



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(PPGFIS-UFAM)

Ressonância de Kondo Dependente da Temperatura

Francisco Dinóla Neto

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota

Co-orientador: Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto

Manaus – AM

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(PPGFIS-UFAM)

Ressonância de Kondo Dependente da Temperatura

Francisco Dinóla Neto

Orientador: Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota
Co-orientador: Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto

Manaus – AM
2007

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Hidembergue Frota por ter se disponibilizado a ser meu orientador neste trabalho de mestrado, pois mesmo sendo o Reitor desta instituição, jamais deixou de lado a sua vida de pesquisador, e me proporcionou conhecer uma interessante área da Física da Matéria Condensada a qual não conhecia, relacionada com modelos de impurezas magnéticas.

Agradeço ao meu Co-orientador, Prof. Dr. José Wilson, que além de ter sido meu grande colaborador neste trabalho, se tornou um grande amigo e companheiro meu, mesmo eu sendo as vezes desatencioso em relação aos seus sábios conselhos.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. José Ricardo, que me acompanha desde a Física 1, e que até a pós graduação me proporcionou conhecimento sobre Física. Obrigado Mestre, por além de ter sido professor, ter sido um grande amigo meu.

Agradeço aos professores que defendem o nome da pós graduação de Física de UFAM: Prof. Dr. Abraham, Prof. Dr. José Maria, Prof. Dr. Bittencourt, Prof. Dr. Sanderson, Prof^ª. Dra. Marta Gusmão, Prof^ª Dra. Angsula Ghosh, Prof. Dr. Puspitapallab, Prof. Dr. Denilson e Prof. Dr. Balev.

Aos amigos e colegas da Universidade: Jonathas, Otoniel, Igor, Simão, Lúcio, Marco Aurélio, Robson, Eliza, José Roberto Vianna, Elie, Felipe(UFAM-Humaitá), Felipe(UERJ), Francisco Eduardo(chico), Marcelle, Reginaldo, Weendel, Ericsson, Arnaldo, Jairo, William, Márcio Amazonas, Marcos Luiz, Sr. Maciel Bindá, Sr. Marcos, Dilson, Rosana, Wania, Andréa, Deniz, Edvam, Paulo, Alexandre, Marinaldo, Roberto(Parintins), Rodrigo, Zé Carlos, Griffith, Sabrina, Getro, Paula, Efraim, Edilanê, Márcio(PE), Marcos Guilherme, Querem, Prof^ª. Dra. Débora, Prof. João Neto, Prof. Wagner, Prof^ª.Rita, Prof. Adelino, Prof. Haroldo, Prof. Walter, Samuel, Roberval, Sr. Ivo, Sr. Frederico e aos meus alunos da Física, da computação e da matemática.

Aos amigos de sempre: Douglas(tchaka), Ideu, Jean(capa), Marcelo(Katata), Enio, Raphael, André Zogahib, Fabiano, Gilson(japa), Sávio, Luciano, James, Michele, Ângela, Marcelo Vitor, Mcluhan, May-sio, Luiz Walderson, André Castro, Cristiano(panga), Gustavo(Gugolino), Márcio Rosas, Daian, Frank, Romário, Allyson(The Beitou), Guerra Jr., George, Alcinele, Ana Bonetti, Fabiana, Sr. João e Augusto.

À Isabel, minha querida esposa, que com inteligência e paciência administra a nossa nômade família, além de ser minha grande amiga e minha eterna namorada.

Aos meus familiares (Pais, avós, tios, sogros e irmãs) por sempre me apoiarem nas decisões que tomo no curso da minha vida, e finalmente à Deus, por propiciar saúde e paz a todos.

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da CAPES.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Resumo | vi |
| Abstract | vii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 O Efeito Kondo | 2 |
| 1.2 Materiais que apresentam o Efeito Kondo | 6 |
| 1.3 Organização do Trabalho | 9 |
| 2 Os Modelos de Impurezas Magnéticas | 11 |
| 2.1 Sistema homogêneo de spins | 11 |
| 2.1.1 Interações de troca: o Modelo de Heisenberg | 12 |
| 2.2 Modelos de Impureza de spin | 20 |
| 2.2.1 O Modelo Fano-Anderson | 22 |
| 2.2.2 O Modelo de Kondo | 23 |
| 2.2.3 O Modelo de Anderson | 28 |
| 3 A Densidade de Estados | 33 |
| 3.1 A forma espectral da ressonância de Kondo ($T = 0$) | 33 |
| 3.2 A ressonância de Kondo dependente da temperatura | 37 |
| 4 Propriedades Termodinâmicas e de Transporte | 41 |
| 4.1 A susceptibilidade magnética χ | 41 |
| 4.2 O calor específico C | 45 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3 | A resistividade elétrica ρ | 47 |
| 5 | Resultados e Discussão | 50 |
| 5.1 | Universalidade da largura da ressonância de Kondo | 50 |
| 5.2 | Resultados | 52 |
| 6 | Conclusões | 59 |
| A | Relação entre o Hamiltoniano de Anderson e o Hamiltoniano de Kondo | 62 |
| B | Cálculo do calor específico para o sistema de dois níveis de energia | 68 |
| | Referências | 71 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1-1 | Esquema da fotoemissão no átomo de Bohr | 2 |
| 1-2 | Esquema do experimento da espectroscopia fotoeletrônica de raio-X, onde vemos que a amostra é colocada em uma cuba sob alto vácuo e a incidência do raio-X ejetará elétrons da mesma. | 3 |
| 1-3 | O mínimo na resistividade elétrica do ouro (<i>Au</i>), (de Haas, de Boer e van der Berg, 1934). | 4 |
| 1-4 | Topografia da superfície da prata <i>Ag</i> depois da deposição de átomos de titânio <i>Ti</i> ($i = 0.5 \times 10^{-9}A$, $U = 0.10V$, $T = 6.8K$). | 8 |
| 1-5 | Densidade de estados medida sobre um átomo isolado de cobalto <i>Co</i> colocado em um dos focos de uma elipse formada de outros átomos de <i>Co</i> sobre uma superfície de cobre <i>Cu</i> | 8 |
| 2-1 | Sistema com dois spins localizados nas posições r_1 e r_2 respectivamente. | 13 |
| 2-2 | Representação do "overlap" de duas funções de onda de dois elétrons. J também é conhecido como energia de troca (exchange). | 18 |
| 2-3 | Representação esquemática da localização de um átomo que contribui com uma impureza de spin em meio aos elétrons de condução. | 21 |
| 2-4 | Representação do termo de acoplamento do Hamiltoniano Fano-Anderson, levando elétrons da banda de condução para o orbital da impureza e desta para a banda de condução. | 23 |
| 2-5 | Esquema de como se dá o espalhamento dos elétrons de condução pela impureza magnética. | 26 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2-6 | Resistividade $\rho(T)$ vs T para a liga $La_{1-x}Ce_xBa_6$. A temperatura de Kondo nesse caso é $T_K = 1,05K$ | 27 |
| 2-7 | Estados do Hamiltoniano de Anderson onde vemos a atuação de Γ_A na transição desses estados. | 29 |
| 2-8 | Espectro ilustrativo da corrente fotoeletrônica $D(\varepsilon)$ em função da energia ε cedida pelo raio-X e do parâmetro Δ | 31 |
| 3-1 | Representação do espectro obtido por Frota e Oliveira[27] para o modelo de Anderson no regime Kondo. | 35 |
| 3-2 | Esquema que representa a ação do raio-X na retirada do elétron do nível profundo, com a criação de pares elétron-buraco no nível de Fermi. | 36 |
| 3-3 | Resultados gráficos da expressão teórica proposta para a Ressonância de Kondo escrita em (3.6) para diferentes valores de temperaturas. | 38 |
| 3-4 | Espectro da fotoemissão da liga $CeCu_2Si_2$, para as temperaturas $T = 15K, 47K, 105K$ e $200K$, apresentando a influência da temperatura nos picos da ressonância. | 39 |
| 3-5 | Espectro da fotoemissão da liga $CeSi_2$ medido a diferentes temperaturas, $T = 20, 50, 200$ e $250K$, mostrando a dependência com a temperatura da ressonância de Kondo próximo à energia de Fermi. | 40 |
| 4-1 | A incidência de um campo magnético externo \vec{B} em um metal tem como consequência um acoplamento dos spins dos elétrons com esse campo, e os fenômenos associados à esse caso são estudados pelo paramagnetismo de Pauli. | 42 |
| 4-2 | Representação gráfica da função Fermi-Dirac. | 44 |
| 4-3 | Representação da visão microscópica da trajetória de um elétron no interior de um fio. Vemos como estão relacionados o livre caminho médio λ , o tempo de relaxação τ e a velocidade média $\langle v \rangle$ | 48 |
| 5-1 | Largura da ressonância de Kondo $\Gamma(T)$ em função da temperatura, para os materiais estudados por Hänke[38], Nagaoka[10] e Zhao[37], escaladas pela largura de Kondo Γ_K à temperatura zero. | 51 |
| 5-2 | Resultado do calor específico em função da temperatura escalada por T_K , considerando as densidades de estados $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$ | 53 |

| | | |
|-----|---|----|
| 5-3 | Susceptibilidade magnética $\chi(T)$ para o caso $D(\varepsilon, 0)$ (obtido por H. Frota) e para $D(\varepsilon, T)$ onde levamos em consideração a dependência com a temperatura da ressonância de Kondo. | 54 |
| 5-4 | Resistividade elétrica normalizada em função de $\rho(0)$ obtida por meio das expressões (4.29) à (4.31), onde agora a contribuição de $\gamma(T)$ está inserida na autoenergia das quase partículas $\Gamma(\varepsilon, T)$ | 55 |
| 5-5 | Neste gráfico fazemos as comparações das funções inversas da susceptibilidade magnética obtidas usando $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$ com os pontos da solução exata obtida por K.G. Wilson utilizando o grupo de renormalização numérico. | 57 |
| B-1 | Gráficos do calor específico para sistema de 2 níveis de energia. | 70 |

Resumo

Neste trabalho calcularemos a susceptibilidade magnética χ , o calor específico C e a resistividade elétrica ρ de um sistema constituído por uma impureza embebida em um metal, representado por uma ressonância no nível de Fermi, usando como densidade de estados a densidade espectral obtida da espectroscopia fotoeletrônica de raio-X para o modelo de Anderson no limite do regime Kondo, obtida por Frota e Oliveira usando o método de Grupo de Renormalização para $T = 0$, posteriormente generalizado por Chattopadhyay e Jarrel para $T \neq 0$, ajustando o resultado obtido pela técnica de Monte Carlo Quântico, acrescentando à largura Γ do nível ressonante o fator $\gamma(T) = 4.52T$. Os resultados obtidos estão em acordo qualitativo com os resultados exatos obtidos para o modelo de Kondo.

Abstract

In this work we have calculated the magnetic susceptibility χ , the specific heat C and a electrical resistivity ρ for a system composed by a impurity inserted in a metal, described by a Fermi level resonance, utilizing a density of states obtained from X-ray Photoelectron Spectroscopy spectral density in the Kondo regime using the Anderson model obtained by Frota and Oliveira using the renormalization group technique in $T = 0$, in sequence generalized by Chattopadyay and Jarrel for $T \neq 0$, adjusting the results obtained by Quantum Monte Carlo technique, adding to the resonant level width Γ a factor $\gamma(T) = 4.52T$. Our results are in qualitative agreement with exact results obtained to Kondo model.

Capítulo 1

Introdução

Nesta dissertação calculamos as propriedades termodinâmicas e de transporte de um metal com uma impureza magnética, a qual a baixas temperaturas exhibe o Efeito Kondo, que se caracteriza pela presença de um mínimo da resistividade elétrica a uma dada temperatura, chamada de temperatura de Kondo. Os cálculos foram feitos utilizando uma densidade de estados dependente da temperatura, conforme proposta por Chattopadhyay e Jarrel a qual é uma extensão do resultado de Frota e Oliveira para a densidade de estados obtida a partir do Modelo de Anderson, que apresenta Ressonância de Kondo centrada no nível de Fermi para $T = 0$. Essa densidade foi obtida a partir do cálculo da fotoemissão do nível da impureza no modelo de Anderson no regime em que esse modelo reduz-se ao modelo de Kondo.

Experimentalmente a densidade de estados pode ser representada pelo espectro obtido da espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS), que é um procedimento que consiste em basicamente incidir raio-X com energia $\hbar\omega$ em um dado material que está sob alto vácuo e retirar um elétron de um orbital iônico e lançá-lo para fora desse material, como podemos ver na Figura (1-1).

Com um detector pode-se medir a energia cinética (ε_k) e a corrente fotoeletrônica (D) destes elétrons emitidos. O esquema do procedimento experimental simplificado é mostrado na Figura (1-2). Utilizando o princípio da conservação da energia, o raio-X cede uma energia $\varepsilon = \hbar\omega - \varepsilon_k$ para o material, que fica em um estado excitado. Com D em função de ε traça-se o espectro de fotoemissão que dá informações do número de ocupação daquele orbital.

A energia fornecida pelo raio-X usualmente é capaz de arrancar não somente os elétrons de

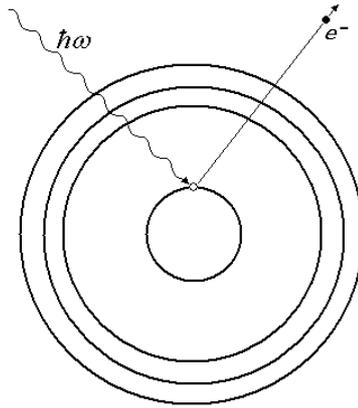


Figura 1-1: Esquema da fotoemissão no átomo de Bohr

valência mas também elétrons de níveis mais profundos. Como a energia dos elétrons de níveis mais profundos é muito específica para o elemento ao qual o átomo pertence, o espectro fornece as informações sobre a composição fundamental da região próxima a superfície da amostra.

1.1 O Efeito Kondo

Os estudos experimentais sobre as propriedades magnéticas dos sólidos, tem se desenvolvido há mais de séculos, porém as teorias que explicam alguns fenômenos envolvendo impurezas magnéticas em metais só obtiveram resultados importantes em um período de um pouco mais de 30 anos. Mas o que vem a ser impureza magnética? Chamamos de impureza magnética, um átomo magnético colocado em uma liga pura metálica não magnética, contribuindo com a susceptibilidade χ na forma

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura e θ é uma constante que varia em uma região de energia térmica entre $0K$ e $300K$. A susceptibilidade de um momento magnético local S obedece a lei de Curie com $\theta = 0$ e $C = \frac{4\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$, como veremos no capítulo 4. Impurezas que apresentam o comportamento Curie-Weiss, como vemos na equação (1.1), são elementos da série $3d$, chamados elementos de transição, e elementos da série $4f$, chamados de terras raras, na tabela periódica.

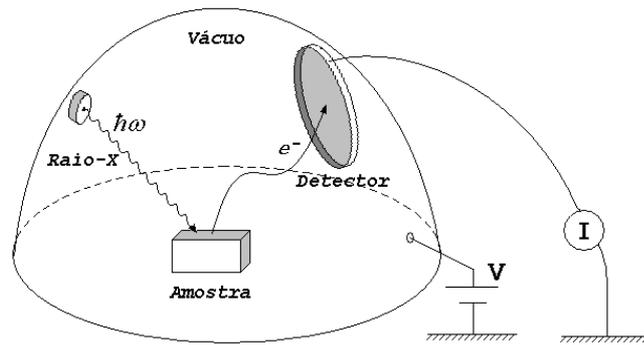


Figura 1-2: Esquema do experimento da espectroscopia fotoeletrônica de raio-X, onde vemos que a amostra é colocada em uma cuba sob alto vácuo e a incidência do raio-X ejetará elétrons da mesma.

Uma questão que sobreviveu por muitos anos foi a razão pela qual o momento magnético se mantinha em um ambiente metálico e como isso afetava os elétrons de condução do metal hospedeiro.

No início dos anos 30, foi observado um comportamento anômalo na resistividade elétrica de alguns metais. Na maioria dos metais a resistividade elétrica decai monotonicamente com a temperatura, uma vez que, diminuindo a temperatura, diminui a vibração da rede cristalina e como consequência diminui o espalhamento dos elétrons produzido pelos fônons. Entretanto, para alguns metais a resistividade elétrica apresenta um mínimo a baixas temperaturas, o que chamou a atenção dos pesquisadores da época. A esse respeito é bastante ilustrativo o comentário feito por A.H. Wilson na edição de 1953 do seu livro “*The Theory of Metals*”, do qual foi extraída a Figura (1-3) que foi obtida por de Haas *et al*[1] : “*A causa do mínimo é inteiramente obscura e constitui o mais impressionante afastamento da regra de Mathiessens, de acordo com a qual a resistividade ideal e residual são aditivas – algum novo princípio físico parece estar sendo envolvido*”. Somente em 1964 J. Kondo[2] explicou a razão de ocorrer este mínimo de resistividade elétrica em alguns metais, o que produziu um grande avanço na teoria de impurezas magnéticas em metais. Assim, o mínimo na resistividade passou a ser associado com a presença de impurezas magnéticas de metais de transição do tipo $3d$, como o Fe , embebido em metais, como o Au .

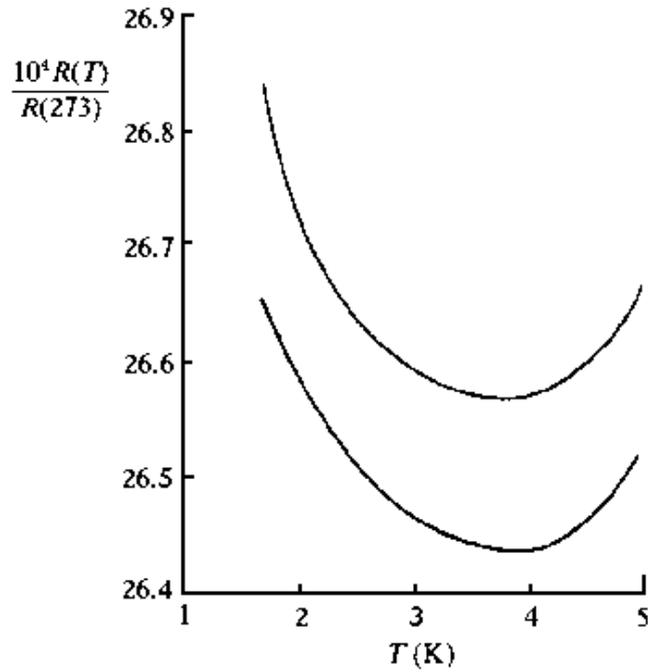


Figura 1-3: O mínimo na resistividade elétrica do ouro (Au), (de Haas, de Boer e van der Berg, 1934).

Os cálculos de Kondo[2] para a resistividade, com o qual foi explicado o mínimo, foram baseados em um modelo, que leva o seu nome, onde se admite que um momento magnético associado a um spin S está acoplado via uma interação de troca J com os elétrons de condução. Este é conhecido como modelo $s - d$. Kondo mostrou, usando teoria de perturbação até a terceira ordem em J , que essa interação resulta em um espalhamento singular para a condução de elétrons próximo ao nível de Fermi e uma contribuição do tipo $\ln T$ para a resistividade. O termo com $\ln T$ aumenta ao diminuir da temperatura abaixo de $\exp(1) = 2.7183$. Adicionando este resultado aos termos que leva em consideração a contribuição dos fônons, temos uma expressão que explica a resistência mínima observada. Porém, não reproduz a saturação que deveria ter a curva da resistividade a baixas temperaturas, e sim diverge em $T \rightarrow 0$, pois neste limite $\ln T$ tende ao infinito. Esse resultado não esperado fisicamente ficou conhecido como o *Problema Kondo* e o fenômeno da existência de um mínimo na resistividade elétrica ficou conhecido desde então como *Efeito Kondo*.

