

Instituto de Física
Universidade Federal Fluminense

**Método atômico para o modelo de Anderson com
correlação coulombiana finita**

Thiago Lobo Fonseca

Orientador: Prof. Dr. **Marcos Sergio Figueira da Silva**

Tese apresentada como pré-requisito para a obtenção do título de doutor.

Niterói - Rio de Janeiro

Dezembro - 2009

Dedicatória

*Dedico esta tese aos meus
pais Marcos e Liana
e aos meus irmãos
Marina e Gabriel.*

Agradecimentos

Aos meus pais: Marcos e Liana, pelo incentivo e por nunca me deixarem desistir dos meus sonhos, apesar das dificuldades.

Aos meus irmãos: Marina e Gabriel, pelo apoio e por estarem sempre comigo.

Ao meu orientador: Marcos Sergio, por dividir comigo seu conhecimento, pelo apoio, incentivo e dedicação com que me orientou.

Ao professor Mario Foglio: pela sua importância fundamental nesta tese, desenvolvendo a parte formal do método atômico e por todas as discussões dos nossos trabalhos.

Aos velhos e novos amigos: Estevão, Daniel, Minos, Luciana, Marciano, Edgardo, Álvaro, Carla, Gralha, Carlos, Ana Carolina, Marcel, Leca, Vladimir: pelo incentivo e pelos mais diversos e agradáveis assunto que tratamos.

Ao diretor do IFRJ Paulo Chagas: pelo apoio e incentivo que sempre me deu e por ter me cedido mais tempo para escrever esta tese.

Aos colegas do IFRJ: Fernanda, Caroline, Pacheco, Sérgio, Thiago, Chaves, Rosália entre outros: pelo incentivo e companheirismo.

Aos meus professores do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense: pelas suas contribuições fundamentais para minha formação.

Ao CNPq pelo financiamento, a PROPP e a Pós-graduação da UFF por todo o apoio.

Resumo

Em um trabalho anterior [1] desenvolvemos um método aproximado para tratar o modelo da impureza de Anderson (MIA) com correlação coulombiana infinita ($U \rightarrow \infty$). Chamamos esse formalismo de método atômico para $U \rightarrow \infty$, e sugerimos sua aplicação como uma alternativa para estudar sistemas nanoscópicos que exibem o efeito Kondo. Nesta tese apresentamos alguns resultados do método atômico para $U \rightarrow \infty$, comparando nossos resultados com métodos bastante utilizados para tratar a impureza de Anderson que usam a solução das equações de movimento para as funções de Green.

Apresentamos também a extensão da aproximação atômica para o caso em que a energia de correlação coulombiana é finita (U finito). Aplicamos um formalismo desenvolvido anteriormente [2] de expansão em cumulantes do modelo de Anderson periódico (MAP), considerando a hibridização como perturbação para calcular as funções de Green da impureza. Resolvemos analiticamente o limite atômico do modelo de Anderson, obtendo suas dezesseis autoenergias e autoestados. A solução atômica da rede de Anderson, possui todas as excitações fundamentais que geram o efeito Kondo. Aplicamos essa solução como uma “semente” para gerar as soluções aproximadas para o caso de U finito e apresentamos curvas de densidade de estados que caracterizam bem o pico de Kondo.

Como uma aplicação do método atômico para a impureza de Anderson, estudamos um sistema de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico, calculando a sua condutância. Além disso, estendemos o cálculo para a rede periódica de Anderson, apresentando curvas de densidade de estados nos diferentes regimes da rede e comparando nossos resultados com a aproximação de cadeias, que é um método bastante utilizado para tratar a rede de Anderson.

Abstract

In a previous work [1] we developed an approximate method to treat the single impurity Anderson model (SIAM) with infinite Coulomb correlation ($U \rightarrow \infty$). We call this formalism the atomic method with $U \rightarrow \infty$, and we suggest its application as an alternative to study nanoscopic systems that exhibit the Kondo effect. In this thesis we present some results of the atomic method for $U \rightarrow \infty$ and we compare our results with the equation of motion method (EOM) which is generally employed to calculate the Green's function.

We also present the extension of the atomic method to the case where the Coulomb correlation energy is finite (finite U). We apply the method developed previously [2], which employs the cumulant expansion of the periodic Anderson model (PAM) employing the hybridization as perturbation, to calculate the Green's function of the impurity. We solved analytically the atomic limit of the lattice Anderson model, and we calculated their sixteen eigenenergies and eigenstates. The solution of the atomic Anderson lattice has all the fundamental excitations that generate the Kondo effect. We applied this approximation as a "seed" to generate approximate solutions to the case of finite U . We also present density of states curves that characterizes well the Kondo peak.

As an application of the atomic method of the Anderson impurity, we studied a quantum dot system side-coupled to a ballistic channel, calculating its conductance. In addition, we extended the impurity calculation for the periodic Anderson lattice case. We also present curves of the density of states at different regimes of the lattice and we compare our results with the chain approximation, which is a well known method employed to study the Anderson lattice.

Método atômico para o modelo de Anderson
com correlação coulombiana finita

Thiago Lobo Fonseca

22 de fevereiro de 2010

Sumário

1	Introdução	12
1.1	o caso da impureza	12
1.2	o caso da rede	20
1.3	Um novo método	22
2	O caso do U infinito	26
2.1	O método atômico para U infinito	27
2.2	Comparação entre métodos	29
2.2.1	As funções de Green	32
2.2.2	Resultados e conclusões	34
2.3	Aplicação ao nanotubo de carbono	40
2.3.1	Cálculo das FG do nanotubo de carbono	42
2.3.2	O NCPU do tipo zig-zague com impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície na ausência de campo magnético.	48
2.3.3	Condutância do nanotubo de carbono zig-zague	48
2.3.4	Resultados e conclusões	51
2.3.5	O NCPU do tipo zig-zague com impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície na presença de campo magnético.	54

<i>SUMÁRIO</i>	2
2.3.6 Resultados e conclusões	57
3 O caso do U finito	62
3.1 Teoria geral.	65
3.2 O problema da completeza e os números de ocupação.	73
3.3 A regra de soma de Friedel: um critério a ser satisfeito.	75
3.4 A emergência do pico de Kondo	83
3.5 Os diferentes regimes do modelo.	92
3.6 Aplicação ao ponto quântico.	106
4 O caso da rede.	110
4.1 Introdução.	110
4.2 A rede de Anderson utilizando o método atômico.	112
4.3 A rede de Anderson utilizando a aproximação da cadeia.	115
4.4 Resultados e conclusões	117
4.5 Aplicação os isolantes de Kondo.	134
5 Conclusões	141
A Solução atômica para U infinito	144
B Solução atômica para U finito	149

Lista de Figuras

1.1	A região cinza representa o estado magnético.	19
2.1	Imagem obtida por microscopia eletrônica de um transistor de único elétron. As portas de voltagem metálicas foram depositadas sobre uma heteroestrutura de GaAs/AlGaAs contendo gás de elétrons bidimensional. As três portas de voltagem são responsáveis pelas duas barreiras de tunelamento entre o ponto quântico e o gás de elétrons bidimensional (portas laterais) e pela voltagem que determina a quantidade de elétrons dentro do ponto quântico (porta central). Os detalhes da fabricação podem ser consultados no trabalho de Goldhaber-Gordon [30]	30
2.2	Densidade de estados no potencial químico para $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f . Comparação entre GRN e as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir.	36
2.3	Completeza $C = n_0 + 2n_f$ para o caso paramagnético com $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f para as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir. O cálculo do GRN satisfaz a completeza automaticamente.	37
2.4	Número de ocupação n_f para o caso paramagnético com $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f para as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir e para o GRN.	38

- 2.5 Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.0001\Delta$, em função de E_f para as funções de Green aproximadas de Lacroix, Meir, Luo, método atômico e a densidade de estados obtidas pela regra de soma de Friedel, calculada de acordo com a Eq. (2.10), onde n_f corresponde ao número de ocupação calculado com a respectiva aproximação digamma. 39
- 2.6 Representação de uma folha de grafeno com parâmetro de rede \mathbf{a} e seus respectivos vetores unitários. De forma a obter uma simetria translacional na rede, escolhemos como base um sítio contendo dois átomos, um preto e um branco. 41
- 2.7 Detalhe dos vetores sobre a rede. Escrevemos os vetores \vec{c}_1 , \vec{c}_2 e \vec{d} em função do parâmetro de rede a 44
- 2.8 Representação de um NCPU do tipo zigzag com uma impureza acoplada lateralmente em sua superfície. A hibridização entre a banda de condução do NCPU e o nível da impureza localizada é V 49
- 2.9 Densidade de estados por célula unitária da banda de condução do nanotubo $(9,0)$ que apresenta comportamento metálico. O potencial químico está localizado em $\mu = 0$ 52
- 2.10 Densidade de estados por célula unitária da banda de condução do nanotubo $(11,0)$ que apresenta um comportamento semicondutor. 53
- 2.11 densidade de estados dos elétrons f da impureza para $T = 0.01\Delta$, com $\Delta = 0.01$. No quadro superior esquerdo apresentamos os detalhes da estrutura não ressonante localizada sobre o $E_f = -0.08$ e no quadro superior direito mostramos os detalhes do pico de Kondo localizado em $\mu = 0$ 54

2.12	Condutância linear normalizada em unidades arbitrárias em função do diâmetro do tubo, aqui representado pelo parâmetro n . os parâmetros utilizados são indicados na figura.	55
2.13	Densidade de estados por célula unitária da banda de condução de um NCPU (8,0) para os valores de fluxo magnético $\phi/\phi_0 = 0.0, 1/3, \text{ e } 0.5$	58
2.14	Densidade de estados de um NCPU (8,0), para $\phi/\phi_0 = 1/3$, temperatura $T = 0.005\Delta$ e o nível localizado f em $E_f = -5.0\Delta$ no regime Kondo.	59
2.15	Detalhe do pico de Kondo correspondendo aos mesmos parâmetros da Fig. (2.14).	61
3.1	Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.001\Delta$, em função de E_f para o caso de $U \rightarrow \infty$ e a regra de soma de Friedel calculada de acordo com a Eq. (3.55). Neste caso impusemos a satisfação da completeza.	77
3.2	Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.001\Delta$, em função de E_f para o caso de $U \rightarrow \infty$ e a regra de soma de Friedel calculada de acordo com a Eq. (3.55). Neste caso impusemos a satisfação da regra de soma de Friedel	78
3.3	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e para alguns valores de U : $U = 20.0\Delta$, $U = 50.0\Delta$, $U = 100.0\Delta$, $U = 500.0\Delta$ e $U \rightarrow \infty$	79
3.4	detalhe da banda inferior na densidade de estados da Fig. (3.3).	81
3.5	Detalhe do pico de Kondo na densidade de estados da Fig. (3.3).	82
3.6	Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 1.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	84

3.7	Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 5.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	85
3.8	Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 10.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	86
3.9	Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 15.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	87
3.10	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao caso simétrico do modelo e o número de ocupação total dos elétrons localizados é exatamente $n_f = 1.0$	88
3.11	Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 25.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	89
3.12	Densidade de estados $\rho_f(\mu)$ no potencial químico em função de U para $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$, para o método atômico e para a regra de soma de Friedel (RSF). A RSF é representada pelos pontos sobre a curva. No detalhe da figura mostramos a densidade de estados no potencial químico $\rho_c(\mu)$ em função de U	90
3.13	O número de ocupação total dos elétrons localizados $n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma}$ em função da correlação U em unidades de Δ . No detalhe da figura mostramos o limite em que o número de ocupação f se torna exatamente $n_f = 1.0$. Este ponto corresponde ao limite simétrico do hamiltoniano de Anderson.	91
3.14	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 5.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime vazio.	94

3.15	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 0.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime de valência intermediária (VI).	95
3.16	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -5.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao começo do regime Kondo.	96
3.17	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime simétrico do hamiltoniano de Anderson.	97
3.18	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -15.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao fim do regime Kondo.	98
3.19	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -20\Delta$. Este limite corresponde a região onde $E_f \approx U$	99
3.20	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -25.0\Delta$. Este limite corresponde a região onde $E_f - U < 0$	100
3.21	Diagrama dos níveis de energia para os parâmetros típicos do regime Kondo: $U = 20\Delta$, $E_f = -15.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$. Neste caso o estado fundamental é o singlete $ 11\rangle$	101
3.22	Intensidade dos resíduos associados à transição Kondo-Magnética correspondendo aos valores de $U = 20\Delta$ e $T = 0.001\Delta$	102
3.23	Densidade de estados no potencial químico μ em função de E_f para $T = 0.001\Delta$ e $U = 20.0\Delta$	104

- 3.24 O número de ocupação total dos elétrons localizados $n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma}$ em função do nível localizado E_f . No detalhe da figura mostramos o limite onde o número de ocupação se torna exatamente $n_f = 1.0$. Este ponto corresponde ao limite simétrico do hamiltoniano do modelo de Anderson. 105
- 3.25 Representação de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico. 107
- 3.26 Condutância de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico em função do nível localizado E_f , para $U = 20.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$ 108
- 4.1 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 5.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime vazio. 118
- 4.2 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 0.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de valência intermediária. 119
- 4.3 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -5.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime Kondo. 120
- 4.4 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Este é o limite simétrico de Anderson. 121
- 4.5 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -15.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime Kondo. 122

- 4.6 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -20.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime magnético. 123
- 4.7 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -25.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime magnético. 124
- 4.8 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 1\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de baixa correlação (acoplamento fraco). 125
- 4.9 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 5\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de baixa correlação (acoplamento fraco). 126
- 4.10 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 10\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação intermediária. 127
- 4.11 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 15\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação intermediária. 128
- 4.12 Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 25\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação forte. 129
- 4.13 Número de ocupação da rede de Anderson em função do nível localizado E_f , para $T = 0.001\Delta$ e $U = 20.0\Delta$ 130
- 4.14 Número de ocupação da rede de Anderson em função de U , para $T = 0.001\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$ 131
- 4.15 Número de ocupação da rede de Anderson em função do potencial químico μ , para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $U = 20.0\Delta$. 133

- 4.16 Densidade de estados para os elétrons localizados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$ e $T = 0.1\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao limite simétrico do modelo de Anderson. 137
- 4.17 Densidade de estados para os elétrons de condução da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao limite simétrico do modelo de Anderson. 138
- 4.18 Condutividade estática $\sigma(T)$ em função da temperatura T em unidades de Δ para o limite simétrico da rede de Anderson com $E_f = -10.0\Delta$ e correlação $U = 20.0\Delta$ 139

Lista de Tabelas

B.1 TABELA I	150
------------------------	-----

Capítulo 1

Introdução

1.1 o caso da impureza

Na década de trinta um efeito inesperado foi observado pela primeira vez numa amostra de ouro “puro”. Com a realização de um experimento de medida da resistência do ouro em função da temperatura, Meissner e Voigt [3] observaram que a medida que a temperatura diminuía abaixo de $10K$, a resistência elétrica do ouro aumentava. Como a resistência do ouro em altas temperaturas decresce conforme a temperatura decresce, observou-se um mínimo na curva de resistência versus temperatura. Esse efeito foi chamado de “fenômeno do mínimo da resistência”.

Desde então muitas outras experiências foram realizadas e observou-se em outros tipos de substâncias e compostos o mesmo comportamento em torno de temperaturas entre $10K$ e $20K$. Ficou estabelecido experimentalmente que a ocorrência deste fenômeno estava fortemente ligado com o fato de existirem impurezas magnéticas no metal hospedeiro [4]. Para explicar este fenômeno, percebeu-se que o problema do espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas magnéticas não poderia ser tratado simplesmente

como um problema de um único corpo e sim usando a formulação de um problema de muitos corpos.

Um dos primeiros modelos propostos para explicar o espalhamento de elétrons livres por impurezas magnéticas teve sua formulação inspirada no modelo de Heisenberg para isolantes magnéticos, que resumidamente pode ser descrito como momentos magnéticos localizados interagindo através de alguma forma de interação de troca. Este modelo foi proposto por Zener [5] e é conhecido como *modelo s-d*. Zener assumiu que os elétrons d estão localizados nos sítios das impurezas magnéticas, que os elétrons s são itinerantes sobre o cristal e que, além disso, esses dois tipos de elétrons interagem através de uma interação de troca. Para uma única impureza no metal, o hamiltoniano s-d pode ser escrito como

$$H_{sd} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n} J e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \vec{R}_n} ((c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma} - c_{\mathbf{k}, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}', \bar{\sigma}}) S_z + (c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \bar{\sigma}} S^- + c_{\mathbf{k}, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma} S^+) + H_0), \quad (1.1)$$

onde H_0 é o hamiltoniano dos elétrons de condução do metal hospedeiro

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}. \quad (1.2)$$

O primeiro termo de H_{sd} é diagonal nos índices de “spin” e representa os processos de espalhamento direto entre os elétrons de condução e os íons de impurezas. Já o segundo termo é não diagonal nos índices de “spin” e representa o espalhamento de inversão de “spin” (*spin-flip*), que de acordo com Kondo [6], produz comportamentos não usuais a baixas temperaturas. A integral de troca J é definida por

$$J = \int \phi_{\mathbf{k}}^\dagger(\vec{r}_1) \phi_{\mathbf{l}}^\dagger(\vec{r}_2 - \vec{R}_n) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{\mathbf{l}'}(\vec{r}_1 - \vec{R}_n) \phi_{\mathbf{k}'}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (1.3)$$

onde $\phi_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\vec{r})$ e $\phi_l^{\dagger}(\vec{r} - \vec{R}_d)$ representam as funções de onda dos elétrons de condução e localizados respectivamente e N representa o número de impurezas da liga diluída.

Na derivação do Hamiltoniano (1.1) foi suposto que $\phi_l(\vec{r}_1 - \vec{R}_d)$ estava ocupado por somente um elétron

$$c_{d,\sigma}^{\dagger}c_{d,\sigma} + c_{d,\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{d,\bar{\sigma}} = 1, \quad (1.4)$$

e os operadores de “spin” S_z , S^+ e S^- são definidos, respectivamente, pelo conjunto de relações abaixo:

$$\frac{1}{2} \left(c_{d,\sigma}^{\dagger}c_{d,\sigma} - c_{d,\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{d,\bar{\sigma}} \right) = S_z; \quad (1.5)$$

$$c_{d,\sigma}^{\dagger}c_{d,\bar{\sigma}} = S^+; \quad (1.6)$$

$$c_{d,\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{d,\sigma} = S^-. \quad (1.7)$$

Em 1964, Kondo utilizou a equação 1.1 do modelo s-d para calcular a resistividade em termos de ordem superior na teoria de espalhamento de Born[6]. Em seu trabalho, Kondo citou como motivação o trabalho experimental de Sarachik [7], onde átomos de Fe foram diluídos em compostos hospedeiros de Nb-Mo, produzindo o mínimo na resistência elétrica. Esta evidência sugeriu que o mínimo na resistência era uma consequência da interação entre os spins dos elétrons localizados e os spins dos elétrons de condução.

Kondo calculou a resistividade levando em conta processo de espalhamento até a segunda ordem na teoria de perturbações considerando o princípio de exclusão de Pauli. Nesta ordem, os processos de inversão de “spin” (“*spin-flip*”) (contribuição de muitos corpos) são importantes e representam a inversão de

“spin” causada pelo espalhamento dos elétrons itinerantes e dos elétrons da impureza localizada. Dessa maneira Kondo calculou a resistência em função da temperatura e obteve o seguinte resultado

$$R(T) = aT^5 + c_{imp}R_0 - c_{imp}R_1 \ln \left(\frac{K_B T}{D} \right), \quad (1.8)$$

onde o primeiro termo é a contribuição dos fônons da rede, o segundo termo é a contribuição independente da temperatura para o espalhamento da impureza e o último termo é a contribuição de segunda ordem de espalhamento de spin com o momento localizado. As constantes a , R_0 e R_1 independem da temperatura e seus valores podem ser encontrados na referência [8], c_{imp} é a concentração de impurezas no metal hospedeiro e D é a largura da banda de condução retangular.

A contribuição de fônons da Eq.(1.8) cresce a medida que T aumenta enquanto que o termo logarítmico cresce quando T diminui (para $J < 0$). A combinação desses dois termos produz o mínimo na resistência.

Derivando a Eq.(1.8) em relação a T e igualando a zero, obtemos a temperatura para a resistência mínima, mais tarde chamada de “*temperatura de Kondo*”

$$T_{min} = \left(\frac{c_{imp}R_1}{5a} \right)^{1/5}, \quad (1.9)$$

que concorda muito bem com observações experimentais. Além disso, podemos notar que a temperatura mínima depende fracamente da concentração das impurezas, indicando que o fenômeno do mínimo na resistência é devido a uma única impureza e não devido a interação entre os momentos magnéticos localizados das impurezas.

O termo logarítmico da Eq.(1.8) diverge quando $T \rightarrow 0$, indicando que a teoria de perturbações não é mais válida nesta região. Esta inconsistência ficou conhecida como “*o problema de Kondo*”. Cálculos não perturbativos

realizados por Nagaoka [9] e outros resolveram o problema desta divergência a $T = 0$ e os resultados obtidos para a resistividade se ajustam bem aos resultados experimentais e produzem o seguinte valor para a temperatura de Kondo

$$k_B T_K = D \exp\left(\frac{D}{2J}\right), \quad (1.10)$$

com o acoplamento sendo do tipo antiferromagnético.

