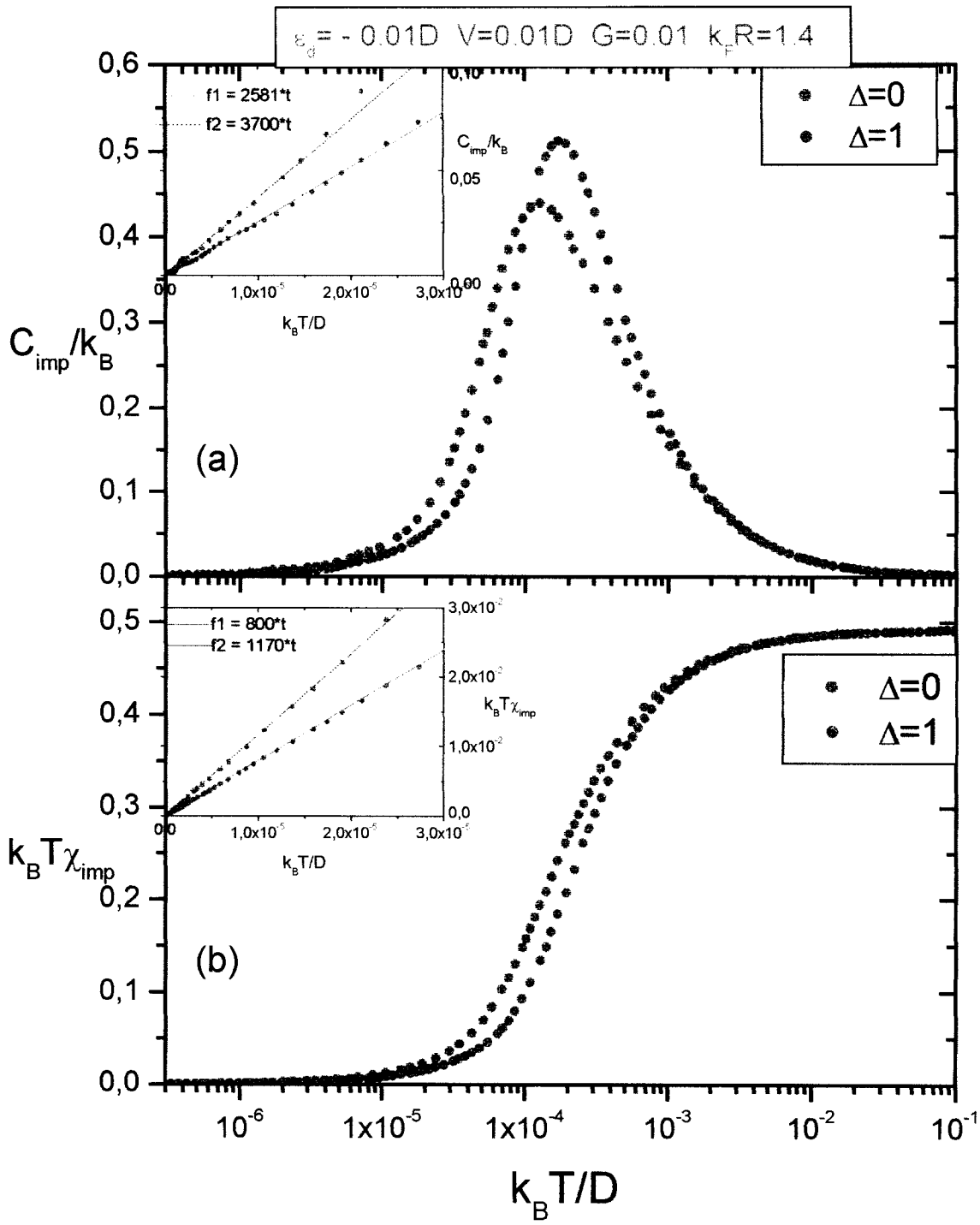

Figura 4.5.2: Dependência com a temperatura do calor específico (a) e suscetibilidade de carga (b) para dois valores de assimetria Δ. As inserções mostram o comportamento de C_{imp} e $T\chi_{imp}$ em baixas temperaturas, e também mostram o efeito da assimetria neste limite. As linhas mostradas nas inserções mostram funções lineares que melhor se ajustam para cada caso. Com o coeficiente destas retas podemos encontrar a razão de Wilson que é, novamente $R = 1$. Em altas temperaturas C_{imp} e $T\chi_{imp}$ são independentes de Δ.

Na próxima seção iremos mostrar algumas dificuldades encontrada por nós num pequeno espaço de parâmetros.

4.6- Dificuldades Encontradas

Nesta seção, mostraremos uma dificuldade encontrada durante o desenvolvimento do trabalho. Ela envolve uma pequena faixa de parâmetros do modelo, mas achamos de grande importância mostrá-la em detalhes nesta tese, uma vez que ela não pôde ser resolvida durante este trabalho, apesar de, como veremos, termos 'cercado' bem o problema. Iremos aqui nos ater ao caso em que $\Delta = 0$.

Vamos ilustrar o problema começando a mostrar o comportamento já visto de C_{imp} em função da temperatura. Na Fig. 4.6.1, fixamos $V = 0$ e variamos G.

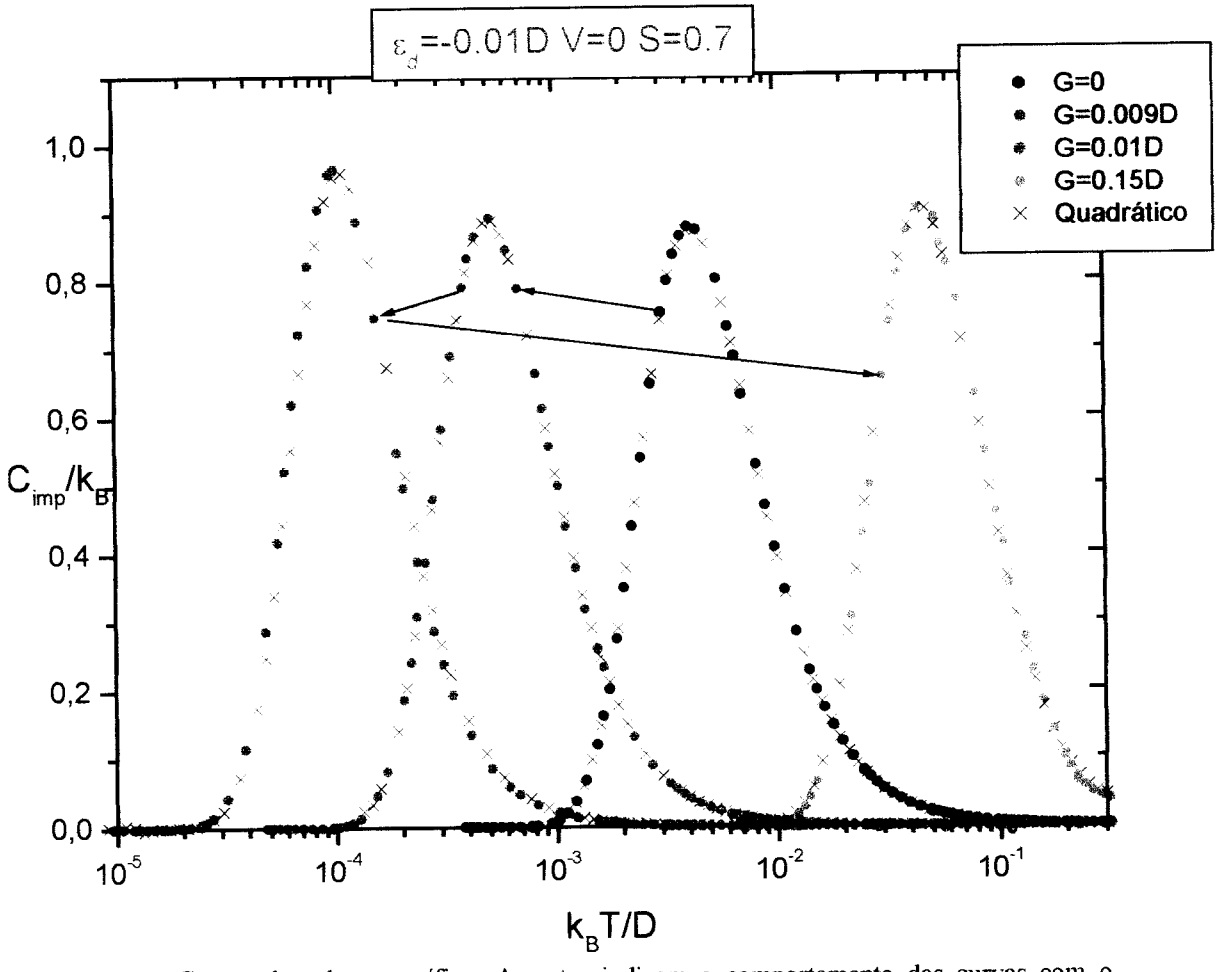

Figura 4.6.1: Curvas de calor específico. As setas indicam o comportamento das curvas com o aumento de G a partir de $G = 0$. Note que com o aumento de G a curva se desloca para mais baixas temperaturas (curva azul), até atingir um ponto de retorno (curva verde). A partir deste ponto, continuando a aumentar o valor de G, os picos se deslocam para temperaturas maiores (curva rosa). Os resultados apresentados nesta Figura são obtidos pela diagonalização de Hamiltonianos quadráticos, mostrados como pontos em 'x', e os pontos obtidos pela técnica iterativa do GRN, que nos dá o espectro de muitos corpos (curvas com pontos em círculo).

Na Fig.4.6.1 mostramos diversas curvas de C_{imp} e notamos que, variando G as curvas se deslocam para baixas temperaturas até um determinado valor de G, acima do qual as curvas se deslocavam para temperaturas mais altas. No ponto de retorno dessas curvas, C_{imp} apresenta uma certa 'anomalia' (não mostrada nesta Figura), ou seja, um comportamento diferente do que acontece nos casos mostrados.