Nos anos 50 J. Friedel[3], estudou as tendências do comportamento dos elementos de impureza que seriam diferentes para cada espécie de elemento de transição. O conceito mais importante que surgiu deste seu trabalho foi o de “estados virtuais”, que seriam estados quase localizados devido ao espalhamento ressonante na posição da impureza. Uma formulação diferente para essa idéia foi introduzida por P.W. Anderson em 1961[4] no modelo que levou seu nome, o Modelo de Anderson. Este modelo representa uma impureza embebida em um metal, cujo Hamiltoniano é representado pelos termos correspondentes à energia dos elétrons de condução e a energia associada aos elétrons do átomo da impureza e de interação desses elétrons com os elétrons da banda de condução. Os elétrons da impureza são caracterizados por sua energia de ligação, pela interação coulombiana entre os mesmos e o acoplamento desses elétrons com os elétrons de condução. No limite em que a interação coulombiana entre os elétrons da impureza é muito maior que a energia de acoplamento desses elétrons com os elétrons de condução surge o efeito Kondo, cujo detalhamento será apresentado nos capítulos seguintes.

K.G. Wilson, agraciado com o Prêmio Nobel de Física de 1982, realizou um importante trabalho[5] calculando, não perturbativamente, as propriedades termodinâmicas de um sistema descrito pelo modelo de Kondo utilizando a técnica do grupo de renormalização numérico, que mostrou ser uma poderosa ferramenta matemática, utilizada anteriormente para resolver o problema da transição de fases, mais especificamente no cálculo dos expoentes críticos. Wilson obteve resultados para o estado fundamental e o comportamento de χ/γ , que é razão entre a susceptibilidade magnética e o coeficiente do calor específico a baixas temperaturas, obtendo um comportamento linear em T .

Desde a publicação do trabalho de K.G. Wilson em 1975 até os anos 80, muitos trabalhos foram produzidos, dando-se por solucionado o Problema Kondo. Após esse grande avanço, os trabalhos que foram sendo propostos nessa linha de pesquisa da matéria condensada visaram estudar modelos mais realísticos de impurezas magnéticas, como por exemplo incluindo nos modelos termos que levam em conta a degenerescência dos orbitais eletrônicos, entre outros.

Em 1980 N. Andrei[6] e P.B. Wiegmann[7] utilizaram o ansatz de Bethe[8], que foi uma hipótese levantada por H.A. Bethe em 1931 para solucionar o modelo de Heisenberg no caso unidimensional ($1D$), com o objetivo de obter uma solução exata para o modelo $s - d$ no caso do spin $1/2$. Essa solução propiciou um resultado analítico para o comportamento a baixas

e altas temperaturas para esse tipo de sistema, obtendo expressões integrais para calcular as propriedades termodinâmicas sobre todas as faixas de temperaturas, resultados esses que confirmaram os cálculos de K.G. Wilson.

Muitos resultados obtidos por diversos modelos de impurezas magnéticas, como calor específico, susceptibilidade magnética, resistividade elétrica, magnetorresistência, entropia, etc., se encontram no famoso livro de A.C. Hewson ("*The Kondo Problem to Heavy Fermions*") [9] que é bem específico no estudo de sistemas de impurezas magnéticas e sistemas fortemente correlacionados, onde se estuda sistemas compostos basicamente pelas redes de Kondo, férmions pesados e elementos do tipo terras raras.

1.2 Materiais que apresentam o Efeito Kondo

Observa-se que nas soluções sólidas diluídas de um íon magnético em um cristal metálico não magnético (ex: Mn no Cu) o acoplamento entre os íons e os elétrons gera um mínimo na resistividade elétrica. Este comportamento é observado também em ligas magnéticas compostas por elementos como Ag , Mg e Zn com impurezas de Cr , Mn e Fe . Existem diversos trabalhos experimentais que estudam fenômenos relacionados a ligas metálicas que possuem como componentes elementos do tipo terras raras, ou também conhecidos como elementos da série dos lantanídeos, os quais podem estar diluídos ou concentrados em ligas metálicas, como o caso dos elementos cério Ce e o itérbio Yb . Esses sistemas apresentam anomalias do tipo Kondo, ou seja, apresentaram um comportamento da mesma forma que os sistemas com uma única impureza como é proposto no modelo de Kondo.

Para ser feita uma comparação com os diversos resultados experimentais, tais quais a fotoemissão (XPS) e o espalhamento de nêutrons, precisamos de uma função resposta que possibilite descrever a dinâmica do sistema. Tais funções não são possíveis de serem obtidas pelo ansatz de Bethe, que é apropriado para obter as propriedades termodinâmicas, como o calor específico, e não propriedades dinâmicas como a corrente fotoeletrônica. Métodos e técnicas diversas como método variacional e o cálculo de campo médio sobre bósons escravos com correções gaussianas, são os mais utilizados e empregados para calcular a densidade de estados e a susceptibilidade dinâmica do sistema. O que fica evidente nos resultados obtidos é o aumento na densidade de

estados na altura da energia de Fermi, o que caracteriza o pico da ressonância Kondo. Essa ressonância é a chave para o entendimento dos efeitos da inclusão de uma impureza magnética em metais, o que será mostrado nos capítulos 2 e 3, onde estudaremos os modelos físicos que representam sistemas com impurezas magnéticas e depois estudaremos a densidade de estados. Veremos que esses modelos de impurezas magnéticas surgem do estudo do problema que envolve muitos corpos, e que com determinadas considerações derivam os diversos tipos de Hamiltonianos que são conhecidos, como o Hamiltoniano de Kondo e o Hamiltoniano de Anderson, por exemplo.

Todos os modelos que veremos tratam de sistemas onde as impurezas estão diluídas no metal, ou seja, para uma grande porção de átomos do metal hospedeiro, coloca-se apenas uma impureza de spin. Esse é o regime diluído. No regime concentrado, pode-se chegar a ter uma impureza por sítio. Trata-se de sistemas onde coexistem momentos magnéticos localizados e elétrons de condução. Os exemplos mais comuns envolvem compostos do tipo terras raras, os quais apresentam a camada $4f$ ou $5f$ incompletas e geram um momento localizado, enquanto os elétrons s , juntamente com elétrons dos outros elementos do composto, formam a banda de condução. Citamos alguns exemplos de compostos de *Ce*: $CeAl_2$, $CeCu_6$, $CeCu_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$, etc.; temos também compostos de urânio *U*: UPt_3 , UBe_{13} , etc. Estes compostos constituem as *redes de Kondo*. O tratamento teórico desses sistemas é bastante complexo, pois trata-se de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, para os quais os métodos usuais de teoria de perturbação na interação eletrônica não possibilita bons resultados. Uma informação relevante sobre esses sistemas concentrados, é que a impureza magnética polariza os elétrons de condução, e essa polarização faz com que uma outra impureza sinta a ação de um campo magnético efetivo gerado pela nova distribuição de elétrons polarizados. O que resulta dessas novas interações é uma nova interação efetiva entre as impurezas, que é conhecida como interação *RKKY*, que são as iniciais dos nomes Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida.

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico propiciou aos físicos experimentais e cientistas de ligas metálicas manipularem a composição química de elementos a nível atômico, ou seja, pode-se manipular átomos um a um e criar materiais diversos. Com essa nova tecnologia, pode-se testar e medir as propriedades de diversas ligas, conseguindo-se criar sistemas diluídos e obter resultados que propiciem aos teóricos testarem seus novos modelos ou comprovar a eficácia de

um modelo já existente. Na Figura (1-4), vemos um exemplo de técnica experimental, que é o experimento STM (*scanning tunneling microscope*), uma outra forma de microscopia, onde Nagaoka[10] *et al*, estudaram estruturas eletrônicas de átomos isolados de titânio *Ti* colocados numa liga de prata *Ag*.

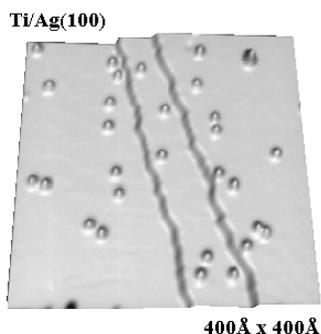


Figura 1-4: Topografia da superfície da prata *Ag* depois da deposição de átomos de titânio *Ti* ($i = 0.5 \times 10^{-9} A$, $U = 0.10V$, $T = 6.8K$).

Manipulando átomos de cobalto em uma superfície de cobre, Don Eigler[11] e colegas da IBM conseguiram criar uma cadeia atômica de cobalto na forma de uma elipse, onde em um dos focos se coloca um outro átomo de cobalto, como vemos na Figura (1-5).

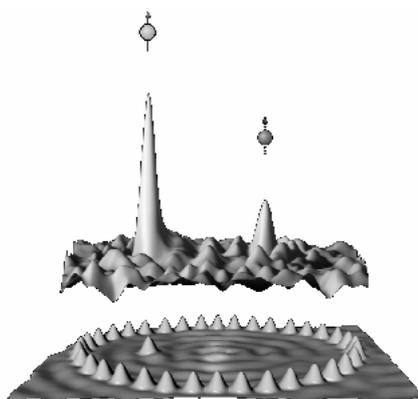


Figura 1-5: Densidade de estados medida sobre um átomo isolado de cobalto *Co* colocado em um dos focos de uma elipse formada de outros átomos de *Co* sobre uma superfície de cobre *Cu*.

A densidade de estados medida sobre o átomo isolado mostra a ressonância Kondo. Um

outro pico menor é medido também no outro foco da elipse, mesmo não havendo nenhum outro átomo neste foco. Vemos então que a união da tecnologia com os avanços teóricos propiciará aos cientistas estudarem agora novos fenômenos que vão surgindo nos experimentos, como esse último citado, que ainda não está bem entendido.

Do ponto de vista tecnológico, o efeito Kondo não tem grandes aplicações como é o caso da supercondutividade. Busca-se aplicações deste efeito nos transistores atômicos, que é um grande avanço tecnológico para desenvolvimento de processadores de computadores. Nesses transistores atômicos, existem interações entre os elétrons que por eles passam e os materiais não magnéticos que compõe o mesmo. Esse tipo de interação gera o efeito Kondo.

1.3 Organização do Trabalho

No capítulo 2 apresentamos os modelos de impurezas magnéticas, abordando primeiramente os sistemas homogêneos de spin e posteriormente os modelos que explicam sistemas que apresentam impurezas magnéticas, que são os modelos Fano-Anderson, o modelo de Kondo e o modelo de Anderson. Para cada modelo, discutiremos os principais resultados e informações físicas relevantes.

No capítulo 3 trataremos do nosso principal objeto deste trabalho, que é a densidade de estados obtida pelo espectro da fotoemissão do modelo de Anderson no regime Kondo, que retrata a ressonância de Kondo. Nesse capítulo iremos discutir como Frota e Oliveira obtiveram tal resultado, e em seguida apresentaremos a generalização desse resultado levando em conta a influência da temperatura obtida por Chattopadhyay e Jarrel, utilizando a técnica do Monte Carlo Quântico. Esta densidade será utilizada para calcular as propriedades termodinâmicas e de transporte.

No capítulo 4 obteremos de forma analítica as expressões integrais para o cálculo da susceptibilidade magnética, do calor específico e da resistividade elétrica como função da temperatura, onde levaremos em conta a ressonância de Kondo dependente da temperatura.

Os resultados e as discussões serão apresentadas no capítulo 5, as conclusões, no capítulo 6, destacando as informações relevantes dos nossos resultados e o que podemos destacar para futuros estudos em relação a ressonância de Kondo dependente da temperatura. Por último,

complementamos nosso trabalho com os apêndices.

Capítulo 2

Os Modelos de Impurezas Magnéticas

O estudo de sistemas de spins, compõe boa parte da teoria da Física de muitos corpos, e são apresentados em diversos livros que estudam a Física quântica e Física da matéria condensada encontrados na literatura[12]. Existem muitos sólidos que apresentam um ordenamento magnético entre os átomos localizados em diferentes sítios assim como existem problemas interessantes relacionados a impurezas magnéticas, onde o spin impõe regras importantes. Com o objetivo de explicar esses fenômenos, diferentes formas de modelos de spins tem sido estudado. Alguns deles levam em consideração a interação entre os momentos magnéticos localizados nos diferentes sítios, e outros consideram a existência de spins localizados interagindo com os elétrons livres. Em geral esses modelos apresentam solução complexa. Isso nos submete a ter poucos modelos com solução exata, porém não triviais, o que motiva um número expressivo de pesquisadores estudá-los, permitindo-nos ter um bom entendimento dos mesmos.

2.1 Sistema homogêneo de spins

Um dos fenômenos mais interessantes da Física do estado sólido é o ferromagnetismo, isto é, a condição em que materiais cristalinos permanecem magnetizados mesmo na ausência de um campo magnético externo. Historicamente este foi o primeiro fenômeno magnético a ser descoberto e foi essa descoberta que originou o estudo do magnetismo nas pesquisas da Física.

O problema é que essa linha de pesquisa é de tamanha complexidade que ainda hoje existem aspectos que não são compreendidos completamente.

A partir de um ponto de vista microscópico, o ferromagnetismo se apresenta como um fenômeno cooperativo, no qual uma fração macroscópica de spins (momentos magnéticos) se orientam em média na mesma direção para valores de temperaturas menores que uma certa temperatura crítica (em muitos casos bastante altas). Sistemas de partículas que não interagem entre si, não apresentam o ferromagnetismo, ou seja, a magnetização é sempre nula com a ausência de um campo magnético externo. A pergunta que nos vem é: que tipo de interações são capazes de gerar um ordenamento espontâneo coerente dos spins? É fato que existem forças de interação magnética entre os dipolos permanentes, as quais dependem da orientação relativa dos dipolos e é uma força que diminui com o aumentar da distância. Não obstante, os valores típicos da energia de interação entre dois dipolos atômicos são consideravelmente pequenos (da ordem de $10^{-4}eV$), sendo insuficiente para explicar o ordenamento a temperaturas razoavelmente altas, e em alguns casos superiores a temperatura ambiente. Por outro lado, as energias eletrostáticas entre os elétrons e íons são suficientemente intensas para explicar um ordenamento nas temperaturas observadas. Em 1930, Heisenberg, Dirac e outros, propuseram um mecanismo que combina a interação coulombiana entre elétrons com o princípio da exclusão de Pauli.

2.1.1 Interações de troca: o Modelo de Heisenberg

A fim de ilustrar como uma interação eletrostática com o princípio da exclusão de Pauli pode dar lugar a uma interação magnética efetiva, vamos considerar o caso de dois elétrons interagentes em uma molécula de H_2 , analisando as funções de onda para os elétrons em um potencial que resulta de dois núcleos hidrogenóides localizados a uma distância fixa entre si. Podemos modelar esse arranjo como um sólido formado por dois átomos. A Figura (2-1), representa um sólido como um arranjo com dois spins, cujo Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(1) + \mathcal{H}_0(2) + W_{12} \quad (2.1)$$

onde $\mathcal{H}_0(k)$ é a soma de energia cinética e a energia potencial dos elétrons em cada átomo,

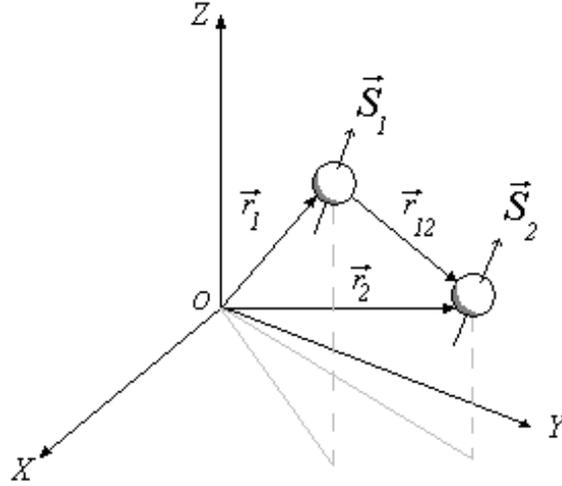


Figura 2-1: Sistema com dois spins localizados nas posições r_1 e r_2 respectivamente.

$$\mathcal{H}_0(k) = \frac{p_k^2}{2m} + V(\vec{r}_k); \quad (k = 1, 2) \quad (2.2)$$

e W_{12} é a energia devido à interação entre os elétrons dos dois átomos,

$$W_{12} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (2.3)$$

O Princípio da exclusão de Pauli impõe que a função de onda total Ψ do elétron, que é um férmion, seja antissimétrica, a qual em princípio não requer que as partes tanto de orbital como a de spin tenham paridade bem definida. Não obstante, é conveniente escolher como função de spin os autoestados do spin total S^2 e sua componente S_z , já que estas serão as quantidades conservadas. Se esses estados tiverem uma paridade definida, poderemos definir as funções como sendo

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2), \quad (2.4)$$

que corresponde a função antissimétrica do estado singleto de spin total $S = 0$ e

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \end{cases} \quad (2.5)$$

são as funções simétricas correspondentes ao caso tripleto, composto pelos autoestados do spin total $S = 1$ e de S_z com autovalores 1, 0 e -1 respectivamente. Representa-se por $|\sigma_i\rangle_i$ o autoestado da matriz de Pauli σ_i^z associado a partícula i correspondente a $\sigma_i^z = \uparrow, \downarrow$.

Os tipos de funções de onda globalmente antissimétricas possuem a forma

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \quad (2.6)$$

com a parte espacial simétrica e a parte de spin antissimétrica, e

$$\psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2),$$

no caso inverso.

A primeira aproximação para este problema consiste em desprezar as interações elétron-elétron e calcular as autofunções de partículas livres para depois combiná-las com o objetivo de obter as propriedades da paridade requerida. Uma vez calculadas as autofunções orbitais $\phi_{A,S}$, a interação elétron-elétron pode ser considerada perturbativamente, isto é, em primeira ordem consideramos o valor médio do potencial coulombiano nos diferentes estados orbitais.