Mattis [10] demonstrou formalmente que para um acoplamento antiferromagnético de troca, o Hamiltoniano (1.1) gera um estado fundamental não degenerado do tipo singlete. O efeito Kondo leva a uma compensação total do momento localizado pela nuvem de elétrons de condução que se polarizam em torno da impureza.

Muitas perguntas ainda estavam sem resposta, como por exemplo, de que forma os momentos magnéticos se formavam? quais eram as configurações necessárias dos parâmetros do problema para que a interação de troca entre os elétrons localizados e os elétrons itinerantes fosse do tipo antiferromagnética ($J < 0$)? Em 1961, Anderson [11] propôs um modelo que levava em conta a energia dos elétrons localizados, a energia dos elétrons livres, uma hibridização ligando esses dois estados e a repulsão coulombiana dentro do nível localizado. O modelo de Anderson, diferentemente do modelo $s-d$, incluía efeito de muitos corpos e era capaz de descrever a flutuação de carga além da flutuação de spin, o que foi importante para se entender certos regimes em que as duas flutuações estavam presentes e descreviam a física do sistema (regime de valência intermediária e regime Kondo). O hamiltoniano de Anderson é dado por

$$\begin{aligned}
H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + U f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} f_{\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{\bar{\sigma}} \\
+ \sum_{\mathbf{k},\sigma} (V_{\mathbf{k},\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + V_{\mathbf{k},\sigma}^* c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}), \quad (1.11)
\end{aligned}$$

onde o primeiro termo representa os elétrons livres, o segundo termo os elétrons localizados, o terceiro termo a energia de repulsão coulombiana no estado localizado e o último, a hibridização entre o estado localizado e o estado dos elétrons livres.

O então chamado modelo de Anderson não interagente, possui solução analítica, e é dado pela equação 1.11 a menos do termo de repulsão coulombiana ($U f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} f_{\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{\bar{\sigma}}$). Usando esta idéia, Anderson propôs uma aproximação para o seu hamiltoniano do tipo Hartree-Fock de campo médio, onde transformava o termo que continha operadores de muitos corpos para um termo médio de um único corpo

$$U n_{\uparrow} n_{\downarrow} = U \langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} + U \langle n_{\downarrow} \rangle n_{\uparrow} = \sum_{\sigma} U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle n_{\sigma}, \quad (1.12)$$

onde $n_{\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$.

Com esta aproximação e renormalizando o valor da energia $E_{f,\sigma}$, Anderson pode reescrever o hamiltoniano da Eq.(1.11) de forma semelhante ao caso não interagente e, utilizando a solução analítica deste caso, obteve a relação entre as ocupações de spin up e spin down

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{E_f + U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle - \epsilon_F}{\Delta} \right), \quad (1.13)$$

onde ϵ_F é o nível de Fermi e $\Delta = \pi V^2 \rho_0(\mu)$ e a densidade espectral $\rho_0(\mu)$ dos elétrons de condução foi considerada como uma banda retangular definida

por

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} \rho & \text{para } -D \leq \varepsilon \leq D \\ 0 & \text{para outros valores} \end{cases}, \quad (1.14)$$

onde $\rho = \frac{1}{2D}$ e $2D$ é a largura da banda.

Da equação 1.13, pode-se obter que as condições favoráveis ao magnetismo são tais que $\epsilon_F - E_f \gg \Delta$ e $E_f + U - \epsilon_F \gg \Delta$.

Em resumo podemos observar o diagrama entre os regimes de formação de momentos magnéticos para a impureza na Fig. (1.1), onde a região cinza equivale as configurações que favorecem o estado magnético, ou seja, para valores grandes de U e quando E_f e $E_f + U$ estão simetricamente dispostos em torno do nível de Fermi.

Apesar de apresentar as condições necessárias para a formação dos momentos magnéticos, esta solução não apresenta o estado fundamental do tipo singleto e o efeito Kondo não esta presente aqui. Isto se deve ao fato de se considerar o sistema com o formalismo de um único corpo quando se faz a aproximação de campo médio.

Podemos também considerar as configurações do estado fundamental do modelo de Anderson para o caso em que $V_{\mathbf{k}} = 0$, onde somente existe a ocupação simples do estado localizado d , para escrever uma função de onda total ψ que é a soma dos termos de ψ_0 , ψ_1 e ψ_2 , onde ψ_n é a componente cuja ocupação é n . A equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ pode ser escrita da forma

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

onde $H_{n,n'} = P_n H P_{n'}$ e P_n é o projetor no subespaço de ocupação n do nível d , que pode ser escrito em termos dos números de ocupação $P_0 =$

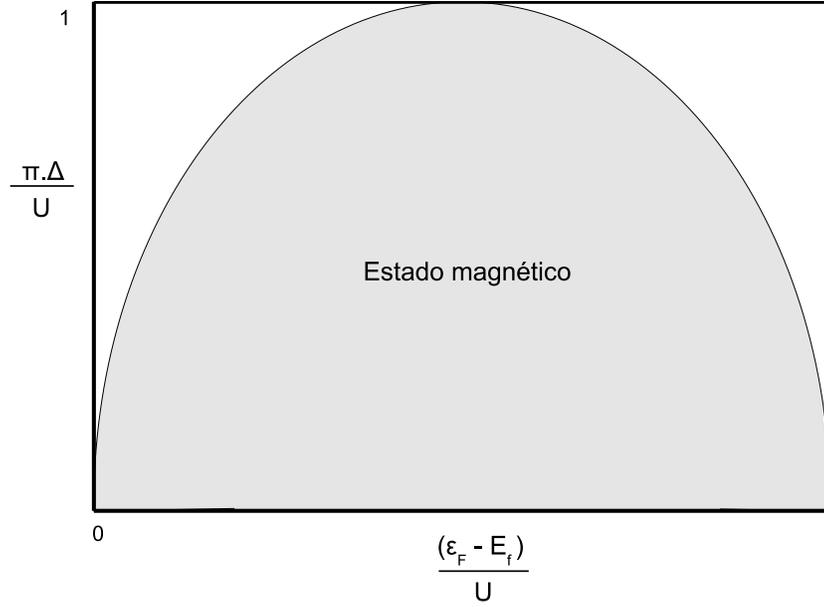


Figura 1.1: A região cinza representa o estado magnético.

$(1 - n_{d\uparrow})(1 - n_{d\downarrow})$, $P_1 = n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow} - 2n_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$ e $P_2 = n_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$. Os termos fora da diagonal são dados por $H_{02} = H_{20} = 0$, $H_{10} = H_{01}^\dagger = \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^\dagger (1 - n_{d\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}$ e $H_{12} = H_{21}^\dagger = \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^\dagger n_{d\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}$. Calculando o hamiltoniano efetivo para o caso de ocupação simples do estado f , eliminamos ψ_0 e ψ_2 da Eq. (1.15) para obter

$$[H_{11} + H_{12}(E - H_{22})^{-1}H_{21} + H_{10}(E - H_{00})^{-1}H_{01}]\psi_1 = E\psi_1. \quad (1.16)$$

Realizando algumas aproximações simples e escrevendo os operadores $n_{d\sigma}$ em termos dos operadores de spin S^+ , S^- e S_z das Eqs. (1.5-1.7), obtemos novamente o hamiltoniano sd da Eq. (1.1) com o acoplamento de troca efetivo $J_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ dado por

$$J_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{U + E_f - E_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - E_f} \right), \quad (1.17)$$

junto com o termo do potencial espalhador dado por

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} K_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (1.18)$$

onde

$$K_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{2} \left(\frac{-1}{U + E_f - E_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - E_f} \right). \quad (1.19)$$

Vemos da Eq. (1.17) que o acoplamento de troca efetivo para o espalhamento dos elétrons de condução na região do nível de Fermi ($E_{\mathbf{k}} \approx E_{\mathbf{k}'} \approx \epsilon_F$) será negativo, ou seja, do tipo antiferromagnético para o caso em que $E_f \ll \epsilon_F$ e $E_f + U \gg \epsilon_F$. Estes resultados foram obtidos por Schrieffer e Wolff [12] em 1966 e as transformações das Eqs. (1.17-1.19) levaram seus nomes.

1.2 o caso da rede

Uma fase interessante para o caso de impurezas magnéticas diluídas em um metal hospedeiro é a escala de alta concentração de impurezas. Nesta fase, os momentos magnéticos localizados das impurezas passam a interagirem uns com os outros através dos elétrons de condução. Chamamos esta fase de *vidro de spin*, onde os spins das impurezas interagem via acoplamento do Tipo RKKY [13], que oscila entre ferromagnético e antiferromagnético, dependendo da distância entre as impurezas.

Enquanto o efeito Kondo possui uma tendência de blindar os momentos magnéticos das impurezas criando um estado fundamental não magnético, a interação RKKY favorece a mudança no ordenamento magnético com a distância. A competição entre esses dois regimes produz uma transição de fase de um regime para outro. Abaixo de um certo valor crítico da razão $(J/D)_c$, chamado de *ponto crítico quântico* (PCQ), existe um forte ordenamento magnético que em geral é do tipo antiferromagnético e acima do PCQ,

para $(J/D) > (J/D)_c$, existe um estado fundamental não magnético, onde o efeito Kondo prevalece.

Além deste tipo de sistema com impurezas diluídas, alguns tipos de metais puros, como por exemplo os metais terras-raras (MTR), também apresentam efeitos de interação magnética entre os spins dos átomos da rede. A configuração eletrônica normal dos MTR, que vão do Lantânio ($Z = 57$) ao Lutécio ($Z = 71$), é dada por $4f^n 5d^1 6s^2$, onde a camada $4f$ vai sendo preenchida com 0 a 14 elétrons à medida que o número atômico cresce. As camadas $5d^1$ e $6s^2$ são responsáveis pela formação da banda de condução e a camada $4f^n$, que é extremamente localizada e possui uma forte correlação coulombiana local, não se superpõe com as funções de onda dos átomos vizinhos formando assim um momento magnético localizado imerso no mar de $3N$ elétrons de condução.

Além dos metais terras-raras puros também encontramos esta configuração de átomos magnéticos em alguns compostos, tais como o $CeAl_2$ e o $CeAl_3$, que são paramagnéticos a altas temperaturas com um momento magnético da ordem de $2.5 \mu_B$. O $CeAl_2$ apresenta um ordenamento antiferromagnético a $3.8K$, ao passo que o $CeAl_3$ não apresenta ordenamentos magnéticos até temperaturas muito baixas (da ordem de mK). Outro exemplo interessante é o caso do UPt_3 que tem um momento magnético da ordem de $2.9 \mu_B$ e que sofre uma transição para o estado supercondutor à temperatura de $0.5K$ sem, no entanto, sofrer qualquer tipo de ordenamento magnético. Devido ao seu comportamento anômalo, estes compostos são chamados de férmions pesados, pois devido a forte correlação eletrônica, os elétrons localizados adquirem uma massa efetiva muito grande.

1.3 Um novo método

Com toda a riqueza que apresentam, os sistemas fortemente correlacionados ganharam muita atenção a partir da década de setenta, em função da descoberta dos fenômenos de valência intermediária, sistemas Kondo e os supercondutores de alta temperatura. Um dos primeiros modelos para descrever tais sistemas foi introduzido por Hubbard [14], que somente possui solução exata para parâmetros e dimensões muito particulares. Por esse motivo muitos outros modelos vieram a acrescentar no estudo desses sistemas. O objetivo principal desta tese é apresentar um novo método para solucionar o hamiltoniano de Anderson como alternativa para tratar sistemas fortemente correlacionados, tanto para o caso da impureza como para o caso de uma rede de impurezas. Chamaremos esse método de *método atômico*.

Em um trabalho anterior [15] foi desenvolvida uma teoria geral de expansão em cumulantes para o modelo de Anderson periódico (PAM) onde se considerou a hibridização como perturbação. Esta expressão contém os cumulantes efetivos que são tão complexos de se calcular quanto as próprias funções de Green originais. O limite atômico do modelo de Anderson pode ser resolvido analiticamente. Com dezesseis auto-energias e auto-estados em sua solução, este sistema simples carrega consigo todas as excitações fundamentais que geram o efeito Kondo. Iremos aplicar a solução atômica de Anderson (SAA) como a “semente” que irá gerar as soluções aproximadas, tanto para a impureza quanto para a rede de Anderson. Vamos apresentar a solução analítica do método atômico para o caso do U finito e discutir extensivamente o problema do cumprimento da regra de soma de Friedel (RSF).

Podemos escrever as funções de Green do sistema em termos dos cumulantes efetivos, tanto para o caso atômico (em que a banda de condução é

colapsada em um único nível) quanto para o caso das funções de Green do sistema geral (onde se leva em consideração a banda de condução do metal hospedeiro). A aproximação atômica do modelo de Anderson (AAMA) consiste em substituir os cumulantes efetivos do caso geral pelos cumulantes correspondentes ao caso atômico que possuem solução analítica, levando em consideração uma hibridização local entre o estado localizado e o estado dos elétrons de condução.

Devido a simplicidade de sua implementação (praticamente todo o método é analítico) e ao seu baixíssimo custo computacional (uma curva de densidade de estados pode ser obtida em poucos segundos), o método atômico é um bom candidato para descrever sistemas de impurezas fortemente correlacionadas que exibem o efeito Kondo, como os pontos quânticos [16] e os nanotubos de carbono [17]. Os resultados obtidos para a densidade de estados no potencial químico e para propriedades dinâmicas (como a condutância), concordam muito bem com os resultados obtidos pelo formalismo do grupo de renormalização [18]. Esta concordância é uma consequência da satisfação da regra de soma de Friedel pelo método atômico no limite Kondo.

Outro ponto que deve ser abordado é que a AAMA, devido a sua simplicidade, não é capaz de englobar toda a física de Kondo da impureza, como é feito em outros métodos bastante poderosos porém numericamente custosos, como por exemplo o grupo de renormalização numérico (GRN)[18], a teoria de campo médio dinâmico (TCMD) [21] ou o grupo de renormalização de matriz densidade (GRMD)[22]. O método atômico é um método semi-analítico e simples que pode ser usado como uma primeira escolha para o cálculo de propriedades dinâmicas para sistemas de impureza para a rede de Anderson, pois é capaz de descrever qualitativamente o aparecimento do pico de Kondo, em baixas temperaturas e no regime Kondo.

O método atômico pode também ser usado para modelar uma classe de problemas em sistemas de pontos quânticos (PQ) que se comportam como um átomo simples, como em um sistema de PQ individual ou em sistemas de dois PQs, onde também pode ser estudado o problema de transições entre estados singletos e tripletos do sistemas, para a implementação de um computador quântico [23, 24, 25]. Este sistema recebeu recentemente muita atenção, porque pode ser utilizado para realizar as operações básicas dos qbits de um computador quântico. Spins eletrônicos em pontos quânticos semicondutores são candidatos promissores para codificar e manipular informação quântica no estado sólido. Além disso a inicialização, manipulação, e leitura de spins eletrônicos já foi demonstrado neste tipo de sistema [26]. Um ingrediente essencial e comum de todas as propostas para a realização do computador quântico de um ou dois QDs é o controle da interação de troca de dois elétrons, que é caracterizada pela diferença de energia singleto-tripletto J . Este tipo de estado singleto-tripletto aparece associado ao efeito Kondo na solução atômica da impureza de Anderson.

No cap. 2 vamos discutir duas aplicações que foram feitas usando o método atômico no caso de U infinito: a comparação entre alguns métodos de equação de movimento das funções de Green com o método atômico e a aplicação ao ponto quântico acoplado lateralmente a um nanotubo de carbono. Toda a teoria e discussão do método no limite de U infinito pode ser encontrada nas seguintes referências: [1],[27].

No cap. 3 entramos no objetivo principal da tese, que é o de apresentar a extensão do método atômico considerando a correlação coulombiana U finita. Ainda neste capítulo faremos uma aplicação ao ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico.

No cap. 4 estendemos o método para o caso da rede de Anderson.

No cap. 5 resumimos o que foi apresentado na tese, com algumas conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

No apêndice A apresentaremos os detalhes do cálculo da solução atômica do modelo de Anderson para o caso de U infinito.

E finalmente no apêndice B apresentamos os detalhes do cálculo da solução atômica do modelo de Anderson para o caso de U finito.

Capítulo 2

O caso do U infinito

Neste capítulo iremos aplicar o método atômico para o caso de energia de repulsão coulombiana entre os elétrons localizada infinita ($U \rightarrow \infty$). Uma rápida revisão do método atômico com U infinito é apresentada na seção 2.1 e os detalhes do cálculo da solução atômica são apresentados no apêndice A. Para maiores detalhes, as referências [1, 27] podem ser consultadas.

A solução do modelo atômico para U infinito foi o tema da minha tese de mestrado, porém agora mostraremos algumas aplicações do modelo realizadas no doutorado. Usaremos o modelo atômico com U infinito para discutir a sua relevância em cálculos de sistemas nanoscópicos que podem ser representados pelo modelo da impureza de Anderson.

Na seção 2.2 iremos comparar nossos resultados com alguns métodos bastante utilizados, como o grupo de renormalização e o método das equações de movimento, fazendo uma análise crítica sobre o cumprimento da relação de completude e da regra de soma de Friedel [28] em cada aproximação apresentada.

Na seção 2.3 vamos aplicar o método atômico com U infinito para estudar o efeito que um ponto quântico, acoplado lateralmente a um nanotubo de

carbono, apresenta sobre a densidade de estados do tubo (em particular sobre a densidade de estados no potencial químico μ e conseqüentemente sobre a condutância do sistema. Serão apresentados os detalhes do cálculo das funções de Green do nanotubo, obtidas analiticamente utilizando a aproximação “tight-binding” (ligação forte), na presença de um campo magnético externo aplicado na direção axial do nanotubo.

2.1 O método atômico para U infinito

Nesta seção iremos apresentar um resumo do cálculo das funções de Green do método atômico para a impureza de Anderson. Vamos considerar o modelo de Anderson com correlação coulombiana infinita [1] no limite da banda de condução nula. O Hamiltoniano de Anderson para a impureza, expresso em termos dos operadores de Hubbard para $U \rightarrow \infty$, pode ser escrito como

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} E_{\sigma} X_{\sigma\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(V_{\mathbf{k},\sigma} X_{0\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + V_{\mathbf{k},\sigma}^* c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger X_{0\sigma} \right). \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo descreve a banda de condução, o segundo termo corresponde a energia não perturbada dos estados f localizados da impureza e o último termo é a energia de hibridização entre os elétrons da banda de condução e os estados localizados f .

Os operadores de Hubbard são definidos a partir das autofunções do hamiltoniano atômico do seguinte modo:

$$X_{j,\alpha\beta} = |j, \alpha \rangle \langle j, \beta|, \quad (2.2)$$

onde $|j, \alpha \rangle$, ($j = 1, 2, \dots, p$ e α é o spin) são os autoestados do hamiltoniano de um sítio, N é o número total de sítios e p o número total de elétrons presente na auto-função $|j, \alpha \rangle$. O operador $X_{j,\alpha\beta}$ destrói um átomo no estado

$|j, \beta \rangle$, no sítio j , e o recria no estado $|j, \alpha \rangle$ do mesmo sítio, enquanto todos os outros átomos da rede permanecem inalterados. Da definição Eq. (2.2), os operadores de Hubbard associados ao mesmo sítio atômico satisfazem a seguinte regra de multiplicação

$$X_{j,\alpha\beta} \cdot X_{j,\gamma\epsilon} = \delta_{\beta,\gamma} X_{j,\alpha\epsilon}. \quad (2.3)$$

As possíveis ocupações da banda de condução são quatro ($0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow$), enquanto que nos sítios dos elétrons f teremos: ($0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), devido a restrição da dupla ocupação ($U \rightarrow \infty$). Nesse caso, teremos um espaço de Fock com doze estados caracterizados por $|m, \sigma \rangle$, tal como indicado na tabela 1 do apêndice A. Calculando o valor esperado do Hamiltoniano da impureza de Anderson no limite de banda de condução nula $2D = 0$, obtemos os autoestados e as autoenergias do sistema quando a hibridização é diferente de zero $V \neq 0$. Verificamos que o estado de menor energia do sistema é o $|9 \rangle$, estado do tipo singlete (veja tabela 2 do apêndice A).