A Figura 4.6.2, mostra um caso típico dessa anomalia, que é o surgimento de dois picos em C_{imp}. Após várias tentativas para se encontrar o ponto de retorno das curvas de C_{imp} com o máximo de precisão possível, notamos o surgimento destes dois picos. Esses picos sempre ocorrem nesse ponto de retorno. Note pelo número de casas decimais de G, $G = 0.0101889D$ para $S = 0.7$ e $\varepsilon_d = -0.01D$ (Fig. 4.6.2), que devemos ter uma sintonia fina para que os dois picos ocorram. Vamos denominar esse valor de G como G_C. Se variarmos levemente G, voltamos a ter o aparecimento de apenas um pico. Note, também, que essa anomalia não está ligada a algum problema no programa iterativo, pois ele ocorre igualmente no modelo quadrático (linha contínua na Fig. 4.6.2(a)).

Neste caso onde há anomalia temos, também, uma certa dependência de C_{imp} com o parâmetro de discretização Λ. Essa dependência não é muito acentuada, porém, destoa das demais curvas fora do ponto de retorno. Como exemplo, as curvas de C_{imp} mostradas na Figura 4.6.1 não se alteram mesmo quando variamos Λ de 4 para 8. Já a dependência com o parâmetro z é bastante acentuada, sendo que para valores de $z > 1.5$ só temos um pico para o mesmo G_C.

Na Fig. (4.6.2(b)) aproveitamos para mostrar o que ocorre com $T\chi_{imp}$ para $G = G_C$. Como vemos, $T\chi_{imp}$ também tem um comportamento diferente do esperado. Para altas temperaturas o valor 0.5 esperado é atingindo. Contudo, conforme a temperatura diminui $T\chi_{imp}$ aumenta, tendendo ao valor um, indo depois a zero. Isso sugere que ocorre no ponto de máximo de $T\chi_{imp}$ uma degenerescência do estado fundamental entre os subespaços $Q = 0$ e $Q = 2$, pois neste caso temos

$$k_B T\chi_{imp} = \frac{(2)^2 + (0)^2}{2} - \frac{2^2}{4} = 1, \qquad (4.6.1)$$

sendo essa a única combinação que permite que $T\chi_{imp}$ atinja o valor 1.

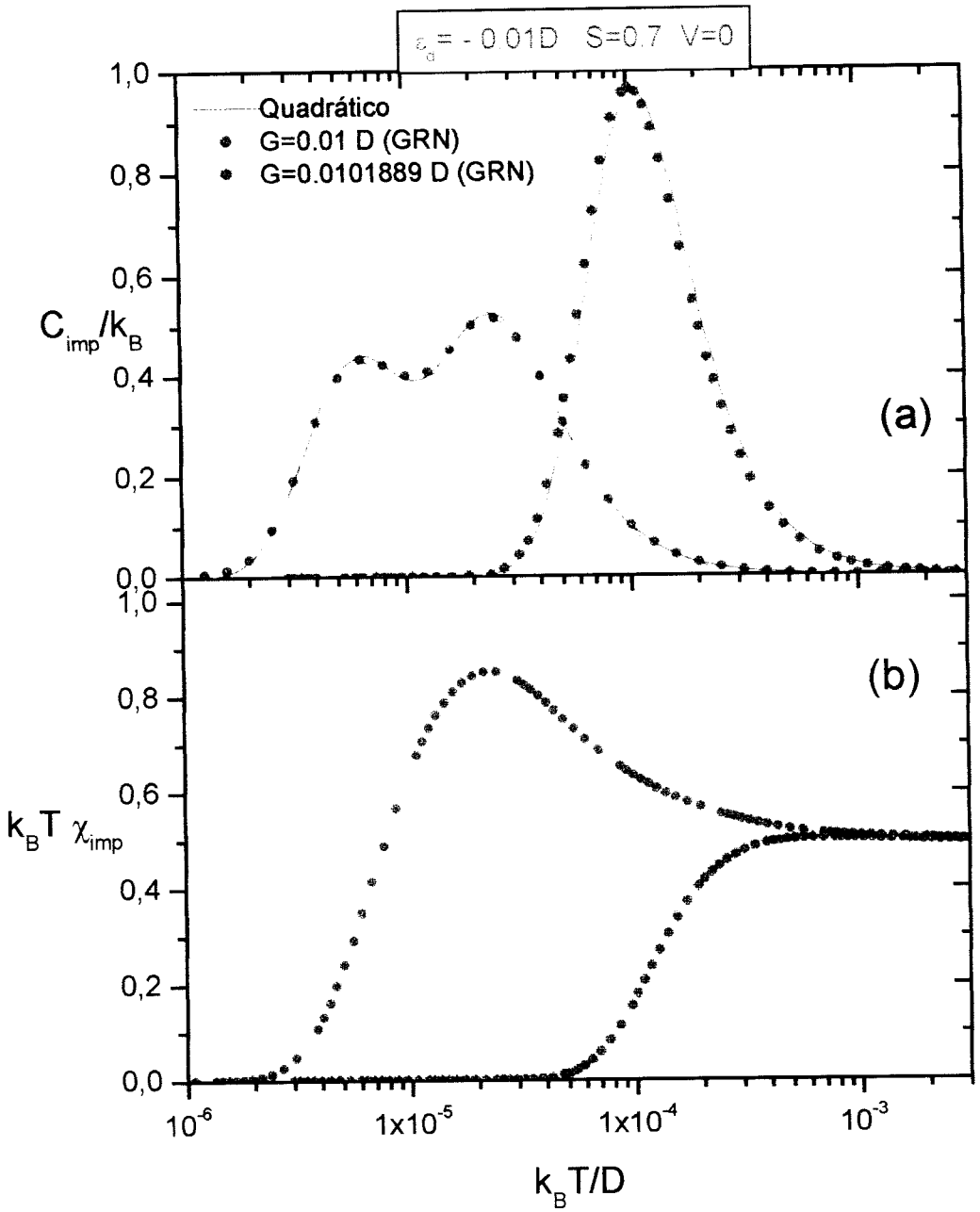

Figura 4.6.2: Em (a) mostramos uma curva de calor específico para $G = 0.01D$ (círculos vermelhos) e uma para o valor de G, $G = 0.0101889D$ (círculos verdes), para o qual ocorre um comportamento diferente das demais curvas mostradas na Figura. 4.6.1, que é o aparecimento de dois picos. Observe a pequena diferença entre os G, o que mostra que esta 'anomalia' ocorre num espaço muito pequeno do espaço de parâmetro do modelo. Em (b) mostramos o que acontece com a suscetibilidade de carga. Note que, no caso 'anômolo', a suscetibilidade tende a um, o que indica que os subespaços $Q = 0$ (impureza vazia) e $Q = 2$ (duas impurezas ocupadas) estão degenerados, o que da $k_B T\chi_{imp} = 1$. Esse valor não é alcançado, pois devemos lembrar que o STN está acoplado à BC.

Note, na Figura, que $T\chi_{imp}$, tende a um, mas não atinge esse valor, devido ao fato do STN estar acoplado à BC. Esse comportamento pode nos dar uma pista do porquê dos dois picos na curva de C_{imp}.

Na tentativa de se estudar esse problema, olhamos como os níveis de energia se comportam no processo iterativo, quando diagonalizamos sucessivamente os Hamiltonianos H_N, isto é, analisamos o diagrama de fluxo de energia do modelo.

A Fig. 4.6.3 mostra fluxos de energia em função de N no caso em que $\varepsilon_d = -0.01D$, $V = 0$, $S = 0.7$ e vários G. É mostrado apenas o que acontece com as energias mais baixas dos subespaços de carga $Q = 0, Q = 1$ e $Q = 2$.

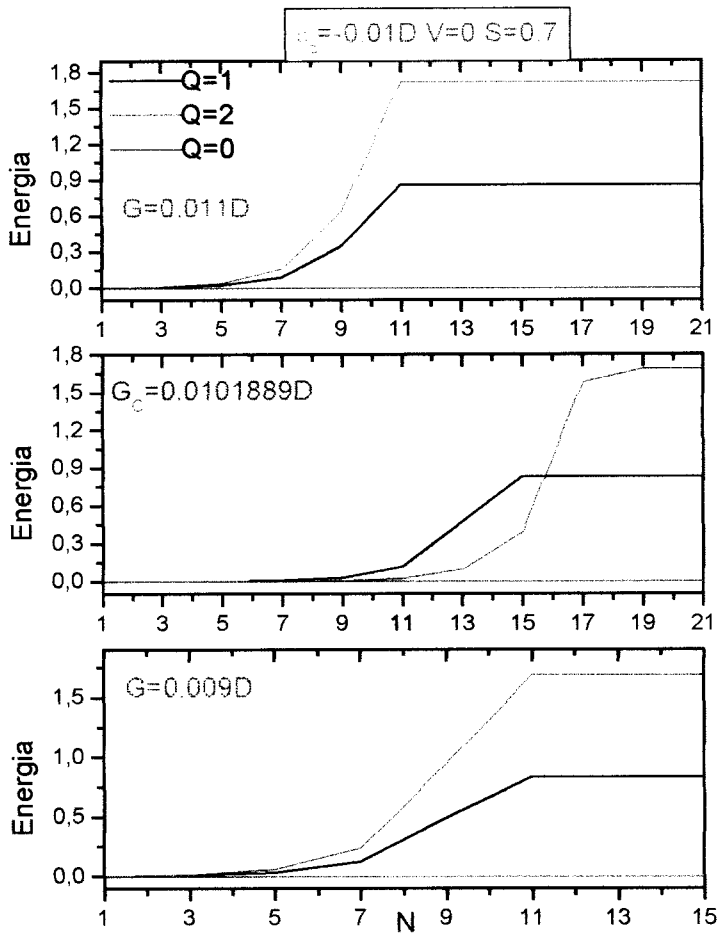

Figura 4.6.3: Diagrama mostrando as energias mais baixas dos subespaços de carga $Q = 1$, $Q = 2$ e $Q = 0$. Note que o estado fundamental na Figura mais acima, $G = 0.011D > G_C$, é o de carga $Q = 0$. Para $G = 0.009D < G_C$ há uma mudança do estado fundamental, passando a ser o de carga $Q = 2$. No valor exato de G_C o estado fundamental deve ser degenerado. Numericamente, sempre estaremos um pouco acima ou um pouco abaixo de G_C e o estado fundamental será um deles, de acordo com a precisão numérica que temos.