Existem distintas aproximações para obter as funções de onda orbitais $\phi_{A,S}$. Uma aproximação particularmente indicada para generalizar o tratamento dado para um sólido é considerar inicialmente os átomos estarem separados a uma distância muito grande uns dos outros, cada um com um elétron em um estado orbital hidrogenóide $\varphi_i(\vec{r}), i = 1, 2$, onde o sub índice i indica o núcleo no qual está centrado o orbital. Se a energia do orbital é ϵ_0 , então o estado fundamental desse sistema será $2\epsilon_0$, o qual possui degenerescência igual a quatro, que corresponde as diferentes orientações relativas de cada spin do elétron. Ao aproximar os átomos haverá um desdobramento nos níveis, levantando a degenerescência entre a energia do singlete E_s e a do tripleto E_t ; os três estados do tripleto continuam degenerados, já que a interação é independente do spin e os três estados possuem a mesma parte orbital. Se o orbital $\varphi(\vec{r})$ é uma função muito

bem localizada no núcleo, cada elétron permanecerá em um núcleo diferente, já que de outra maneira a repulsão coulombiana elevaria muito a energia. Se a distância da localização do par for muito menor que a distância relativa entre os núcleos, as funções de onda orbitais podem ser escritas de forma aproximada na seguinte forma

$$\phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2). \quad (2.7)$$

Esta aproximação é conhecida como *aproximação de Heitler-London*[13]. O desdobramento entre os níveis $E_s - E_t$ é calculado usando teoria de perturbação,

$$E_s - E_t = \langle \psi_s | W_{12} | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | W_{12} | \psi_t \rangle. \quad (2.8)$$

Reescrevendo na forma de integrais, lembrando que a interação é independente do spin, ficamos com

$$\begin{aligned} E_s - E_t &= \int \phi_S^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) W_{12} \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &\quad - \int \phi_A^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) W_{12} \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Utilizando a aproximação de Heitler-London escrito na equação (2.7), obtemos

$$\begin{aligned} E_s - E_t &= \int [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)]^* W_{12} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \\ &\quad + \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)] d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 - \int [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)]^* W_{12} \\ &\quad \times [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)] d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Observamos da equação (2.10) que os termos da forma $[\varphi_i(\vec{r}_i)\varphi_j(\vec{r}_j)]^* W_{12} [\varphi_i(\vec{r}_i)\varphi_j(\vec{r}_j)]$ cancelam-se entre sí, restando

$$\begin{aligned}
E_s - E_t &= 2 \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) W_{12} \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\
&+ 2 \int \varphi_2^*(\vec{r}_1) \varphi_1^*(\vec{r}_2) W_{12} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Considerando que o potencial de interação W_{12} é simétrico mediante uma troca de $1 \rightleftharpoons 2$ nas funções da segunda parcela, $E_s - E_t$ fica

$$E_s - E_t = 4 \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) W_{12} \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2,$$

ou seja

$$E_s - E_t = 4 \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2. \tag{2.12}$$

Este resultado vem a ser um elemento de matriz que é obtido entre dois estados que diferem somente através da mudança das coordenadas dos elétrons, e que é conhecida como *termo de troca*.

Nas condições em que é válida a aproximação de Heitler-London, o desdobramento do estado fundamental é pequeno comparado com as outras energias de excitação do sistema de dois elétrons. Assim, as propriedades do sistema a temperaturas relativamente baixas estarão dominadas por estes quatro estados. No subespaço destes estados podemos construir um Hamiltoniano efetivo, de acordo com as considerações a seguir:

Da adição de momento angular, temos que

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

onde $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$.

Calculando S^2 temos

$$\vec{S}^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \tag{2.13}$$

Considerando $\hbar = 1$, S_z e S^2 atuam no estado $|s, m\rangle$ resultando em

$$\begin{cases} S_z |s, m\rangle = m |s, m\rangle \\ S^2 |s, m\rangle = s(s+1) |s, m\rangle \end{cases}$$

Esses estados $|s, m\rangle$ são obtidos através do cálculo dos coeficientes de Clebsh-Gordon α_{m_1, m_2}

$$|s, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \alpha_{m_1, m_2} |s_1, s_2; m_1, m_2\rangle.$$

Sejam $\vec{S}_i = \vec{\sigma}_i/2$, $i = 1, 2$, os operadores de spin associados com cada elétron, onde $\vec{\sigma}_i$ são as matrizes de Pauli. Como já conhecemos o autovalor de S_i^2 , no caso de spin 1/2 o autovalor é 3/4, de maneira que, continuando o que já foi iniciado em (2.13), ficamos com

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 &= \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ &= \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ &= \frac{3}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Isolando o termo $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, temos

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}\vec{S}^2 - \frac{3}{4}. \quad (2.15)$$

Como o operador \vec{S}^2 tem um autovalor $S(S+1)$, o operador $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ tem autovalor $-3/4$ no caso singlete ($S = 0$) e $1/4$ no caso tripleto ($S = 1$). Em consequência disso, o operador

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.16)$$

tem autovalor E_s quando aplicado no caso singlete e autovalor E_t quando aplicado a qualquer um dos estados do tripleto. Assim, temos um Hamiltoniano efetivo

$$\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad J \equiv E_s - E_t \quad (2.17)$$

que representa uma interação magnética efetiva entre os spins dos elétrons, a qual é conhecida como *interação de troca*. Esta interação favorece que os spins estejam alinhados paralelamente

se $J > 0$ e antiparalelos no caso se $J < 0$. Isto se corresponde com o fato dos spins se encontram antiparalelos no caso singleto ($E_s < E_t \implies J < 0$) e alinhados paralelamente nos estados tripletos ($E_s > E_t \implies J > 0$); J é conhecido como constante de troca. Esta interação magnética efetiva resulta de um combinado das interações coulombianas e as exigências de antissimetria das funções de onda.

Agora podemos começar a estudar casos mais reais, como um cristal regular com N átomos, onde já podemos antecipar que o tratamento será mais complexo. Para este caso, o estado fundamental de N átomos bem separados que corresponde a orbitais localizados, terá uma degenerescência 2^N . O desdobramento destes níveis no caso em que os íons se encontram muito próximos, porém ainda suficientemente distantes para que o desdobramento da energia seja pequeno comparado com outras energias de excitação, vem a ser proposto no Hamiltoniano de Heisenberg:

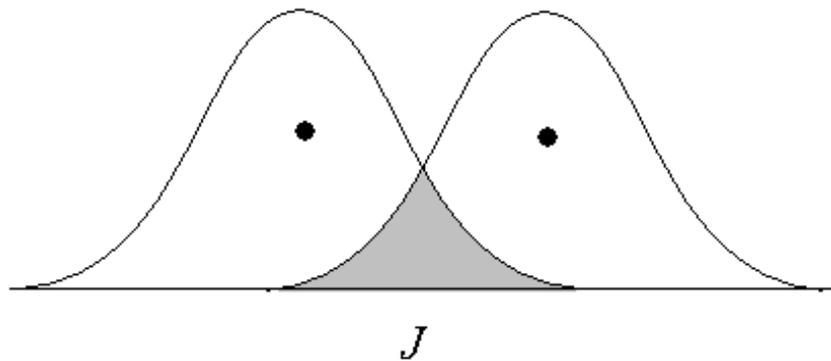


Figura 2-2: Representação do "overlap" de duas funções de onda de dois elétrons. J também é conhecido como energia de troca (exchange).

$$\mathcal{H}_H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.18)$$

onde os operadores de spin se encontram associados com os sítios do cristal e a soma $\sum_{\langle i,j \rangle}$ sobre os primeiros vizinhos e os demais. Isto se deve ao fato da integral de troca incluir superposições de funções de ondas de elétrons localizados, que como é difundido em alguns trabalhos e na literatura, essa superposição é conhecida como *overlap* das funções de onda, vista na Figura (2-

2). Essas superposições são apreciáveis em geral somente entre os sítios dos primeiros vizinhos.

O que é mais notável é que o Hamiltoniano do modelo de Heisenberg descreve uma grande variedade de casos, mesmo sendo escrito de uma forma simples e compacta. Dependendo do tipo do orbital a ser estudado pelo modelo, a constante de troca J pode adotar valores positivos e negativos. O primeiro caso, o positivo, descreve um material ferromagnético, cujo estado fundamental corresponde a todos os spins alinhados paralelamente, enquanto o caso de $J < 0$ descreve um sistema antiferromagnético.

Considerando a interação somente entre os primeiros vizinhos mais próximos, podemos considerar $J_{ij} = J$ e assim reescrevemos (2.18) como sendo

$$\mathcal{H}_H = -J \sum_{i,\delta} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta} \quad (2.19)$$

e efetuando o produto interno dos dois operadores que estão dentro do somatório

$$\mathcal{H}_H = -J \sum_{i,\delta} (S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y + S_i^z S_{i+\delta}^z).$$

Este Hamiltoniano tem solução exata apenas em ma dimensão, resolvendo-se em duas ou três dimensões por meio de métodos aproximados ou cálculo numérico como o método de Monte Carlo.

Considerando a energia J na direção z ser diferente da direção transversal a essa, temos o caso do Hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico:

$$\mathcal{H}_H = -J_{\parallel} \sum_{i,\delta} S_i^z S_{i+\delta}^z - J_{\perp} \sum_{i,\delta} (S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y) \quad (2.20)$$

onde J_{\parallel} é diferente de J_{\perp} , representando os diferentes pesos das atuações e contribuições dos pares de operadores de spin. Temos dois casos limites para o Hamiltoniano: $J_{\perp} = 0$ e $J_{\parallel} \neq 0$; $J_{\perp} \neq 0$ e $J_{\parallel} = 0$. O primeiro caso é conhecido como Hamiltoniano de Ising,

$$\mathcal{H}_I = -J_{\parallel} \sum_{i,\delta} S_i^z S_{i+\delta}^z, \quad (2.21)$$

o qual foi proposto inicialmente por E. Ising[14], e que calculou a magnetização para um sis-

tema unidimensional. Seu resultado foi frustrante, pois a cadeia linear não apresentava uma magnetização espontânea para temperaturas finitas. Esse modelo possui solução exata em uma dimensão, mesmo adicionando um campo magnético H_0

$$\mathcal{H}_I = -J_{\parallel} \sum_{i,\delta} S_i^z S_{i+\delta}^z - H_0 \sum_i S_i^z.$$

Em duas dimensões, o modelo de Ising foi solucionado sem campo por Onsager[15], utilizando a técnica da matriz de transferência. Tal modelo também foi estudado com um campo externo por Yang[16] e por diferentes autores, usando diferentes técnicas de cálculos. Em qualquer delas, a resolução é muito mais complexa que no caso unidimensional.

Para três dimensões, resultados bem precisos são obtidos por diversas formas, incluindo função de Green, grupo de renormalização, Monte Carlo, etc.

O outro caso limite de (2.12) é $J_{\parallel} = 0$ e $J_{\perp} \neq 0$ que é conhecido como modelo *XY* ou *Planar*,

$$\mathcal{H}_{XY} = -J_{\perp} \sum_{i,\delta} (S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y), \quad (2.22)$$

possuindo solução exata em apenas uma dimensão.

2.2 Modelos de Impureza de spin

Os modelos já citados anteriormente retratam os casos de sistemas magnéticos homogêneos. Agora, estudaremos os modelos que possuem uma impureza de spin. Inicialmente consideraremos um spin como uma impureza isolada, que é colocada em um gás de elétrons homogêneo. Esse tipo de modelo pode nos ajudar a estudar as propriedades de espalhamento dos elétrons livres com o spin localizado, por exemplo. Consideremos então uma impureza de um átomo, que é localizado na posição \vec{R}_n , como vemos na Figura (2-3), e tem um elétron em um orbital com uma função de onda $\phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$.

Por outro lado, os elétrons da banda de condução possuem uma função de onda $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ num estado contínuo \vec{k} e energia $\varepsilon_{\vec{k}}$. As funções de onda podem ser consideradas ondas planas ou funções de Bloch periódicas em um cristal. Uma função de onda generalizada de um estado é

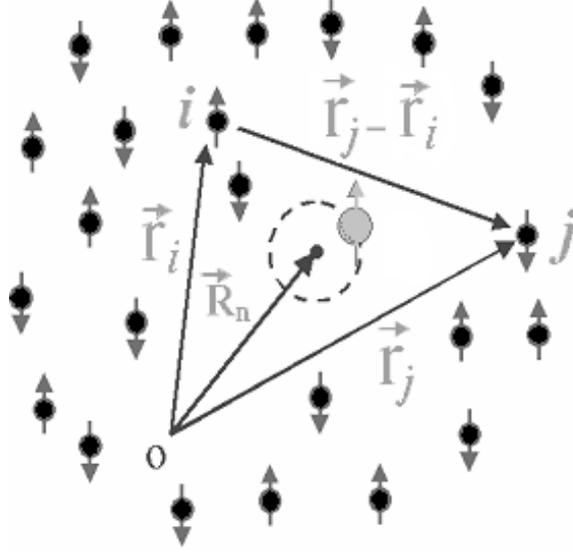


Figura 2-3: Representação esquemática da localização de um átomo que contribui com uma impureza de spin em meio aos elétrons de condução.

dada pela soma sobre todos os estados possíveis,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \chi_{\sigma} C_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n) \chi_{\sigma} C_n \quad (2.23)$$

onde χ_{σ} são as funções de onda de spin. Não assumimos aqui que as funções de onda $\phi_{\vec{k}}$ e $\phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$ são ortogonais entre si. Analisando a Figura (2-3), o Hamiltoniano que vamos escrever para nossos estudos é da forma

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.24)$$

onde $U(r)$ é o potencial de cada elétron e a segunda parcela representa as interações elétron-elétron. Calculando o valor esperado de \mathcal{H} obtemos a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \int \psi^\dagger(\vec{r}) \left[\frac{p^2}{2m} + U(r) \right] \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\vec{r}_1) \psi^\dagger(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2.25)$$

A partir da equação (2.25) é que vamos deduzir os principais modelos que estudam os sistemas de impureza de spin e depois analisaremos as informações físicas que esses modelos apresentam.

2.2.1 O Modelo Fano-Anderson

Considerando a primeira parcela da equação (2.25) temos somente os termos da energia cinética e energia potencial

$$\mathbf{H}_0 = \int \psi^\dagger(\vec{r}) \left[\frac{p^2}{2m} + U(r) \right] \psi(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (2.26)$$

que pode ser reescrito na forma a seguir usando a equação(2.23) para $\psi(\vec{r})$,

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 = & \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_L C_{L\sigma}^\dagger C_{L\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} M_{\vec{k}} \left(C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{L\sigma} + C_{L\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & + \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma} U_{\vec{k}\vec{k}'} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}'\sigma} \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde $C_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ($C_{\vec{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com energia $\varepsilon_{\vec{k}}$, momentum k e spin σ da banda de condução. O operador $C_{L\sigma}^\dagger$ ($C_{L\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com energia ε_L do orbital da impureza magnética e $M_{\vec{k}}$ é uma constante de acoplamento dos elétrons de condução com os elétrons do orbital da impureza. Esses novos parâmetros ε_L , $M_{\vec{k}}$ e $U_{\vec{k}\vec{k}'}$ são respectivamente determinados por

$$\begin{aligned} \varepsilon_L &= \int d^3 \vec{r} U(r) \left| \phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n) \right|^2 \\ M_{\vec{k}} &= \int d^3 \vec{r} U(r) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ U_{\vec{k}\vec{k}'} &= \int d^3 \vec{r} U(r) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

O primeiro e o segundo termo da equação (2.27) correspondem aos estados contínuos e à energia de ligação dos elétrons da impureza, respectivamente. O terceiro termo está associado

ao acoplamento entre a impureza e a banda de condução; o quarto termo representa o potencial de espalhamento dos elétrons de condução pela impureza.

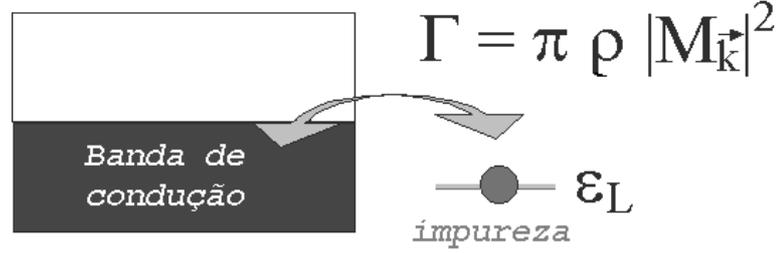


Figura 2-4: Representação do termo de acoplamento do Hamiltoniano Fano-Anderson, levando elétrons da banda de condução para o orbital da impureza e desta para a banda de condução.

O termo da mistura surge essencialmente da não ortogonalidade das funções de onda da banda de condução com a da impureza localizada, e é ele que ocasiona a transferência dos elétrons da banda de condução saltarem para o orbital da impureza e deste para a banda de condução, numa taxa dada pela regra de soma de Friedel como é ilustrado na Figura (2-4).

$$\Gamma = \pi \varrho \left| M_{\vec{k}} \right|^2 \quad (2.29)$$

onde ϱ é a densidade de estados da banda de condução. Para $U_{\vec{k} \vec{k}'} = 0$ tem-se o Hamiltoniano

$$\mathbf{H}_{FA} = \sum_{\vec{k} \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k} \sigma}^{\dagger} C_{\vec{k} \sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_L C_{L \sigma}^{\dagger} C_{L \sigma} + \sum_{\vec{k} \sigma} M_{\vec{k}} \left(C_{\vec{k} \sigma}^{\dagger} C_{L \sigma} + C_{L \sigma}^{\dagger} C_{\vec{k} \sigma} \right), \quad (2.30)$$

que representa o *Modelo Fano-Anderson*, introduzido simultaneamente por Fano[17] e por Anderson[4] em 1961, e serve de um patamar inicial para o estudo dos efeitos de impurezas magnéticas nas propriedades termodinâmicas dos metais.

2.2.2 O Modelo de Kondo

Dentro de todas as características de um modelo para explicar as propriedades de um sólido, os fenômenos magnéticos são de grande relevância, e esse tipo de fenômeno está intimamente

ligado com as interações elétron-elétron. Analisando a segunda parcela de (2.25)

$$\int \psi^\dagger(\vec{r}_1)\psi^\dagger(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2, \quad (2.31)$$

observamos que esta parcela pode se decompor em vários termos. Uma possível informação a ser tirada de (2.31) é o termo de troca similar ao visto em (2.12) que fica na forma, que denominaremos de \mathbf{H}_{sd} ,

$$\mathbf{H}_{sd} = - \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} J_{\vec{k}\vec{k}'} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}'\sigma'} C_{L\sigma'}^\dagger C_{L\sigma} \quad (2.32)$$

onde

$$J_{\vec{k}\vec{k}'} = e^2 \int d^3\vec{r}_1 \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}_1)\phi_L(\vec{r}_1 - \vec{R}_n) \int \frac{d^3\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_L^*(\vec{r}_1 - \vec{R}_n). \quad (2.33)$$

Neste termo, o elétron de condução que é espalhado pode mudar seu estado de spin durante esse processo de espalhamento. Essa mudança de spin é acompanhada pela mudança do spin da impureza também, mas de forma oposta, ou seja, se o elétron da banda de condução muda seu spin de *down* para *up*, o spin do elétron que se encontra no orbital da impureza fará o contrário, prevalecendo ao fim desse processo a conservação do momento angular de spin total. O processo da conservação do spin é visto ao se desdobrar os termos da equação (2.32) em

$$\mathbf{H}_{sd} = - \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} J_{\vec{k}\vec{k}'} \left[C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} + C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\uparrow} + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\downarrow} + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right] \quad (2.34)$$

Agrupando o primeiro e o ultimo termo do segundo membro da equação (2.34) temos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) \left(C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} + C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right) + \frac{1}{2} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} - C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) \\ & \quad \times \left(C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} - C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right), \end{aligned}$$

em que a primeira parcela contém o resultado

$$\frac{1}{2} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) \left(C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} + C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right) = \sum_{\sigma\sigma'} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}'\sigma} C_{L\sigma'}^\dagger C_{L\sigma'} \quad ,$$

e a segunda parcela pode ser escrita como

$$\frac{1}{2} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} - C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) \left(C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} - C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right) = S_L^{(z)} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} - C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right)$$

onde

$$S_L^{(z)} = \frac{1}{2} \left(C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} - C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} \right), \quad (2.35)$$

que vem a ser a componente z do spin localizado.