A função de Green para os elétrons f pode ser escrita como

$$G_{ff,\sigma}(z) = \frac{M_{2,\sigma}^{eff}(z)}{1 - M_{2,\sigma}^{eff}(z) |V|^2 \sum_{\mathbf{k}} G_{c,\sigma}^o(\mathbf{k}, z)}, \quad (2.4)$$

onde $G_{c,\sigma}^o(\mathbf{k}, z)$ é a FG dos elétrons de condução. A solução da função de Green atômica já foi obtida anteriormente e tem a mesma forma da Eq. (2.4).

$$G_{ff,\sigma}^{at}(z) = \frac{M_{2,\sigma}^{at}(z)}{1 - M_{2,\sigma}^{at}(z) |\Delta|^2 g_{c,\sigma}^o(z)}, \quad (2.5)$$

e $M_{2,\sigma}^{at}(z)$ é o cumulante atômico exato e $g_{c,\sigma}^o = \frac{-1}{z - E_q - \mu}$. Dessa equação, obtemos uma expressão explícita para $M_{2,\sigma}^{at}(z)$ em termos de $G_{ff,\sigma}^{at}(z)$ (Eq. (B.2))

$$M_{2,\sigma}^{at}(z) = \frac{G_{ff,\sigma}^{at}(z)}{1 + G_{ff,\sigma}^{at}(z) |\Delta|^2 g_{c,\sigma}^o(z)}. \quad (2.6)$$

O método atômico consiste em substituir $M_{2,\sigma}^{eff}(z)$ na Eq. (2.4) pelo valor aproximado de $M_{2,\sigma}^{at}(z)$ dado pela Eq. (2.6). Para o caso atômico, fazemos a substituição da hibridização pelo parâmetro de Anderson ($V^2 \rightarrow \Delta^2 = \frac{\pi V^2}{2D}$) para renormalizar a hibridização que foi superestimada quando colapsamos a banda de condução em um único nível. Como $M_{2,\sigma}^{at}(z)$ é independente de \mathbf{k} podemos obter a função de Green local para a impureza de Anderson numa banda de condução quadrada de largura $2D$.

$$G_{ff,\sigma}^{imp}(z) = \frac{M_{2,\sigma}^{at}(z)}{1 + M_{2,\sigma}^{at}(z) \frac{|V|^2}{2D} \ln \left(\frac{z+D+\mu}{z-D+\mu} \right)}, \quad (2.7)$$

onde N é o número de sítios da rede. De forma similar, calculamos as funções de Green para os elétrons de condução e a função de Green cruzada

$$G_{cc,\sigma}^{imp}(z) = \frac{-1}{2D} \ln \left(\frac{z+D+\mu}{z-D+\mu} \right) - \frac{V^2}{D^2 - z^2} G_{ff,\sigma}^{imp}(z) \quad (2.8)$$

e

$$G_{fc,\sigma}^{imp}(z) = \frac{V}{2D} \ln \left(\frac{z+D+\mu}{z-D+\mu} \right) G_{ff,\sigma}^{imp}(z). \quad (2.9)$$

2.2 Comparação entre métodos

Um dos problemas centrais da física do estado sólido é entender de que forma os elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos interagem com os elétrons livres do mar de elétrons. Com o desenvolvimento da nanotecnologia alguns dispositivos puderam ser criados de forma a representar o comportamento de sistemas idealizados em livros de mecânica quântica básica, tal como o poço de potencial.

Um importante dispositivo é o transistor de um único elétron (TUE) cuja imagem, obtida por microscopia eletrônica, pode ser vista na figura (2.1) e os detalhes da fabricação podem ser consultados no trabalho de Goldhaber-Gordon [30]. O TUE pode ser considerado simploriamente como um átomo

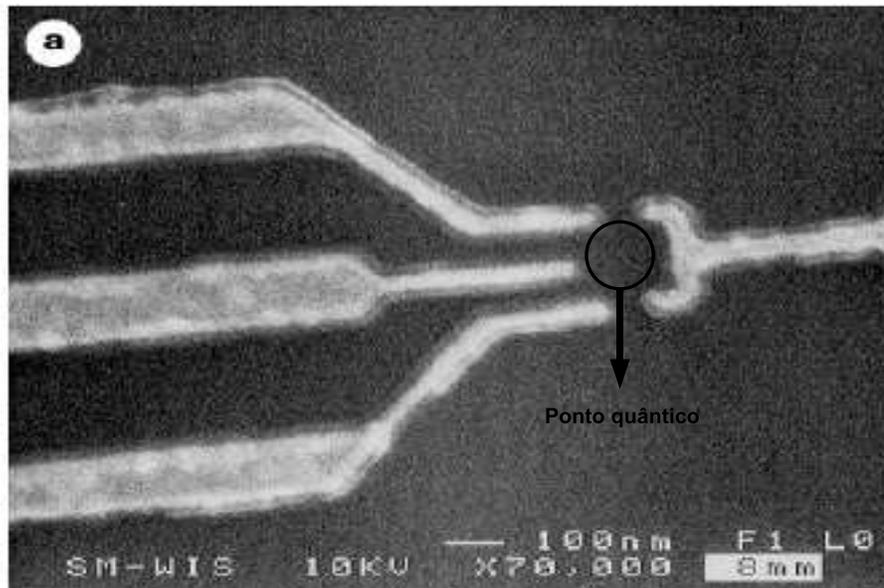


Figura 2.1: Imagem obtida por microscopia eletrônica de um transistor de único elétron. As portas de voltagem metálicas foram depositadas sobre uma heteroestrutura de GaAs/AlGaAs contendo gás de elétrons bidimensional. As três portas de voltagem são responsáveis pelas duas barreiras de tunelamento entre o ponto quântico e o gás de elétrons bidimensional (portas laterais) e pela voltagem que determina a quantidade de elétrons dentro do ponto quântico (porta central). Os detalhes da fabricação podem ser consultados no trabalho de Goldhaber-Gordon [30]

artificial. Ele é formado por três portas de voltagem que são responsáveis pelas barreiras de tunelamento entre o reservatório e o gás de elétrons bidimensional e pela voltagem que determina a quantidade de elétrons dentro do ponto quântico (PQ). Este dispositivo é capaz de representar um átomo real com a vantagem de ter seus parâmetros totalmente controlados, como o acoplamento entre os elétrons localizados e os terminais, a quantidade de elétrons localizados no ponto quântico, a diferença de energia entre os estados localizados e o nível de Fermi entre outros.

Após a observação do efeito Kondo em um transistor de único elétron [30], o interesse em entender este tipo de sistemas nanoscópicos aumentou consideravelmente. Com esta expectativa, o interesse na busca de novas soluções aproximadas para o modelo da impureza de Anderson (MIA) foi renovado e vários cálculos de funções de Green (FG) empregando o método da equação de movimento (MEM) foi reconsiderada [32, 33, 34, 35, 36]. O pico de Kondo foi obtido dentro desses cálculos do MEM através da função digamma com soluções válidas acima da temperatura de Kondo $T_{\mathbf{K}}$. Abaixo de $T_{\mathbf{K}}$ o pico de Kondo no potencial químico diminui e, finalmente desaparece em $T = 0$, devido à divergência logarítmica da função digamma.

Vamos agora realizar uma análise crítica [37] dessa classe de FGs relativas ao cumprimento da completeza e da regra de soma de Friedel, comparando estes resultados com os resultados do método atômico para U infinito [1, 16, 17]. Iremos limitar nossa análise ao regime de baixa temperatura, onde o efeito Kondo ocorre, pois este é o limite onde o método atômico produz resultados relevantes [1].

A regra de soma de Friedel (ou expressão de Langreth) para o modelo da impureza de Anderson é válida para $T = 0$ e pode ser escrita como [38]

$$\rho_{\sigma f}(\mu) = \frac{\text{sen}^2(\pi n_{\sigma f})}{\Delta\pi}, \quad (2.10)$$

onde $\rho_{\sigma f}(\mu)$ é a densidade de estados dos elétrons f no potencial químico μ , Δ é o parâmetro de Anderson dado em termos da hibridização V entre os estados localizados da impureza e os estados estendidos da banda de condução e $n_{\sigma f}$ é a ocupação por spin dos elétrons f , dada por

$$n_f = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \, n_F(z) \text{Im}G_{ff,\sigma}(z), \quad (2.11)$$

onde $n_F(z)$ é a função de Fermi-Dirac.

Podemos escrever também a ocupação do vazio, que será útil para o cálculo da completeza ($C = n_0 + 2n_f$):

$$n_0 = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \, (1 - n_F(z)) \text{Im}G_{ff,\sigma}(z). \quad (2.12)$$

Como consideramos uma banda de condução quadrada

$$\rho_c(z) = \begin{cases} \rho & \text{para } -D \leq \varepsilon \leq D \\ 0 & \text{para outros valores} \end{cases}, \quad (2.13)$$

onde $\rho = 1/2D$, sendo $2D$ a largura da banda. Temos então que

$$\Delta = \pi V^2 \rho_c(\mu) = \pi V^2 / 2D. \quad (2.14)$$

2.2.1 As funções de Green

Existem vários cálculos empregando o MEM das funções digamma para descrever o pico de Kondo, mas aqui vamos restringir nossa análise para os trabalhos de Lacroix, Meir e Luo [32, 35, 36] que são bem representativos deste método e têm sido amplamente utilizados na literatura para descrever o efeito Kondo em pontos quânticos. Não iremos repetir o cálculo padrão das equações de movimento empregados por estes autores, somente apresentaremos os principais passos e os resultados aproximados das FG localizadas.

Considerando o Hamiltoniano da impureza de Anderson usual

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} E_{f,\sigma} \hat{n}_{f,\sigma} + V \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \right) + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} \hat{n}_{f,\sigma} \hat{n}_{f,\bar{\sigma}}, \quad (2.15)$$

podemos escrever a equação de movimento das funções de Green usando a notação de Zubarev [39] $G_{A,B}(z) = \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}$

$$\left(z - E_{f,\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{V^2}{z - E_{\mathbf{k}}} \right) \langle\langle f_{\sigma}; f_{\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} = 1 + U \langle\langle \hat{n}_{f,\bar{\sigma}} f_{\sigma}; f_{\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad (2.16)$$

além das outras equações de ordem mais alta que podem ser encontradas na referência [40]. Cada método (de Lacroix, Meir e Luo) utilizará aproximações diferentes nos propagadores para truncar o conjunto de equações de movimento das funções de Green, além disso, os resultados são dados para o caso especial em que a repulsão coulombiana é levada para infinito $U \rightarrow \infty$. Sem mais detalhes podemos escrever finalmente as funções de Green aproximadas de cada método, como segue

$$G_{\sigma,Lac}^f(z) = \frac{-(D_{\sigma} + A(z))}{z - E_f - \Gamma_o(z) + B(z) - 2i\Delta A(z)}, \quad (2.17)$$

$$G_{\sigma,Meir}^f(z) = \frac{-D_{\sigma}}{z - E_f - \Gamma_o(z) + B(z)}, \quad (2.18)$$

$$G_{\sigma,Luo}^f(z) = - \left[D_{\sigma} + A(z) \left(1 + \frac{A(z)}{n_f} \right) \right] \times \left[z - E_f - \left(1 - \frac{A^2(z)}{n_f} \right) \Gamma_o(z) + \tilde{B}(z) \left(2 + \frac{A(z)}{n_f} \right) \right]^{-1}, \quad (2.19)$$

onde $G_{\sigma,Lac}^f(z)$, $G_{\sigma,Meir}^f(z)$ e $G_{\sigma,Luo}^f(z)$ referente às FGs localizadas obtidas por Lacroix, Meir e Luo respectivamente, $n_f = \sum n_{f\sigma}$ e $\Gamma_o(z) = \sum_{\mathbf{k}} V^2 / (z - \epsilon_{\mathbf{k}})$. Na Eq. (2.19) foi utilizada a notação abreviada $\tilde{B}(z) = B(z) - i\Delta A(z)$. As funções $A(z)$ e $B(z)$ são dadas respectivamente por

$$A(z) = -\frac{\Delta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_{\sigma, Lac}^{f*}(z') n_F(z')}{z' - z} dz', \quad (2.20)$$

$$B(z) = -i\Delta A(z) + \frac{\Delta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_F(z')}{z' - z} dz'. \quad (2.21)$$

Aqui consideramos a densidade de estados dos elétrons de condução como uma constante $\rho_o = 1/2D$, onde D é a metade da largura de banda. Assumindo que o potencial químico μ se encontra no meio da banda de condução, sobre a energia zero, no limite de baixa temperatura o resultado assintótico[33, 41], já bastante conhecido, é obtido

$$\Gamma_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_F(z')}{z' - z} dz' = \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{(z - E_f)}{2\pi i K_B T} \right) - \frac{i\pi}{2} + \log \frac{|D + z|}{2\pi K_B T}, \quad (2.22)$$

onde $\psi(z)$ é a função digamma, cuja propriedade, $\psi(z) \sim \log(z)$ é válida para $|z| \gg 1$. Podemos, dessa forma, reescrever o resultado da equação anterior como [33]

$$\Gamma_1(z) = -i\pi n_F(z) - \frac{1}{2D} \ln \frac{[z^2 + (\pi k_B T)^2]^{\frac{1}{2}}}{|D + z|}. \quad (2.23)$$

onde $n_F(z)$ é a distribuição de Fermi e k_B é a constante de Boltzmann. Este termo é de extrema importância para as aproximações de Luo, Lacroix e Meir pois é responsável pela formação do pico de Kondo nestas aproximações, já que sobre o nível de Fermi, $z = 0$, $\Gamma_1(z = 0, T) \sim \log(\frac{k_B T}{D})$ conforme $T \rightarrow 0$ ou alternativamente, em $T = 0$, $\Gamma_1(z, T = 0) \sim \log(\frac{|z|}{D})$ conforme $z \rightarrow 0$. Esta é a divergência que dá origem a ressonância Kondo nestas aproximações [33].

2.2.2 Resultados e conclusões

O cálculo das funções de Green digamma são feitos autoconsistentemente sobre o número de ocupação n_f com o potencial químico em $\mu = 0$, fazendo

$\Delta = 0.01D$, $T = 0.0001\Delta$ e aplicando $D = 1.0$ como a energia unitária para concordar com as unidades nos cálculos do grupo de renormalização numérico (GRN) de Costi [33].

Na Fig. (2.2) é apresentada a densidade de estados no potencial químico μ em função de E_f para $T = 0.0001\Delta$. Comparamos os resultados das aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir com aquelas obtidas por Costi et.al.[18] com o grupo de renormalização. Na Fig. (2.2) mostramos que a concordância entre o método atômico e o cálculo do GRN é muito boa no limite Kondo, e a comparação entre a classe de função digamma e o GRN produz resultados muito ruins na região Kondo.

Na Fig. (2.3) representamos a completeza $C = n_0 + 2 n_f$ definida nas Eqs. (2.11-2.12) e obtida com as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir respectivamente em função de E_f para $T = 0.0001\Delta$. Podemos calcular a ocupação do vazio e dos elétrons f usando a equação Eq. (2.11), lembrando que para o caso da ocupação do vazio deve-se substituir n_F por $1 - n_F$. A figura mostra que tanto o GRN quanto o método atômico satisfazem a completeza, entretanto as aproximações de Lacroix, Meir e Luo produzem resultados não físicos para a completeza, ou seja, resultados maiores que a unidade.

Na Fig. (2.4) apresentamos o número de ocupação n_f para o caso paramagnético com $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f para as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir e para o GRN. Pela figura verificamos claramente que o melhor resultado é obtido pela aproximação de Meir, que nos parece fortuita pois a completeza obtida com esta aproximação é muito ruim como pode ser vista na Fig. (2.3). Ao mesmo tempo, as aproximações de Lacroix e Luo produzem resultados não físicos pois $n_f > 1$ na região Kondo.

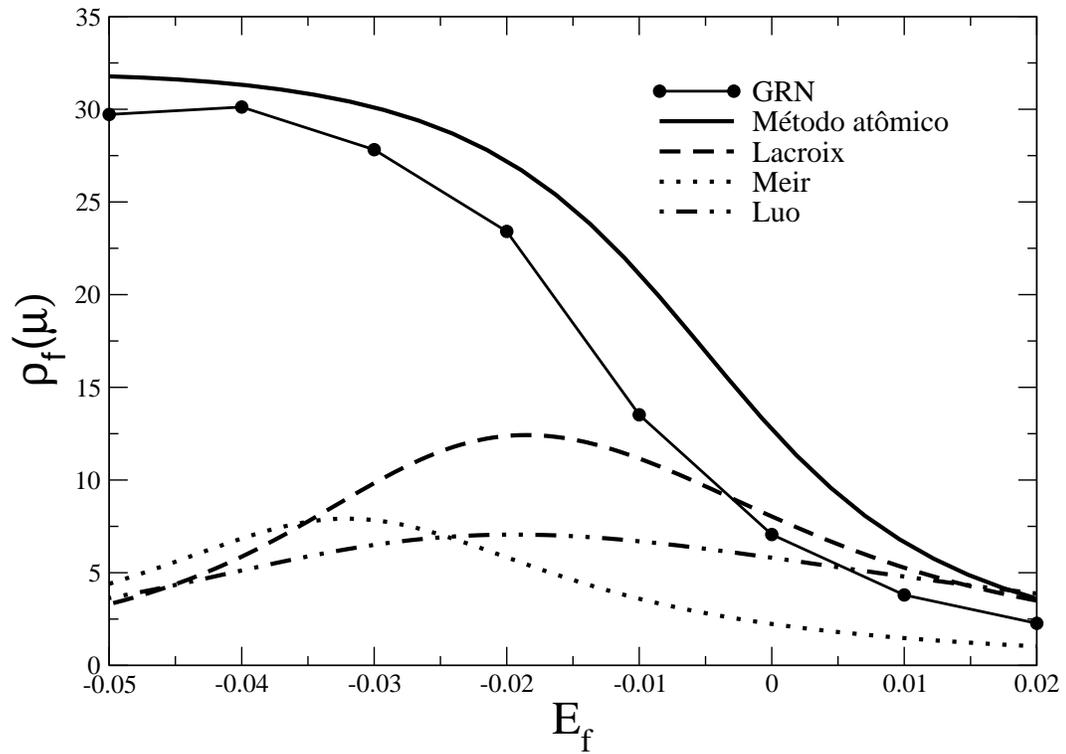


Figura 2.2: Densidade de estados no potencial químico para $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f . Comparação entre GRN e as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir.

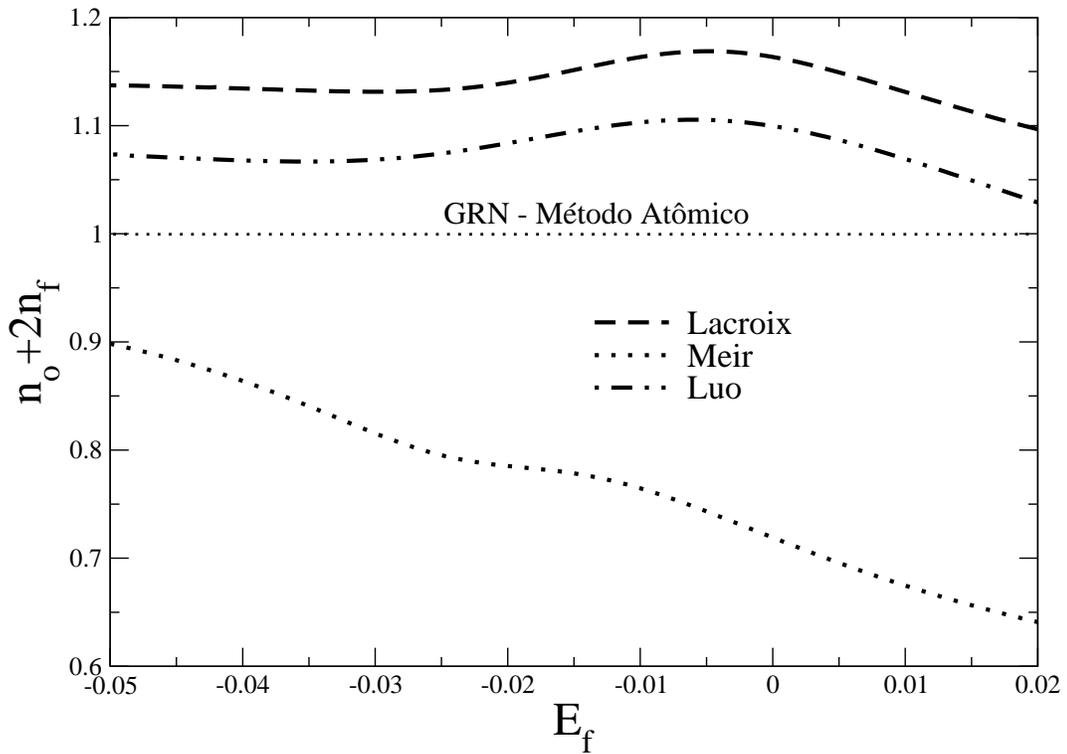


Figura 2.3: Completude $C = n_0 + 2n_f$ para o caso paramagnético com $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f para as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir. O cálculo do GRN satisfaz a completude automaticamente.