Podemos ver na Fig. 4.6.3 que para $G = 0.009D$, portanto menor que $G_C = 0.0101889D$, o estado fundamental do problema permanece como sendo $Q = 2$, ou seja, podemos interpretar este resultado como sendo o subespaço duplamente ocupado das impurezas como tendo permanecido como estado fundamental do problema, sendo este resultado verdadeiro para todo $G < G_C$. Para G maior que G_C, o estado fundamental passa a ser $Q = 0$, que corresponde ao subespaço vazio das impurezas. Este resultado vale para todo G maior que G_C. No caso do fluxo para G_C, o estado que permaneceu como fundamental com o crescimento de N foi $Q = 2$. Contudo, para este G pode haver uma alteração deste resultado, dependendo do parâmetro z escolhido (Na Fig. 4.6.2 usou-se $z = 1$). Para outro z o estado fundamental pode ser $Q = 0$. Isso indica novamente que os estados vazio e duplamente ocupado podem estar degenerados para este G_C, porém, como temos valores obtidos com uma técnica numérica, essa degenerescência está dentro de uma certa precisão. Como o método que utilizamos trabalha com energias discretas, ele pode não estar tendo precisão suficiente para distinguir o verdadeiro estado fundamental. Essa falta de precisão neste ponto do espaço de parâmetros poderia fazer surgir os dois picos de C_{imp} da Fig. 4.6.2.

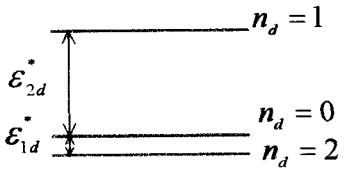

Figura 4.6.4: Acima mostramos esquematicamente como ficariam os níveis de energia para uma escolha apropriada do termo de espalhamento. Note, nesta Figura, que os espaçamentos entre os sub-espaços ficam diferentes. Particularmente, os sub-espaços $n_d = 0$ e $n_d = 2$ das impurezas ficam praticamente degenerados enquanto que o sub-espaço $n_d = 1$ fica como sua energia bem acima. Como esta diferença passa a ser de ordens de grandeza isso, reflete no gráfico de calor específico como dois picos de altura menor. Como o método com que trabalhos é numérico, ele pode não ter precisão suficiente para perceber que esses níveis não são realmente degenerados.

Com esse cenário, podemos estabelecer um critério para achar em que pontos do espaço de parâmetros do problema físico poderemos ter degenerescência do estado fundamental (pelo menos para $V = 0$), e como conseqüência essa sensibilidade de C_{imp} com os parâmetros numéricos (Λ e z). Denotando por $E_F(Q)$ a energia do estado fundamental do subespaço de carga Q, teremos:

$$E_F(Q=0)=\sum_{\varepsilon_n<0}\varepsilon_n(Q=0) \tag{4.6.2}$$

e

$$E_F(Q=2)=2\varepsilon_d+\sum_{\varepsilon_n<0}\varepsilon_n(Q=2), \tag{4.6.3}$$

onde $\varepsilon_n(Q)$ são as energias da BC do subespaço de carga Q obtidas da diagonalização numérica dos Hamiltonianos quadráticos, Eqs. (4.4.2), (4.4.4 ou 4.4.5) e (4.4.8), (cujas diagonalizações são extremamente rápidas).

O valor crítico G_C é achado da condição

$$E_F(Q=0)=E_F(Q=2), \tag{4.6.4}$$

para ε_d, S, Λ e z dados. Para os parâmetros utilizados na Fig.4.6.2, isto é, $\varepsilon_d=-0.01$, $S=0.7$, $\Lambda=8$ e $z=1$, esse critério fornece $G_C=0.010181935D$, muito próximo do valor $G_C=0.0101889D$ determinado por tentativas para se achar o ponto de retorno diretamente das curvas de C_{imp}.

Esse critério pode prever onde ocorrerá o ponto de retorno das curvas de C_{imp} para outros parâmetros, quando $V=0$. Por exemplo, com $\varepsilon_d=0.01D$, $S=0.7$, $\Lambda=8$ e $z=1$ temos $G_C=-0.009831D$, valor esse que confirmamos gerando uma família de curvas de C_{imp}. O critério permite, ainda, que se estude esse ponto de retorno em função do parâmetro z de discretização e, daí, entender porque os dois picos aparecem para certa faixa de valores de z.

Por se tratar de um cálculo numérico, qualquer valor de G_C, por mais preciso que seja, será maior ou menor que o valor exato de G_C (no computador, qualquer parâmetro tem sempre um número finito de casas decimais), assim, numericamente no processo iterativo do GRN um dos estados fundamentais será escolhido.

Das muitas curvas de C_{imp}, bem como das de $T\chi_{imp}$ que analisamos, não encontramos indícios claros que possa haver outros subespaços degenerados, que não sejam os de $Q=0$ com $Q=2$.

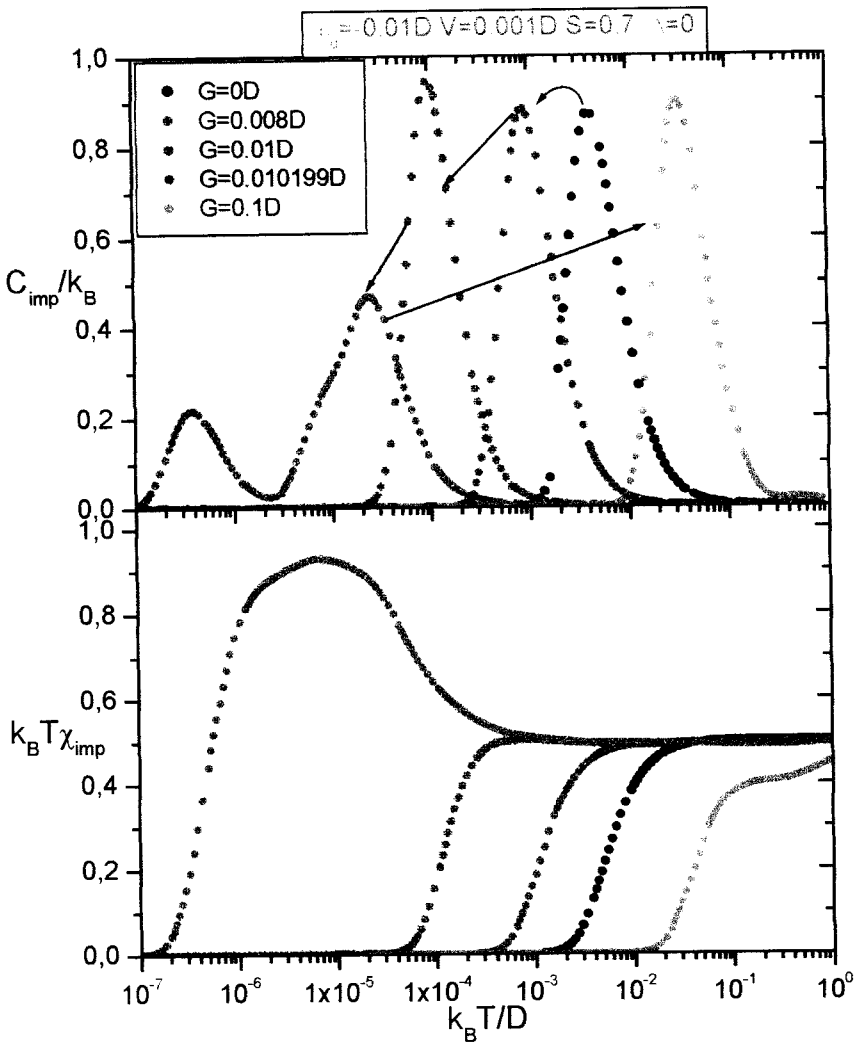

Figura 4.6.5: A Figura acima mostra curvas de calor específico , em cima, e suscetibilidade de carga, em baixo, quando temos uma pequena hibridização entre banda e impurezas, $V = 0.001D$. O comportamento aqui é muito semelhante ao caso em que não temos hibridização. Até mesmo o surgimento de dois picos se repete aqui, só que para um valor de G crítico um pouco diferente do caso anterior.

Um caso ainda um pouco mais complicado é quando todos os parâmetros estão incluídos como na Fig. 4.6.5 que mostra curvas de calor específico num caso onde a hibridização é pequena ($V = 0.001D$). Como pode ser esperado, o comportamento das curvas aqui segue o mesmo padrão de quando temos apenas o termo de espalhamento G, incluindo ainda o aparecimento de dois picos no calor específico para uma pequena faixa de valores de G. O que ocorre aqui, neste caso, é que o valor de G_C é um pouco alterado. A Fig. 4.6.5 mostra, também, a suscetibilidade de carga para este caso, indicando que ainda há degenerescência do estado fundamental do problema.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Neste trabalho estudamos o modelo de Falicov-Kimball com duas impurezas sem spin que espalham eletrostaticamente cargas de condução e estão hibridizadas com a banda de condução. O estudo foi feito através do cálculo da contribuição das impurezas ao calor específico e à suscetibilidade de carga. O Grupo de Renormalização Numérico com dois parâmetros de discretização foi utilizado para diagonalizar o Hamiltoniano do modelo e obter a dependência com a temperatura das quantidades termodinâmicas. A razão de Wilson, definida com a suscetibilidade de carga ao invés da suscetibilidade magnética, tem valor universal $R = 1$.