Definindo os operadores levantamento $S_L^{(+)}$ e abaixamento $S_L^{(-)}$ como

$$\begin{aligned} S_L^{(+)} &= C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\downarrow} \\ S_L^{(-)} &= C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\uparrow}, \end{aligned}$$

podemos reescrever o segundo e o terceiro termo de (2.34) como

$$C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\uparrow} + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} C_{L\uparrow}^\dagger C_{L\downarrow} = S_L^{(+)} C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} + S_L^{(-)} C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow},$$

de maneira que o Hamiltoniano \mathbf{H}_{sd} representado pela equação (2.34) pode ser escrito como

$$\mathbf{H}_{sd} = - \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}\vec{k}'} \left[S_L^{(z)} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} - C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) + S_L^{(+)} C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} + S_L^{(-)} C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right]. \quad (2.36)$$

Denomina-se este Hamiltoniano de Hamiltoniano \mathbf{H}_{sd} porque originalmente foi utilizado para estudar a interação de elétrons localizados do tipo d com os elétrons da banda de condução que são do tipo s .

Os dois últimos termos do Hamiltoniano \mathbf{H}_{sd} viram o spin de um elétron da banda de condução, quando espalhado pela impureza, virando em sentido contrário o spin da própria

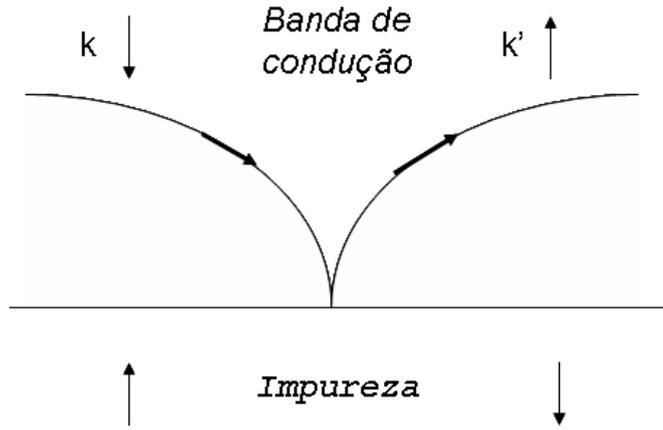


Figura 2-5: Esquema de como se dá o espalhamento dos elétrons de condução pela impureza magnética.

impureza, como vemos na Figura (2-5). O primeiro termo não muda o spin, mas a interação pode depender tanto da componente z da impureza como também das funções de onda contínuas da banda de condução. A partir de \mathbf{H}_{sd} J. Kondo[2] em 1964 apresentou um modelo que explica com sucesso o mínimo apresentado pela resistividade elétrica de alguns metais a baixas temperaturas. Acrescentando o Hamiltoniano correspondente à energia dos elétrons de condução tem-se

$$\mathbf{H}_K = \sum_{\vec{k} \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k} \sigma}^\dagger C_{\vec{k} \sigma} + \mathbf{H}_{sd} \quad , \quad (2.37)$$

que é o famoso Hamiltoniano de Kondo. As impurezas magnéticas possuem momento magnético originado das camadas d ou f parcialmente preenchidas, como por exemplo uma impureza de magnésio em uma liga pura de cobre. O espalhamento de um elétron devido a uma impureza não magnética resulta em uma contribuição na parte da resistividade elétrica que não depende da temperatura. No entanto, a impureza magnética causa um mínimo na resistência a temperaturas finitas. Kondo explicou esse comportamento com a inversão dos spins dos elétrons da banda de condução e da impureza no momento do espalhamento daquelas por esta, comportamento que passou a ser conhecido como *efeito Kondo*.

Para calcular a resistividade, Kondo determinou a energia de um elétron espalhado por

uma impureza, dentro do regime das altas temperaturas, utilizando a teoria de perturbação e o formalismo das funções de Green para obter as correções dessa auto-energia até a terceira ordem de J , que é o termo responsável pela interação que produz o efeito Kondo, encontrando a seguinte expressão para a resistividade $\rho(T)$:

$$\rho(T) = \rho(0) \left[1 + 4JD(0) \ln\left(\frac{k_B T}{W}\right) \right] + bT^5 \quad (2.38)$$

onde W é a largura da banda, $\rho(0)$ é a parte independente da temperatura e $D(0)$ é a densidade de estados para energia igual a zero (energia de Fermi). O último termo, proporcional a T^5 , é a contribuição do espalhamento elétron-fônon que existe a baixas temperaturas. Para baixas temperaturas o termo $\ln(\frac{k_B T}{W})$ cresce negativamente com a diminuição de T . Considerando interação atiferromagnética ($J < 0$) entre os elétrons de condução e a impureza magnética, o termo da resistividade elétrica em $\ln(\frac{k_B T}{W})$ cresce positivamente com a diminuição da temperatura, o que dá origem ao mínimo observado em resultados experimentais de resistividade elétrica.

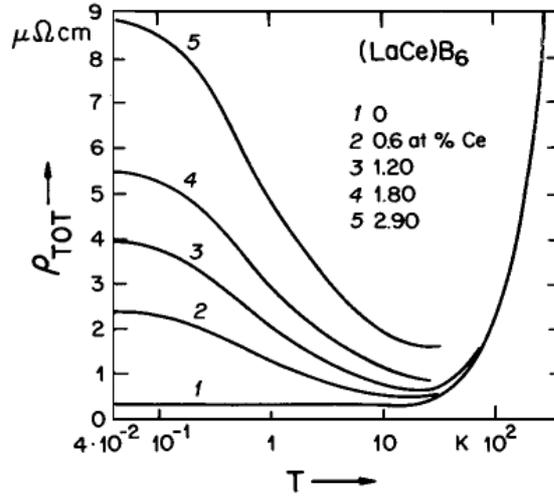


Figura 2-6: Resistividade $\rho(T)$ vs T para a liga $La_{1-x}Ce_xBa_6$. A temperatura de Kondo nesse caso é $T_K = 1,05K$.

Medidas experimentais de $\rho(T)$ são feitas variando a concentração de um dado elemento em uma liga, como por exemplo no caso da liga $La_{1-x}Ce_xB_6$, cuja resistividade elétrica em função

da temperatura está mostrada na Figura (2-6) para diferentes valores de concentração de Ce .

Embora o termo $\ln(\frac{k_B T}{W})$ explique o mínimo da resistividade elétrica, não explica a saturação dessa resistividade quando $T \rightarrow 0$, uma vez que neste limite o termo em $\ln(\frac{k_B T}{W})$ diverge para infinito. Esse problema passou a ser conhecido por Problema de Kondo, que foi resolvido em 1975 por K.G. Wilson[5], utilizando a técnica do grupo de renormalização. A baixas temperaturas o spin localizado forma um estado coletivo com os spins dos elétrons de condução, blindando o momento magnético da impureza, com a formação de um estado coletivo singleto, eliminando o efeito da inversão de spins da impureza e dos elétrons de condução. A temperatura característica da passagem do regime em que os spins sofrem a inversão de sentido e para o regime do estado coletivo singleto é conhecida como temperatura de Kondo (T_K) definida

$$k_B T_K = W \exp \left\{ -\frac{1}{2|J|D(0)} \right\} \quad (2.39)$$

A temperatura de Kondo é muito próxima à temperatura em que o efeito Kondo começa a surgir, porém ela não é a mesma temperatura onde surge o mínimo na resistividade, pelo fato desse mínimo depender da concentração da impureza. A temperatura de Kondo define uma escala de energia para uma impureza isolada. Os valores conhecidos para T_K variam em uma região de temperatura entre 10^{-3} até $10^3 K$.

2.2.3 O Modelo de Anderson

Um outro termo que pode ser obtido da interação elétron-elétron na equação (2.31) é da forma

$$\mathbf{H}_U = UC_{L\uparrow}^\dagger C_{L\uparrow} C_{L\downarrow}^\dagger C_{L\downarrow} , \quad (2.40)$$

onde U é obtido pela integral

$$U = \int d^3 \vec{r}_1 \left| \phi_L(\vec{r}_1 - \vec{R}_n) \right|^2 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left| \phi_L(\vec{r}_2 - \vec{R}_n) \right|^2 . \quad (2.41)$$

Podemos usar a notação $n_{L\sigma} = C_{L\sigma}^\dagger C_{L\sigma}$, e assim reescrever a equação (2.40) na forma

$$\mathbf{H}_U = U n_{L\uparrow} n_{L\downarrow} .$$

Este termo foi introduzido primeiramente por Anderson no famoso modelo que leva seu nome, o *Modelo de Anderson*, que possui os mesmos elementos do *Modelo Fano-Anderson*, levando em conta que o orbital da impureza pode suportar dois elétrons, interagindo coulombianamente com uma interação U . Assim, no modelo de Anderson a banda de condução está hibridizada com o orbital da impureza que pode estar vazio, unitariamente ocupado com energia ε_d ou duplamente ocupado com energia $2\varepsilon_d + U$. A hibridização $M_{\vec{k}}$ é constante, responsável pelo acoplamento e transferência dos elétrons entre a banda de e o orbital da impureza, numa taxa $\Gamma_A = \pi \varrho \left| M_{\vec{k}} \right|^2$. Esse modelo proposto por Anderson é representado pelo Hamiltoniano:

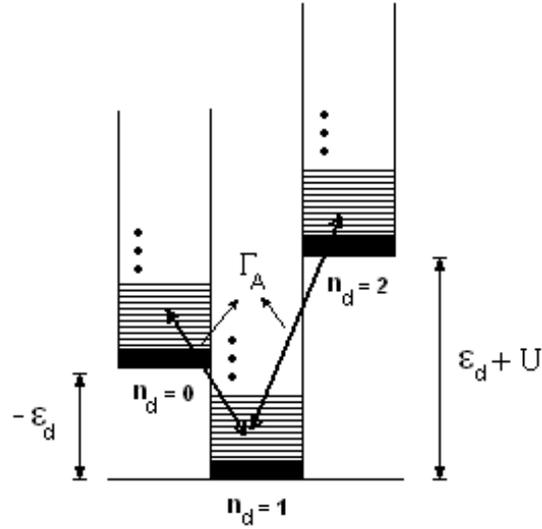


Figura 2-7: Estados do Hamiltoniano de Anderson onde vemos a atuação de Γ_A na transição desses estados.

$$\mathbf{H}_A = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_L C_{L\sigma}^\dagger C_{L\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} M_{\vec{k}} \left(C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{L\sigma} + C_{L\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} \right) + U n_{L\uparrow} n_{L\downarrow} , \quad (2.42)$$

onde da mesma forma que no caso do modelo Fano-Anderson, o operador $C_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ($C_{\vec{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com energia $\varepsilon_{\vec{k}}$, momentum k e spin σ na banda de condução e o operador

$C_{L\sigma}^\dagger(C_{L\sigma})$ cria (aniquila) um elétron com energia ε_L do orbital da impureza magnética.

No modelo de Kondo, a impureza do spin era considerada como uma entidade separada. No modelo de Anderson, o spin da impureza é tratado como sendo um outro elétron qualquer. Essa consideração torna possível estudar outros processos que existem entre o orbital da impureza com os elétrons da banda de condução. Esse feito faz com que esse modelo seja mais realístico e possibilita explicar outros tipos de comportamentos desses sistemas de impureza de spin.

Neste modelo o processo de inversão de spins dos elétrons de condução e da impureza é determinado pela possibilidade dos elétrons da impureza saltarem para a banda de condução e os elétrons desta banda saltarem para a impureza, numa taxa de transferência Γ , na presença de uma repulsão coulombiana U entre os elétrons da impureza.

Devido ao termo de mistura, ou hibridização, o spin localizado que é *down*, por exemplo, pode passar para a banda de condução com o mesmo spin e continua vagando pela banda. Logo depois um outro elétron da banda de condução com spin *up* pode vir a saltar para o orbital, e assim esse processo faz aparentar que o spin local da impureza inverteu de *down* para *up*, enquanto o elétron da banda de condução fez o inverso, inverteu de *up* para *down*. Agora vemos que a interação elétron-elétron U vai dar as regras do fenômeno. O processo de inverter os spins segue dois passos: primeiro, a partida de um dado elétron com spin *down* do orbital, e segundo, a chegada de um outro elétron com spin *up* no mesmo orbital. Para o caso de $U = 0$, esses dois passos são totalmente independentes e podem acontecer em qualquer ordem, ou seja, esse fenômeno não se parecerá com a inversão. No entanto, se $U > 0$, os dois passos são correlatados, pois seria energeticamente desfavorável haver um spin *up* e um *down* no mesmo orbital, assim os passos seriam sequenciados, ou seja, enquanto um spin ocupa o orbital, o outro espera que ele se vá antes de saltar para o mesmo orbital. Assim o spin local aparentaria ter invertido de sentido.

Frota e Oliveira [19, 27] desenvolveram um cálculo utilizando a técnica de grupo de renormalização numérico para determinar o espectro da fotoemissão do modelo de Anderson. Em função de $\Delta = \varepsilon_d + U$, que é a diferença energética entre as configurações com o orbital duplamente ocupado e o unitariamente ocupado, e Γ_A , obtiveram o espectro da corrente fotoeletrônica em função da energia ε cedida pelo raio-X. Vemos na Figura (2-8) onde estão contidos os espectros calculados, os resultados mais importantes a serem analisados. No caso **A**, o número

de ocupação do estado fundamental, obtido calculando a área do espectro, está em torno de $n_d \lesssim 2$. Esse estado fundamental tem um peso muito grande na configuração de muitos corpos com o orbital iônico duplamente ocupado. Nos casos **B** e **C**, quanto mais se aumenta a energia Δ , o pico em $|\Delta|$ caminha para a esquerda e aparece um outro pico menor situado na energia $|\varepsilon_d|$ (o fóton encontra o orbital iônico unitariamente ocupado), com meia largura $2\Gamma_A$, devido ao estado inicial ser uma combinação linear das configurações com $n_d = 1$ e $n_d = 2$. As áreas desses espectros têm valor entre 1 e 2, definindo o regime de *valência flutuante*. No caso **D**, onde $\Delta \gg \Gamma_A$, o estado fundamental é uma combinação linear das configurações $n_d = 1$ e spin $1/2$, e a configuração $n_d = 1$ e spin $-1/2$. O pico da esquerda com largura da ordem da temperatura de Kondo T_K , e o pico da direita permanece em torno de $|\varepsilon_d|$.

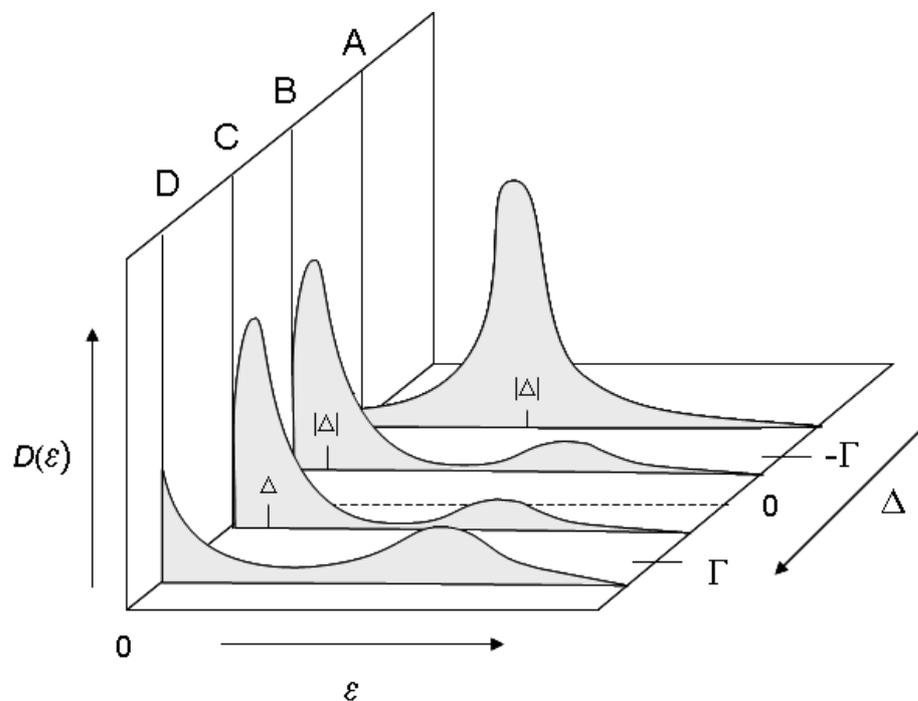


Figura 2-8: Espectro ilustrativo da corrente fotoeletrônica $D(\varepsilon)$ em função da energia ε cedida pelo raio-X e do parâmetro Δ .

O pico que é mostrado na Figura (2-8) no caso **D** é o conhecido como a *Ressonância de Kondo*, e além de ser obtida através do modelo de Anderson, também é obtido usando o modelo de Kondo. Com isso, logo vemos que pode existir uma relação entre os dois Hamiltonianos, e essa

questão foi respondida por Schrieffer e Wolff[20] em 1966, onde foi utilizada uma transformação canônica com a qual o Hamiltoniano de Anderson é mapeado ao Hamiltoniano de Kondo (Ver Apêndice A). Frota e Oliveira propuseram uma expressão para o pico de Kondo, desprezando o segundo pico que é centrado em $|\varepsilon_d|$. Fazendo algumas análises gráficas e fenomenológicas, foi constatada uma universalidade no formato da curva proposta, mesmo variando os valores da largura do pico que é proporcional a temperatura de Kondo. E é sobre esse resultado e uma generalização do mesmo, incluindo a dependência com a temperatura, é que vamos basear nosso trabalho no próximo capítulo, onde será detalhado todos os resultados conhecidos sobre a Ressonância de Kondo, escrevendo as expressões matemáticas que representam tal ressonância.

Capítulo 3

A Densidade de Estados

Como vimos no capítulo anterior, os modelos de Kondo e de Anderson descrevem a interação dos elétrons de condução de um metal com uma impureza local de spin. Porém, o modelo de Anderson descreve vários fenômenos envolvendo esses sistemas de impurezas magnéticas, como o efeito Kondo, e os compostos de valência flutuante, entre outros. No caso do modelo de Kondo, ele é limitado a explicar principalmente o efeito Kondo. Ambos os modelos apresentam uma mesma característica quando se calcula a densidade de estados local para os elétrons de condução, que é o fato dos dois resultados apresentarem um pico no nível de Fermi, conhecido como *Ressonância de Kondo*.

3.1 A forma espectral da ressonância de Kondo ($T = 0$)

A ressonância de Kondo tem sido motivo de estudo para inúmeros pesquisadores, com a utilização de métodos de cálculos. Wilkins e Oliveira[21] mostraram que muitas das propriedades termodinâmicas desse modelo podem ser calculadas aproximadamente, assumindo que a ressonância de Kondo é da forma de uma lorentziana. Esse modelo tem como consequência uma resposta do tipo líquido de Fermi, ou seja, ele descreve estados excitados mais profundos desse sistema de elétrons, que são férmions, e representa o estado fundamental no qual o sistema se encontra em $T = 0$. Essa teoria, proposta inicialmente por Landau[22], fornece uma boa explicação para as baixas excitações de uma única partícula no sistema de elétrons com interação mútua. Estas excitações são denominadas quase-partículas, e elas possuem uma

relação biunívoca com as excitações de uma partícula única do gás de elétrons livres. Assim, podemos então considerar uma quase-partícula sendo uma partícula única acompanhada por uma nuvem distorcida de gás de elétrons. Um efeito dessas interações coulombianas entre os elétrons é o de alterar a massa efetiva dos mesmos.