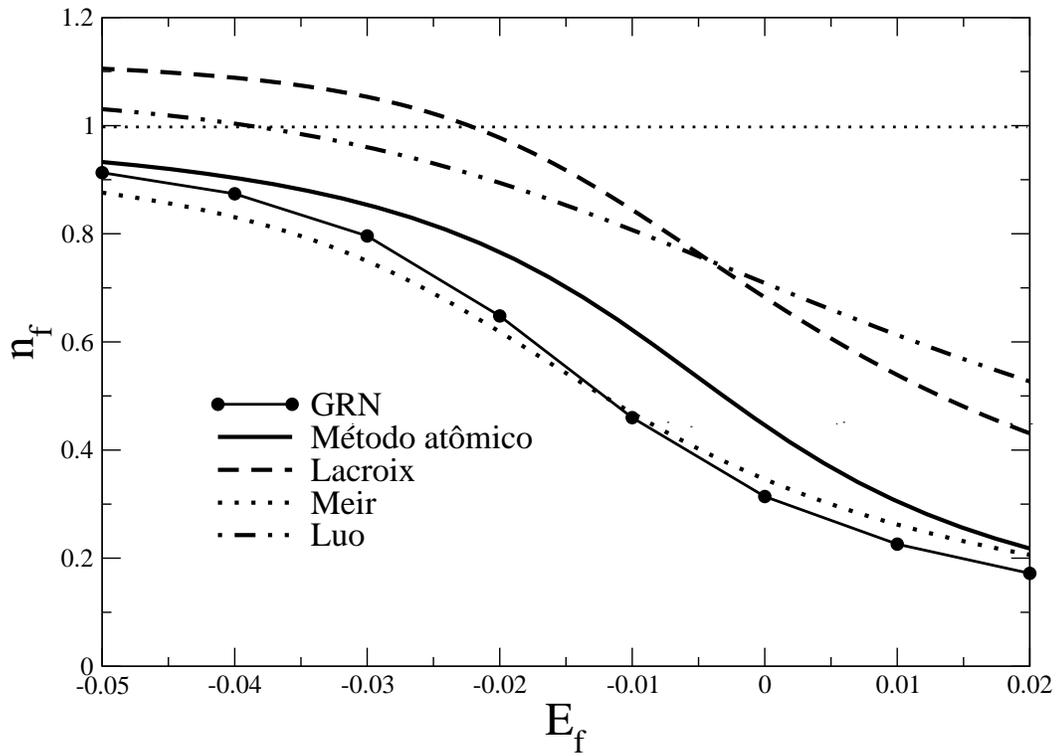


Figura 2.4: Número de ocupação n_f para o caso paramagnético com $T = 0.0001\Delta$ em função de E_f para as aproximações atômica, Lacroix, Luo e Meir e para o GRN.

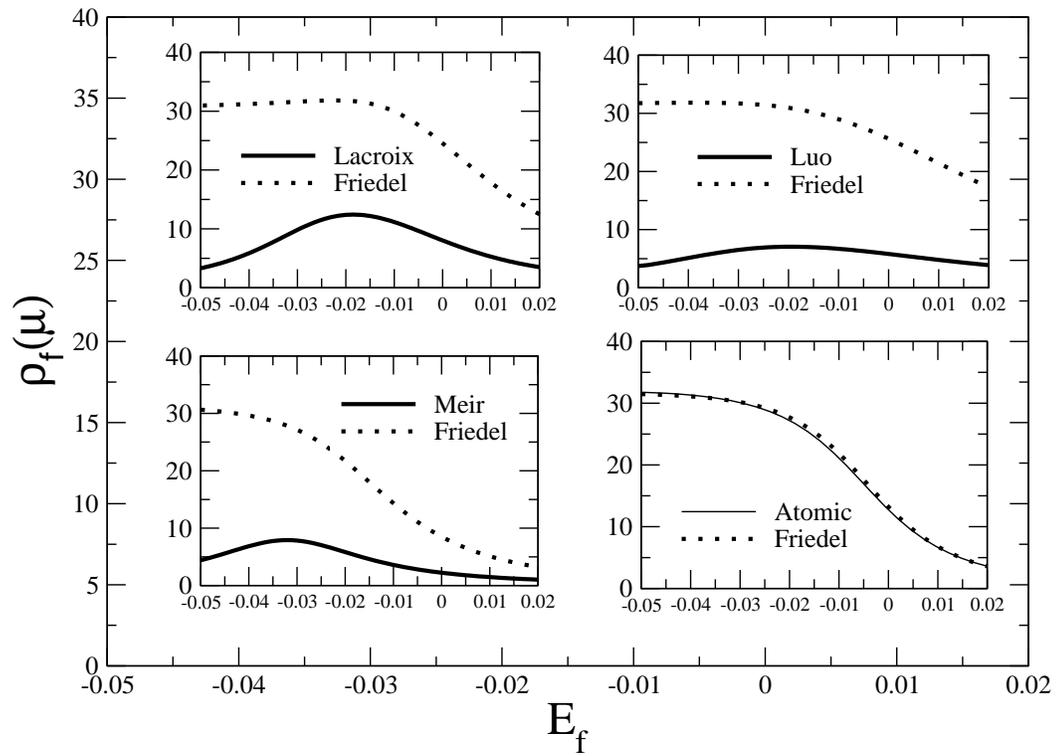


Figura 2.5: Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.0001\Delta$, em função de E_f para as funções de Green aproximadas de Lacroix, Meir, Luo, método atômico e a densidade de estados obtidas pela regra de soma de Friedel, calculada de acordo com a Eq. (2.10), onde n_f corresponde ao número de ocupação calculado com a respectiva aproximação digamma.

Na Fig. (2.5) comparamos a densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.0001\Delta$, em função de E_f , com os valores derivados da regra de soma de Friedel (i.e. com a Eq. (2.10)) aplicando o n_f obtido através das respectivas aproximações. pela figura, podemos verificar que as aproximações de Lacroix, Meir e Luo produzem resultados pobres, enquanto que o método atômico satisfaz a regra de soma de Friedel.

A partir dos resultados obtidos empregando a classe funções digamma, pode-se concluir que o método atômica é uma alternativa ao estudo de sistemas nanoscópicos que apresentam o efeito Kondo. Os resultados obtidos para a densidade de estados localizados no potencial químico concorda muito bem com aqueles obtidos pelo grupo de renormalização numérico [18]. Este acordo é uma consequência da satisfação da completeza e da regra de soma de Friedel pelo método atômico.

2.3 Aplicação ao nanotubo de carbono

Um nanotubo de carbono de parede única (NCPU) pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolado de uma forma cilíndrica, de tal modo que a estrutura seja unidimensional com simetria axial. Dependendo da sua quiralidade, que pode ser expressa pelos vetores unitários no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal (veja Fig. (2.6)). O NCPU pode ser metálico Fig. (2.9) ou semicondutor Fig. (2.10). Estamos interessados em estudar as propriedades de transporte dos NCPUs metálicos com uma impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície, na ausência e na presença de um campo magnético aplicado na direção axial do tubo. Consideramos um NCPU metálico do tipo zigzag na forma de um cilindro infinitamente longo de diâmetro D , ligado por dois eletrodos metálicos sob uma tensão de

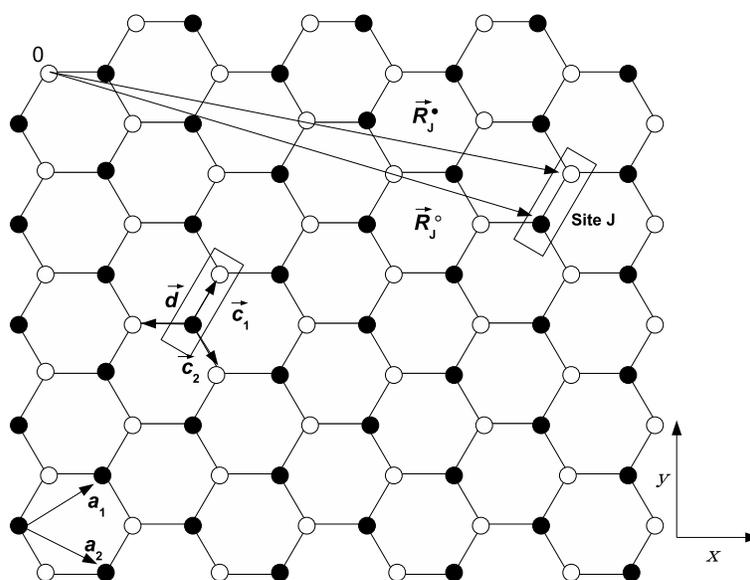


Figura 2.6: Representação de uma folha de grafeno com parâmetro de rede \mathbf{a} e seus respectivos vetores unitários. De forma a obter uma simetria translacional na rede, escolhemos como base um sítio contendo dois átomos, um preto e um branco.

porta \mathcal{E} . Para descrever a impureza magnética utilizamos o método atômico no limite de U infinito. Calculamos as funções de Green do NCPU analiticamente através de uma abordagem “tight-binding” (ligação forte). Calculamos curvas de densidade de estados que caracterizam bem a estrutura do pico de Kondo e também apresentamos a dependência da condutância com o diâmetro do NCPU.

2.3.1 Cálculo das FG do nanotubo de carbono

Nesta seção, iremos apresentar o cálculo analítico das funções de Green dos NCPUs do tipo zigzag e poltrona. Vamos começar escrevendo o Hamiltoniano de ligação forte para a rede de uma folha de grafeno contendo $2N$ átomos de carbono

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N (|j, \bullet\rangle t \langle j, \circ| + |j, \circ\rangle t \langle j, \bullet|) + \sum_{j,j'=1}^N (|j, \bullet\rangle t \langle j', \circ| + |j', \circ\rangle t \langle j, \bullet|), \quad (2.24)$$

onde t é a integral de transferência de elétrons entre um átomo (\bullet) e um átomo (\circ) em um mesmo sítio ou entre sítios vizinhos. Escolhemos como base, um sítio contendo dois átomos, um preto e um branco, desta forma temos uma simetria translacional na rede. Podemos agora fazer uma transformada de Fourier na base $|j, \otimes\rangle$, onde $(\otimes = \circ, \bullet)$.

$$|j, \otimes\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j^{\otimes}} |\vec{k}, \otimes\rangle \quad (2.25)$$

é fácil notar que

$$\langle j, \bullet | \vec{k}, \bullet \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j^{\bullet}}}{\sqrt{N}}, \quad \langle j, \circ | \vec{k}, \circ \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j^{\circ}}}{\sqrt{N}}. \quad (2.26)$$

Substituindo a Eq. (2.25) na Eq. (2.24) teremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{t}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j^\bullet - \vec{R}_j^\circ)} \left| \vec{k}, \bullet \right\rangle \left\langle \vec{k}, \circ \right| + \frac{t}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j^\circ - \vec{R}_j^\bullet)} \left| \vec{k}, \circ \right\rangle \left\langle \vec{k}, \bullet \right| + \\ & \frac{t}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j^\bullet - \vec{R}_{j'}^\circ)} \left| \vec{k}, \bullet \right\rangle \left\langle \vec{k}, \circ \right| + \frac{t}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_{j'}^\circ - \vec{R}_j^\bullet)} \left| \vec{k}, \circ \right\rangle \left\langle \vec{k}, \bullet \right|. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Mas da figura (2.6) podemos identificar os seguintes vetores:

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= \vec{R}_j^\circ - \vec{R}_j^\bullet \\ \vec{c}_2 &= \vec{R}_j^\circ - \vec{R}_{j'}^\bullet \\ \vec{d} &= \vec{R}_j^\circ - \vec{R}_{j''}^\bullet. \end{aligned} \quad (2.28)$$

As coordenadas cartesianas dos vetores \vec{c}_1 , \vec{c}_2 e \vec{d} e dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 em função do parâmetro de rede a podem ser calculadas com auxílio da figura (2.7) e são dadas por:

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \\ \vec{c}_2 &= \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \\ \vec{d} &= \left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right), \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

A partir dos vetores unitários do espaço real da rede hexagonal, podemos também escrever os vetores unitários do espaço recíproco:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right),$$

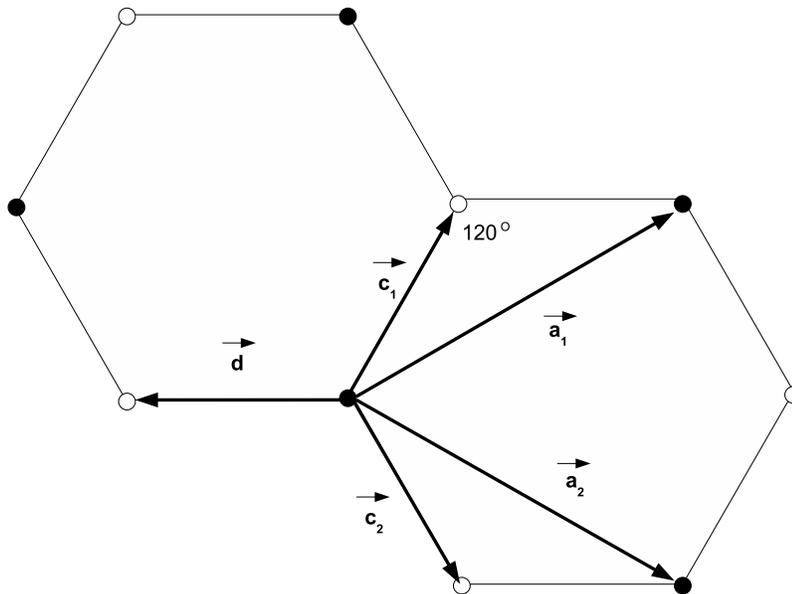


Figura 2.7: Detalhe dos vetores sobre a rede. Escrevemos os vetores \vec{c}_1 , \vec{c}_2 e \vec{d} em função do parâmetro de rede a .

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.31)$$

Desta maneira, utilizando as equações 2.28, 2.29 na Eq. (2.27) e fazendo o produto escalar obtemos o seguinte resultado

$$\hat{H} = h_0 \left\{ \left| \vec{k}, \bullet \right\rangle \langle \vec{k}, \circ | + \left| \vec{k}, \circ \right\rangle \langle \vec{k}, \bullet | \right\}. \quad (2.32)$$

onde

$$h_0 = t \left\{ 2e^{-i.k_x \cdot \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + e^{i.k_x \cdot \frac{a}{\sqrt{3}}} \right\}. \quad (2.33)$$

Este Hamiltoniano ainda não é diagonal na base $\left| \vec{k}, \otimes \right\rangle$. Faremos então a seguinte mudança de base afim de diagonalizar o Hamiltoniano:

$$\left| \vec{k}, \pm \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \vec{k}, \bullet \right\rangle \pm \left| \vec{k}, \circ \right\rangle \right\}. \quad (2.34)$$

Calculando o valor esperado de \hat{H} nesta nova base obtemos a seguinte matriz diagonal:

$$\begin{array}{cc} & \left| \vec{k}, + \right\rangle & \left| \vec{k}, - \right\rangle \\ \left\langle \vec{k}, + \right| & h_0 & 0 \\ \left\langle \vec{k}, - \right| & 0 & -h_0 \end{array} \quad (2.35)$$

Calculando o autovalor temos

$$\epsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.36)$$

A expressão da FG deste sistema é dada por

$$\hat{G}(E) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\left| \vec{k}, + \right\rangle \langle \vec{k}, + |}{E - \epsilon_+(\vec{k})} + \frac{\left| \vec{k}, - \right\rangle \langle \vec{k}, - |}{E - \epsilon_-(\vec{k})} \right\}. \quad (2.37)$$

Substituindo a Eq. (2.25) na Eq. (2.34) teremos

$$|\vec{k}, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_j \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |j, \bullet\rangle \pm e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j^o} |j, \circ\rangle \right\}. \quad (2.38)$$

Com o auxílio da Eq. (2.38) e sabendo que $\epsilon_-(\vec{k}) = -\epsilon_+(\vec{k})$, vamos calcular um elemento de matriz arbitrário

$$\langle j, \bullet | \hat{G}(E) | j', \bullet \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}=1}^N \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \cdot E}{E^2 - \epsilon_+^2(\vec{k})}, \quad (2.39)$$

onde N é o número de sítios da folha de grafeno (a metade do número total de átomos de carbono). Deveremos integrar esta equação sobre a primeira zona de Brillouin. Os limites de integração dependem do tipo de nanotubo considerado. O Nanotubo do tipo poltrona (n,n) pode ser representado enrolando-se uma folha de grafeno em torno do eixo \hat{y} . Desta maneira, o k_x fica quantizado e com o auxílio da Eq. (2.31) podemos escrevê-lo com a seguinte condição de contorno:

$$k_x = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \cdot \frac{m}{n}, \quad (2.40)$$

onde $m = 1, n$ e n é o número de átomos do corte na direção x . A integração é feita sobre o k_y e os limites vão de $-\frac{\pi}{a}$ até $\frac{\pi}{a}$ (já que $|k_y| = \frac{2\pi}{a}$). Podemos utilizar o método dos resíduos para calcular a integral.

$$\langle j, \bullet | \hat{G} | j', \bullet \rangle = \frac{1}{2n} \sum_m \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk_y \frac{E e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})}}{E^2 - \epsilon_+^2(\vec{k})}, \quad (2.41)$$

onde os pólos são dados por:

$$\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) = -\frac{1}{2} \left\{ \cos\left(\frac{m\pi}{n}\right) \pm \sqrt{\frac{E^2}{t^2} - \text{sen}^2\left(\frac{m\pi}{n}\right)} \right\}. \quad (2.42)$$

Finalmente obtemos a matriz FG para o caso do nanotubo poltrona (n,n)

$$\langle j, \bullet | \hat{G} | j', \bullet \rangle = g_{jj'} = \frac{i}{4t^2 n} \sum_m \frac{E e^{\frac{2mi\pi(x_j - x_{j'})}{na\sqrt{3}}} e^{ik_y(y_j - y_{j'})}}{\cos\left(\frac{m\pi}{n}\right) \text{sen}\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \text{sen}(k_y a)}. \quad (2.43)$$

onde m indica os pólos da Eq. (2.43) que são calculados numericamente a partir da solução da Eq. (2.42). A densidade de estados

$$\rho_c(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(g_{jj'}) \quad (2.44)$$

é obtida numericamente a partir da Eq. (2.43).

No caso do Nanotubo do tipo zigzague (n,0) o k_y é quantizado. De forma semelhante ao cálculo do nanotubo do tipo poltrona, podemos escrever (veja Eq. (2.31))

$$k_y = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{l}{n} \quad (2.45)$$

onde $l = 1, n$. A integração é feita sobre o k_x e os limites vão de $-\frac{\pi}{a\sqrt{3}}$ até $\frac{\pi}{a\sqrt{3}}$ (já que $|\vec{k}_x| = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$).

$$\langle j, \bullet | \hat{G} | j', \bullet \rangle = \frac{1}{n} \sum_l \frac{a\sqrt{3}}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a\sqrt{3}}}^{\frac{\pi}{a\sqrt{3}}} dk_x \frac{E e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})}}{E^2 - \epsilon_+^2(\vec{k})}. \quad (2.46)$$

Neste caso, os polos são dados por:

$$\cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) = \frac{\frac{E^2}{t^2} - 1 - 4 \cos^2\left(\frac{l\pi}{n}\right)}{4 \cos\left(\frac{l\pi}{n}\right)}. \quad (2.47)$$

Finalmente obtemos a matriz da FG para o caso do nanotubo zigzague (n,0):

$$\langle j, \bullet | \hat{G} | j', \bullet \rangle = g_{jj'} = \frac{i}{2t^2 n} \sum_l \frac{E e^{\frac{2i\pi(y_j - y_{j'})}{na}} e^{ik_x(x_j - x_{j'})}}{\cos\left(\frac{l\pi}{n}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (2.48)$$

onde l indica os pólos da Eq. (2.48) que são calculados numericamente a partir da solução da Eq. (2.47). A densidade de estados calculada pela Eq. (2.44) é obtida numericamente a partir da Eq. (2.48).

2.3.2 O NCPU do tipo zigzeague com impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície na ausência de campo magnético.

Agora estamos interessados em estudar um NCPU do tipo zigzeague com uma impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície. Na figura (2.8) mostramos uma representação do sistema em questão. Vamos calcular a condutância em função dos vetores quirais $(n, 0)$, onde n é um inteiro proporcional ao diâmetro D do nanotubo [42]. O NCPU do tipo zigzeague é sempre metálico quando n é um múltiplo de 3. A energia de dispersão $E_q^a(k)$ para o nanotubo zigzeague foi calculada na seção anterior e pode ser escrita como [42]

$$E_q^a(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \tilde{q} + 4 \cos^2 \tilde{q} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.49)$$

com $\left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right)$, $(q = 1, \dots, 2n)$, onde $\tilde{q} = \frac{q\pi}{n}$ e a energia de transferência de elétrons entre os átomos de carbono do nanotubo, γ_0 , é considerada como o valor de ≈ 2.7 eV.