Fizemos uso de recentes avanços do GRN, indo além da usual aproximação que faz os momentos da banda $k(\varepsilon) = k_F$. Aqui linearizamos a função $k(\varepsilon)$, o que afeta a definição dos operadores que se acoplam com as impurezas $f_{0,p}$. Isso não muda nenhuma simetria do modelo, ao contrário do que acontece no modelo de Kondo de duas impurezas. Assim, nenhuma modificação profunda na termodinâmica foi introduzida, além das modificações quantitativas apresentadas.

Nós analisamos quatro diferentes subespaços do modelo. O primeiro, foi o caso mais simples, pois não incluía nem a hibridização, nem o termo de espalhamento de Coulomb. Este subespaço é bastante simples e serviu como um laboratório para verificarmos nossos resultados. O segundo subespaço, incluindo somente a hibridização, nós apresentamos uma expressão analítica para o calor específico e para a suscetibilidade de carga. O modelo mostra, nesta situação, comportamento líquido de Fermi em baixas temperaturas refletindo as excitações partícula-buraco próximo ao nível de Fermi na banda de condução. Para o terceiro subespaço, que inclui somente o espalhamento de Coulomb, sugerimos uma

expressão empírica simples para ajustar nossos dados, usando somente um parâmetro ajustável, ε_d^*. A contribuição da impureza para o calor específico, e para a suscetibilidade de carga, tem uma dependência exponencial em baixas temperaturas, refletindo o 'gap' de energia (da ordem de ε_d^*) entre excitações com diferentes números de ocupação n_d. No quarto subespaço, todos os parâmetros do modelo estão presentes e nosso ajuste empírico é bom apenas em temperaturas muito baixas e usando dois parâmetros ajustáveis, V^* e ε_d^*. Apesar da competição entre a hibridização e o espalhamento de Coulomb, nós concluímos que sempre que a hibridização está presente, o modelo mostra comportamento Líquido de Fermi.

Particularmente interessante, porém, não totalmente resolvida neste trabalho, foi o surgimento de dois picos no calor específico quando os parâmetros do modelo atingem determinados valores, sendo esta faixa de valores muito pequena, como pudemos verificar pelos nossos dados numéricos. Como uma sugestão para trabalhos futuros fica a investigação desta faixa de parâmetros através do cálculo de outras propriedades, como, por exemplo, a densidade espectral, que é uma propriedade dinâmica, ao invés das termodinâmicas que nos concentramos nesta tese.

Finalmente, outra possibilidade em estudo é a adaptação do Grupo de Renormalização Numérico para que se amplie o número de impurezas no modelo.

Apêndice A

Transformação da Banda de Condução

Agora iremos mostrar como fica H_{bc} em termos dos novos operadores s_{sp}. O primeiro passo será expandir os operadores $c_{\vec{k}}$ em harmônicos esféricos

$$c_{\vec{k}} = \frac{1}{k}\sum_{lm} Y_{lm} c_{klm}, \tag{A.1}$$

onde k é o módulo do momento $\vec{k}$, que aparece devido à normalização de $c_{\vec{k}}$. O eixo z é tomado ao longo da linha que une os sítios.
Assim,

$$H_{bc} = \int d^3k\, \varepsilon_{\vec{k}}\, c^{+}_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \sum_{lm} \int dk\, \varepsilon_k\, c^{+}_{klm} c_{klm}. \tag{A.2}$$

Apenas os elétrons com $m = 0$ precisam ser considerados em H_{bc}. Isso porque os demais não se acoplam aos estados d_1 e d_2, visto que temos simetria cilíndrica em torno do eixo z.

Levando em conta esse fato e a isotropia da banda de condução, escrevemos

$$c_{\vec{k}} = \frac{1}{k}\sum_{l} Y_{l0} c_{kl}, \tag{A.3}$$

sendo $c_{kl} \equiv c_{kl0}$. Assim,

$$H_{bc} = \int d^3k\, \varepsilon_{\vec{k}}\, c^{+}_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \sum_{l} \int dk\, \varepsilon_k\, c^{+}_{kl} c_{kl}. \tag{A.4}$$

Vamos fazer uma mudança do operadores c_{kl}, dependentes do momento, para novos operadores fermiônicos dependentes apenas da energia ε da seguinte maneira:

$$c_{kl} = \sqrt{\frac{d\varepsilon}{dk}} c_{\varepsilon l} \,. \tag{A.5}$$

O fator $\sqrt{d\varepsilon/dk}$ aparece para normalizar $c_{\varepsilon l}$ de forma que a relação de anticomutação $\{c_{kl}, c_{k'l'}\} = \delta_{kk'}\delta_{ll'}$ é obedecida. Substituindo a Eq. (A.5) em (A.4) obtemos:

$$H_{bc} = \sum_l \int_{-D}^{D} \varepsilon \; d\varepsilon \; c_{\varepsilon l}^{+} c_{\varepsilon l} \,. \tag{A.6}$$

Para que possamos expressar o operador $c_{\varepsilon l}$ em função de $s_{\varepsilon+}$ e $s_{\varepsilon-}$, devemos voltar às expressões de $c_{1\varepsilon}$ e $c_{2\varepsilon}$, Eqs. (3.1.2) e (3.1.5), que relembrando são dadas por:

$$c_{1\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k \, e^{i\vec{k}\bullet\vec{R}/2} \, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \, c_{\vec{k}} \tag{3.1.2}$$

e

$$c_{2\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k \, e^{-i\vec{k}\bullet\vec{R}/2} \, \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \, c_k \,. \tag{3.1.5}$$

e reescrevê-las da seguinte maneira:

$$c_{1\varepsilon} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{2l+1} j_l(\frac{kR}{2}) c_{\varepsilon l} \quad \text{e} \quad c_{2\varepsilon} = \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l \sqrt{2l+1} j_l(\frac{kR}{2}) c_{\varepsilon l} \,, \tag{A.7}$$

onde utilizamos o fato que as funções de onda plana da forma $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ podem ser expandidas em termos das funções de Bessel $j_l(kr)$ e dos harmônicos esféricos Y_{l0}, usando a fórmula de Bauer:

$$e^{i\,\vec{k}\bullet\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(\frac{kR}{2}) Y_{l0} \,. \tag{A.8}$$

Substituindo, agora, as relações (A.7) na definição de $s_{\varepsilon\pm}$, (3.1.8), obtemos:

$$s_{\varepsilon\pm} = \frac{1}{A_\pm}\sum_{l_\pm}^{\infty} i^{l_\pm}\sqrt{2l_\pm+1}\, j_{l_\pm}(\frac{kR}{2})\, c_{\varepsilon l_\pm}, \tag{A.9}$$

sendo $l_+ = 0,2,4,...$ e $l_- = 1,3,5,....$ Essas equações são da forma

$$s_{\varepsilon p} = \sum_l u_{pl}\, c_{\varepsilon l}, \tag{A.10}$$

sendo

$$u_{pl} = \frac{1}{A_+} i^l \sqrt{2l+1}\, j_l(\frac{kR}{2})\delta_{1,(-1)^l}\ ; \qquad \text{se } p = + \tag{A.11}$$

ou

$$u_{pl} = \frac{1}{A_-} i^l \sqrt{2l+1}\, j_l(\frac{kR}{2})\delta_{-1,(-1)^l}; \qquad \text{se } p = -. \tag{A.12}$$

Esses coeficientes obedecem à relação de ortogonalidade

$$\sum_l u_{pl}\, u^*_{p'l} = \delta_{pp'}, \tag{A.13}$$

por isso, podemos fazer uma transformação ortonormal na Eq. (A.10) , obtendo assim o operador $c_{\varepsilon l}$ em termos de $s_{\varepsilon p}$:

$$c_{\varepsilon l} = \sum_p u^*_{pl}\, s_{\varepsilon p}. \tag{A.14}$$

Observando que H_{esp} é definido por operadores com paridade definida, isto é, os elétrons com funções de onda sem paridade não se acoplam com as impurezas (eles não influenciam no cálculo de propriedades termodinâmicas da impureza), podemos desconsiderar os termos em H_{bc} que não tem paridade. Assim, em termos dos operadores $s_{\varepsilon p}$, H_{bc} se escreve como

$$H_{bc} = \sum_{pp'l}\int_{-D}^{D} d\varepsilon\ \varepsilon\ u_{pl}\, u^*_{p'l}\, s^+_{\varepsilon p} s_{\varepsilon p} = \sum_p \int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \varepsilon\, s^+_{\varepsilon p} s_{\varepsilon p}, \tag{A.15}$$

$$H_{bc} = \int_{-D}^{D} d\varepsilon\, \varepsilon\, (s^+_{\varepsilon+} s_{\varepsilon+} + s^+_{\varepsilon-} s_{\varepsilon-}). \tag{A.16}$$

Justificando, assim, a Eq. (3.1.14).

Apêndice B

Tridiagonalização da Banda de Condução

Como conseqüência da definição dos operadores $f_{0\pm}$, Eq.(3.2.5), sem a aproximação $A_{\pm}(k(\varepsilon)) = A_{\pm}(k_F)$, a BC no contexto do NRG adquire os coeficientes diagonais $\varsigma_{n,\pm}$, além dos coeficientes codiagonais $\varepsilon_{n,\pm}$, modificados em relação ao procedimento original de Wilson. Daremos a seguir os principais passos para obter os novos coeficientes.