Em um sistema de Kondo denso, cada impureza age de forma independente, com a termodinâmica desses sistemas sendo obtida pelo comportamento de uma única impureza isolada multiplicada pela sua concentração. Esse modelo é válido no regime de altas temperaturas e temperaturas intermediárias, pois a baixíssimas temperaturas, os efeitos quânticos se manifestam com o efeito coletivo dos spins das impurezas.

Para o modelo de Kondo a baixas temperaturas a impureza de spin forma estados singlete e tripleto com os spins da banda de condução, com o estado singlete tendo uma energia da ordem de $k_B T_K$ menor do que a energia do estado tripleto. Para valores de $T < T_K$, a teoria do líquido de Fermi de Landau pode ser aplicada. Inúmeros trabalhos têm sido publicados nessa linha de pesquisa, como por exemplo Nozières[23] que utilizou a teoria do líquido de Fermi para calcular a resistividade, o calor específico e a susceptibilidade de spin a baixas temperaturas. Schotte e Schotte[24] interpretaram os resultados experimentais da magnetização na mistura $Ag - Fe$ usando o formato de lorentziana para a ressonância de Kondo, e houve uma boa concordância entre teoria e experimento.

A ressonância de Kondo, pode ser determinada a partir do resultado do espectro da fotoemissão do modelo de Anderson no regime Kondo. Da regra de soma de Friedel, a densidade de estados[25] no nível de Fermi para o modelo de Anderson é da forma

$$D(0) = \frac{2}{\pi\Gamma_A} \text{sen}^2 \left(\frac{\pi n_d}{2} \right), \quad (3.1)$$

onde n_d é o número de ocupação do orbital da impureza. Yamada[26] utilizou a teoria do líquido de Fermi para determinar a densidade de estados $D(\varepsilon)$ em aproximação de segunda ordem da energia ε . Esse resultado para $T = 0$ e $n_d = 1$, corresponde ao modelo de Kondo para spin $\frac{1}{2}$, escrito como

$$D(\varepsilon) = \frac{2}{\pi\Gamma_A} \left(1 - \frac{27\gamma^2}{8\pi^2} \varepsilon^2 \right), \quad (3.2)$$

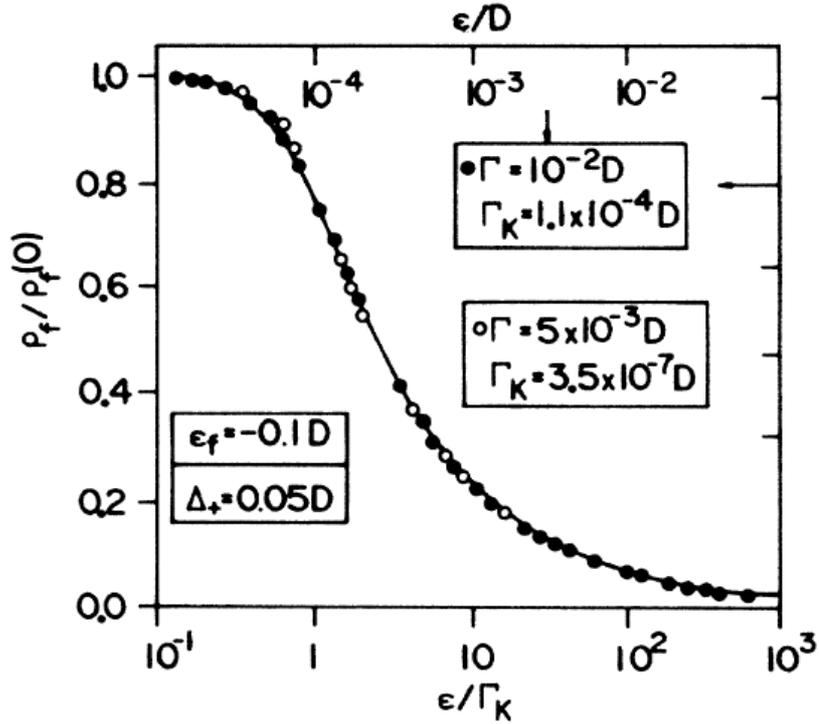


Figura 3-1: Representação do espectro obtido por Frota e Oliveira[27] para o modelo de Anderson no regime Kondo.

onde γ é o coeficiente do calor específico que é linear com a temperatura, $C = \gamma T$. Dessa expressão é observada a ressonância no nível de Fermi. Esse resultado foi confirmado por Frota e Oliveira[27], que calcularam de forma exata os espectros da fotoemissão para o caso do spin degenerado no modelo de Anderson, usando grupo de renormalização numérico, que foi a mesma técnica adotada por Wilson em seu famoso trabalho de 1975. No regime Kondo foi obtido um espectro com dois picos, constituídos por uma lorentziana de meia largura $2\Gamma_A$ centrada na energia ε_d correspondente a transição $d^1 \rightarrow d^0$, e uma ressonância localizada na origem (energia de Fermi), que é a ressonância de Kondo como é visto na Figura (3-1), com peso $2/\pi\Gamma_A$ e largura

$$\Gamma_K = \frac{k_B T_K}{2\pi \times 0.103}. \quad (3.3)$$

Esse resultado é , porém exato, podendo ser representado por uma função fenomenológica derivada da lei de Doniach-Šunjić[28], como veremos a seguir. Existe um aspecto importante

sobre o pico na origem, relacionado com o problema da fotoemissão (XPS) em metais, que deve ser ressaltado.

A experiência XPS em metais consiste em se retirar, com aplicação de raio-X, um elétron de um nível profundo e lançá-lo para fora da amostra do material como vemos na Figura (3-2). Com a formação do buraco nesse nível, os elétrons da banda de condução são espalhados e seus níveis de energia são deslocados em relação ao estado inicial, com a criação de pares elétron-buraco próximos ao nível de Fermi, que são traduzidos, nos resultados experimentais, por um aumento na corrente fotoemitida nas energias perto da energia de Fermi. Assim, Doniach e Šunjić calcularam a fotoemissão, considerando um tempo de vida infinito para o buraco criado no nível profundo, encontrando que

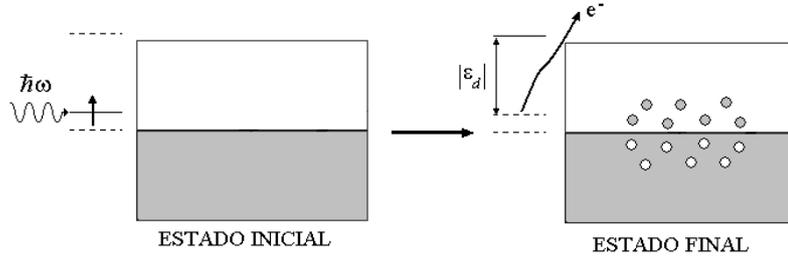


Figura 3-2: Esquema que representa a ação do raio-X na retirada do elétron do nível profundo, com a criação de pares elétron-buraco no nível de Fermi.

$$D(E) \sim \frac{1}{E^\alpha}, \quad (3.4)$$

e $\alpha = 1 - 2 \left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2$. Para o nível de Fermi a fase δ vale $\pi/2$, ou seja, $\alpha = \frac{1}{2}$.

Frota e Oliveira inspiraram-se na relação (3.4) para obterem uma expressão de $D(\varepsilon)$ que se ajustasse aos resultados obtidos para a ressonância de Kondo usando grupo de renormalização. Na expressão (3.4) substituíram $E \rightarrow \varepsilon + i\Gamma_K$ e ajustaram o pico com o fator $2/\pi\Gamma_A$, obtendo

$$D(\varepsilon) = \frac{2}{\pi\Gamma_A} \operatorname{Re} \left(\frac{i\Gamma_K}{\varepsilon + i\Gamma_K} \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

que se ajusta perfeitamente aos resultados numéricos, como mostra a Figura (3-1). Esta fórmula simples foi usada por Frota[29] para calcular algumas propriedades macroscópicas, como o calor

específico, a susceptibilidade magnética e a resistividade elétrica. Foram obtidos resultados satisfatórios em comparação com as soluções conhecidas do modelo de Kondo. A equação (3.5) foi obtida para temperatura nula. Como consequência, é inadequado utilizar esse resultado para calcular as propriedades termodinâmicas de um sistema Kondo para altas temperaturas.

3.2 A ressonância de Kondo dependente da temperatura

A equação (3.5) tem sido confirmada por outras técnicas numéricas, além do grupo de renormalização, como o método de Monte Carlo Quântico a baixas temperaturas, analiticamente confirmado com o método de máxima entropia, desenvolvido por Silver *et al*[30]. Chattopadhyay e Jarrel[31] generalizaram a expressão de Frota e Oliveira[27] para incluir na densidade de estados a dependência da temperatura, propondo

$$D(\varepsilon, T) = \frac{2}{\pi\Gamma_A} \operatorname{Re} \left(\frac{i\Gamma_K}{\varepsilon + i\sqrt{\Gamma_K^2 + [\gamma(T)]^2}} \right)^{1/2}, \quad (3.6)$$

onde $\gamma(T)$ é o termo dependente da temperatura que foi adicionado ao resultado original de Frota e Oliveira. Para $T/T_K \leq 0.3$ a função dada pela equação (3.6) foi ajustada aos resultados numéricos considerando

$$\gamma(T) = 4.52T. \quad (3.7)$$

Na Figura (3-3) apresentamos a densidade de estados dada pela equação (3.6) para diferentes valores de temperatura, verificando-se uma diminuição nas amplitudes dos picos da ressonância com o aumento da temperatura, fato que está de acordo com os resultados experimentais, como observaremos mais adiante.

Originalmente o resultado (3.6) foi proposto para calcular as propriedades dinâmicas, como a condutividade óptica e a auto-energia de um sistema do tipo modelo de Kondo diluído, como a liga $Y_{1-x}U_xPd_3$ e outros casos de sistemas concentrados como a liga $UCu_{3.5}Pd_{1.5}$, que são considerados compostos férmions pesados que apresentam um comportamento tipo líquido de Fermi.

Diversas técnicas experimentais são adotadas para estudar o comportamento magnético

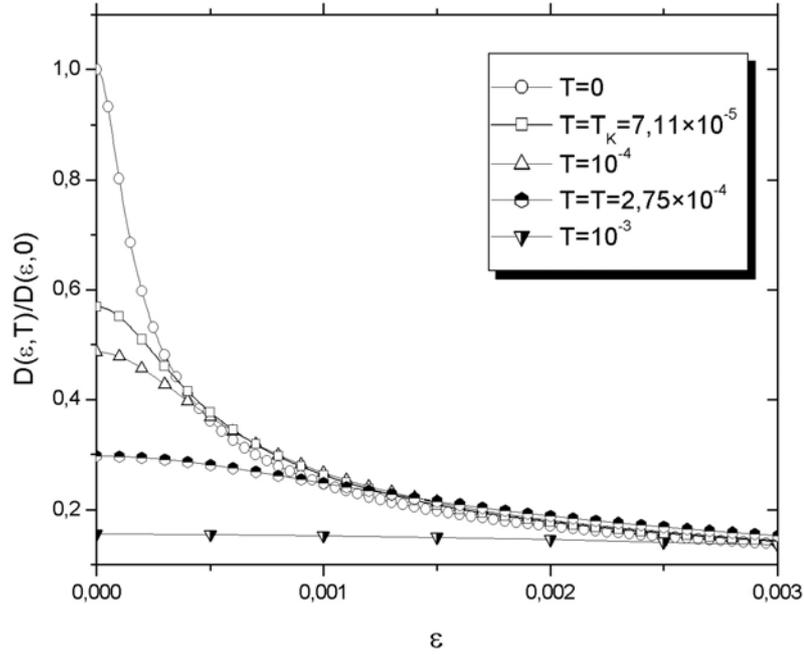


Figura 3-3: Resultados gráficos da expressão teórica proposta para a Ressonância de Kondo escrita em (3.6) para diferentes valores de temperaturas.

das ligas, e em especial, o comportamento dos materiais que apresentam o efeito Kondo. A utilização do STM (*scanning tunneling microscope*), uma espécie de microscópio, é capaz de detectar este efeito em sistemas com impureza magnética. Embora essas medidas possam ser explicadas pelos resultados obtidos da teoria de Kondo, ainda falta ser bem explicada a dependência da temperatura de uma impureza isolada. Nagaoka[10] *et al*, com o objetivo de analisar essa dependência da ressonância de Kondo com a temperatura para impurezas isoladas, investigaram esta dependência em estruturas eletrônicas de átomos isolados de titânio (*Ti*) colocados numa liga de prata (*Ag*), como foi visto na Figura (1-4). Os resultados obtidos mostram que a ressonância é forte em uma região de temperatura que vai desde $T = 6.8K$ até $T = 49.0K$. Esses resultados revelam a importância da regra do espalhamento elétron-elétron na determinação das estruturas eletrônicas sobre as impurezas magnéticas.

F. Reinert *et al*[32], mostra que através de espectroscopias de fotoemissão de alta resolução

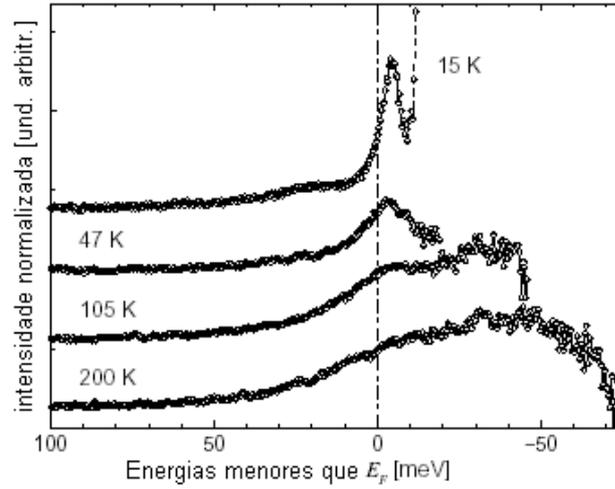


Figura 3-4: Espectro da fotoemissão da liga $CeCu_2Si_2$, para as temperaturas $T = 15K, 47K, 105K$ e $200K$, apresentando a influência da temperatura nos picos da ressonância.

é possível ter informações detalhadas do espectro de compostos do tipo férmions pesados de Ce , investigando a dependência com a temperatura da ressonância de Kondo. Em uma pequena região de energia acima do nível de Fermi, algumas estruturas podem ser calculadas, e é onde a dependência com a temperatura é descrita de forma consistente pelo modelo de Anderson no regime Kondo, propiciando uma forte evidência de que o espectro de fotoemissão do $CeCu_2Si_2$, como é visto na Figura (3-4), é consequência da impureza que é descrita pelo modelo de Kondo.

B.H. Choi *et al*[33], estudaram a estrutura eletrônica do composto $CeSi_2$ do ponto de vista da espectroscopia de fotoemissão, como é visto na Figura (3-5), utilizando a espectroscopia da absorção de raio-X. O espectro da fotoemissão mostra que a altura do pico da ressonância de Kondo na transição $f^1 \rightarrow f^0$ é reduzida com o aumento da temperatura, o que já era esperado teoricamente, embora as limitações dos experimentos impeça análises quantitativas.

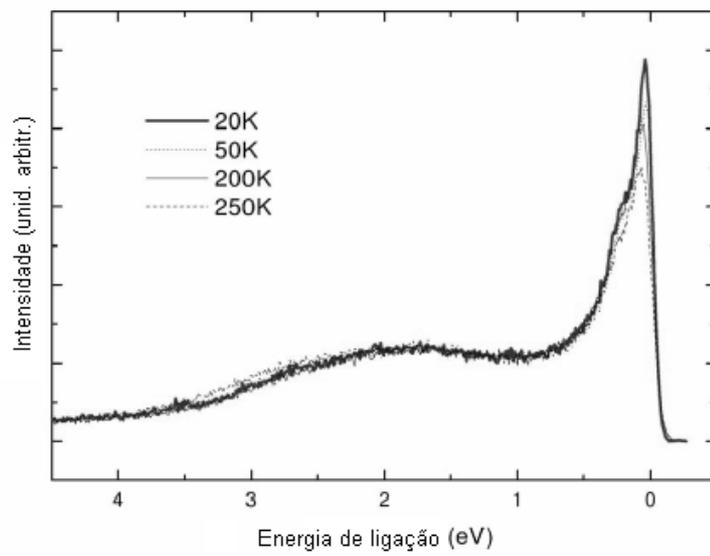


Figura 3-5: Espectro da fotoemissão da liga $CeSi_2$ medido a diferentes temperaturas, $T = 20, 50, 200$ e $250K$, mostrando a dependência com a temperatura da ressonância de Kondo próximo à energia de Fermi.

Capítulo 4

Propriedades Termodinâmicas e de Transporte

Neste capítulo, estudaremos o modelo de Anderson no regime Kondo como representando um gás de partículas não-interagentes com densidade de estados dada pela equação (3.6). Calcularemos as propriedades termodinâmicas representadas pela susceptibilidade magnética e o calor específico, e a resistividade elétrica em função da temperatura.

4.1 A susceptibilidade magnética χ

Um sistema de elétrons livres na presença de um campo magnético \vec{B} , como mostrado na Figura (4-1), levanta a degenerescência de spins, dando origem ao conhecido efeito Zeeman e ao paramagnetismo de Pauli. O Hamiltoniano que representa esse sistema é representado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} - \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}_i \right], \quad (4.1)$$

onde m é a massa do elétron livre, p_i o seu momento linear, μ_B é o magneton de Bohr, $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli e N é o número de elétrons que constitui o gás de elétrons livres. Para um único elétron com o campo orientado na direção do eixo z , teremos

$$\mathcal{H}_1 = \frac{p^2}{2m} - \mu_B B \sigma_z. \quad (4.2)$$

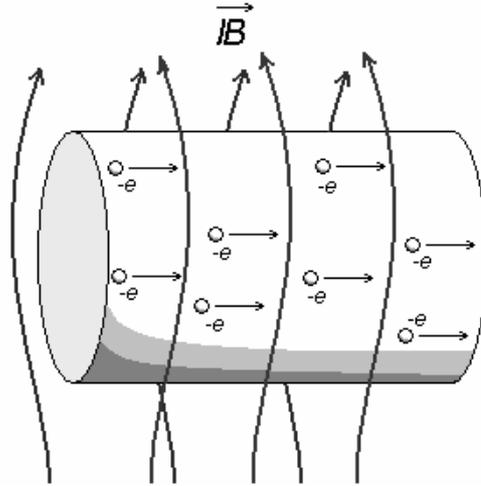


Figura 4-1: A incidência de um campo magnético externo \vec{B} em um metal tem como consequência um acoplamento dos spins dos elétrons com esse campo, e os fenômenos associados à esse caso são estudados pelo paramagnetismo de Pauli.