2.3.3 Condutância do nanotubo de carbono zigzeague

No regime de baixas temperaturas e de baixa tensão entre as bordas do poço de potencial da impureza, podemos considerar o sistema em equilíbrio. Neste regime, o transporte eletrônico é coerente e a condutância pode ser calculada com a fórmula de Landauer de sistemas em equilíbrio [19].

$$G = \frac{2e^2}{\hbar} \int \left(-\frac{\partial n_F}{\partial \omega} \right) S(\omega) d\omega, \quad (2.50)$$

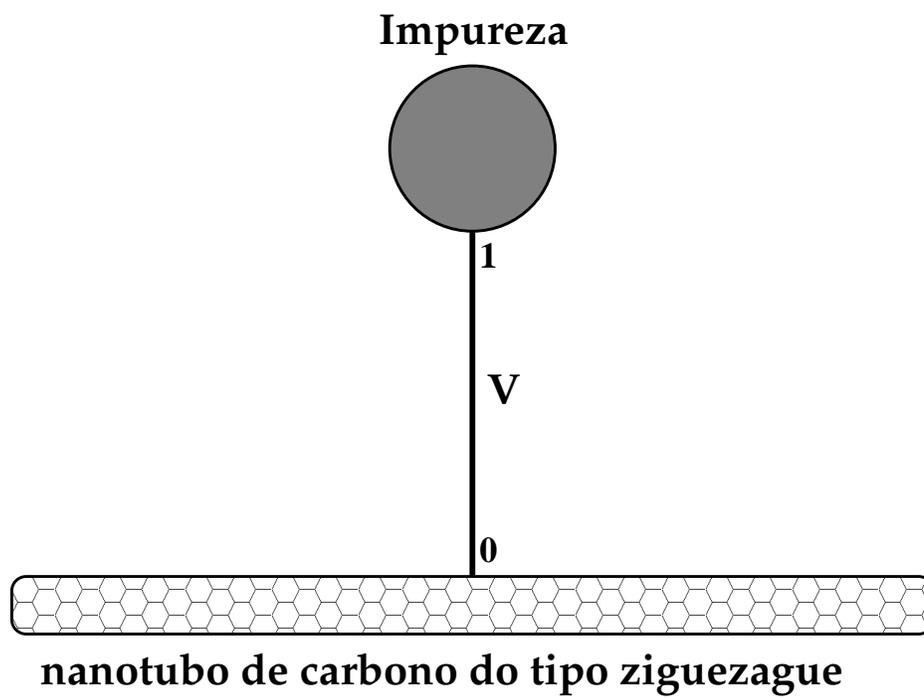


Figura 2.8: Representação de um NCPU do tipo zigzag com uma impureza acoplada lateralmente em sua superfície. A hibridização entre a banda de condução do NCPU e o nível da impureza localizada é V .

onde n_F é a função de Fermi e o $S(\omega)$ é a probabilidade de transmissão de um elétron de energia $\hbar\omega$. Esta probabilidade é dada por $S(\omega) = \Gamma^2 |G_{00}^\sigma|^2$, onde $\Gamma = 2D/\pi$ é proporcional à energia cinética dos elétrons no NCPU e corresponde à energia de acoplamento entre o sítio $\mathbf{0}$ da banda de condução do NCPU com a impureza magnética, que aqui é representada pelo sítio $\mathbf{1}$.

Utilizando a equação de Dyson, podemos reescrever a função de Green G_{00}^σ em termos da função de Green não perturbada localizada na impureza (g_{11}) e da função de Green não perturbada da banda de condução do nanotubo (g_{00}). O operador de hibridização que conecta os sítios 1 e 0 é dado por: $\mathbf{V} = |0\rangle V \langle 1| + |1\rangle V \langle 0|$.

$$G_{00}^\sigma = g_{00}^\sigma + g_{00}^\sigma V G_{10}^\sigma + g_{01}^\sigma V G_{00}^\sigma, \quad (2.51)$$

mas

$$G_{10}^\sigma = g_{10}^\sigma + g_{10}^\sigma V G_{10}^\sigma + g_{11}^\sigma V G_{00}^\sigma, \quad (2.52)$$

resolvendo o sistema de equações acima e sabendo que $g_{10} = 0$ e $g_{01} = 0$, podemos escrever

$$G_{00}^\sigma = \frac{g_{00}^\sigma}{(1 - g_{00}^\sigma V^2 g_{11}^\sigma)}, \quad (2.53)$$

onde g_{00}^σ é a função de Green não perturbada do nanotubo.

Devemos notar que no nosso caso a hibridização V liga a impureza ao sítio que contém dois átomos. Não levamos em consideração a posição em que a impureza magnética é acoplada.

Vamos considerar aqui a FG do nanotubo do tipo zig-zague, que foi calculada na seção anterior e que é dada por

$$g_{jj'} = \frac{i}{2n\gamma_0^2} \sum_j \frac{E e^{ik_x(x_j - x_{j'})} e^{\frac{2\pi i j (y_j - y_{j'})}{na}}}{\cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right)} \quad (2.54)$$

com k_x obedecendo a relação

$$\cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) = \frac{\frac{z^2}{\gamma_0^2} - 1 - 4 \cos^2\left(\frac{j\pi}{n}\right)}{4 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right)} \quad (2.55)$$

e

$$g_{11}^\sigma = M_{2,\sigma}^{at}(z). \quad (2.56)$$

onde $M_{2,\sigma}^{at}(z)$ é dado pela Eq. 2.6.

2.3.4 Resultados e conclusões

Nas Fig. (2.9) e Fig. (2.10) apresentamos a densidade de estados da banda de condução não perturbada do nanotubo de carbono do tipo zig-zague (n,0) calculada como a parte imaginária da função de Green da Eq. (2.54) ($\rho_{0c} = \frac{-1}{\pi} \text{Im}[g_{jj'}^\sigma]$), para o caso em que o tubo é metálico (9,0) e semicondutor (11,0) respectivamente.

Na Fig. (2.11) mostramos a evolução da densidade de estados correspondendo a situação Kondo para três valores de n . Podemos verificar as duas estruturas bem características da densidade de estados do regime Kondo. Um pico não ressonante localizado na posição E_f e o pico de Kondo localizado no potencial químico $\mu = 0$. Nos quadros menores mostramos os detalhes de cada estrutura. Podemos notar que a temperatura de Kondo, que é da ordem da largura do pico de Kondo, pode ser controlada pelo diâmetro do tubo.

Na Fig. (2.12) mostramos a condutância de uma impureza acoplada lateralmente ao nanotubo de carbono do tipo zig-zague. O efeito Kondo depende do diâmetro NCPU e é responsável pela mudança da condutância do sistema. A condutância varia mais de duas ordens de grandeza conforme o valor do parâmetro n aumenta. Da mesma forma o pico de Kondo se torna

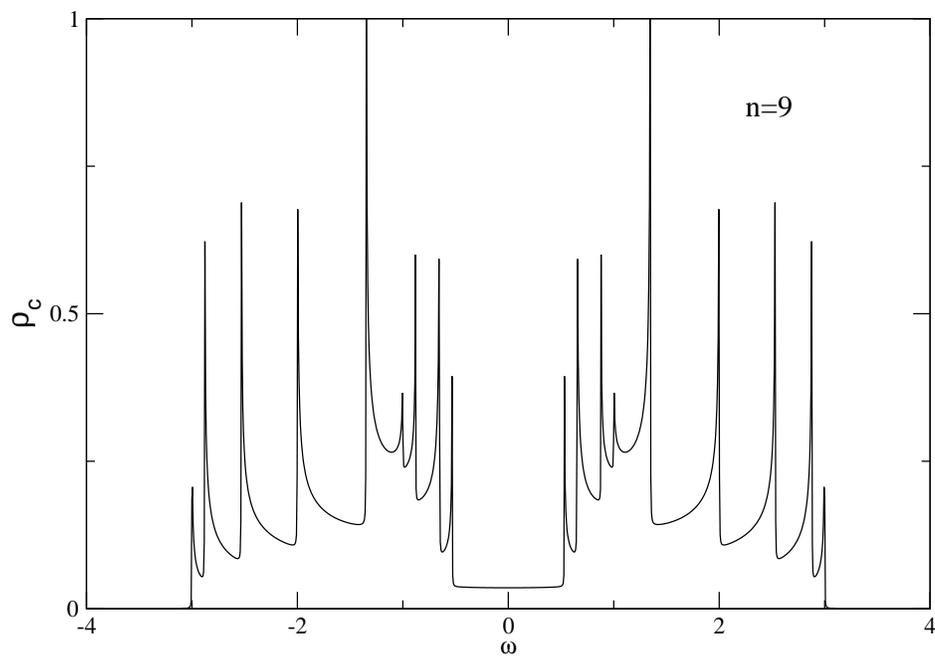


Figura 2.9: Densidade de estados por célula unitária da banda de condução do nanotubo $(9, 0)$ que apresenta comportamento metálico. O potencial químico está localizado em $\mu = 0$.

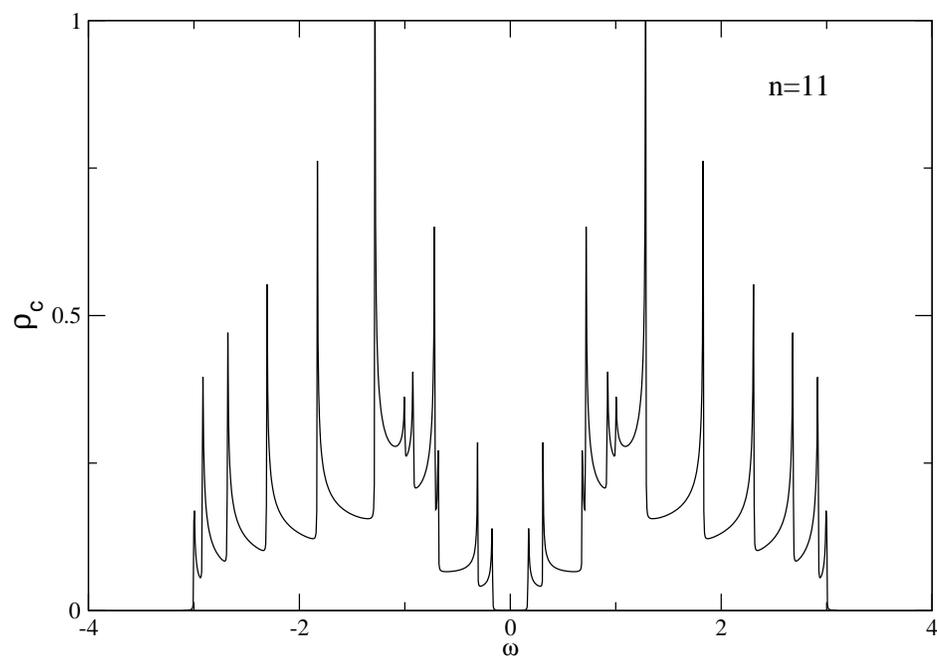


Figura 2.10: Densidade de estados por célula unitária da banda de condução do nanotubo $(11,0)$ que apresenta um comportamento semicondutor.

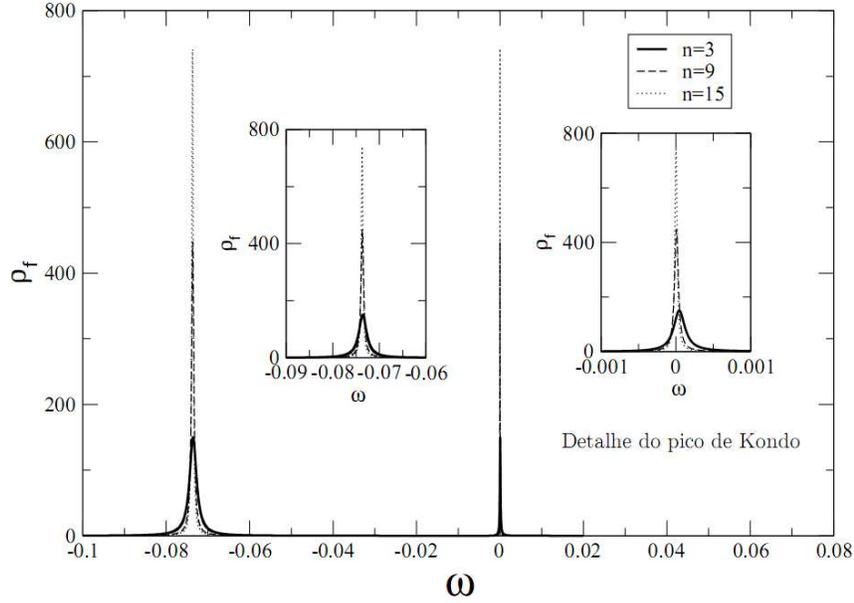


Figura 2.11: densidade de estados dos elétrons f da impureza para $T = 0.01\Delta$, com $\Delta = 0.01$. No quadro superior esquerdo apresentamos os detalhes da estrutura não ressonante localizada sobre o $E_f = -0.08$ e no quadro superior direito mostramos os detalhes do pico de Kondo localizado em $\mu = 0$.

mais estreito, indicando que a temperatura de Kondo diminui, conforme vemos no quadro superior direito da Fig. (2.11)

2.3.5 O NCPU do tipo zigzag com impureza magnética acoplada lateralmente em sua superfície na presença de campo magnético.

Recentemente alguns pesquisadores têm voltado sua atenção para os efeitos de um campo magnético em nanotubos de carbono. Este estudo é de grande importância para explorar as mudanças induzidas pelo campo magnético so-

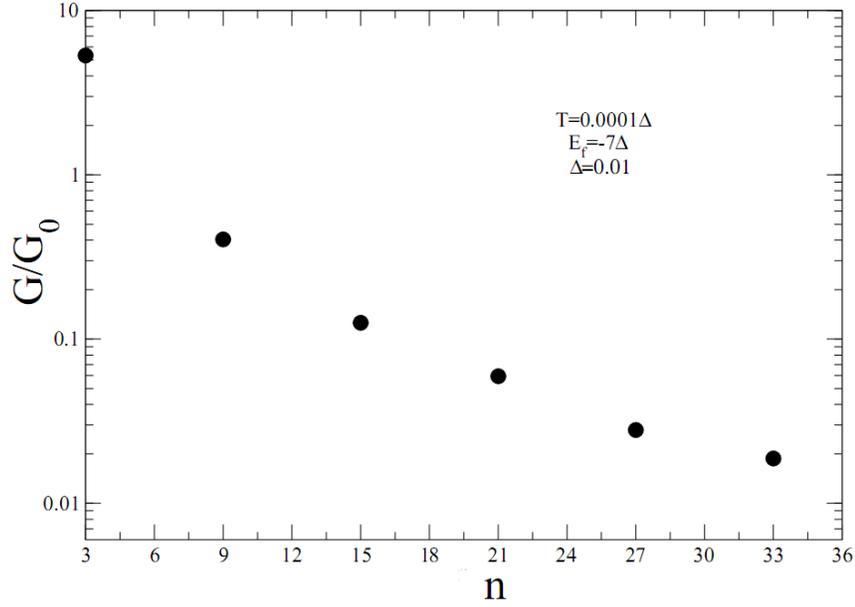


Figura 2.12: Condutância linear normalizada em unidades arbitrárias em função do diâmetro do tubo, aqui representado pelo parâmetro n . os parâmetros utilizados são indicados na figura.

bre os pontos quânticos de nanotubos de carbono (PQNC), que pode ser considerado como a unidade básica da nanoeletrônica dos nanotubos. Combinando a interação dos campos magnéticos com efeitos quânticos das nanoestruturas, podemos investigar a influência do fluxo magnético e da temperatura finita nas propriedades eletrônicas e de transporte de sistemas de nanotubos de carbono.

De forma semelhante à seção anterior vamos considerar a mesma geometria de um ponto quântico acoplado lateralmente a um NCPU (figura (2.8)), porém agora, vamos aplicar um campo magnético \vec{B} na direção axial do nanotubo do tipo zigzag de diâmetro D [43]. Aqui, o ponto quântico não sofre ação do campo magnético e novamente é descrito pelo método atômico

de U infinito. Usando a aproximação “tight-binding” (de ligação forte) para calcular as funções de Green do nanotubo, estamos interessados em estudar o comportamento do efeito Kondo quando \vec{B} induz uma transição metal-isolante no NCPU.

O efeito do campo magnético aplicado paralelamente à direção axial do tubo é considerado adotando-se a aproximação de Pierls [42]. Essencialmente, a aproximação de Pierls corresponde à adição de uma fase na integral de hopping do hamiltoniano de ligação forte. Como esperado, a fase depende da configuração espacial dos átomos do tubo e na escolha do gauge do potencial vetor. O fluxo magnético (ϕ) que atravessa a seção transversal do tubo é escrito em termos do quantum de fluxo ($\phi_o = hc/e$).

Para os NCPUs metálicos, o período das oscilações de Aharonov-Bohm (OAB) obtidos desta forma é exatamente ϕ_o , considerando que um nanotubo semicondutor sofre uma transição para o tubo metálico quando a razão entre o fluxo magnético e o quantum de fluxo é $\phi/\phi_o = 1/3$. Investigamos o efeito Kondo considerando um NCPU sob um dado fluxo magnético que promoverá uma transição metal-isolante. A energia de dispersão $E_q(k, \phi)$ para o nanotubo ziguezague na presença de um fluxo magnético ϕ/ϕ_o e dentro da aproximação de Pierls [42], pode ser escrita como

$$E_q(k, \phi) = \pm \gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \tilde{q} + 4 \cos^2 \tilde{q} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.57)$$

com $\tilde{q} = \frac{q\pi}{n} + \frac{a\phi}{D\phi_o}$ e para $-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}$; $q = 1, \dots, 2n$, D é o diâmetro do tubo, e a é o parâmetro de rede e γ_0 , como no caso anterior, ≈ 2.7 eV.

2.3.6 Resultados e conclusões

Para ilustrar o efeito do campo magnético na estrutura eletrônica do nanotubo, apresentamos a Fig. (2.13), que mostra a evolução da densidade de estados por célula unitária de um NCPU, para os valores $\phi/\phi_0 = 0.0, 1/3$ e 0.5 do fluxo magnético. A energia ω é dada em termos de γ_o . Quando o campo magnético é variado, o “gap” de energia na densidade de estados é modificado, começando a ser reduzido até o valor de $\phi/\phi_0 = 1/3$, onde a transição metal-isolante ocorre. Para analisar o efeito Kondo, calculamos a densidade de estados local quando $\phi/\phi_0 = 1/3$ no sítio do nanotubo e na impureza.

Na Fig. (2.14) apresentamos a densidade de estados (ρ_c) do NCPU e também a densidade de estados no sítio da impureza (ρ_f) para o valor de $E_f = -5.0\Delta$, no regime Kondo, para uma temperatura de $T = 0.005\Delta$. As energias são escritas em termos dos parâmetros $\Delta = \pi V^2/W$, com $W = 6\gamma_o = 2D$. Podemos identificar duas estruturas bem características na densidade de estados: um pico não ressonante localizado em torno de E_f e o pico de Kondo localizado sobre o potencial químico $\mu = 0$. Para melhor visualizar a região Kondo, apresentamos na Fig. (2.15) os resultados da densidade de estados local da impureza numa janela de energia de interesse. Fica claro que para este valor de fluxo magnético particular o pico de Kondo é bem definido, indicando o comportamento metálico do tubo.

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que a aplicação do modelo atômico com U infinito é bastante relevante para o estudo da origem do efeito Kondo quando um campo magnético induz uma transição metal-isolante em um NCPU semiconductor. Considerando o caso em que a razão entre o fluxo magnético e o quantum de fluxo é $\phi/\phi_0 = 1/3$ apresentamos resultados da densidade de estados eletrônica que caracterizam bem a estru-

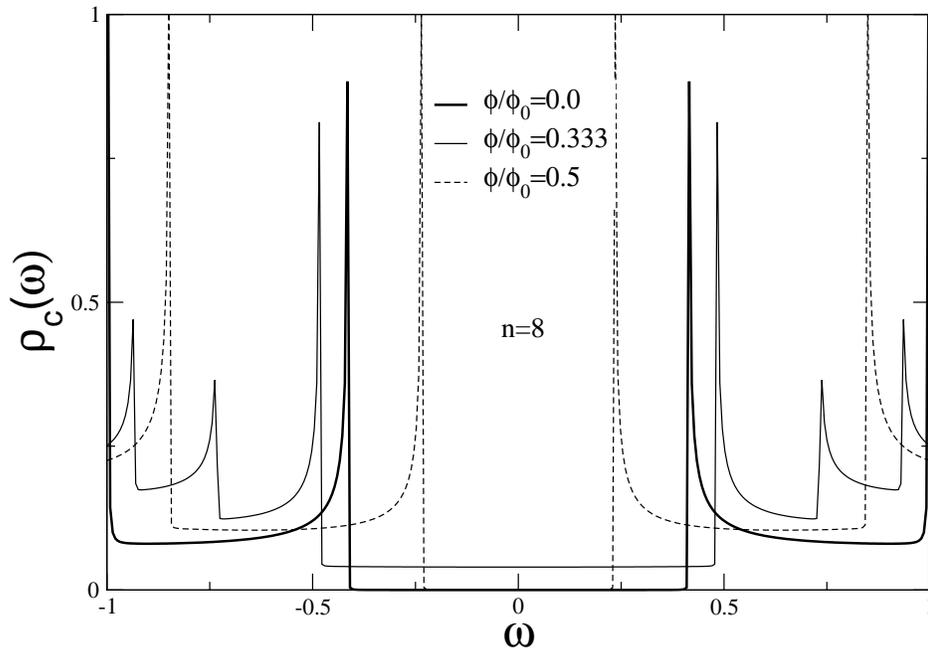


Figura 2.13: Densidade de estados por célula unitária da banda de condução de um NCPU (8,0) para os valores de fluxo magnético $\phi/\phi_0 = 0.0, 1/3$, e 0.5.