A discretização logarítmica da BC é feita utilizando-se dois parâmetros, Λ e z. Para cada intervalo m como o $\Lambda^{-m-1-z} \leq |\varepsilon/D| \leq \Lambda^{-m-z}$, $m = 0,1,2,...$, nós definimos operadores discretos a_{mp}, se $\varepsilon \geq 0$, ou b_{mp} se $\varepsilon \leq 0$. Para o primeiro intervalo no topo da BC, isto é, $\Lambda^{-1-z} \leq \varepsilon/D \leq 1$, definimos, respectivamente, os operadores fermiônicos b_p e a_p. A BC é diagonal nesta base e é escrita como;

$$H_{bc} = \sum_p E_p (a_p^+ a_p - b_p^+ b_p) + \sum_{pm} E_{pm} (a_{pm}^+ a_{pm} - b_{pm}^+ b_{pm}), \tag{B.1}$$

onde as energias são dadas por

$$E_P = \frac{1+\Lambda^{-z}}{2}, \tag{B.2}$$

e

$$E_{Pm} = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(m+z)}. \tag{B.3}$$

Da projeção dos operadores f_{0p} nesta base, obtemos

$$f_{0p} = (\alpha_p a_p + \beta_p b_p) + \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha_{pm} a_{pm} + \beta_{pm} b_{pm}, \tag{B.4}$$

onde temos os coeficientes

$$\alpha_{pi} = \overline{N}_p \frac{\int_{\Lambda^{-z}}^{1} A_p[(-1)^i \varepsilon] d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-z})^{1/2}}, \tag{B.5}$$

e

$$\alpha_{pmi} = \overline{N}_p \frac{\int_{\Lambda^{m+1+z}}^{\Lambda^{-(m+z)}} A_p[(-1)^i \varepsilon] d\varepsilon}{(1-\Lambda^{-1})^{1/2} \Lambda^{-\frac{m+z}{2}}}, \tag{B.6}$$

Os coeficientes $\overline{N}_p$ nestas equações normalizam os operadores $f_{0\pm}$.

Passamos, agora, da base $\{a_p, b_p, a_{pm}, b_{pm}\}$ para uma nova base, $\{f_{np}\}$, através de um procedimento de Lanczos, tendo os operadores $f_{0\pm}$ como ponto de partida. Feito isso, ficamos com a seguinte BC tridiagonal:

$$H_{bc} = \sum_{n=0, p=\pm}^{\infty} \varepsilon_{np}^{z} (f_{n,p}^{+} f_{n+1,p} + H.c.) + \varsigma_{np} f_{n,p}^{+} f_{n,p}, \tag{B.7}$$

com

$$\varsigma_{np} = \frac{\sqrt{\Delta_{n+2}\Delta_n}}{\Delta_{n+1}}, \tag{B.8}$$

e

$$\varepsilon_{np} = \frac{\widetilde{\Delta}_{n+1}}{\Delta_{n+1}} - \frac{\widetilde{\Delta}_n}{\Delta_n}, \tag{B.9}$$

sendo

$$\Delta_n = \det\begin{pmatrix} \phi_{p,0} & \cdots & \phi_{p,n-2} & \phi_{p,n-1} \\ \phi_{p,1} & \cdots & \phi_{p,n-1} & \phi_{p,n+2} \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ \phi_{p,n-1} & \cdots & \phi_{p,2n-3} & \phi_{p,n-2} \end{pmatrix} \tag{B.10}$$

e

$$\tilde{\Delta}_n = \det\begin{pmatrix} \phi_{p,0} & \cdots & \phi_{p,n-2} & \phi_{p,n} \\ \phi_{p,1} & \cdots & \phi_{p,n-1} & \phi_{p,n+1} \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ \phi_{p,n-1} & \cdots & \phi_{p,2n-3} & \phi_{p,n-1} \end{pmatrix} \tag{B.11}$$

Os elementos de matriz $\phi_{p,n}$ são dados por

$$\phi_{p,n} = E_p^n[\alpha_{p,1}^2 + (-1)^n \alpha_{p,2}^2] + \sum_m E_{p,m}^n[\alpha_{p,m,1}^2 + (-1)^n \alpha_{p,m,2}^2]. \tag{B.12}$$

Para evitar erros de corte no processo computacional, devemos trabalhar com alta precisão (com, pelo menos, 200 casas decimais). Felizmente, os limites assintóticos de ς_{np} e ε_{np} para $n >> 1$ são atingidos muito rapidamente e são dados por:

$$\varepsilon_{np} = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2}\Lambda^{1-z-n/2}, \qquad n >> 1, \tag{B.13}$$

e

$$\varsigma_{np} \propto \Lambda^n, \qquad n >> 1. \tag{B.14}$$

Estes limites garantem uma rápida convergência da soma na Eq. (3.4.8), definindo assim o Hamiltoniano truncado H_N.

Apêndice C

C.1-Diagonalização do Hamiltoniano H_0

No Capítulo 3, seção (3.6) vimos que o GRN utiliza um processo iterativo para resolução do Hamiltoniano. Para iniciar o processo, parte-se de um Hamiltoniano, H_0, simples que contém o acoplamento entre a impureza e a banda. No nosso problema H_0 é dado por (3.6.4) ou como colocamos a seguir Eq. (C.1)

$$\begin{aligned}\Lambda^{1/2}H_0 = &\sqrt{2}\widetilde{V}[N_+ f_{0+}^+ d_+ + N_- f_{0-}^+ d_- + h.c.] \\ &+\widetilde{G}[N_+^2 f_{0+}^+ f_{0+} + N_-^2 f_{0-}^+ f_{0-}][d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-] + \\ &+\widetilde{G}N_+N_-[f_{0+}^+ f_{0-} + f_{0-}^+ f_{0+}][d_+^+ d_- + d_-^+ d_+] + \\ &+\widetilde{\varepsilon}_d[d_+^+ d_+ + d_-^+ d_-]\}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

Como vimos, podemos representar a base de H_0 de duas maneiras, como segue

$$|NQ\ NP\ b\rangle_0 \equiv |f_{0+}\ f_{0-}\,;d_+\ d_-\rangle. \tag{C.2}$$

Dividindo H_0 em subespaços de carga e paridade e utilizando a base $|f_{0+}\ f_{0-}\,;d_+\ d_-\rangle$ para diaganalizá-lo, obtemos:

- **Sub-espaço $NQ = -2$, $NP = PAR$**

Nesse caso só temos um estado de base, consequentemente, já é autovetor de H_0. O autovetor também será representado por $|NQ\ NP\ a\rangle_0$, sendo que utilizamos o índice a, ao invés de b, como em (C.2), para identificá-lo como auto-estado. Nesse caso, portanto, o vetor de base coincide com o auto-estado, e é dado por:

$$|-2,0,1\rangle_0 \equiv |0\ 0\,;0\ 0\rangle. \tag{C.3}$$

O autovalor será representado por $E(NQ,NP,a)$, sendo que neste caso vale

$$E(-2,0,1) = H_0 |0\ 0;0\ 0\rangle = 0. \tag{C.4}$$

- **Sub-espaço $NQ = -1$, $NP = PAR$**

Os estados de base são:

$$\{|0\ 0;1\ 0\rangle\ ;\ |1\ 0;0\ 0\rangle\}. \tag{C.5}$$

Nessa base a matriz que temos que diagonalizar é

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_d & \sqrt{2}\tilde{V}N_+ \\ \sqrt{2}\tilde{V}N_+ & 0 \end{pmatrix}. \tag{C.6}$$

Essa matriz pode ser facilmente diagonalizada. Na prática, apesar da simplicidade, essa matriz é diagonalizada numericamente. Como dissemos, anteriormente designamos seus autovalores por $E(NQ, NP, a)$. Abaixo mostramos os autovalores e os correspondentes autovetores, escritos na representação $|NQ\ NP\ a\rangle_0$ e na representação $|f_{0+}\ f_{0-}\ ; d_+\ d_-\rangle$.

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-}\ ; d_+\ d_-\rangle$
$E(-1,0,1)$	$\lvert -1,0,1\rangle_0$	$a_1\lvert 0\ 0;1\ 0\rangle + b_1\lvert 1\ 0;0\ 0\rangle$
$E(-1,0,2)$	$\lvert -1,0,2\rangle_0$	$a_2\lvert 0\ 0;1\ 0\rangle + b_2\lvert 1\ 0;0\ 0\rangle$

Os coeficientes a_1, b_1, a_2 e b_2, também são encontrados numericamente, sendo que eles serão utilizados para encontramos os elementos de matriz ${}_0\langle N\overline{Q}, N\overline{P}, \overline{a}|f_{0,\pm}|NQ, NP, a\rangle_0$ (ver tabelas C.1 e C.2, no final do apêndice), e os elementos de matriz ${}_0\langle N\overline{Q}, N\overline{P}, \overline{a}|f^+_{0,\pm} f_{0,\pm}|NQ, NP, a\rangle_0$ (ver Tabelas C.3 e C.4) uma vez que como veremos na seção C.2 é necessário conhecer os elementos genéricos ${}_N\langle N\overline{Q}, N\overline{P}, \overline{a}|f_{N,\pm}|NQ, NP, a\rangle_N$ e ${}_N\langle N\overline{Q}, N\overline{P}, \overline{a}|f^+_{N,\pm} f_{N,\pm}|NQ, NP, a\rangle_N$ para prosseguir com o método iterativo.

- **Sub-espaço $NQ = -1$, $NP =$ *Ímpar***

A seguir mostramos o estado de base deste sub-espaço, a matriz a ser diagonalizada e os autovalores e autovetores correspondentes.