O operador σ_z atua nos estados de spin para cima ($|+\rangle$) e para baixo ($|-\rangle$) conforme a relação

$$\sigma_z |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle.$$

Um autoestado $|\Psi\rangle$ de \mathcal{H}_1 é dado pelo produto da parte espacial ($|\vec{r}\rangle$) e de parte do spin ($|\sigma\rangle$),

$$|\Psi\rangle = |\vec{r}\rangle \otimes |\sigma\rangle, \quad (4.3)$$

cujos autovalores são obtidos da equação

$$\mathcal{H}_1 |\Psi\rangle = E_\sigma |\Psi\rangle, \quad (4.4)$$

resultando em

$$E_\sigma = \begin{cases} E_\uparrow = E - \mu_B B \\ E_\downarrow = E + \mu_B B \end{cases}. \quad (4.5)$$

Nesta seção estamos interessados em calcular a susceptibilidade magnética de um gás de elétrons livres com densidade de estados dada pela equação (3.6), podendo ser obtida da magnetização M , conforme a expressão

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{B=0} \quad (4.6)$$

A magnetização pode ser obtida conhecendo-se a diferença entre o número de elétrons com spin pra cima (N_{\uparrow}) e o número de elétrons com spin pra baixo (N_{\downarrow}),

$$M = \mu_B \frac{(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})}{N}, \quad (4.7)$$

com $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, que é o número total de elétrons.

Para calcular o número de elétrons com spin σ , utilizamos a estatística quântica

$$N_{\sigma} = \int_0^{\infty} f_{FD}(E_{\sigma}, T) D(E) dE \quad (4.8)$$

onde $D(E)$ é a densidade de estados e $f_{FD}(E_{\sigma}, T)$ é a função Fermi-Dirac

$$f_{FD}(E_{\sigma}, T) = \frac{1}{e^{\beta(E_{\sigma} - \mu)} + 1}, \quad (4.9)$$

representada na Figura (4-2), sendo $\beta = 1/k_B T$, e μ o potencial químico que está relacionado com o número de partículas.

Para $T = 0$ a função Fermi-Dirac aproxima-se de uma função degrau

$$f_{FD}(E_{\sigma}) = \begin{cases} 1, & \text{se } E_{\sigma} < \mu \\ 0, & \text{se } E_{\sigma} \geq \mu \end{cases} \quad (4.10)$$

Expandindo (4.9) em série de Taylor,

$$f_{FD}(E - \sigma \mu_B B) \simeq f_{FD}(E, T) - \sigma \mu_B B \left(\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right), \quad (4.11)$$

o número de partículas N_{σ} que é dado exatamente por

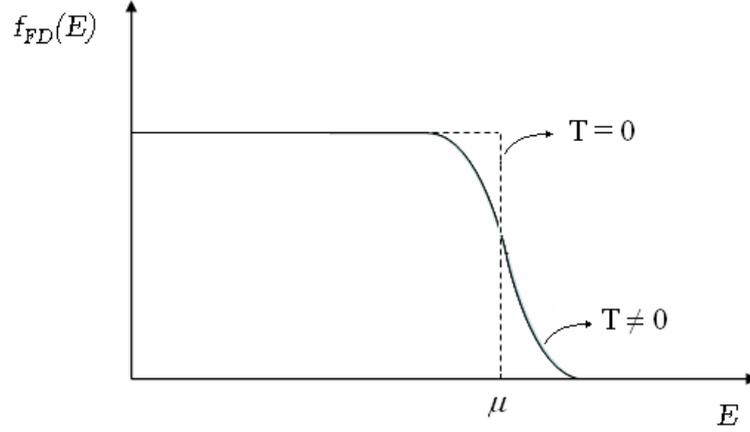


Figura 4-2: Representação gráfica da função Fermi-Dirac.

$$N_{\sigma} = \int_0^{\infty} f_{FD}(E_{\sigma}, T) D(E, T) dE, \quad (4.12)$$

pode ser representado aproximadamente por

$$N_{\sigma} = \int_0^{\infty} \left[f_{FD}(E, T) - \sigma \mu_B B \left(\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) \right] D(E, T) dE. \quad (4.13)$$

Com σ assumindo os valores $+1$ (spin para cima) e -1 (spin para baixo):

$$N_{\uparrow} = \int_0^{\infty} f_{FD}(E, T) D(E, T) dE + (\mu_B B) \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) D(E, T) dE, \quad (4.14)$$

$$N_{\downarrow} = \int_0^{\infty} f_{FD}(E, T) D(E, T) dE - (\mu_B B) \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) D(E, T) dE. \quad (4.15)$$

Para o cálculo da magnetização precisamos determinar $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ e $N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$:

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2\mu_B B \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) D(E, T) dE. \quad (4.16)$$

O número total de partículas $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$:

$$N = 2 \int_0^{\infty} f_{FD}(E, T) D(E, T) dE. \quad (4.17)$$

Com esses resultados substituídos na equação (4.7) encontramos que a magnetização é dada por

$$M = \frac{\mu_B^2 B}{2} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) D(E, T) dE, \quad (4.18)$$

onde consideramos que o número total de elétrons no orbital da impureza com spin para cima e spin para baixo é dois, motivo pelo qual eliminamos a integral que aparecia no denominador da equação acima. Finalmente, a susceptibilidade magnética, dada por $\left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}$ pode ser escrita como:

$$\chi(T) = \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) D(E, T) dE. \quad (4.19)$$

que será utilizada no capítulo seguinte para determinar a susceptibilidade magnética do problema Kondo.

4.2 O calor específico C

Com o objetivo de obter uma expressão para calcular o calor específico C para todas as regiões de temperatura, vamos usar a estatística quântica para calcular a energia interna do sistema, descrita pela densidade de estados escrita em (3.6) e em seguida obter o calor específico. Utilizando a estatística quântica para calcular a energia interna \mathcal{U}

$$\mathcal{U} = \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} D(E, T) E f_{FD}(E, T) dE \quad (4.20)$$

Para calcular o calor específico, temos que calcular a derivada de (4.20) em relação à temperatura, como segue

$$C = \frac{d\mathcal{U}}{dT} = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{d}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} D(E, T) E f_{FD}(E, T) dE.$$

Utilizando a propriedade da derivada da soma ser igual a soma das derivadas, teremos

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} E \frac{d}{dT} [D(E, T) f_{FD}(E, T)] dE. \quad (4.21)$$

Com esse resultado, o calor específico fica:

$$C = 2 \int_0^{\infty} E f_{FD}(E, T) \frac{dD(E, T)}{dT} dE + 2 \int_0^{\infty} ED(E, T) \frac{df_{FD}(E, T)}{dT} dE. \quad (4.22)$$

Analisando a segunda parcela, podemos ver que

$$\frac{df_{FD}(E, T)}{dT} = -\frac{E}{k_B T^2} \frac{\exp(E/k_B T)}{[\exp(E/k_B T) + 1]^2}. \quad (4.23)$$

Note que

$$\frac{df_{FD}(E, T)}{dE} = \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(E/k_B T)}{[\exp(E/k_B T) + 1]^2},$$

Assim, o resultado (4.23) é reescrito como

$$\frac{df_{FD}(E, T)}{dT} = \frac{E}{T} \left(-\frac{df_{FD}(E, T)}{dE} \right),$$

e se substituirmos esse resultado em (4.22) ficamos com uma expressão integral para o calor específico (considerando $k_B = 1$):

$$C = \frac{2}{T} \left\{ T \int_0^{\infty} E f_{FD}(E, T) \frac{\partial D(E, T)}{\partial T} dE + \int_0^{\infty} E^2 D(E, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) dE \right\}. \quad (4.24)$$

O resultado (4.24) só se diferencia do usado por H. Frota[29] para calcular o calor específico, pelo fato da densidade de estados ser função da temperatura, como é escrito em (3.6), e consequentemente $\frac{\partial D(E, T)}{\partial T} \neq 0$.

Para contornar uma divergência encontrada nos cálculos, foi empregado um parâmetro de corte (ξ) na energia, para solucionar o problema do infinito. Essa restrição feita não viola a Física do problema, considerando o número de ocupação n_d fixo, ou seja

$$n_d = \int_{-\xi}^{\xi} f_{FD}(E, T) D(E, T) dE = 1.$$

Assim, para cada valor de temperatura um valor novo de ξ é calculado para obter $C(T)$ e $\chi(T)$.

4.3 A resistividade elétrica ρ

Do ponto de vista do estudo da condutividade DC em um metal, vamos utilizar os resultados do modelo de Drude[34] para obter uma expressão para a resistividade elétrica. A aceleração de elétrons que percorrem o metal submetido a uma diferença de potencial vale eE/m_e , e a velocidade de deriva¹ é dada por

$$\vec{v}_d = \frac{e\tau \vec{E}}{m_e}, \quad (4.25)$$

onde e é a carga elementar do elétron, m_e é a sua respectiva massa, τ o tempo médio que um elétron leva para sofrer uma colisão (tempo de relaxação) e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. A distância média que um elétron percorre entre duas colisões é chamada de livre caminho médio (λ). Esse livre caminho médio é obtido efetuando o produto da velocidade média $\langle v \rangle$ por τ , como representamos na Figura (4-3)

Em termos do livre caminho médio, a velocidade de deriva pode ser escrita na forma

$$v_d = \frac{e\lambda E}{m_e \langle v \rangle} \quad (4.26)$$

Conhecendo o resultado para a densidade de corrente $j = nev$ (n é o número total de elétrons e v a velocidade), para $v = v_d$:

$$j = nev_d = \frac{ne^2\lambda E}{m_e \langle v \rangle} = \frac{1}{\rho} E \quad (4.27)$$

Assim, simplificando (4.27) ficamos com uma expressão para ρ

$$\rho = \frac{m_e \langle v \rangle}{ne^2\lambda},$$

¹Velocidade resultante dos elétrons no sentido oposto ao campo elétrico originada de sucessivas acelerações devido ao mesmo campo elétrico E e desacelerações devido ao choque desses elétrons com os íons da rede, que dissipam a energia cinética fornecida pelo campo.

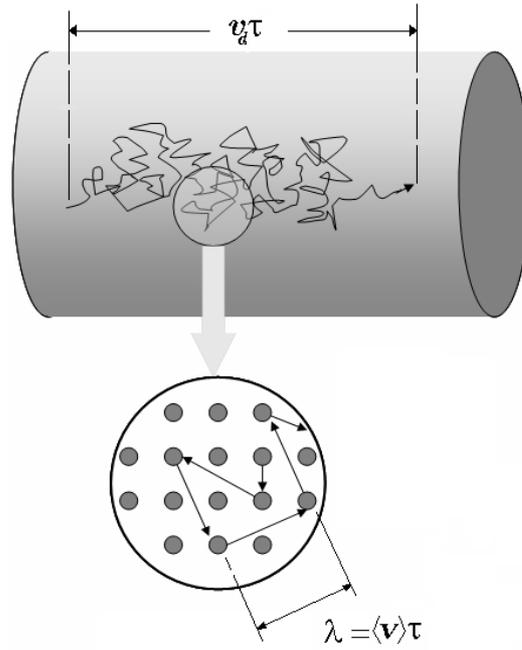


Figura 4-3: Representação da visão microscópica da trajetória de um elétron no interior de um fio. Vemos como estão relacionados o livre caminho médio λ , o tempo de relaxação τ e a velocidade média $\langle v \rangle$.

e escrevendo em função do tempo de relaxação $\tau = \lambda / \langle v \rangle$ temos

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2\tau}. \quad (4.28)$$

Analisando a equação (4.28), vemos que o único parâmetro que é alterado com o aumentar ou diminuir da temperatura é o tempo de relaxação τ , pois todos os outros parâmetros são constantes. Concluimos então que $\tau \rightarrow \tau(T)$, e assim (4.28) fica

$$\rho(T) = \frac{m_e}{ne^2\tau(T)}. \quad (4.29)$$

Essa dependência do tempo de relaxação com a temperatura é obtida seguindo G. D. Mahan[18], assumindo que a ressonância de Kondo afeta a resistividade elétrica, e assim o tempo de relaxação é escrito como

$$\tau(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_{FD}(E, T)}{\partial E} \right) \frac{1}{2\Gamma(E, T)} dE, \quad (4.30)$$

onde $\Gamma(E, T)$ é a auto-energia das quase partículas formadas por esses muitos corpos

$$2\Gamma(E, T) = \frac{1}{\tau_0} \left[1 + r \sqrt{\frac{\Gamma_k \left(\sqrt{\Gamma_k^2 + \gamma(T)^2} + \sqrt{E^2 + \Gamma_k^2 + \gamma(T)^2} \right)}{2(E^2 + \Gamma_k^2 + \gamma(T)^2)}} \right], \quad (4.31)$$

e que leva em conta o tempo de relaxação, ou de vida como também é conhecido, da impureza não ressonante (τ_0) para altas temperaturas e um termo adimensional r , que é a razão entre o espalhamento ressonante e não ressonante da impureza magnética. O resultado (4.31) foi obtido inicialmente por Silverstein e Duke[36] em 1967, utilizando as expansões da teoria de perturbação para funções de Green retardadas.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo analisaremos a susceptibilidade magnética $\chi(T)$, o calor específico $C(T)$ e a resistividade elétrica $\rho(T)$, cujas expressões analíticas foram apresentadas no capítulo 4, considerando a densidade de estados da ressonância de Kondo obtida fenomenologicamente por Frota e Oliveira[27] para $T = 0$ e estendida por Chattopadhyay e Jarrel[31] para T finito,

$$D(\varepsilon, T) = \frac{2}{\pi\Gamma_A} \operatorname{Re} \left(\frac{i\Gamma_K}{\varepsilon + i\sqrt{\Gamma_K^2 + [\gamma(T)]^2}} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

cuja largura, denominada de largura da ressonância de Kondo, é dada por

$$\Gamma(T) = \sqrt{\Gamma_K^2 + [\gamma(T)]^2} \quad (5.2)$$

5.1 Univesalidade da largura da ressonância de Kondo

Estudos experimentais têm medido a dependência da largura da ressonância de Kondo $\Gamma(T)$ em relação à temperatura para diferentes sistemas, como o constituído por átomos de titânio (Ti) adsorvidos na superfície de prata, $Ag(100)$, estudado por Nagaoka *et al*[10]; pela adsorção de moléculas de ftalocianina de cobalto ($C_{32}H_{16}N_8Co$) na superfície de ouro, $Au(1, 1, 1)$, como estudam Zhao *et al*[37]; e os estudos de Hänke *et al*[38] sobre a espectroscopia de tunelamento de varredura de estrutura eletrônica da superfície do cromo $Cr(001)$. Esses resultados têm sido de muito interesse para a verificação da validade da equação fenomenológica (5.1).

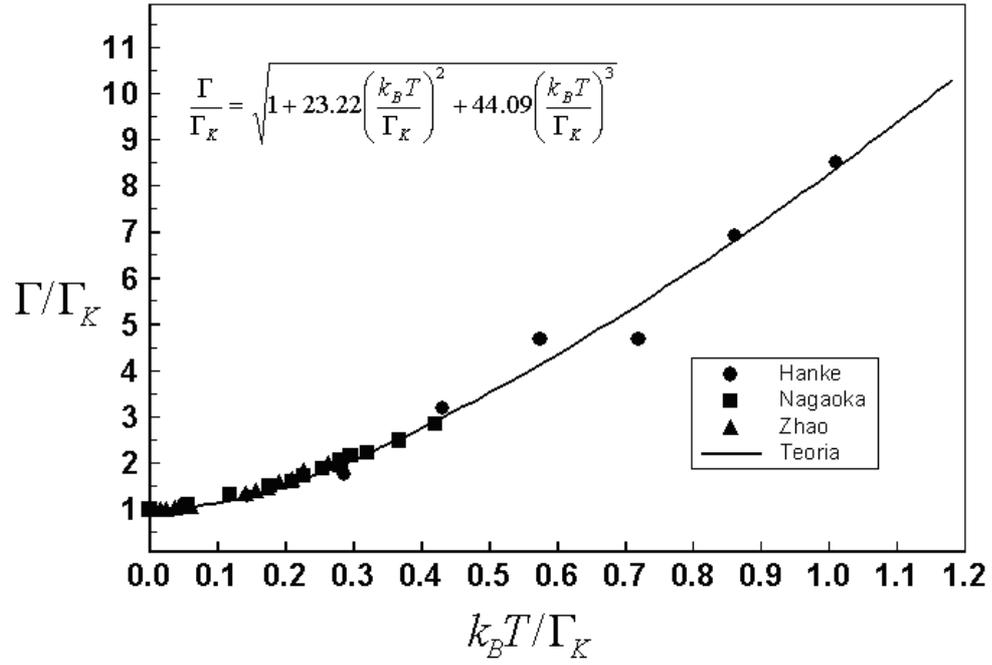


Figura 5-1: Largura da ressonância de Kondo $\Gamma(T)$ em função da temperatura, para os materiais estudados por Hänke[38], Nagaoka[10] e Zhao[37], escaladas pela largura de Kondo Γ_K à temperatura zero.

Na Figura (5-1) apresentamos a largura da ressonância de Kondo $\Gamma(T)$ em função da temperatura T , ambas escaladas pela largura de Kondo Γ_K à temperatura zero. Observamos que os três materiais descritos nas referências[10, 37, 38] tem a largura de Kondo em função da temperatura descrita por uma função universal dada pela equação

$$\frac{\Gamma(T)}{\Gamma_K} = \sqrt{1 + 23.22 \left(\frac{k_B T}{\Gamma_K}\right)^2 + 44.09 \left(\frac{k_B T}{\Gamma_K}\right)^3}. \quad (5.3)$$

A universalidade das propriedades termodinâmicas do efeito Kondo tem sido verificada rigorosamente na susceptibilidade magnética e no calor específico, e as propriedades dinâmicas têm sido observadas no espectro de fotoemissão eletrônica e na condutividade elétrica.

De posse das expressões integrais, podemos calcular a susceptibilidade magnética, calor específico e a resistividade elétrica utilizando a ferramenta computacional, pois agora, temos um problema puramente numérico para obter os resultados de $\chi(T)$, $C(T)$ e $\rho(T)$.

5.2 Resultados

No desenvolvimento do cálculo numérico das propriedades termodinâmicas, representadas pelo calor específico ($C(T)$), susceptibilidade magnética ($\chi(T)$) e resistividade elétrica ($\rho(T)$), dados pelas equações apresentadas no capítulo anterior, vamos tomar para a largura da ressonância de Kondo no limite de $T = 0$ o valor $\Gamma_K = 1, 1 \times 10^{-4}W$ e para a largura Γ_A , que denominamos de largura de Anderson, $2, 2 \times 10^{-4}W$, sendo W a meia largura da banda de condução que, sem perda de generalidade, podemos assumir como sendo unitária. A seguir apresentamos os resultados para o calor específico $C(T)$, a susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e a resistividade elétrica $\rho(T)$.

- Calor específico: Na Figura (5-2) apresentamos o resultado do calor específico, calculado considerando a densidade de estados $D(\varepsilon, T)$ dada pela equação (3.6), bem como o calor específico calculado usando a densidade de estados $D(\varepsilon, 0)$ dada pela equação (3.5).