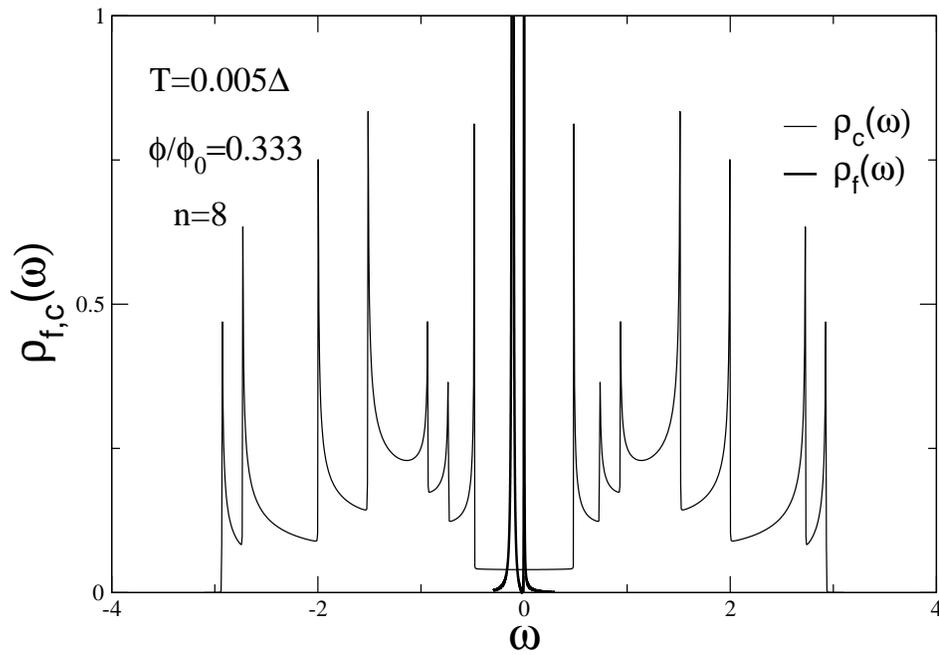


Figura 2.14: Densidade de estados de um NCPU (8,0), para $\phi/\phi_0 = 1/3$, temperatura $T = 0.005\Delta$ e o nível localizado f em $E_f = -5.0\Delta$ no regime Kondo.

tura do pico de Kondo no potencial químico. Este estudo abre a possibilidade da investigação mais detalhada da forte correlação eletrônica nestes sistemas nanoestruturados, que estão sendo frequentemente estudados, aplicando-se a teoria de bandas.

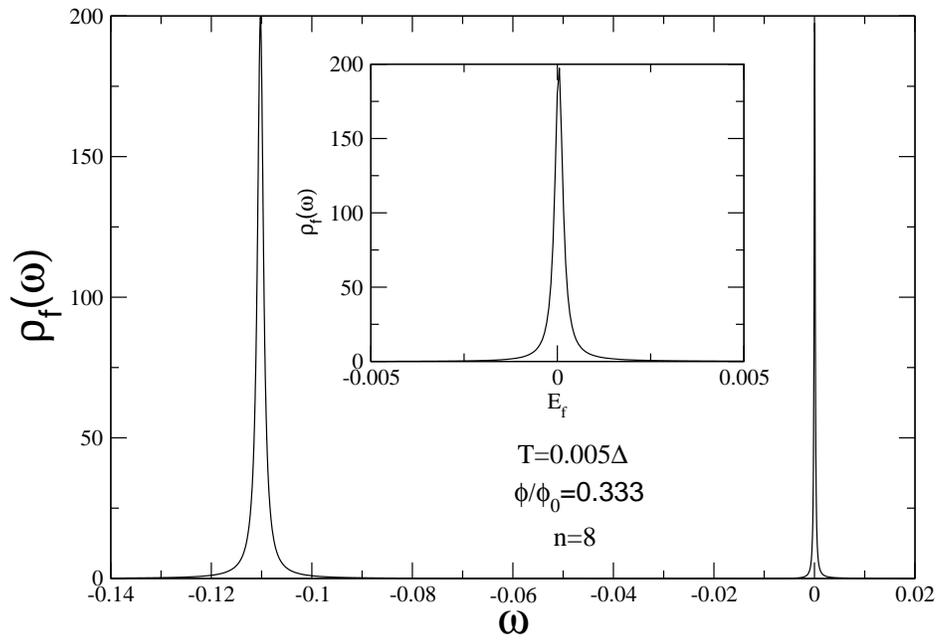


Figura 2.15: Detalhe do pico de Kondo correspondendo aos mesmos parâmetros da Fig. (2.14).

Capítulo 3

O caso do U finito

Em sistemas tradicionais de íons magnéticos dissolvidos em matrizes metálicas, tal como íons de Co dissolvidos em Au, não é possível controlar microscopicamente os parâmetros de Kondo. Com o advento da nanotecnologia o efeito Kondo foi realizado experimentalmente em pontos quânticos (PQ), com completo controle sobre todos os parâmetros relevantes [30].

Pontos quânticos são átomos artificiais que oferecem um alto grau de controle sobre os parâmetros do sistema por meio de simples portas eletrostáticas, permitindo o confinamento nanométrico dos elétrons. O acoplamento entre o ponto quântico e o reservatório eletrônico produz efeitos de tunelamento que podem modificar os níveis de energia discreta do PQ, transformando-os em complicadas funções de onda de muitos corpos. Quando elétrons de condução se movem na nanoestrutura, uma nuvem de “spins” atômicos se forma, em completa analogia com o efeito Kondo em sólidos contendo impurezas magnéticas.

Neste capítulo entraremos na parte principal desta tese, onde apresentaremos uma solução aproximada para o modelo da impureza de Anderson com energia de repulsão coulombiana finita entre os elétrons localizados (U finito),

que chamaremos de método atômico [31]. A generalização para o modelo de Anderson periódico (MAP) é imediata e será apresentada no cap. 4.

O hamiltoniano de Anderson consiste de dois tipos de elétrons: os elétrons f localizados nos sítios da rede e os elétrons c itinerantes na banda de condução. Para estudar este problema, foi considerado o método de expansão em cumulantes do MAP, aplicando a hibridização como perturbação [15]. Obtivemos uma expressão formal para as funções de Green (FG) de um elétron que continha cumulantes tão complexos de calcular quanto as próprias FG originais. O método atômico consiste em substituir os cumulantes efetivos por aqueles que correspondem ao caso especial do MAP com solução exata.

Em geral o modelo de Anderson não possui solução analítica, mas quando as energias de todos os N estados de condução são colapsadas em um único nível (banda de condução de largura zero) e a hibridização é local (independente do vetor de onda \vec{k}), o hamiltoniano de Anderson tem solução exata e as funções de Green eletrônicas podem ser calculadas analiticamente. Neste caso, é necessário estudar somente um único sítio de impureza, que pode possuir até quatro elétrons: dois elétrons f e dois elétrons c . Os elétrons f podem se encontrar nos seguintes estados: um estado $|0\rangle$ com nenhum elétron, um elétron com “spin” para cima $|+\rangle$ ou com “spin” para baixo $|-\rangle$ e um estado de dupla ocupação $|d\rangle$ com dois elétrons no mesmo sítio. De forma similar podemos construir os quatro estados dos elétrons de condução c : $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$. Para um dado sítio de impureza, temos então um vetor do espaço de estados de dimensão dezesseis. O Hamiltoniano de Anderson correspondente é então facilmente diagonalizável, resultando em dezesseis autoestados e dezesseis autovalores, que chamaremos de solução atômica de Anderson (SAA). Este sistema de Anderson mínimo apresenta as excitações

fundamentais que geram o efeito Kondo.

Iremos então aplicar a SAA como uma “semente” do método atômico [16] para gerar as soluções aproximadas, tanto para a impureza como também para a rede de Anderson no caso de U finito (cap. 4).

O método atômico é capaz de descrever quantitativamente todos os regimes do modelo da impureza de Anderson (MIA), nos limites de fraco, intermediária e forte correlação U . Devido à simplicidade da sua implementação e baixo custo computacional, o método atômico é uma boa candidata para descrever sistemas de impurezas fortemente correlacionadas que exibem o efeito Kondo, tais como pontos quânticos [16] e nanotubos de carbono [17].

Na seção 3.1 apresentaremos a teoria geral para o cálculo das funções de Green aproximadas de método atômico usando a solução atômica de Anderson.

Na seção 3.2-3.3 discutiremos o caso da completeza no cálculo dos números de ocupação e a importância da satisfação da regra de soma de Friedel no método atômico, já que no caso de U finito a completeza é sempre satisfeita.

Nas seções 3.4-3.5 apresentaremos os resultados do método atômico, analisando a formação do pico de Kondo e também os diferentes regimes do modelo, tal como o regime de correlação forte e fraco, regime vazio, de valência intermediária, regime Kondo e regime magnético.

Na seção 3.6 apresentamos uma aplicação do método atômico para o caso de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico. O sistema pode ser modelado pela impureza de Anderson e os resultados obtidos concordam bem com resultados experimentais.

O cálculo completo da solução atômica de Anderson pode ser encontrado no apêndice B.

3.1 Teoria geral.

O Hamiltoniano da rede de Anderson para o caso de U finito pode ser escrita como:

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{j,\sigma} E_{f,\sigma} f_{j,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + U \sum_j n_{j,\sigma} n_{j,\bar{\sigma}} + H_h,$$

onde os operadores $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ e $c_{\mathbf{k},\sigma}$ são os operadores de criação e destruição dos elétrons da banda de condução (elétrons-c) com vetor de onda \mathbf{k} , componente de spin σ e energias $E_{\mathbf{k},\sigma}$. Os $f_{i,\sigma}^\dagger$ e $f_{i,\sigma}$ são os operadores correspondentes aos elétrons- f no estado de Wannier localizado no sítio j , com componente de spin σ e energia $E_{f,\sigma}$ que é independente do sítio. O terceiro termo é a repulsão coulombiana entre os elétrons localizados em cada sítio da rede, onde $n_{j,\sigma} = f_{j,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma}$ é o número de elétrons- f com componente de spin σ no sítio j e o símbolo $\bar{\sigma}$ representa a componente de spin oposta ao σ . O quarto termo H_h descreve a hibridização entre os elétrons localizados e os elétrons de condução

$$H_h = \sum_{j,\mathbf{k},\sigma} (V_{j,\mathbf{k},\sigma} f_{j,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + V_{j,\mathbf{k},\sigma}^* c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger f_{j,\sigma}), \quad (3.1)$$

A constante de hibridização $V_{j,\mathbf{k},\sigma}$ na Eq. (3.1) é dada por

$$V_{j,\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} V_\sigma(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j), \quad (3.2)$$

e quando os operadores de Hubbard são introduzidos na Eq. (3.1), o hamiltoniano da hibridização H_h é transformado para:

$$H_h = \sum_{jba,\mathbf{k}\sigma} \left(V_{jba,\mathbf{k}\sigma} X_{j,ba}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{jba,\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger X_{j,ba} \right), \quad (3.3)$$

com constante de hibridização $V_{j\alpha,\mathbf{k}\sigma}$. O $\alpha = (b, a)$ descreve as transições $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$, onde o estado local $|a\rangle$ tem um elétron a mais que o estado

$|b\rangle$. Existem quatro estados locais por sítio: $|0\rangle$, $|+\rangle$, $|-\rangle$ e $|d\rangle = |+, -\rangle$, e existem somente quatro operadores X que destroem um elétron local em um dado sítio. A relação de identidade no espaço dos estados localizados no sítio j é

$$X_{j,oo} + X_{j,\sigma\sigma} + X_{j,\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_{j,dd} = I. \quad (3.4)$$

Onde $\bar{\sigma} = -\sigma$, e os quatro $X_{f,aa}$ são os projetores para os estados $|f, a\rangle$. os números de ocupação na impureza $n_{f,a} = \langle X_{f,aa} \rangle$ satisfazem a relação de “completeza”

$$n_{f,0} + n_{f,\sigma} + n_{f,\bar{\sigma}} + n_{f,d} = 1. \quad (3.5)$$

Usamos os índices $I_x = 1, 2, 3, 4$ para caracterizar esses operadores X :

I_x	1	2	3	4
$\alpha = (b, a)$	(0, +)	(0, -)	(-, d)	(+, d)

(3.6)

de forma que $I_x = 1, 3$ destrói um elétron com spin up e $I_x = 2, 4$ destrói um elétron com spin down. Usamos $\sigma = +$ e $\sigma = -$ em vez de $\sigma = \uparrow$ e $\sigma = \downarrow$ para enfatizar que o spin pertence a um elétron local. Para simplificar os cálculos vamos introduzir as duas matrizes

$$\{\mathbf{M}\}_{\alpha, \alpha'} = M_{\alpha\alpha'}^{eff}(\mathbf{k}, z, u), \quad (3.7)$$

e

$$\{\mathbf{W}\}_{\alpha', \alpha} = W_{\alpha', \alpha}(\mathbf{k}, \sigma, z), \quad (3.8)$$

onde \mathbf{M} a matriz de cumulante efetivo [2] e a matriz \mathbf{W} , aplicada no cálculo do MAP, é definida na Eq. (3.8) com seus elementos de matriz definidos na Eq. (3.9)

$$W_{\alpha', \alpha}(\mathbf{k}, \sigma, z_n) = V(\alpha', \mathbf{k}, \sigma) V^*(\alpha, \mathbf{k}, \sigma) \mathcal{G}_{c, \sigma}^0(\mathbf{k}, z_n), \quad (3.9)$$

onde $z_n = i\omega_n$ são as frequências de Matsubara e

$$\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z_n) = \frac{-1}{z_n - \varepsilon(\mathbf{k}, \sigma)}, \quad (3.10)$$

é a FG dos elétrons de condução. Uma matriz semelhante aparece no caso da impureza

$$\{\mathbf{W}\}_{\alpha',\alpha} = W_{\alpha',\alpha}(\sigma, z). \quad (3.11)$$

com elementos de matriz definidos na Eq. (3.12)

$$W_{\alpha',\alpha}(\sigma, z) = \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k}} V(\alpha', \mathbf{k}, \sigma) V^*(\alpha, \mathbf{k}, \sigma) \mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z). \quad (3.12)$$

A hibridização é independente do spin no modelo de Anderson, de forma que

$$V(0\sigma, \mathbf{k}, \bar{\sigma}) = V(\bar{\sigma}d, \mathbf{k}, \bar{\sigma}) = V(0\bar{\sigma}, \mathbf{k}, \sigma) = V(\sigma d, \mathbf{k}, \sigma) = 0.$$

vamos assumir uma mistura de caráter puramente local, de forma que $V_\sigma(\mathbf{k})$ na Eq. (3.1) é independente de \mathbf{k} e quando introduzimos os operadores de Hubbard obtemos

$$V(0\sigma, \mathbf{k}, \sigma) = V, \quad (3.13)$$

$$V(\bar{\sigma}d, \mathbf{k}, \sigma) = \sigma V, \quad (3.14)$$

onde assumimos também que $V_\sigma(\mathbf{k})$ é independente de $\sigma = \pm 1$.

Quando o hamiltoniano é independente do spin ou comuta com a componente z do spin, as matrizes 4×4 , \mathbf{G}^{ff} , \mathbf{M} , \mathbf{W} e $\mathbf{A} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{M}$ com

$$A_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \sigma, z) \equiv (\mathbf{W} \cdot \mathbf{M})_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha_1} W_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}, \sigma, z) M_{\alpha_1\alpha'}(\mathbf{k}, \sigma, z), \quad (3.15)$$

podem ser diagonalizadas dentro de duas matrizes 2×2 , ou seja:

$$\mathbf{G}^{ff} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{\uparrow}^{ff} & 0 \\ 0 & \mathbf{G}_{\downarrow}^{ff} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Nesta matriz, os índices I_x definidos na Eq. (3.6) foram rearranjados de forma que $I_x = 1, 3$ aparece na $\mathbf{G}_{\uparrow}^{ff}$ e $I_x = 2, 4$ aparece na $\mathbf{G}_{\downarrow}^{ff}$. Aplicando as Eqs. (3.13,3.14), achamos para o MAP

$$\mathbf{W}_{\uparrow}(\mathbf{k}, z) = |V|^2 \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

$$\mathbf{W}_{\downarrow}(\mathbf{k}, z) = |V|^2 \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

onde $\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z)$ é dado pela Eq. (3.10). Para uma impureza localizada na origem, temos que

$$\mathbf{W}_{\uparrow}(z) = |V|^2 \varphi_{\uparrow}(z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{W}_{\downarrow}(z) = |V|^2 \varphi_{\downarrow}(z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

onde

$$\varphi_{\sigma}(z) = \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z). \quad (3.21)$$

Para uma banda retangular com meia largura de banda D num intervalo de $[A, B]$, com $B = A + 2D$, temos

$$\varphi_{\sigma}(z) = \frac{1}{2D} \ln \left(\frac{z - B + \mu}{z + A + \mu} \right), \quad (3.22)$$

onde o potencial químico μ aparece em $\varphi_{\sigma}(z)$ devido ao fato de $\varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) = E_{\mathbf{k},\sigma} - \mu$ na $\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z)$.

A partir da Eq. (3.16) podemos escrever as FG efetivas como [2]

$$\mathbf{G}_\sigma^{ff} = \mathbf{M}_\sigma \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A}_\sigma)^{-1}, \quad (3.23)$$

e

$$\mathbf{M}_\sigma = (\mathbf{I} + \mathbf{G}_\sigma^{ff} \cdot \mathbf{W}_\sigma)^{-1} \cdot \mathbf{G}_\sigma^{ff}. \quad (3.24)$$

Substituindo o \mathbf{G}_σ^{ff} na Eq. (3.24) pela solução exata $\mathbf{G}_\sigma^{ff,at}$ para o problema com largura de banda zero, encontramos o cumulante efetivo correspondente \mathbf{M}_σ^{at} , e então definimos $\mathbf{A}_\sigma^{ap} = \mathbf{W}_\sigma \cdot \mathbf{M}_\sigma^{at}$. Vamos escrever

$$\mathbf{M}_\uparrow^{at} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} \quad ; \quad \mathbf{M}_\downarrow^{at} = \begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

e

$$\mathbf{A}_\uparrow^{ap} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{pmatrix} \quad ; \quad \mathbf{A}_\downarrow^{ap} = \begin{pmatrix} a_{22} & a_{24} \\ a_{42} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Das Eqs. (3.19,3.20) e $\mathbf{A}_\sigma^{ap} = \mathbf{W}_\sigma \cdot \mathbf{M}_\sigma^{at}$ encontramos

$$\begin{aligned} a_{11} &= \varphi_\uparrow(z) (m_{11} + m_{31}) & ; & & a_{22} &= \varphi_\downarrow(z) (m_{22} - m_{42}) \\ a_{33} &= \varphi_\uparrow(z) (m_{33} + m_{13}) & ; & & a_{44} &= \varphi_\downarrow(z) (m_{44} - m_{24}) \\ a_{31} &= a_{11} & ; & & a_{42} &= -a_{22} \\ a_{13} &= a_{33} & ; & & a_{24} &= -a_{44}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Substituindo \mathbf{M}_σ^{at} e \mathbf{A}_σ^{ap} na Eq. (3.23), obtemos a FG aproximada $\mathbf{G}_\sigma^{ff,ap}$ que chamaremos simplesmente de \mathbf{G}_σ^{ff} .

$$\mathbf{G}_\uparrow^{ff}(i\omega) = \frac{\begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} - |V|^2 \varphi_\uparrow(i\omega) (m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_\uparrow(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})} \quad (3.28)$$

e

$$\mathbf{G}_{\downarrow}^{ff}(i\omega) = \frac{\begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix} - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22}m_{44} - m_{24}m_{42}) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}. \quad (3.29)$$

Da mesma forma podemos obter as funções de Green para os elétrons de condução e a função de Green cruzada. Podemos reescrevê-las em termos das FG dos elétrons f [2].

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\uparrow}^{cc}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', i\omega) &= \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \delta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \\ &+ \frac{|V|^2}{N_s} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{(m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}', i\omega), \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\downarrow}^{cc}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', i\omega) &= \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \delta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \\ &+ \frac{|V|^2}{N_s} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{(mm_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}', i\omega) \end{aligned} \quad (3.31)$$

e a função de Green cruzada G_{σ}^{cf} é definida como um vetor linha de duas componentes [2]

$$G_{\sigma}^{cf} = (G_{0\sigma,\sigma}^{cf}, G_{\sigma d,\sigma}^{cf}) \quad (3.32)$$

$$\mathbf{G}_{\uparrow}^{cf}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{11} + m_{31} & , m_{13} + m_{33} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})} \quad (3.33)$$

$$\mathbf{G}_{\downarrow}^{cf}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{22} - m_{42} & , m_{24} - m_{44} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})} \quad (3.34)$$

Agora iremos aproximar os cumulantes efetivos M_σ que aparecem nas Eqs. (3.28-3.29), já que não conhecemos a solução exata do problema. Para fazer esta aproximação, consideraremos a função de Green atômica exata $G_\sigma^{ff,at}(z)$ para a impureza de Anderson, no qual tem a mesma forma da Eq. (3.23):

$$\mathbf{G}_\sigma^{ff,at} = \mathbf{M}_\sigma^{at} \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{W}_\sigma^o \mathbf{M}_\sigma^{at})^{-1}. \quad (3.35)$$

Desta equação, calculamos o cumulante atômico exato \mathbf{M}_σ^{at}

$$\mathbf{M}_\sigma^{at} = (\mathbf{I} + \mathbf{G}_\sigma^{ff,at} \cdot \mathbf{W}_\sigma^o)^{-1} \cdot \mathbf{G}_\sigma^{ff,at}, \quad (3.36)$$

que para uma impureza localizada na origem, podemos redefinir as Eqs. (3.19,3.20) de forma que

$$\mathbf{W}_\uparrow^o(z) = |\Delta|^2 \varphi_\uparrow^o(z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

$$\mathbf{W}_\downarrow^o(z) = |\Delta|^2 \varphi_\downarrow^o(z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.38)$$

onde

$$\varphi_\sigma^o(z) = \frac{-1}{z - \varepsilon_o - \mu}. \quad (3.39)$$

Aqui substituímos os $\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z)$ na Eq. (3.21) pela função de Green não perturbada correspondente à banda de largura zero localizada em ε_o . Este procedimento superestima a contribuição dos elétrons c [44], já que estes foram todos concentrados em um único nível ε_o . Para amenizar este efeito substituímos V^2 por Δ^2 na Eqs. (3.37-3.38), onde $\Delta = \pi V^2/2D$ é o parâmetro de Anderson.