- Estados de base:

$$\{|0\ 0;0\ 1\rangle\ ;\ |0\ 1;0\ 0\rangle\}. \tag{C.7}$$

- Matriz a ser diagonalizada:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_d & \sqrt{2}\tilde{V}N_- \\ \sqrt{2}\tilde{V}N_- & 0 \end{pmatrix}. \tag{C.8}$$

- Autovalores e autovetores:

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-}\ ;d_+\ d_-\rangle$
$E(-1,1\,1)$	$\lvert -1,1,1\rangle_0$	$c_1\lvert 0\ 0;0\ 1\rangle + d_1\lvert 0\ 1;0\ 0\rangle$
$E(-1,1,2)$	$\lvert -1,1,2\rangle_0$	$c_2\lvert 0\ 0;0\ 1\rangle + d_2\lvert 0\ 1;0\ 0\rangle$

- **Sub-espaço $NQ = 0$, $NP =$ *Par***

- Estados de base:

$$\{|0\ 1;0\ 1\rangle\ ;\ |1\ 0;1\ 0\rangle\}. \tag{C.9}$$

- Matriz a ser diagonalizada

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_-^2 & \tilde{G}N_+N_- \\ \tilde{G}N_+N_- & \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_+^2 \end{pmatrix}. \tag{C.10}$$

- Autovalores e Autovetores:

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-}\ ;d_+\ d_-\rangle$
$E(0,0,1)$	$\lvert 0,0,1\rangle_0$	$e_1\lvert 0\ 1;0\ 1\rangle + f_1\lvert 1\ 0;1\ 0\rangle$
$E(0,0,2)$	$\lvert 0,0,2\rangle_0$	$e_2\lvert 0\ 1;0\ 1\rangle + f_2\lvert 1\ 0;1\ 0\rangle$

- **Sub-espaço $NQ = 0$, $NP =$ *Ímpar***

- Estados de base:

$$\{|0\ 1;1\ 0\rangle;|1\ 0;0\ 1\rangle;|0\ 0;1\ 1\rangle;|1\ 1;0\ 0\rangle\}. \tag{C.11}$$

- Matriz a ser diagonalizada

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_-^2 & \tilde{G}N_+N_- & -\sqrt{2}\tilde{V}N_- & -\sqrt{2}\tilde{V}N_+ \\ \tilde{G}N_+N_- & \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_+^2 & \sqrt{2}\tilde{V}N_+ & \sqrt{2}\tilde{V}N_- \\ -\sqrt{2}\tilde{V}N_- & \sqrt{2}\tilde{V}N_+ & 2\tilde{\varepsilon}_d & 0 \\ -\sqrt{2}\tilde{V}N_+ & \sqrt{2}\tilde{V}N_- & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C.12}$$

- Autovalores e Autovetores:

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-};d_+\ d_-\rangle$
$E(0,1,1)$	$\lvert 0,1,1\rangle_0$	$vet(1,1)\lvert 0\ 1;1\ 0\rangle + vet(2,1)\lvert 1\,0;0\ 1\rangle +$ $+ vet(3,1)\lvert 0\ 0;1\ 1\rangle + vet(4,1)\lvert 1\,1;0\ 0\rangle$
$E(0,1,2)$	$\lvert 0,1,2\rangle_0$	$vet(1,2)\lvert 0\ 1;1\ 0\rangle + vet(2,2)\lvert 1\,0;0\ 1\rangle +$ $+ vet(3,2)\lvert 0\ 0;1\ 1\rangle + vet(4,2)\lvert 1\,1;0\ 0\rangle$
$E(0,1,3)$	$\lvert 0,1,3\rangle_0$	$vet(1,3)\lvert 0\ 1;1\ 0\rangle + vet(2,3)\lvert 1\,0;0\ 1\rangle +$ $+ vet(3,3)\lvert 0\ 0;1\ 1\rangle + vet(4,3)\lvert 1\,1;0\ 0\rangle$
$E(0,1,4)$	$\lvert 0,1,4\rangle_0$	$vet(1,4)\lvert 0\ 1;1\ 0\rangle + vet(2,4)\lvert 1\,0;0\ 1\rangle +$ $+ vet(3,4)\lvert 0\ 0;1\ 1\rangle + vet(4,4)\lvert 1\,1;0\ 0\rangle$

- **Sub-espaço $NQ = 1$, $NP = Par$**

- Estados de base:

$$\{|0\ 1;1\ 1\rangle\ ;\ |1\ 1;0\ 1\rangle\}. \tag{C.13}$$

- Matriz a ser diagonalizada

$$\begin{pmatrix} 2\tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_-^2 & -\sqrt{2}\tilde{V}N_+ \\ -\sqrt{2}\tilde{V}N_+ & \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G} \end{pmatrix} \tag{C.14}$$

- Autovalores e Autovetores:

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-};d_+\ d_-\rangle$
$E(1,0,1)$	$\lvert 1,0,1\rangle_0$	$\bar{a}_1\lvert 0\ 1;1\ 1\rangle + \bar{b}_1\lvert 1\ 1;0\ 1\rangle$
$E(1,0,2)$	$\lvert 1,0,2\rangle_0$	$\bar{a}_2\lvert 0\ 1;1\ 1\rangle + \bar{b}_2\lvert 1\ 1;0\ 1\rangle$

- **Sub-espaço $NQ = 1$, $NP =$ *Ímpar***

- Estados de base:

$$\{|1\ 0;1\ 1\rangle\ ;\ |1\ 1;1\ 0\rangle\}. \tag{C.15}$$

- Matriz a ser diagonalizada

$$\begin{pmatrix} 2\tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}N_+^2 & -\sqrt{2}\tilde{V}N_- \\ -\sqrt{2}\tilde{V}N_- & \tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G} \end{pmatrix}. \tag{C.16}$$

- Autovalores e Autovetores:

Autovalores	Autovetores $\lvert NQ\ NP\ a\rangle_0$	Autovetores $\lvert f_{0+}\ f_{0-}\ ;d_+\ d_-\rangle$
$E(1,0,1)$	$\lvert 1,1,1\rangle_0$	$\bar{c}_1\lvert 1\ 0;10\ 1\rangle + \bar{d}_1\lvert 11;1\ 0\rangle$
$E(1,0,2)$	$\lvert 1,1,2\rangle_0$	$\bar{c}_2\lvert 1\ 0;1\ 1\rangle + \bar{d}_2\lvert 1\ 1;1\ 0\rangle$

- **Sub-espaço $NQ = 2$, $NP =$ *PAR***

Nesse caso só temos, novamente, um estado de base. Portanto, o vetor de base coincide com o auto-estado, e é dado por:

$$|2,0,1\rangle_0 \equiv |0\ 0;0\ 0\rangle, \tag{C.17}$$

sendo seu autovalor dado por:

$$E(2,0,1) = (2\tilde{\varepsilon}_d + \tilde{G}). \tag{C.18}$$

Tendo diagonalizado H_0, temos que calcular os elementos

$$_0\langle N\bar{Q}, N\bar{P}, \bar{a}|f_{0,\pm}|NQ, NP, a\rangle_0, \tag{C.19}$$

e os elementos

$$_0\langle N\bar{Q}, N\bar{P}, \bar{a}|f_{0,\pm}^+ f_{0,\pm}|NQ, NP, a\rangle_0, \tag{C.20}$$

que serão utilizados na iteração $N = 1$. As Tabelas (C.1) e (C.2) mostram todos os elementos para f_{0+} e f_{0-}, respectivamente. Já as Tabelas (C.3) e (C.4) mostram todos os elementos para $f_{0+}^+ f_{0+}$ e $f_{0-}^+ f_{0-}$, respectivamente.

1	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0+} \| -1,0,1 \rangle_0$	b_1
2	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0+} \| -1,0,2 \rangle_0$	b_2
3	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0+} \| 0,0,1 \rangle_0$	$a_1 \cdot f_1$
4	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0+} \| 0,0,1 \rangle_0$	$a_2 \cdot f_1$
5	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0+} \| 0,0,2 \rangle_0$	$a_1 \cdot f_2$
6	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0+} \| 0,0,2 \rangle_0$	$a_2 \cdot f_2$
7	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$c_1 \cdot vet(2,1) + d_1 \cdot vet(4,1)$
8	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$c_2 \cdot vet(2,1) + d_2 \cdot vet(4,1)$
9	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0+} \| 0,1,2 \rangle_0$	$c_1 \cdot vet(2,2) + d_1 \cdot vet(4,2)$
10	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+} \| 0,1,2 \rangle_0$	$c_2 \cdot vet(2,2) + d_2 \cdot vet(4,2)$
11	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0+} \| 0,1,3 \rangle_0$	$c_1 \cdot vet(2,3) + d_1 \cdot vet(4,3)$
12	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+} \| 0,1,3 \rangle_0$	$c_2 \cdot vet(2,3) + d_2 \cdot vet(4,3)$
13	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0+} \| 0,1,4 \rangle_0$	$c_1 \cdot vet(2,4) + d_1 \cdot vet(4,4)$
14	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+} \| 0,1,4 \rangle_0$	$c_2 \cdot vet(2,4) + d_2 \cdot vet(4,4)$
15	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0+} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{b}_1 \cdot \bar{e}_1$
16	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0+} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{b}_1 \cdot \bar{e}_2$
17	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0+} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{b}_2 \cdot \bar{e}_1$
18	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0+} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{b}_2 \cdot \bar{e}_2$
19	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_1 \cdot vet(3,1) + \bar{d}_1 \cdot vet(1,1)$
20	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_1 \cdot vet(3,2) + \bar{d}_1 \cdot vet(1,2)$
21	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_1 \cdot vet(3,3) + \bar{d}_1 \cdot vet(1,3)$
22	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_1 \cdot vet(3,4) + \bar{d}_1 \cdot vet(1,4)$
23	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0+} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot vet(3,1) + \bar{d}_2 \cdot vet(1,1)$
24	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0+} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot vet(3,2) + \bar{d}_2 \cdot vet(1,2)$
25	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0+} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot vet(3,3) + \bar{d}_2 \cdot vet(1,3)$
26	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot vet(3,4) + \bar{d}_2 \cdot vet(1,4)$
27	${}_0\langle 1,0,1 \| f_{0+} \| 2,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1$
28	${}_0\langle 1,0,2 \| f_{0+} \| 2,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_2$

Tabela C.1: Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.C.19 para f_{0+} da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado no seção C.2.