Para $D(\varepsilon, 0)$, vemos que o pico do calor específico está na região da temperatura de Kondo, o que é esperado, pois nessa região de temperatura a energia do sistema é da ordem da largura do pico da ressonância de Kondo Γ_K . Para o caso de $D(\varepsilon, T)$, vemos que o pico do calor específico também se encontra em uma região ordem da temperatura de Kondo, com um deslocamento que

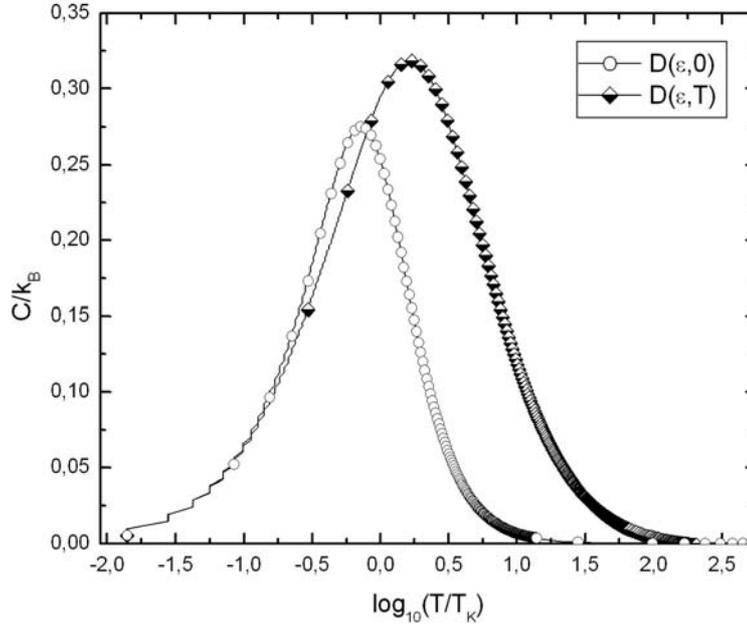


Figura 5-2: Resultado do calor específico em função da temperatura escalada por T_K , considerando as densidades de estados $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$.

era de se esperar, pois agora a densidade de estados $D(\varepsilon, T)$ utilizada possui uma dependência explícita com a temperatura. Com essa dependência a expressão do calor específico leva em conta a contribuição da derivada de $D(\varepsilon, T)$ em relação à temperatura. Essa figura nos mostra o calor específico indo à zero para $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$. Assim, observamos que a parcela de contribuição de $\frac{\partial D(\varepsilon, T)}{\partial T}$ para o calor específico desse sistema não é desprezível, e tem que ser levado em conta como foi feito no desenvolvimento do cálculo que resultou na expressão (4.24). Relevando as diferenças quantitativas das curvas, qualitativamente ambas possuem o mesmo comportamento, pois as ambas representam o calor específico de sistemas com níveis de energia discretos, e nesses sistemas ocorre o que é conhecido como efeito Schottky, como no cálculo do calor específico para sistemas de dois níveis, que está desenvolvido no Apêndice B.

- Susceptibilidade magnética: Na Figura (5-3) apresentamos a susceptibilidade magnética em função da temperatura, escalada pela temperatura de Kondo, para as duas situações onde

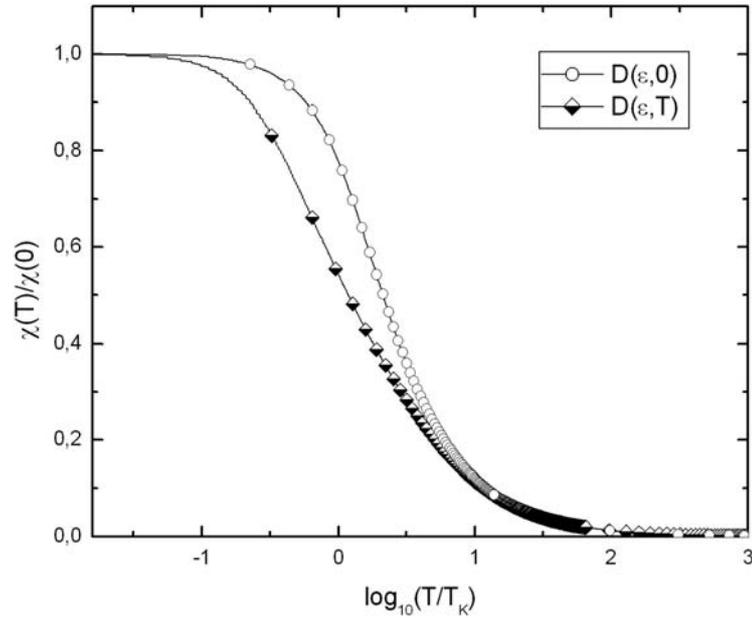


Figura 5-3: Susceptibilidade magnética $\chi(T)$ para o caso $D(\varepsilon, 0)$ (obtido por H. Frota) e para $D(\varepsilon, T)$ onde levamos em consideração a dependência com a temperatura da ressonância de Kondo.

consideramos as densidades de estados $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$. A inclusão da dependência da temperatura na densidade de estados desloca a curva da susceptibilidade na direção das temperaturas mais baixas.

Nesses sistemas de impurezas magnéticas, em altas temperaturas a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento do tipo Lei de Curie, pois as impurezas estão essencialmente desacopladas da banda de condução e se comportam como momentos magnéticos localizados. Para temperaturas abaixo de T_K , é observado a estabilização de $\chi(T)$, que tende a se tornar independente da temperatura, como é previsto pela teoria do líquido de Fermi. Este fato indica o desaparecimento dos momentos locais, pois a interação Kondo favorece que a orientação dos spins dos elétrons de condução sejam contrários ao da impureza, provocando uma blindagem do momento magnético local.

- Resistividade elétrica: O problema do mínimo que aparece na resistividade elétrica dos

metais a baixas temperaturas foi explicado por Kondo utilizando teoria de perturbação[2], com a qual foi possível reproduzir qualitativamente os resultados experimentais. Entretanto, por se tratar de um cálculo perturbativo, a resistividade divergia no limite de baixas temperaturas, o que fisicamente não é esperado. K.G. Wilson, usando uma nova metodologia de cálculo denominado de Grupo de Renormalização[5], determinou numericamente a dependência da resistividade de uma impureza magnética em metal em função da temperatura.

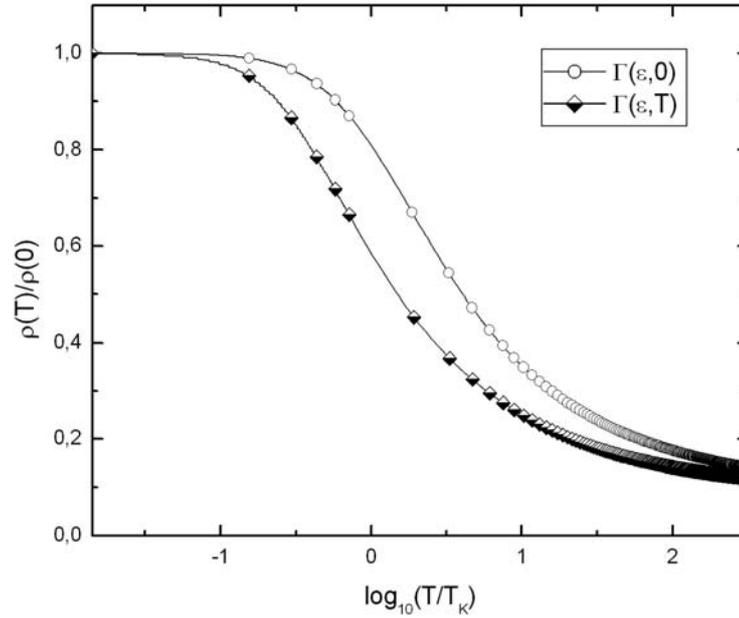


Figura 5-4: Resistividade elétrica normalizada em função de $\rho(0)$ obtida por meio das expressões (4.29) à (4.31), onde agora a contribuição de $\gamma(T)$ está inserida na auto energia das quase partículas $\Gamma(\varepsilon, T)$.

A expressão da resistividade elétrica não depende explicitamente de $D(\varepsilon, T)$, porém na auto energia das quase partículas formadas pode ser acrescentado o termo $\gamma(T)$ como está escrito em (4.31), e assim podemos comparar um sistema sem a contribuição de $\gamma(T)$ que é escrito em função de $\Gamma(\varepsilon, 0)$, com um sistema descrito por $\Gamma(\varepsilon, T)$. Na Figura (5-4) apresentamos a resistividade a temperatura nula, em função da temperatura, escalada pela temperatura de Kondo. Nesta figura apresentamos apenas a resistividade devido a impurezas magnéticas, não

constando a contribuição dos fônons da rede. A contribuição dos fônons diminui à medida que a temperatura decresce, enquanto que a contribuição da impureza magnética aumenta, como mostrado na Figura (5-4). A soma das duas contribuições faz com que apareça o mínimo na resistividade dos metais. Diferente do que ocorre com cálculo perturbativo, o resultado aqui apresentado satura no limite de $T \rightarrow 0$, como é fisicamente esperado. a contribuição de $\gamma(T)$ para a largura da ressonância de Kondo desloca a curva da resistividade no sentido das temperaturas mais baixas, o que é esperado, uma vez que a temperatura reduz a densidade de estados da impureza magnética.

Portanto, o mínimo na resistividade elétrica é uma das principais manifestações do efeito Kondo. Acima de T_K a interação Kondo não é efetiva e a resistividade é típica de um metal normal, dominada pelo efeito dos fônons, decrescendo quando T diminui. Quando a interação Kondo se torna efetiva, temos o novo mecanismo de espalhamento que irá depender do spin e que provoca um aumento na resistividade. Quando $T \rightarrow 0$, a resistividade deixa de crescer e tende a um valor finito, indicando que o mecanismo de espalhamento dependente do spin desaparece pois, da mesma maneira que para a susceptibilidade, em baixíssimas temperaturas os momentos magnéticos locais ficam blindados, impedindo o funcionamento do mecanismo de espalhamento entre o spin da impureza com os spins da banda de condução.

- *Outros Resultados:* Na Figura (5-5) vemos a curva obtida para o inverso da susceptibilidade utilizando $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$ em comparação com os pontos da solução exata obtidos por Wilson utilizando o grupo de renormalização numérico. Vemos que para $T < T_K$ as duas curvas são muito parecidas e passam por alguns pontos da solução exata, em particular, no caso da curva para $D(\varepsilon, T)$ para $T/T_K \leq 0,3$, vemos que essa dependência com a temperatura na densidade de estados, não tornou o resultado não-físico, e assim, pode ser usado para calcular as propriedades dos sistemas metálicos com impurezas magnéticas.

Para testar a validade dos resultados obtidos pela susceptibilidade magnética, fazemos uma comparação entre o resultado obtido por $D(\varepsilon, T)$ com a solução exata obtida por K.G. Wilson, que para $T = 0, 256T_K$ vale

$$\frac{1}{k_B T_K \chi} = 10,541, \quad (5.4)$$

e o resultado obtido neste trabalho utilizando a densidade de estados que representa a

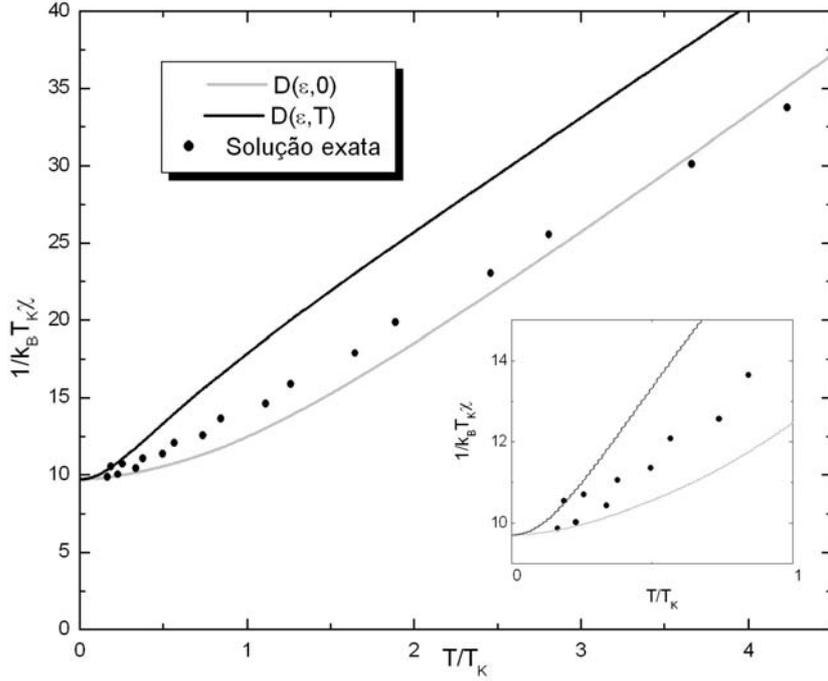


Figura 5-5: Neste gráfico fazemos as comparações das funções inversas da susceptibilidade magnética obtidas usando $D(\varepsilon, 0)$ e $D(\varepsilon, T)$ com os pontos da solução exata obtida por K.G. Wilson utilizando o grupo de renormalização numérico.

ressonância de Kondo dependente da temperatura, nos fornece que, para o ponto onde $T = 0,256T_K$ temos

$$\frac{1}{k_B T_K \chi} = 11,047. \quad (5.5)$$

Assim, com os resultados (5.4) e (5.5) pode-se calcular o erro associado (Δ_{Erro}) a susceptibilidade obtida através dos cálculos realizados, em relação à solução exata para $T = 0,256T_K$, que está dentro da região de validade da densidade de estados (3.6)

$$\Delta_{Erro} = \frac{\chi^{[exato]} - \chi^{[D(\varepsilon, T)]}}{\chi^{[exato]}} \simeq 4,8\%. \quad (5.6)$$

De acordo com (5.6), o erro encontrado é pequeno, entretanto, não torna o nosso resultado válido para descrever sistemas do tipo Kondo em altas temperaturas, pois $D(\varepsilon, T)$ foi

obtido para $T/T_K \leq 0,3$, onde $\gamma(T) = 4.52T$. Isso nos mostra que, provavelmente, a forma como a densidade de estados depende da temperatura deve possuir termos que não são apenas linearmente dependentes com T.

Capítulo 6

Conclusões

No presente trabalho, calculamos as propriedades termodinâmicas e de transporte, para um sistema de impureza magnética descrito pela densidade de estados que representa a ressonância de Kondo obtida do modelo de Anderson no regime onde $\Gamma_A \ll U + \varepsilon_d$, com uma dependência com a temperatura.

Primeiramente, com o intuito de explicar toda a evolução experimental e teórica acerca da ressonância de Kondo, na Introdução, explicamos o experimento XPS, que é uma das principais ferramentas na obtenção da corrente fotoeletrônica dos materiais, que equivale a densidade de estados. Logo depois apresentamos em ordem cronológica as primeiras observações experimentais do mínimo na resistividade elétrica[1], a teoria proposta por J. Kondo[2] para explicar esse mínimo, e o trabalho de K.G. Wilson que solucionou o "problema de Kondo" para $T = 0$. Finalizando esta parte introdutória, destacamos alguns materiais que apresentam o mínimo na resistividade elétrica, citando alguns trabalhos experimentais recentes que comprovam alguns dos resultados esperados obtidos teoricamente.

No segundo capítulo explanamos a respeito dos modelos de impurezas magnéticas, partindo do Hamiltoniano de um sistema de muitas partículas que interagem entre si, do qual surgem os modelos: Fano-Anderson, de Kondo e de Anderson, onde retratamos os principais resultados físicos obtidos para cada um deles.

O nosso principal objeto de trabalho é apresentado no terceiro capítulo, onde falamos sobre a densidade de estados, reportando-nos a forma espectral para a ressonância de Kondo para $T = 0$ baseado no trabalho de Frota e Oliveira[27], depois tratamos da ressonância de Kondo

dependente da Temperatura como foi proposta por Chattopadhyay e Jarrel[31], que foi utilizada no cálculo das principais propriedades termodinâmicas e de transporte do sistema estudado. Para o cálculo da expressão de $D(\varepsilon)$ [19], foi utilizado dados numéricos obtidos mediante o grupo de renormalização numérico, resultados que foram ajustados por uma função obtida baseando-se numa função fenomenológica encontrada por Doniach-Šunjić[28].

No quarto capítulo, foram escritas as expressões integrais para calcular a susceptibilidade magnética, o calor específico e a resistividade elétrica, onde para o caso da susceptibilidade e do calor específico era explícita a dependência das integrais com $D(\varepsilon, T)$. Com essa densidade de estados dependente explicitamente com a temperatura, surgiu uma nova parcela na expressão intergral para o cálculo do calor específico que possui um termo $\frac{\partial D(\varepsilon, T)}{\partial T}$. No caso da resistividade elétrica, havia uma dependência com a temperatura na energia das quase partículas $\Gamma(\varepsilon, T)$ baseado em resultados já conhecidos anteriormente[35, 36].

Finalmente, no quinto capítulo apresentamos a nova expressão para a largura da ressonância de Kondo $\Gamma(T)$ baseada nos resultados experimentais[10, 37, 38], que apresentam uma universalidade para o comportamento da ressonância de Kondo com a dependência da temperatura. Para os resultados numéricos, o parâmetro de corte foi utilizado para restringir o intervalo de integração na energia mantendo o número de ocupação do sistema $n_d = 1$. Com esses valores, calculamos os pontos para a susceptibilidade magnética e o calor específico. Para a resistividade elétrica não foi utilizado esse parâmetro.

Para o calor específico a contribuição da nova parcela na expressão integral que possui o termo $\frac{\partial D(\varepsilon, T)}{\partial T}$ fez com que houvesse um pico maior do que no caso $D(\varepsilon, 0)$ onde não existe a derivada. Ambos apresentando um pico com valor máximo em torno da temperatura de Kondo T_K do sistema.

Comparando a curva obtida utilizando $D(\varepsilon, 0)$ com a $D(\varepsilon, T)$, vemos que esta realizou uma espécie de renormalização dos parâmetros envolvidos no cálculo de C , pois o pico obtido por $D(\varepsilon, T)$ é visivelmente deslocado do pico encontrado para $D(\varepsilon, 0)$, fazendo-nos constatar que $\gamma(T)$ desempenha um papel importante no valor da temperatura característica do sistema onde é encontrado o pico do calor específico C .

Para a susceptibilidade magnética os resultados obtidos para o cálculo de $\chi(T)$, com a inclusão do fator dependente de T na densidade de estados, fez com que o sistema perdesse

o comportamento típico de susceptibilidade de Curie para temperaturas menores do que no caso $D(\varepsilon, 0)$, onde o sistema só viria a apresentar esse comportamento para $T \sim T_K$. Quando $T \rightarrow 0$, $\chi(0) \rightarrow cte$, como previsto pela teoria do líquido de Fermi, observado experimentalmente e comprovado por K.G. Wilson.

A resistividade elétrica decai com a temperatura mais rapidamente quando se considera a densidade de estados $D(\varepsilon, T)$. Este comportamento de $T \rightarrow 0$, $\rho(0) \rightarrow cte$, é semelhante ao comportamento observado para a susceptibilidade magnética.

Apêndice A

Relação entre o Hamiltoniano de Anderson e o Hamiltoniano de Kondo

Em 1966, Schrieffer e Wolff propuseram uma transformação canônica para relacionar o modelo de Anderson para um momento magnético localizado diluído em uma liga metálica, com o modelo de Kondo. É visto que, no limite onde o termo de mistura do Hamiltoniano de Anderson é muito pequeno – tornando favorável a ocorrência de um momento magnético –, os dois modelos se mostram ser equivalentes.