O método atômico consiste em substituir o cumulante efetivos M_σ , que aparece nas Eqs. (3.28-3.29), pelo cumulante atômico M_σ^{at} , que é definido pela Eq. (3.36) e que é obtido levando em conta as condições definidas pelas

Eqs. (3.37-3.39). Chamamos o cumulante aproximado de M_σ^{ap} e fazemos a seguinte substituição

$$M_\sigma \rightarrow M_\sigma^{ap} \quad (3.40)$$

Procedendo com as inversões de matriz na Eq. (3.36) e aplicando nas Eqs. (3.37,3.38) obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\uparrow^{ap}(i\omega) &= \begin{pmatrix} m_{11}^{ap} & m_{13}^{ap} \\ m_{31}^{ap} & m_{33}^{ap} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\begin{pmatrix} g_{11} & g_{13} \\ g_{31} & g_{33} \end{pmatrix} + |\Delta|^2 \varphi_\uparrow^o(i\omega) (g_{11}g_{33} - g_{13}g_{31}) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}{1 + |\Delta|^2 \varphi_\uparrow^o(i\omega) (g_{11} + g_{33} + g_{13} + g_{31})}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\downarrow^{ap}(i\omega) &= \begin{pmatrix} m_{22}^{ap} & m_{24}^{ap} \\ m_{42}^{ap} & m_{44}^{ap} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\begin{pmatrix} g_{22} & g_{24} \\ g_{42} & g_{44} \end{pmatrix} + |\Delta|^2 \varphi_\downarrow^o(i\omega) (g_{22}g_{44} - g_{24}g_{42}) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{1 + |\Delta|^2 \varphi_\downarrow^o(i\omega) (g_{22} + g_{44} - g_{24} - g_{42})}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Onde as funções de Green atômicas g_{ij} dos elétrons f são calculadas no apêndice B. Substituindo as M_σ^{ap} 's nas Eqs. (3.28-3.29) obtemos as funções de Green para o método atômico. As outras funções de Green: de condução G_σ^{cc} e a função de Green cruzada G_σ^{fc} podem ser obtidas da mesma forma, substituindo as M_σ^{ap} 's nas Eqs. (3.30-3.34). Devemos salientar que este procedimento é essencial para obtermos um pico de Kondo bem definido no potencial químico μ com o método atômico. Se no cálculo usarmos somente as Eqs. (3.19-3.22), obteremos uma estrutura errada com dois ou mais picos

em torno do potencial químico, como obtido em trabalhos anteriores usando a solução atômica do modelo de Anderson [45, 46, 47, 48]. No cálculo computacional fixamos o potencial químico em $\mu = 0$ e variamos o nível atômico de condução ε_0 de forma que a regra de soma de Friedel seja satisfeita. Este ponto será discutido mais detalhadamente na seção 3.3.

3.2 O problema da completeza e os números de ocupação.

Aplicando a tabela definida na Eq. (3.6) podemos considerar os dois processos: um deles está associado com $I_x = 1, 3$ que corresponde a destruição de um elétron com “spin up” e o outro está associado com $I_x = 2, 4$, que corresponde a destruição de um elétron com “spin down”. No caso do U finito a completeza é dada por

$$X_{oo} + X_{\sigma\sigma} + X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_{dd} = I. \quad (3.43)$$

Na verdade, estamos interessados no cálculo do valor médio da ocupação da impureza

$$\langle X_{oo} + X_{\sigma\sigma} + X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_{dd} \rangle = 1, \quad (3.44)$$

onde o primeiro termo é o número de ocupação do vácuo, o segundo e o terceiro termo são as ocupações de “spin up” e “spin down” respectivamente e o último termo é a dupla ocupação. Os números no subíndice nos operadores X_{ba} representam as transições na tabela 3.6. Podemos escrever também estas relações como

$$\langle X_1 X_1^\dagger \rangle + \langle X_1^\dagger X_1 \rangle + \langle X_3 X_3^\dagger \rangle + \langle X_3^\dagger X_3 \rangle = 1. \quad (3.45)$$

Para calcular os números de ocupação, aplicamos as funções de Green atômicas

$G_{11}^{ff}(\omega)$ e $G_{33}^{ff}(\omega)$ definidas nas Eqs. (3.28-3.29)

$$\langle X_{oo} \rangle = \langle X_1 X_1^\dagger \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{11}^{ff})(1 - n_F), \quad (3.46)$$

$$\langle X_{\sigma\sigma} \rangle = \langle X_1^\dagger X_1 \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{1,1}^{ff})n_F, \quad (3.47)$$

$$\langle X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} \rangle = \langle X_3 X_3^\dagger \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{33}^{ff})(1 - n_F), \quad (3.48)$$

$$\langle X_{dd} \rangle = \langle X_3^\dagger X_3 \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{33}^{ff})n_F, \quad (3.49)$$

ou podemos usar as funções de Green G_{22}^{ff} e G_{44}^{ff} que estão associadas com os processos $I_x = 2, 4$ para escrever

$$\langle X_2 X_2^\dagger \rangle + \langle X_2^\dagger X_2 \rangle + \langle X_4 X_4^\dagger \rangle + \langle X_4^\dagger X_4 \rangle = 1. \quad (3.50)$$

Podemos usar também as G_{22}^{ff} e G_{44}^{ff} para calcular os números de ocupação. No caso paramagnético ambos os tipos de Função de Green produzem os mesmos resultados

$$\langle X_{oo} \rangle = \langle X_2 X_2^\dagger \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{22}^{ff})(1 - n_F), \quad (3.51)$$

$$\langle X_{\sigma\sigma} \rangle = \langle X_2^\dagger X_2 \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{22}^{ff})n_F, \quad (3.52)$$

$$\langle X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} \rangle = \langle X_4 X_4^\dagger \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{44}^{ff})(1 - n_F), \quad (3.53)$$

$$\langle X_{dd} \rangle = \langle X_4^\dagger X_4 \rangle = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}(G_{44}^{ff})n_F, \quad (3.54)$$

onde $n_F(x) = 1/[1 + \exp(\beta x)]$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

3.3 A regra de soma de Friedel: um critério a ser satisfeito.

A regra de soma de Friedel [49] produz em $T = 0$ a relação entre os estados extras induzidos abaixo do nível de Fermi por um centro espalhador e o deslocamento na fase $\eta_\sigma(\mu)$ sobre o potencial químico μ , obtido pela matriz de transferência $T_{f,\sigma}(z) = V^2 G_{ff,\sigma}^{imp}(z)$, onde V é o potencial espalhador. Para o modelo da impureza de Anderson os estados extras induzidos são dados pelo número de ocupação do estado localizado $n_{f,\sigma}$, e o potencial espalhador é a hibridização que afeta os elétrons de condução. A regra de soma de Friedel (RSF) para o modelo da impureza de Anderson pode ser escrita como [19]

$$\rho_{f\sigma}(\mu) = \frac{\sin^2(\pi n_{f\sigma})}{\Delta\pi}, \quad (3.55)$$

onde $\rho_{f,\sigma}(\mu)$ é a densidade de estados do nível localizado no potencial químico.

O conjunto de funções de Green dadas pelas Eq. (3.28-3.29) definem o método atômico para o modelo da impureza de Anderson. A diferença entre a FG exata e a aproximada é que diferentes energias ε_k aparecem nos propagadores dos elétrons-c no cálculo dos cumulantes efetivos $M_\sigma^{eff}(z)$, enquanto que estas energias são todas concentradas no nível de condução atômico ε_0 no $M_\sigma^{at}(z)$. Apesar de $M_\sigma^{at}(z)$ ser só uma aproximação, ele contém todos os cumulantes da solução exata e desse modo podemos esperar que as FG correspondentes tenham características bastante realísticas. Ainda temos que decidir que valor de ε_0 devemos escolher. Para isso consideramos que a posição do nível atômico de condução deve ser dado por $\xi = \mu \pm \delta\varepsilon_0$. Isso deixa a liberdade de escolha para ε_0 de forma que a regra de soma de Friedel, dada pela Eq. (3.55), deve ser satisfeita. Em um trabalho anterior [1], onde desenvolvemos o método atômico para o caso do modelo da impureza de

Anderson com U infinito, impusemos a satisfação da relação de completeza

$$X_{j,oo} + X_{j,\sigma\sigma} + X_{j,\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = I, \quad (3.56)$$

em vez do cumprimento da regra de soma de Friedel. De forma rigorosa a RSF é válida apenas em $T = 0$, mas podemos usá-la como uma aproximação para temperaturas da ordem da temperatura de Kondo $T_{\mathbf{K}}$, que geralmente é muito baixa. A validade da condição de completeza é muito mais geral que o cumprimento da RSF, pois a completeza é válida para qualquer temperatura e para qualquer intervalo dos parâmetros do modelo. No caso do modelo de Anderson com U finito, a completeza é sempre satisfeita e desta forma não poderíamos aplicá-la como um parâmetro variacional, em vez disso, usamos o cumprimento da regra de soma de Friedel para obter a solução física adequada.

Aplicando os resultados da seção 3.1 e do apêndice B, podemos calcular as componentes da função de Green (f, c) para o caso paramagnético do método atômico com U finito

$$\rho_{f,c}(\omega) = \left(\frac{-1}{\pi} \right) \text{Im}[G^{ff,cc}(\omega)]. \quad (3.57)$$

Todas as curvas estão em unidades de Δ , onde $\Delta = \pi V^2/2D = 0.01$ e $D = 1$.

Na Fig. (3.1) calculamos a densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.001\Delta$ em função de E_f e para o caso de $U \rightarrow \infty$. Neste caso, impusemos a satisfação da completeza e a figura mostra que na região de Kondo extremo $n_f \simeq 1$, existe uma diferença considerável entre a curva de densidade de estados f no potencial químico obtida pela método atômico e a densidade de estados no potencial químico obtida pela regra de soma de Friedel; no detalhe da figura mostramos a evolução do número de ocupação tendendo para o limite Kondo enquanto a completeza é satisfeita.

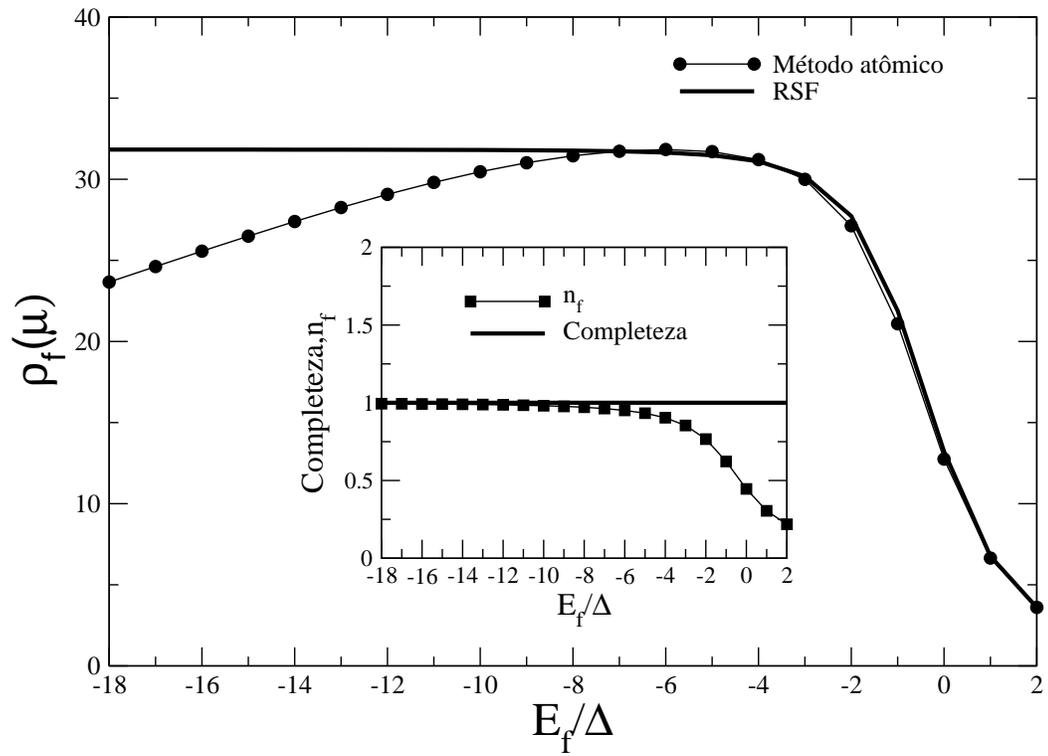


Figura 3.1: Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.001\Delta$, em função de E_f para o caso de $U \rightarrow \infty$ e a regra de soma de Friedel calculada de acordo com a Eq. (3.55). Neste caso impusemos a satisfação da completudeza.

Na Fig. (3.2) impusemos a satisfação da regra de soma de Friedel para o método atômico; no detalhe da figura mostramos que a completudeza é perdida e que na região Kondo a diferença entre o cálculo da completudeza e o valor unitário é muito pequena (menor que 1%), o que justifica o uso da satisfação da regra de soma de Friedel.

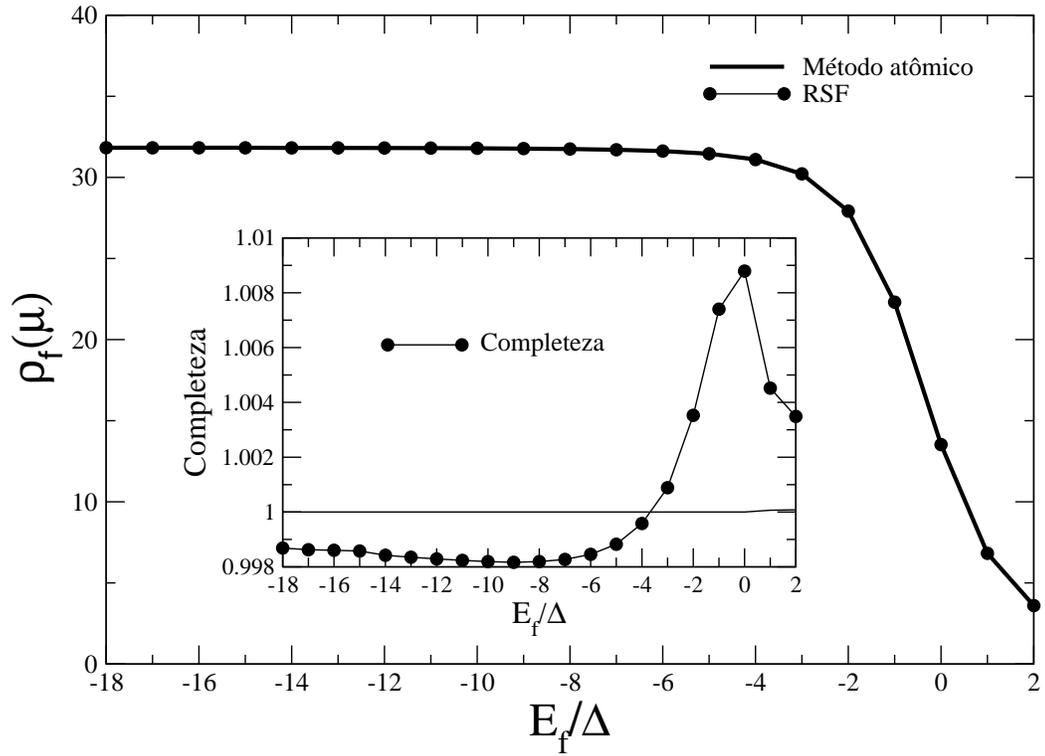


Figura 3.2: Densidade de estados no potencial químico μ para $T = 0.001\Delta$, em função de E_f para o caso de $U \rightarrow \infty$ e a regra de soma de Friedel calculada de acordo com a Eq. (3.55). Neste caso impusemos a satisfação da regra de soma de Friedel

Este critério será utilizado tanto para o caso de U finito quanto para o caso de $U \rightarrow \infty$, já que em geral as temperaturas envolvidas neste efeito são muito baixas.

Vamos agora investigar a evolução do pico de Kondo para o caso de U finito quando a energia de correlação U aumenta e tende ao limite de $U \rightarrow \infty$.

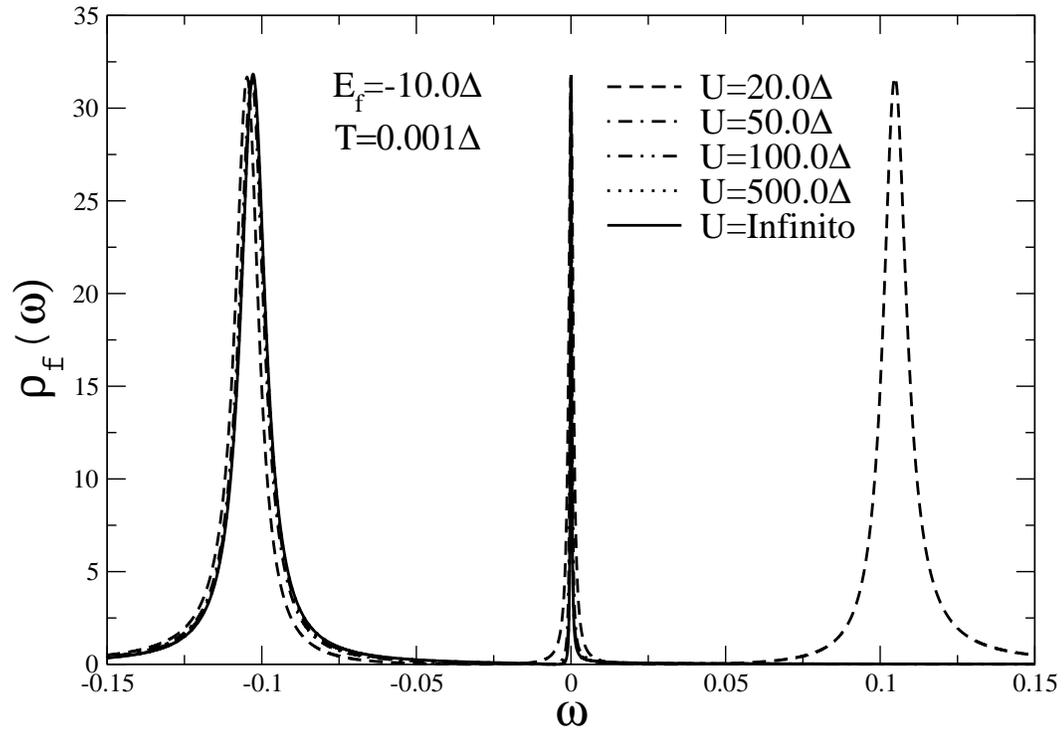


Figura 3.3: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e para alguns valores de U : $U = 20.0\Delta$, $U = 50.0\Delta$, $U = 100.0\Delta$, $U = 500.0\Delta$ e $U \rightarrow \infty$.

Na Fig. (3.3) apresentamos a densidade de estados correspondente a

evolução do pico de Kondo para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e alguns valores de U : $U = 20.0\Delta$, $U = 50.0\Delta$, $U = 100.0\Delta$, $U = 500.0\Delta$ e $U = \infty$. Nesta figura mostramos apenas a banda superior para $U = 20.0\Delta$. Podemos notar que diferentemente dos resultados obtidos por Costi para o GRN [33] em que o pico de Kondo era maior que a banda inferior (localizada em E_f), no método atômico a banda inferior e o pico de Kondo estão na mesma altura. Este resultado representa uma limitação do método atômico que não é capaz de descrever adequadamente efeitos longe da superfície de Fermi (SF). Na construção do método, a “semente” utilizada corresponde à solução atômica, que leva em conta um único vetor de onda “ k ” próximo da SF. Dessa forma, as outras contribuições dos vetores de onda não são consideradas, o que leva a uma não modificação da altura do pico ressonante em E_f .

Na Fig. (3.4) apresentamos os detalhes da banda ressonante localizada em torno de E_f para o valor de $U = 500.0\Delta$, que praticamente coincide com os resultados de $U \rightarrow \infty$. O mesmo ocorre na Fig. (3.5) com o pico de Kondo de $U = 500.0\Delta$ que praticamente coincide com o pico de Kondo de $U \rightarrow \infty$.