1	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0-} \| -1,1,1 \rangle_0$	d_1
2	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0-} \| -1,1,2 \rangle_0$	d_2
3	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0-} \| 0,0,1 \rangle_0$	$c_1 \cdot e_1$
4	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0-} \| 0,0,1 \rangle_0$	$c_2 \cdot e_1$
5	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0-} \| 0,0,2 \rangle_0$	$c_1 \cdot e_2$
6	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0-} \| 0,0,2 \rangle_0$	$c_2 \cdot e_2$
7	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$a_1 \cdot vet(1,1) - b_1 \cdot vet(4,1)$
8	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$a_2 \cdot vet(1,1) - b_2 \cdot vet(4,1)$
9	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0-} \| 0,1,2 \rangle_0$	$a_1 \cdot vet(1,2) - b_1 \cdot vet(4,2)$
10	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-} \| 0,1,2 \rangle_0$	$a_2 \cdot vet(1,2) - b_2 \cdot vet(4,2)$
11	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0-} \| 0,1,3 \rangle_0$	$a_1 \cdot vet(1,3) - b_1 \cdot vet(4,3)$
12	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-} \| 0,1,3 \rangle_0$	$a_2 \cdot vet(1,3) - b_1 \cdot vet(4,4)$
13	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0-} \| 0,1,4 \rangle_0$	$a_1 \cdot vet(1,4) - b_1 \cdot vet(4,4)$
14	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-} \| 0,1,4 \rangle_0$	$a_2 \cdot vet(1,4) - b_2 \cdot vet(4,4)$
15	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1 \cdot vet(3,1) - \bar{b}_1 \cdot vet(2,1)$
16	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1 \cdot vet(3,2) - \bar{b}_1 \cdot vet(2,2)$
17	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1 \cdot vet(3,3) - \bar{b}_1 \cdot vet(2,3)$
18	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1 \cdot vet(3,4) - \bar{b}_1 \cdot vet(2,4)$
19	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0-} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot vet(3,1) - \bar{b}_2 \cdot vet(2,1)$
20	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0-} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot vet(3,2) - \bar{b}_2 \cdot vet(2,2)$
21	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0-} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot vet(3,3) - \bar{b}_2 \cdot vet(2,3)$
22	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot vet(3,4) - \bar{b}_2 \cdot vet(2,4)$
23	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0-} \| 1,1,1 \rangle_0$	$-\bar{d}_1 \cdot \bar{f}_1$
24	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0-} \| 1,1,1 \rangle_0$	$-\bar{d}_1 \cdot \bar{f}_2$
25	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0-} \| 1,1,2 \rangle_0$	$-\bar{d}_2 \cdot \bar{f}_1$
26	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0-} \| 1,1,2 \rangle_0$	$-\bar{d}_2 \cdot \bar{f}_2$
27	${}_0\langle 1,1,1 \| f_{0-} \| 2,0,1 \rangle_0$	$-\bar{c}_1$
28	${}_0\langle 1,1,2 \| f_{0-} \| 2,0,1 \rangle_0$	$-\bar{c}_2$

Tabela C.2: Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.C.19 para f_{0-} da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado seção C.2.

1	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -2,0,1 \rangle_0$	0
2	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,0,1 \rangle_0$	$b_1 \cdot b_1$
3	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,0,1 \rangle_0$	$b_2 \cdot b_1$
4	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,0,2 \rangle_0$	$b_2 \cdot b_2$
5	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,1,1 \rangle_0$	0
6	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,1,1 \rangle_0$	0
7	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| -1,1,2 \rangle_0$	0
8	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,0,1 \rangle_0$	$f_1 \cdot f_1$
9	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,0,1 \rangle_0$	$f_2 \cdot f_1$
10	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,0,2 \rangle_0$	$f_2 \cdot f_2$
11	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(2,1) \cdot vet(2,1) + vet(4,1) \cdot vet(4,1)$
12	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(2,2) \cdot vet(2,1) + vet(4,2) \cdot vet(4,1)$
13	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(2,3) \cdot vet(2,1) + vet(4,3) \cdot vet(4,1)$
14	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(2,4) \cdot vet(2,1) + vet(4,4) \cdot vet(4,1)$
15	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(2,2) \cdot vet(2,2) + vet(4,2) \cdot vet(4,2)$
16	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(2,3) \cdot vet(2,2) + vet(4,3) \cdot vet(4,2)$
17	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(2,4) \cdot vet(2,2) + vet(4,4) \cdot vet(4,2)$
18	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,3 \rangle_0$	$vet(2,3) \cdot vet(2,3) + vet(4,3) \cdot vet(4,3)$
19	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,3 \rangle_0$	$vet(2,4) \cdot vet(2,3) + vet(4,4) \cdot vet(4,3)$
20	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 0,1,4 \rangle_0$	$vet(2,4) \cdot vet(2,4) + vet(4,4) \cdot vet(4,4)$
21	${}_0\langle 1,0,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_1$
22	${}_0\langle 1,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_1$
23	${}_0\langle 1,0,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_2$
24	${}_0\langle 1,1,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_1 \cdot \bar{c}_1 + \bar{d}_1 \cdot \bar{d}_1$
25	${}_0\langle 1,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot \bar{c}_1 + \bar{d}_2 \cdot \bar{d}_1$
26	${}_0\langle 1,1,2 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{c}_2 \cdot \bar{c}_2 + \bar{d}_2 \cdot \bar{d}_2$
27	${}_0\langle 2,0,1 \| f_{0+}^{+} f_{0+} \| 2,0,1 \rangle_0$	1.0

Tabela C.3: Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.(C.20) para $f_{0+}^{+} f_{0+}$ da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado na seção C.2.

1	${}_0\langle -2,0,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -2,0,1 \rangle_0$	0
2	${}_0\langle -1,0,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,0,1 \rangle_0$	0
3	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,0,1 \rangle_0$	0
4	${}_0\langle -1,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,0,2 \rangle_0$	0
5	${}_0\langle -1,1,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,1,1 \rangle_0$	$d_1 \cdot d_1$
6	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,1,1 \rangle_0$	$d_2 \cdot d_1$
7	${}_0\langle -1,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| -1,1,2 \rangle_0$	$d_2 \cdot d_2$
8	${}_0\langle 0,0,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,0,1 \rangle_0$	$e_1 \cdot e_1$
9	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,0,1 \rangle_0$	$e_2 \cdot e_1$
10	${}_0\langle 0,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,0,2 \rangle_0$	$e_2 \cdot e_2$
11	${}_0\langle 0,1,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(1,1) \cdot vet(1,1) + vet(4,1) \cdot vet(4,1)$
12	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(1,2) \cdot vet(1,1) + vet(4,2) \cdot vet(4,1)$
13	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(1,3) \cdot vet(1,1) + vet(4,3) \cdot vet(4,1)$
14	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,1 \rangle_0$	$vet(1,4) \cdot vet(1,1) + vet(4,4) \cdot vet(4,1)$
15	${}_0\langle 0,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(1,2) \cdot vet(1,2) + vet(4,2) \cdot vet(4,2)$
16	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(1,3) \cdot vet(1,2) + vet(4,3) \cdot vet(4,2)$
17	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,2 \rangle_0$	$vet(1,4) \cdot vet(1,2) + vet(4,4) \cdot vet(4,2)$
18	${}_0\langle 0,1,3 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,3 \rangle_0$	$vet(1,3) \cdot vet(1,3) + vet(4,3) \cdot vet(4,3)$
19	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,3 \rangle_0$	$vet(1,4) \cdot vet(1,3) + vet(4,4) \cdot vet(4,3)$
20	${}_0\langle 0,1,4 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 0,1,4 \rangle_0$	$vet(1,4) \cdot vet(1,4) + vet(4,4) \cdot vet(4,4)$
21	${}_0\langle 1,0,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_1 + \bar{b}_1 \cdot \bar{b}_1$
22	${}_0\langle 1,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,0,1 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot \bar{a}_1 + \bar{b}_2 \cdot \bar{b}_1$
23	${}_0\langle 1,0,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,0,2 \rangle_0$	$\bar{a}_2 \cdot \bar{a}_2 + \bar{b}_2 \cdot \bar{b}_2$
24	${}_0\langle 1,1,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{d}_1 \cdot \bar{d}_1$
25	${}_0\langle 1,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,1,1 \rangle_0$	$\bar{d}_2 \cdot \bar{d}_1$
26	${}_0\langle 1,1,2 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 1,1,2 \rangle_0$	$\bar{d}_2 \cdot \bar{d}_2$
27	${}_0\langle 2,0,1 \| f_{0-}^{+} f_{0-} \| 2,0,1 \rangle_0$	1.0

Tabela C.4: Esta tabela mostra todos os elementos de matriz dada pela Eq.(C.20) para $f_{0-}^{+} f_{0-}$ da iteração $N = 0$. Esses elementos são utilizados para se encontrar os elementos de matriz da iteração $N+1$, conforme esquema mostrado na seção C.2.

C.2-Obtenção dos elementos de matriz de H_{N+1} a partir dos autovetores de H_N

Como explicamos no Capítulo 3, feita a diagonalização de H_0 devemos a partir do seus auto-estados, construir a base para diagonalizar H_1 e assim sucessivamente. Dessa forma, tendo diagonalizado o Hamiltoniano H_N, construímos a base de H_{N+1}, sendo que cada auto-estado de H_N, gera quatro vetores de base de H_{N+1}, como explicamos na seção 3.6. A Tabela (3.6.2), que mostra como é montada essa base de H_{N+1} a partir dos auto-estados de H_N é reproduzida abaixo (por comodidade mudamos o número da Tabela aqui). Nesta Tabela, lembramos que, I significa identidade. A redefinição do número de carga na base da iteração $N+1$ é apenas por conveniência computacional. Cada um dos processos mostrados na tabela (3.6.4) é identificado pelo tipo, 1, 2, 3 ou 4, conforme indicado. $N\hat{P}$ significa paridade oposta a NP. Vale observar que os vetores de base de H_{N+1} gerados por esse procedimento, também são autovetores de H_N.

$I\left\|NQ\ NP\ m\right\rangle_N = \left\|NQ-1\ NP\ \overline{m}\right\rangle_{N+1}$	Tipo 1
$f^+_{N+1,+}\left\|NQ\ NP\ m\right\rangle_N = \left\|NQ\ NP\ \overline{m}\right\rangle_{N+1}$	Tipo 2
$f^+_{N+1,-}\left\|NQ\ NP\ m\right\rangle_N = \left\|NQ\ N\hat{P}\ \overline{m}\right\rangle_{N+1}$	Tipo 3
$f^+_{N+1,+}f^+_{N+1,-}\left\|NQ\ NP\ m\right\rangle_N = \left\|NQ+1\ N\hat{P}\ \overline{m}\right\rangle_{N+1}$	Tipo 4

Tabela C.5: Esquema de como é formado a base da iteração $N+1$, partindo dos auto-estados de H_N. Cada um dos auto-estados gera quatro vetores de base para a próxima iteração, sendo que cada processo é identificado pelo tipo, como indicado. Nesta tabela I, significa operador identidade e $N\hat{P}$ significa que o vetor gerado tem paridade oposta ao auto-estado que o gerou.