O Hamiltoniano de Anderson para um orbital do tipo d localizado é escrito como visto em (2.42)

$$\mathbf{H}_A = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_d C_{d\sigma}^\dagger C_{d\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} M_{\vec{k}} \left(C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{d\sigma} + C_{d\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} \right) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}.$$

Simplificando a notação escrevendo $n_{k\sigma} = C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma}$ e $n_{d\sigma} = C_{d\sigma}^\dagger C_{d\sigma}$, reescrevemos

$$\mathbf{H}_A = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{\vec{k}\sigma} M_{\vec{k}} \left(C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{d\sigma} + C_{d\sigma}^\dagger C_{\vec{k}\sigma} \right). \quad (\text{A.1})$$

O modelo pode ser descrito por duas razões adimensionais

$$r_{\pm} = \frac{\Gamma_{\pm}}{|\varepsilon_{\pm}|}, \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha} &= \varepsilon_d + U, \quad \alpha = +; \\ &= \varepsilon_d, \quad \alpha = -; \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

e

$$\Gamma_{\alpha} = \pi \varrho(\varepsilon_{\alpha}) \left| M_{\vec{k}} \right|^2 \quad (\text{A.4})$$

Se $\varepsilon_+ > 0$ e $\varepsilon_- < 0$, então para $M_{\vec{k}} \rightarrow 0$ o estado fundamental é dado pelo mar de Fermi da banda de condução e um único elétron ocupando o orbital d . Enquanto os estados do spin do elétron da impureza (para cima e para baixo) forem degenerados, só é observado um momento localizado no caso de $T = 0$. Para o caso de pequenos e finitos $M_{\vec{k}}$ ($r_{\alpha} \ll 1$), os dois estados do spin do elétron estarão misturados por elétrons que saltam para o orbital e do mesmo para a banda, e vice-versa, devido à $M_{\vec{k}}$. O que foi observado por Schrieffer e Wolff é que a condição para se encontrar um momento localizado seria isolando os termos que dominam a dinâmica desse sistema para $r_{\alpha} \ll 1$ desenvolvendo uma transformação canônica que eliminasse os termos de $M_{\vec{k}}$ escritos em primeira ordem. Assim, estaríamos criando uma situação onde,

$$\bar{\mathbf{H}} = e^{\mathbf{S}}(\mathbf{H}_A)e^{-\mathbf{S}} \quad (\text{A.5})$$

e não houvessem termos em primeira ordem de $M_{\vec{k}}$. Se renomearmos os primeiros três termos de \mathbf{H}_A escritos em (A.1) por \mathbf{H}_0 e o termo envolvendo a mistura $M_{\vec{k}}$ por \mathbf{H}_1 , então podemos reescrever $\bar{\mathbf{H}}$ expandindo $e^{\mathbf{S}}$,

$$\bar{\mathbf{H}} = \left(1 + \mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2} + \dots \right) (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) \left(1 - \mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2} - \dots \right). \quad (\text{A.6})$$

Efetuando o produto de $(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)$ com o termo resultante da expansão de $e^{-\mathbf{S}}$ ficamos com

$$\bar{\mathbf{H}} = \left(1 + \mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2} + \dots\right) \left(\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S} + \mathbf{H}_0\frac{\mathbf{S}^2}{2} + \mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1\mathbf{S} + \mathbf{H}_1\frac{\mathbf{S}^2}{2}\right). \quad (\text{A.7})$$

Desenvolvendo (A.7), ficamos com uma expressão para $\bar{\mathbf{H}}$ escrita em função de \mathbf{H}_A e \mathbf{S}

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{H}} = & \left(\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S} + \mathbf{H}_0\frac{\mathbf{S}^2}{2} + \mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1\mathbf{S} + \mathbf{H}_1\frac{\mathbf{S}^2}{2} + \mathbf{S}\mathbf{H}_0 - \mathbf{S}\mathbf{H}_0\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{H}_0\frac{\mathbf{S}^2}{2} \right. \\ & + \mathbf{S}\mathbf{H}_1 - \mathbf{S}\mathbf{H}_1\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{H}_1\frac{\mathbf{S}^2}{2} + \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_0 - \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_0\mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_0\mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_0\frac{\mathbf{S}^2}{2} \\ & \left. + \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_1 - \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_1\mathbf{S} + \frac{\mathbf{S}^2}{2}\mathbf{H}_1\frac{\mathbf{S}^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Podemos ver em (A.8) que encontramos parcelas as quais podemos reescrever como relações de comutação, como por exemplo no caso de $\mathbf{S}\mathbf{H}_0$ e $-\mathbf{H}_0\mathbf{S}$, que se torna o comutador $[\mathbf{S}, \mathbf{H}_0]$, e assim (A.8) fica

$$\bar{\mathbf{H}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + [\mathbf{S}, \mathbf{H}_0] + [\mathbf{S}, \mathbf{H}_1] + \frac{1}{2}[\mathbf{S}, [\mathbf{S}, \mathbf{H}_0]] + \frac{1}{2}[\mathbf{S}, [\mathbf{S}, \mathbf{H}_1]] + \dots \quad (\text{A.9})$$

Vamos agora escolher \mathbf{S} escrito em função do termo de primeira ordem de M_k^- , assim fazendo

$$\mathbf{H}_1 = [\mathbf{H}_0, \mathbf{S}], \quad (\text{A.10})$$

ou seja,

$$\mathbf{H}_1 - [\mathbf{H}_0, \mathbf{S}] = 0. \quad (\text{A.11})$$

Com (A.10) podemos reescrever (A.9) de forma que irão se cancelar algumas parcelas, e onde encontrarmos as relações de comutação entre \mathbf{H}_0 e \mathbf{S} , substituiremos por \mathbf{H}_1 , e assim ficamos com $\bar{\mathbf{H}}$

$$\bar{\mathbf{H}} = \mathbf{H}_0 + \frac{1}{2}[\mathbf{S}, \mathbf{H}_1] + \frac{1}{3}[\mathbf{S}, [\mathbf{S}, \mathbf{H}_1]] + \dots \quad (\text{A.12})$$

Vemos que em (A.12), rigorosamente, existem infinitos termos. Aqui é de interesse desen-

volver os termos que são proporcionais a M_k^2 escrito no segundo termo da série (A.12). Desta maneira, desenvolvendo (A.10), temos os seguintes resultados das relações de comutação entre o fator de transformação \mathbf{S} e as parcelas de \mathbf{H}_0 ,

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{S}, \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} \right] &= \sum_{\vec{k}s} M_{\vec{k}} \left(\frac{1 - n_{-s}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{n_{-s}}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \left(C_s^\dagger C_{\vec{k}s\sigma} - C_{\vec{k}s}^\dagger C_s \right) \varepsilon_{\vec{k}} \\ \left[\mathbf{S}, \varepsilon_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \right] &= -\varepsilon_d \sum_{\vec{k}s} M_{\vec{k}} \left(\frac{1 - n_{-s}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{n_{-s}}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \left(C_s^\dagger C_{\vec{k}s\sigma} - C_{\vec{k}s}^\dagger C_s \right) \\ \left[\mathbf{S}, U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \right] &= -U \sum_{\vec{k}s} M_{\vec{k}} \left(\frac{1 - n_{-s}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{n_{-s}}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \left(C_s^\dagger C_{\vec{k}s\sigma} - C_{\vec{k}s}^\dagger C_s \right) n_{-s} \end{aligned}$$

que são escritas em função de operadores projeção definidos como sendo

$$\begin{aligned} n_{-s}^\alpha &= n_{-s}, & \alpha = +; \\ &= 1 - n_{-s}, & \alpha = -. \end{aligned}$$

Assim então, é visto que para o fator de transformação \mathbf{S} escrito como sendo

$$\mathbf{S} = \sum_{\vec{k}s} M_{\vec{k}} \left(\frac{1 - n_{-s}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{n_{-s}}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \left(C_s^\dagger C_{\vec{k}s} - C_{\vec{k}s}^\dagger C_s \right), \quad (\text{A.13})$$

e a soma das três parcelas irá satisfazer (A.11). Para se obter o fator de transformação \mathbf{S} , é requerido um conhecimento sobre funções de Green, os quais usualmente são requeridos nos estudos sobre a teoria da supercondutividade¹.

Agora, o próximo passo é efetuar a relação de comutação $[\mathbf{S}, \mathbf{H}_1]$, que de fato é a parte $\bar{\mathbf{H}}$ escrita em (A.12) que ainda será relevante no limite onde $r_\alpha \ll 1$. Desta maneira então, podemos gerar os termos que serão proporcionais a M_k^2 . Primeiro, define-se uma constante de troca efetiva, que relaciona o produto dos dois $M_{\vec{k}'s}$ diferenciados de \vec{k} e \vec{k}' ,

¹Ver Schrieffer, J.R. “*Theory of Superconductivity*” (W.A. Benjamin and Company, Inc., New York, 1964).

$$\bar{J}_{\vec{k}\vec{k}'} = M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'} \left(\frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}'}} + \frac{1}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_{\vec{k}'}} \right). \quad (\text{A.14})$$

Em termos desta constante, encontra-se a relação² de comutação

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [\mathbf{S}, \mathbf{H}_1] &= \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \bar{J}_{\vec{k}\vec{k}'} \left[n_{-s} C_{\vec{k}s}^\dagger C_{\vec{k}'s} + C_{\vec{k}'s}^\dagger C_{\vec{k}-s} C_{-s}^\dagger C_s - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} n_s n_{-s} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \left(C_{\vec{k}-s}^\dagger C_{\vec{k}'s}^\dagger C_{-s} C_s + \text{h.c.} \right) \right] + 2 \sum_{\vec{k}} \frac{M_{\vec{k}}^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} n_s \\ &\quad - \sum_{\vec{k}\vec{k}'} C_{\vec{k}s}^\dagger C_{\vec{k}'s} M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'} \left(\frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}'}} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Se notarmos (A.15), a parcela que contém o termo

$$C_{\vec{k}'s}^\dagger C_{\vec{k}-s} C_{-s}^\dagger C_s$$

é o que de fato muda (inverte) o spin do elétron de condução e da impureza, que nos dá o formato exato do modelo Kondo. Vemos que existem muitos outros termos, como o último,

$$\sum_{\vec{k}\vec{k}'} C_{\vec{k}s}^\dagger C_{\vec{k}'s} M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'} \left(\frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{\varepsilon_d - \varepsilon_{\vec{k}'}} \right)$$

que é o potencial de espalhamento dos elétrons de condução com a impureza, porém, este é um termo de interação que não muda o spin dos elétrons envolvidos no problema. Finalmente, temos um tipo de termo que não era previsto em nenhuma outra teoria,

$$C_{\vec{k}-s}^\dagger C_{\vec{k}'s}^\dagger C_{-s} C_s,$$

que vem a ser responsável por descrever o processo onde dois elétrons pulam para fora do orbital da impureza, para que outros dois elétrons de condução saltem para a mesma e vice-versa. Desta

²Este resultado segue como está no livro de Mahan, G.D. (1990). *"Many-Particle Physics"* (Plenum Press, New York) second edition, nas páginas 58 e 59.

maneira, vemos como o modelo de Anderson descreve um rico leque de fenômenos. Vemos que, muitos outros termos podem ser ainda gerados desenvolvendo a série de comutadores escrito em (A.12).

Apêndice B

Cálculo do calor específico para o sistema de dois níveis de energia

Consideraremos um gás de N partículas semiclássicas que podem ser encontradas em dois estados, com energias ε_1 e ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$), respectivamente, em um sistema onde a energia total pode flutuar, mas a temperatura permanece com um valor fixo T . Estamos então no ensemble canônico. Por simplicidade, consideraremos que $\varepsilon_1 = 0$ e $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$. Um estado microscópico do sistema global fica caracterizado pela atribuição do estado de energia de cada partícula. Podemos introduzir uma variável t_j , associada a j -ésima partícula, com $j = 1, 2, \dots, N$, tal que $t_j = 0$ quando a partícula j tiver energia nula e $t_j = 1$ quando a partícula j tiver a energia ε . Um estado microscópico do sistema, caracterizado pelo conjunto de valores $\{t_j\}$, tem energia

$$E\{t_j\} = \sum_{j=1}^N \varepsilon t_j. \quad (\text{B.1})$$

Desta forma, podemos calcular a função de partição canônica

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{t_j\}} \exp(-\beta E\{t_j\}) = \sum \exp\left(-\sum_{j=1}^N \beta \varepsilon t_j\right), \quad (\text{B.2})$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Podemos ver que nesse sistema não interagente, a função de partição pode ser escrita como simplesmente $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1^N$, onde

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_t \exp(-\beta \varepsilon t) = 1 + \exp(-\beta \varepsilon), \quad (\text{B.3})$$

assim então a função de partição é escrita sendo

$$\mathcal{Z} = [1 + \exp(-\beta \varepsilon)]^N. \quad (\text{B.4})$$

A conexão com a termodinâmica se faz por meio da energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = f(T) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z} = -k_B T \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]. \quad (\text{B.5})$$

A partir de $f(T)$ podemos calcular a entropia por partícula s ,

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = k_B \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{\varepsilon}{T} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}. \quad (\text{B.6})$$

Finalmente, podemos calcular o calor específico para esse sistema de partículas com dois níveis de energia

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^2} \quad (\text{B.7})$$

É fácil ver que o calor específico tende a zero nos limites de baixas ou altas temperaturas, para $\frac{\varepsilon}{k_B T} \rightarrow 0$ ou $\frac{\varepsilon}{k_B T} \rightarrow \infty$. Na Figura (B-1) esboçamos o gráfico do calor específico contra $\log T$. Nesse gráfico vemos um máximo arredondado para uma temperatura da ordem da diferença de energia entre os dois níveis por unidade de k_B . Este é o conhecido *efeito Schottky*, que é marca registrada dos sistemas em que as partículas podem ocupar apenas alguns níveis discretos de energia.

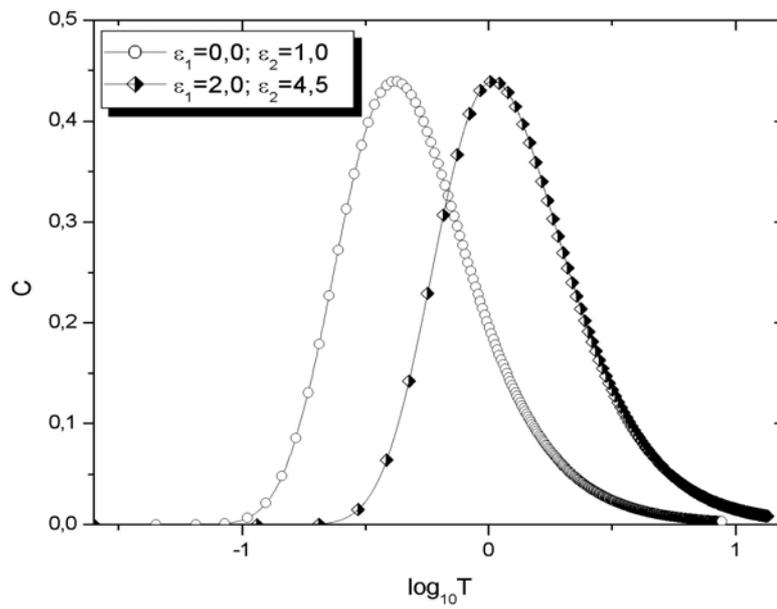


Figura B-1: Gráficos do calor específico para sistema de 2 níveis de energia.

Referências

- [1] de Haas, W.J., de Boer, J.H. & van den Berg, G.J. (1934). *Physica* **1**, 1115.
- [2] Kondo, J. (1964). *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37.
- [3] Friedel, J. (1956). *Can. J. Phys.* **34**, 1190.
- [4] Anderson, P.W. (1961). *Phys. Rev.* **124**, 41.
- [5] Wilson, K.G. (1975). *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773.
- [6] Andrei, N. (1980). *Phys. Rev. Lett.* **45**, 379.
- [7] Wiegmann, P.B. (1980). *Sov. Phys. JETP Lett.* **31**, 392.
- [8] Bethe, H. (1931). *Z. Phys.* **71**, 205.
- [9] Hewson A. C., *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press - 1993).
- [10] Nagaoka, K., Jamneala, T., Grobis, M., and Crommie, M.F. (2002). *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077205-1.
- [11] Manoharan, H. C., Lutz, C. P. and Eigler, D. M., (2000). *Nature* **403**, 512–515.
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Lalöe, *Quantum Mechanics*, **Vol. II** (John Wiley & Sons, 1977); Eisberg, R.M., *Fundamentos da Física Moderna* (Guanabara Dois, 1979); Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum Mechanics* (Prentice Hall, 1975); Sakurai, J.J., *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1994); Salinas, Silvio R. A., *Introdução à Física Estatística* (EdUsp, 1999); Pathria, R.K., *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1996); Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics* (Versão traduzida, Editora Guanabara Dois, 1978 - 5ª edição); Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., *Solid State*

- Physics* (Brooks/Cole - 1976); Mahan, G.D. (1990). "*Many-Particle Physics*" (Plenum Press, New York) 2^a edição.
- [13] Heitler, W. and London, F. (1927). *Z. Physik* **44**, 455.
- [14] Ising, E. (1925). *Z. Phys.* **31**, 253.
- [15] Onsager, L. (1944). *Phys. Rev.* **65**, 117.
- [16] Yang, C.N. (1952). *Phys. Rev.* **85**, 809.
- [17] Fano, U. (1961). *Phys. Rev.* **124**, 1866.
- [18] Mahan, G.D. (1990). "*Many-Particle Physics*" (Plenum Press, New York) second edition, p.972.
- [19] Frota, H. O., Tese de Doutorado (não publicada), "Fotoemissão no Modelo de Anderson para Compostos de Terras-Raras com Valência Flutuante", USP - Instituto de Física e Química de São Carlos - SP, (1985).
- [20] Schrieffer, J.R. & Wolff, P.A. (1966). *Phys. Rev.* **149**, 491.
- [21] Oliveira, L.N. and Wilkins, J.W., *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1553 (1981).
- [22] Landau, L. "*Theory of a Fermi Liquid*" (1957). *Sov. Phys. JETP* **3**, 920.
- [23] Nozières, P. (1974). *J. Low-Temp. Phys.* **17**, 31.
- [24] Schotte, K.D. and Schotte, U. (1975). *Phys. Lett.* **55 A**, 38.
- [25] Langreth, D.C. (1966). *Phys. Rev.* **150**, 516.
- [26] Yamada, K. (1975). *Prog. Theor. Phys.* **54**, 316.
- [27] Frota, H.O. and Oliveira, L.N. (1986). *Phys. Rev.* **B 33**, 7871.
- [28] Doniach, S. and Šunjić, M. (1970). *J. Phys.* **C 3**, 285.
- [29] Frota, H.O. (1992). *Phys. Rev. B* **45**, 1096.
- [30] Silver, R.N., Gubernatis, J.E., Sivia, D.S., and Jarrel, M. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 496 (1990).

- [31] Chattopadhyay, A. and Jarrel, M. (1997). *Phys. Rev. B* **56**, R2920.
- [32] Reinert F., Ehm D., Schmidt S., Nicolay G., and Hübner S. (2001) arXiv:cond-mat/0104037 v1 2 April.
- [33] B.-H. Choi, R.-J. Jung, S.-J. Oha, E.-J. Cho, T. Iwasaki, A. Sekiyama, S. Imada, S. Suga, T. Muro, Y.S. Kwon (2004). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **136**, 15–20.
- [34] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics* (Versão traduzida, Editora Guanabara Dois, 1978 - 5ª edição); Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., *Solid State Physics* (Brooks/Cole - 1976)
- [35] Mahan, G.D. (1990). *"Many-Particle Physics"* (Plenum Press, New York) second edition, p.974.
- [36] Silverstein, S.D. and Duke, C.B. (1967). *Phys. Rev.* **161**, 456-470.
- [37] Zhao, A., *et al.*, *Science*, vol. **309**, 1542 (2005).
- [38] Hänke, T., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **72**, 85453 (2005).