Os elementos de matriz de H_{N+1} são obtidos usando-se a relação de recorrência (3.6.1). Chamando de Θ^+ qualquer um dos operadores I, $f^+_{N+1,+}$, $f^+_{N+1,-}$ ou $f^+_{N+1,+}f^+_{N+1,-}$ e identificando, por simplicidade de notação, um auto-estado de H_N por $\left|\Omega\right\rangle_N$, temos que os elementos de matriz são do tipo:

$$
\begin{aligned}
{}_N\langle\Omega'|\Theta' H_{N+1}\Theta^+|\Omega\rangle_N = \Lambda^{1/2}E_N(\Omega)\delta_{\Omega,\Omega'} + \\
+\xi_{N,p}[{}_N\langle\Omega'|f_{Np}^+|\Omega\rangle_N \; {}_{N+1}\langle 0|\Theta' f_{N+1,p}\Theta^+|0\rangle_{N+1} + \\
+{}_{N+1}\langle 0|\Theta' f_{N+1,p}^+\Theta^+|0\rangle_{N+1} \; {}_N\langle\Omega'|f_{Np}|\Omega\rangle_N] + \\
+\zeta_{N,p}\,{}_N\langle\Omega'|f_{Np}^+ f_{Np}|\Omega\rangle_N \; {}_{N+1}\langle 0|\Theta'\Theta^+|0\rangle_{N+1}.
\end{aligned}
\tag{C.21}
$$

O elemento

$$
{}_{N+1}\langle 0|\Theta' f_{N+1,p}\Theta^+|0\rangle_{N+1}, \tag{C.22}
$$

que aprece na segunda linha da Eq. C.20 ou o elemento

$$
{}_{N+1}\langle 0|\Theta' f_{N+1,p}^+\Theta^+|0\rangle_{N+1} \tag{C.23}
$$

que aparece na terceira linha da Eq. C.20, valem 0, 1 ou -1. Por exemplo, se $\Theta' = f_{N+1,+}$ e $\Theta^+ = f_{N+1,+}^+ f_{N+1,-}^+$, poderemos ter o seguinte elemento de matriz

$$
\begin{aligned}
{}_{N+1}\langle 0|f_{N+1,+}f_{N+1,-}f_{N+1,+}^+f_{N+1,-}^+|0\rangle_{N+1} = \\
= -\,{}_{N+1}\langle 0|f_{N+1,+}f_{N+1,+}^+f_{N+1,-}f_{N+1,-}^+|0\rangle_{N+1} = -1.
\end{aligned}
\tag{C.24}
$$

Já o elemento

$$
{}_{N+1}\langle 0|\Theta'\Theta^+|0\rangle_{N+1}, \tag{C.25}
$$

que aparece na última linha de C.20 é diferente de zero somente Θ' for o complexo conjugado de Θ^+.

Dessa forma, concluímos da C.20 que para seguir o procedimento recursivo precisamos conhecer e guardar para a próxima iteração os elementos

$$
{}_N\langle\Omega'|f_{Np}^+|\Omega\rangle_N \qquad \text{ou} \qquad {}_N\langle\Omega'|f_{Np}|\Omega\rangle_N\ , \tag{C.26}
$$

e os elementos

$$
\langle\Omega'|f_{Np}^+ f_{Np}|\Omega\rangle_N. \tag{C.27}
$$

Portanto, conhecendo os autovalores de H_N, $E_N(\Omega)$, e os elementos dado pelas Eqs. (C.25) e (C.26), encontramos H_{N+1} que é diagonalizado e, em seguida, passamos à iteração $(N+2)$, repetindo o procedimento.

Vale ressaltar, ainda que o termo H_{NI} da relação (3.6.1) faz com que os elementos de matriz sejam não nulos somente para algumas combinações de tipo. A Tabela (C.6) seguir mostramos essas combinações.

Tipo 2 com 1	${}_{N+1}\langle NQ\ NP\ \boldsymbol{m}';\mathbf{2}\|H_{NI}\|NQ\ NP\ \boldsymbol{m};\mathbf{1}\rangle_{N+1} =$ $= \xi_N\ {}_N\langle NQ\ NP\ \boldsymbol{m}'_a\|f^+_{N+}\|NQ+1\ NP\ \boldsymbol{m}_a\rangle_N$
Tipo 3 com 1	${}_{N+1}\langle NQ\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}';\mathbf{3}\|H_{NI}\|NQ\ NP\ \boldsymbol{m};\mathbf{1}\rangle_{N+1} =$ $= \xi_N\ {}_N\langle NQ\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}'_a\|f^+_{N-}\|NQ+1\ NP\ \boldsymbol{m}_a\rangle_N$
Tipo 4 com 2	${}_{N+1}\langle NQ\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}';\mathbf{4}\|H_{NI}\|NQ\ NP\ \boldsymbol{m};\mathbf{2}\rangle_{N+1} =$ $= \xi_N\ {}_N\langle NQ-1\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}'_a\|f^+_{N-}\|NQ\ NP\ \boldsymbol{m}_a\rangle_N$
Tipo 4 com 3	${}_{N+1}\langle NQ\ NP\ \boldsymbol{m}';\mathbf{4}\|H_{NI}\|NQ\ NP\ \boldsymbol{m};\mathbf{3}\rangle_{N+1} =$ $= -\xi_N\ {}_N\langle NQ-1\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}'_a\|f^+_{N-}\|NQ\ N\hat{P}\ \boldsymbol{m}_a\rangle_N$

Tabela C.6: Combinações de tipos que geram um resultado diferente de zero no termo não-diagonal (H_{NI}) da relação de recorrência da Eq. (3.6.1).

Bibliografia

1 - P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).

2 - J. Kondo, Prog. of Theor. Phys. **32**, 37 (1964).

3 - Proceedings of the 6th International Conference on Valence Fluctuations, Rio de Janeiro, Brazil, Julho de1990.

4– C. P. Poole Jr., T. Datta e H. A. Farach, Copper Oxide Superconductors, Ed. Wiley-Interscience Publication (1988).

5– L. M. Falicov e J. C. Kimball, Phys. Rev. Lett. **22**, 997 (1969).

6 – R. Ramirez, L. M. Falicov, e J. C. Kimball, Phys. Rev. B **2**, 3383 (1970).

7- D. L. Khomskii, Quantum Theory of Solids, Ed. I. M. Lifshitz (Mir, Moscou, 1982).

8- Woonki Chung e J. K. Freericks, Phys. Rev. Lett. **84**, 2461, (2000).

9- J. K. Freericks e L. M. Falicov, Physical Review B **41**, 2163 (1990).

10 – C. Gruber, D. Ueltschi e J. Jedezejewski, J. Stat. Phys. **76**, 125 (1994).

11- U. Brandt e R. Schmidt, Z. Phys. B **63**, 45 (1986).

12- U. Brandt e R. Schmidt, Z. Phys. B **67**, 43 (1987).

13 – T. Kennedy e E. H. Lieb, Physica A **138**, 320 (1986).

14 – T. Kennedy, Rev. Math. Phys. **6**, 901 (1994).

15 - U. Brandt e C. Mielsch, Z. Phys. B **75**, 365 (1989).

16 – P. G. J. van Dongen e D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **65**, 1663(1992).

17 - P. G. J. van Dongen, Phys. Rev. B **45**, 2267 (1992).

18- Avraham Schiller, Phys. Rev. B **60**, 15660 (1999).

19 - C. Gruber, J. L. Lebowitz e N. Macris, Phys. Rev. B **48**, 4312 (1993).

20 – M. Plischke, Phys. Rev. Lett. **28**, 361 (1972).

21 – P. Farkasovský, Phys. Rev. B **54**, 7865 (1996).

22 – C. A. Macedo, L. G. Azevedo e A. M. C. de Souza, Phys. Rev. B 64, 184441 (2001).

23 – K. G. Wilson, Ver. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).

24 – H. R. krishina-Murthy, J. W. Wilkins e K. G. Wilson, Phys. Rev. B **21**, 1003 (1980).

25 - H. R. krishina-Murthy, J. W. Wilkins e K. G. Wilson, Phys. Rev. B **21**, 1044 (1980).

26 – M. Yoshida, M. A. Whitaker e L. N. Oliveira, , Phys. Rev. B **41**, 9403 (1990).

27 – V. L. Líbero, L. N. Oliveira, Phys. Rev. Lett. **65**, 2041 (1990).

28 – J. B. Silva, W. L. C. Lima, W. C. Oliveira, J. L. N. Mello e J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **76**, 275 (1996).

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

30 – J. V. B. Ferreira, V. L. Líbero, Phys. Rev. B **61**, 10615 (2000).

31 – C. A. Paula, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos (1998).

32 – J. Kondo, Physica **84B**, 40 (1976).

33 - Woonki Chung e J. K. Freericks, Phys. Rev. B 57, 11955, (1998).

34 – W. C. Oliveira, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos (1994).

35 – J.L.N. Mello, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos (1992)

36 - L. N. Oliveira, V. L. Líbero, H. O. Frota e M. Yoshida, Physica B **171**, 61 (1991).

37 – S. C. Costa, C. A. Paula, V. L. Líbero e L. N. Oliveira, Phys. Rev. B **55**, 30 (1997).

38 – W. L. C. Lima, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos (1997).

39 – K. D. Schotte e U. Schotte, Phys. Lett. **55A**, 38 (1975).

40 – M. Abramowitz e I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, p. 258, Dover, New York (1965).