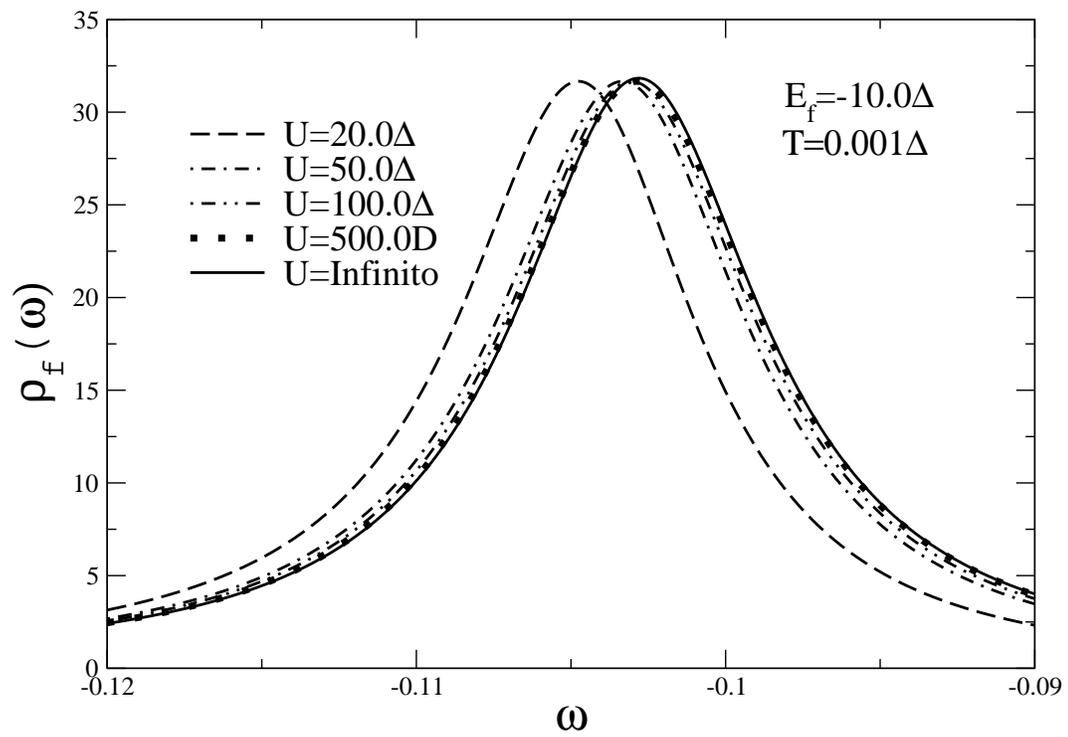


Figura 3.4: detalhe da banda inferior na densidade de estados da Fig. (3.3).

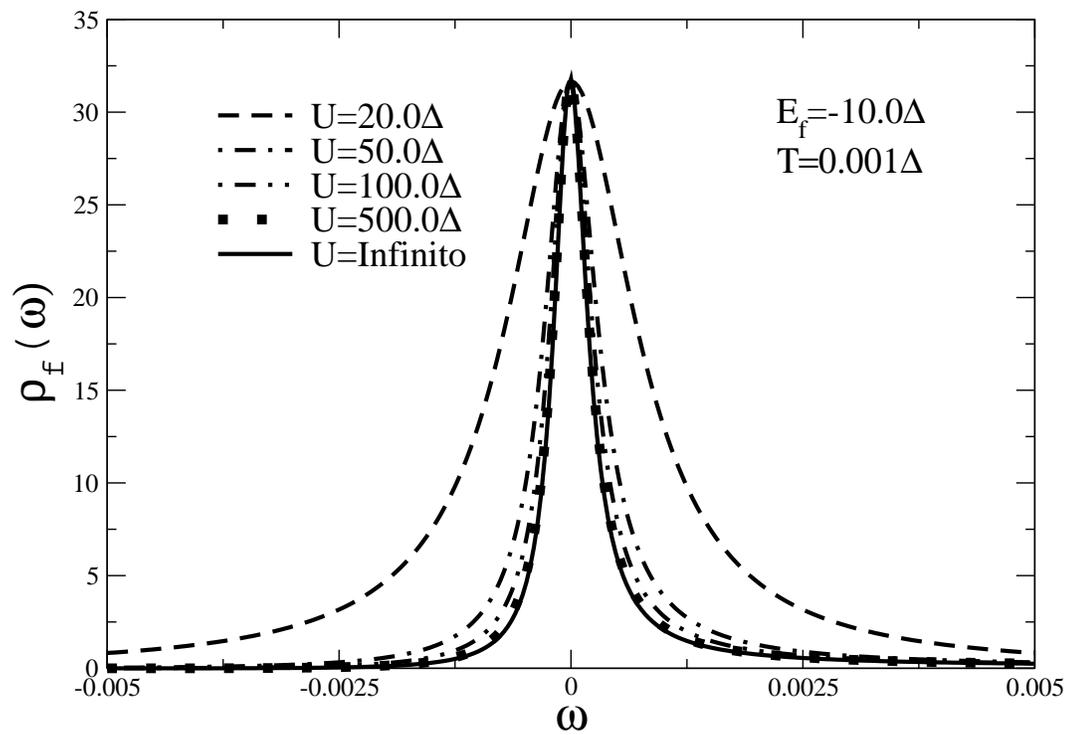


Figura 3.5: Detalhe do pico de Kondo na densidade de estados da Fig. (3.3).

3.4 A emergência do pico de Kondo

No conjunto de Figs. (3.6-3.11) mostramos a evolução da densidade de estados f em função da repulsão coulombiana U . Nesta série de figuras começamos com o limite não correlacionado do U finito e consideramos $U = 1.0\Delta$, $U = 5.0\Delta$, $U = 10.0\Delta$, $U = 15.0\Delta$, $U = 20.0\Delta$ (este valor corresponde ao caso simétrico) e $U = 25.0\Delta$. Observamos que para as Figs. (3.6-3.8), onde a correlação é fraca, existem alguns picos em torno do potencial químico μ , mas o pico de Kondo ainda não foi formado. À medida que aumentamos o valor de U e chegamos em $U \simeq 15.0\Delta$, entramos no regime Kondo, onde o pico está agora bem definido sobre o potencial químico, como indicado na Fig. (3.9). Na Fig. (3.10) para $U = 20.0\Delta$ obtemos o limite simétrico do modelo de Anderson, onde o número de ocupação total dos elétrons localizados é exatamente $n_f = 1.0$. É interessante observar que neste caso o método atômico reproduz corretamente a simetria da densidade de estados. Finalmente para $U = 25.0\Delta$ na Fig. (3.11), o pico de Kondo continua bem localizado sobre o potencial químico.

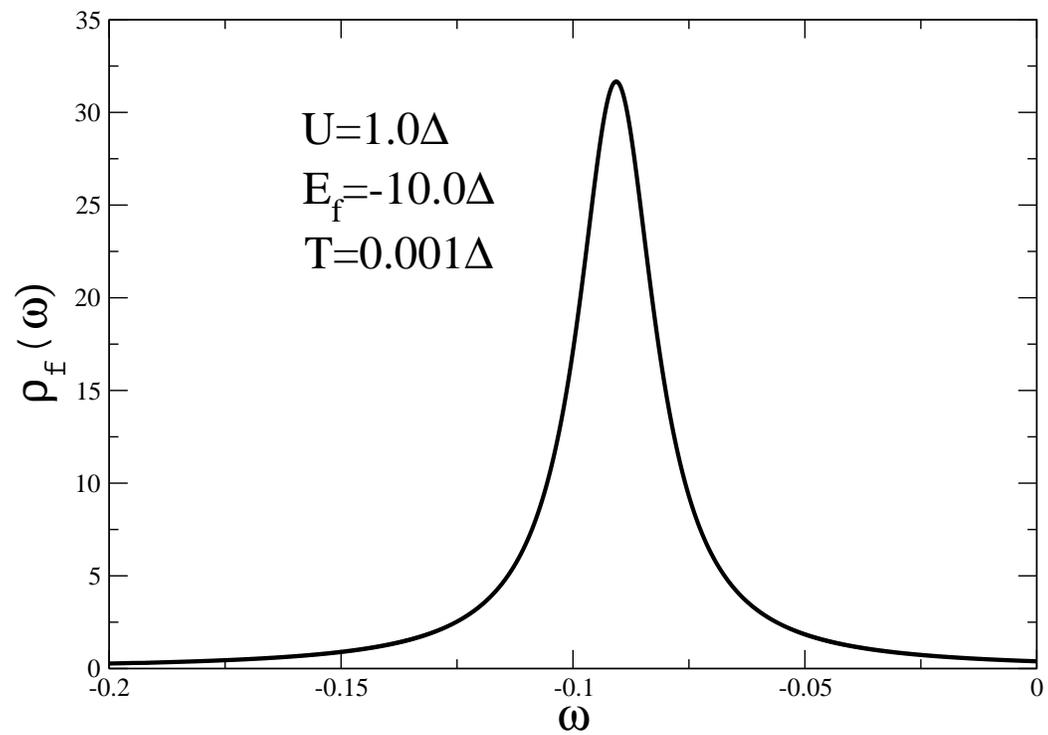


Figura 3.6: Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 1.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

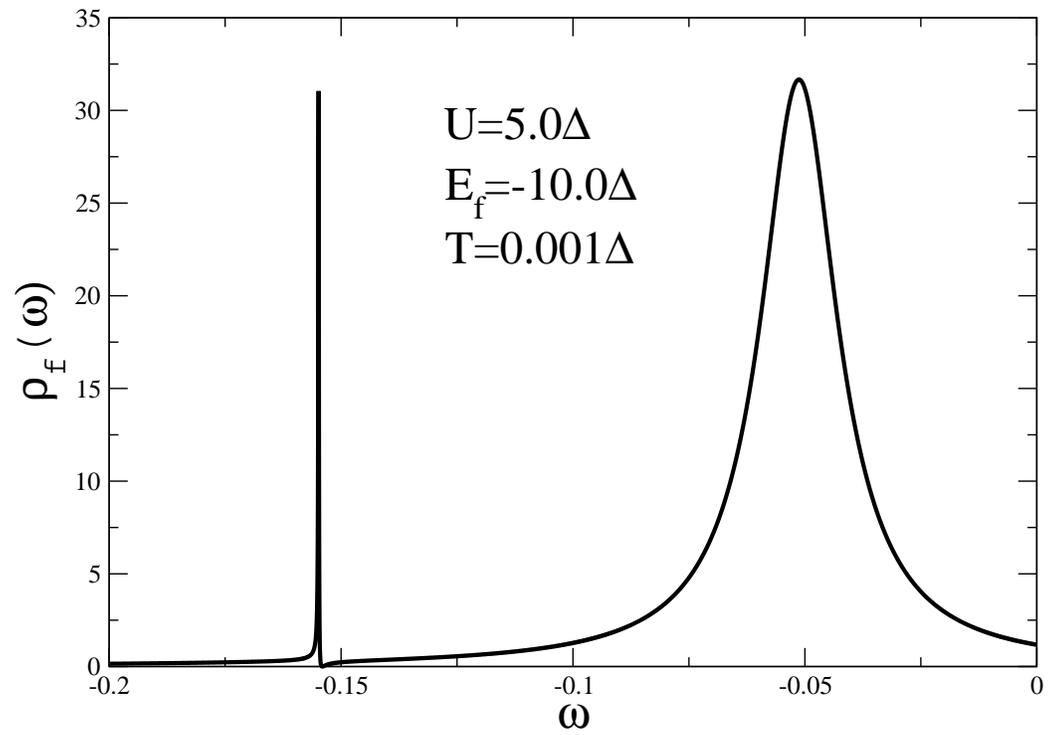


Figura 3.7: Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 5.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

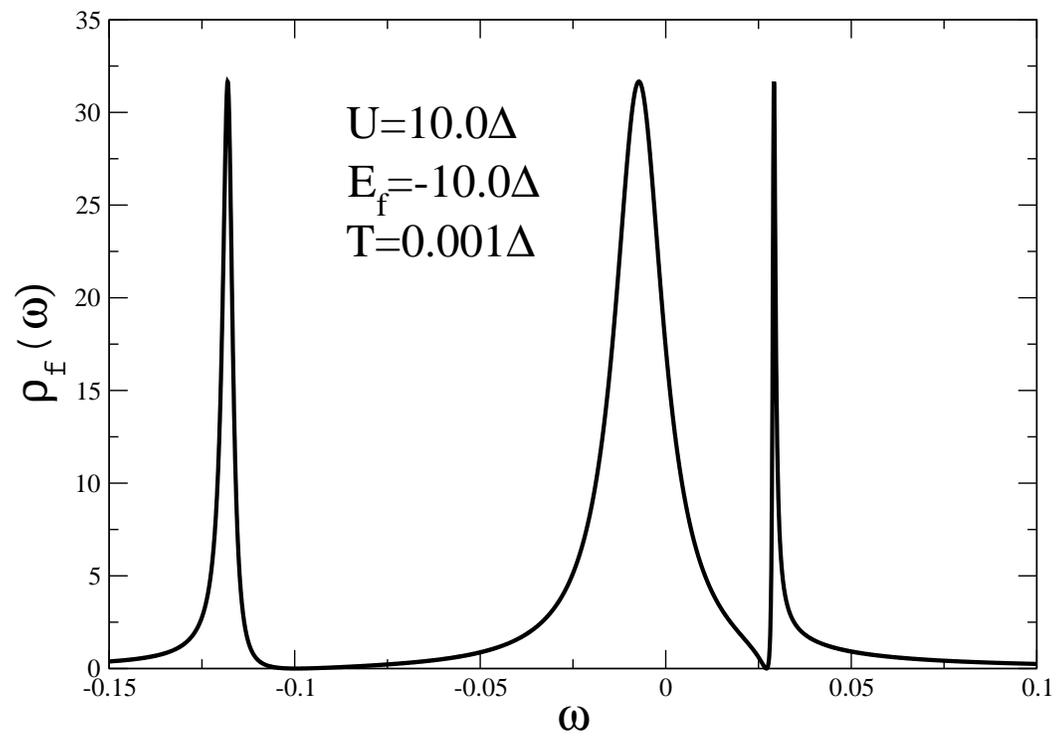


Figura 3.8: Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 10.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

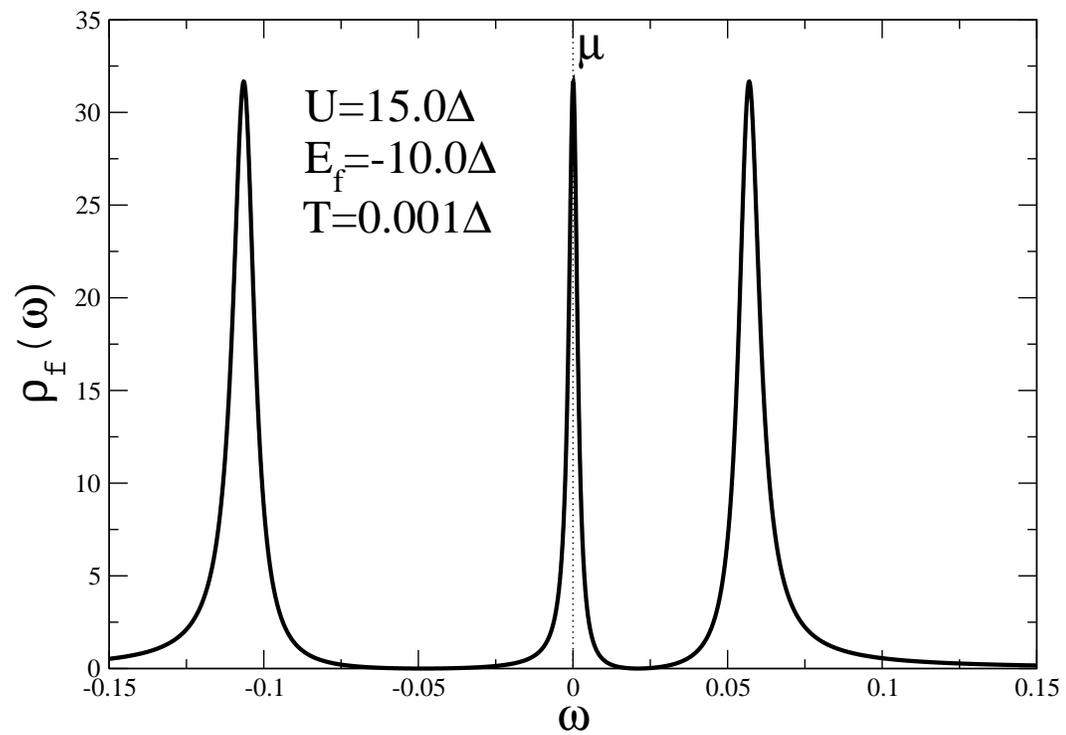


Figura 3.9: Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 15.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

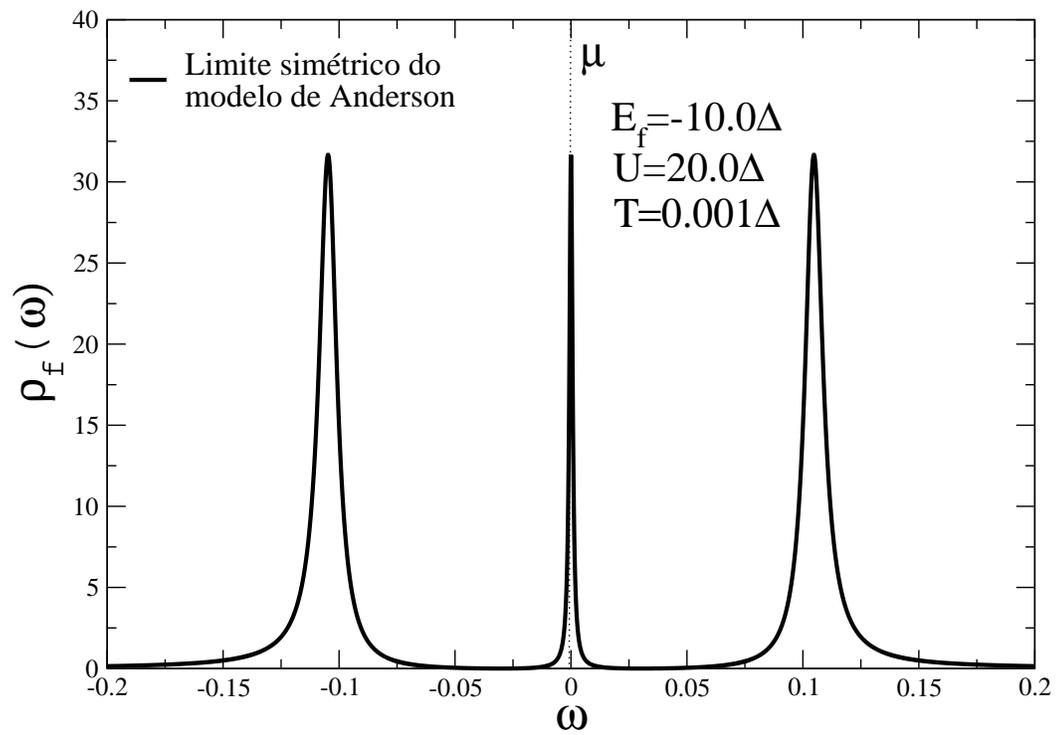


Figura 3.10: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao caso simétrico do modelo e o número de ocupação total dos elétrons localizados é exatamente $n_f = 1.0$

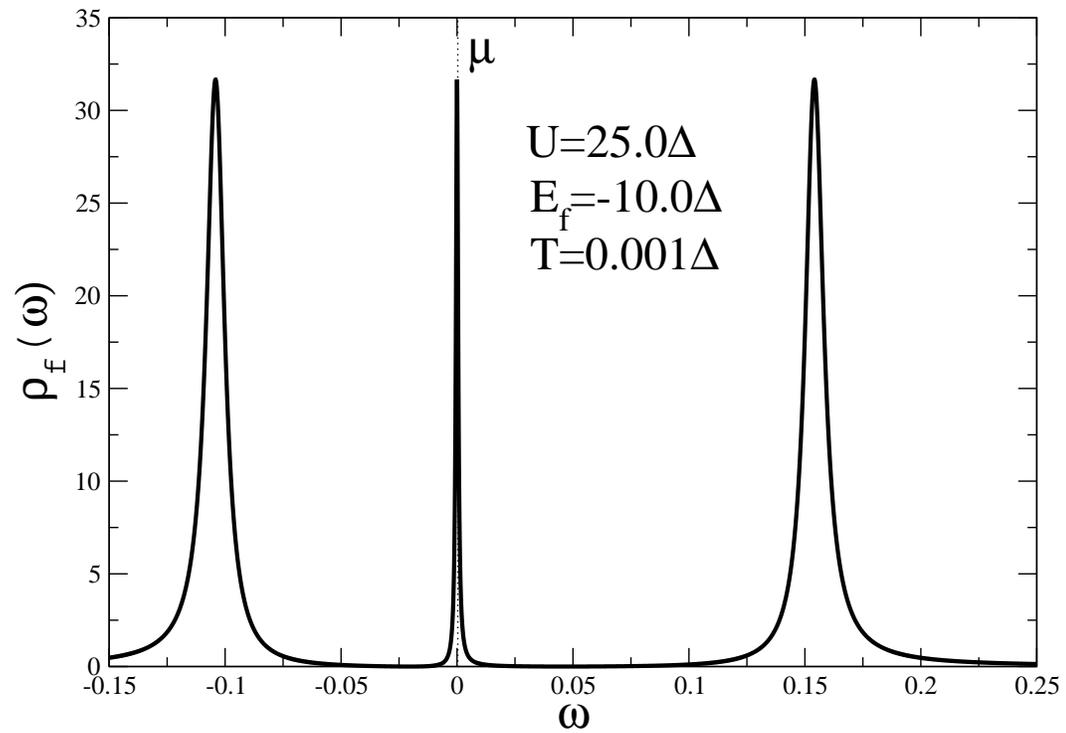


Figura 3.11: Densidade de estados $\rho_f(\omega)$ para $U = 25.0\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

Na Fig. (3.12) apresentamos a densidade de estados dos elétrons f no potencial químico μ . Na região de baixa correlação ($U < 15.0\Delta$), a densidade de estados no potencial químico é pequena, mas aumenta conforme o valor de U aumenta. Para ($U > 15.0\Delta$) entramos no regime Kondo, onde o número

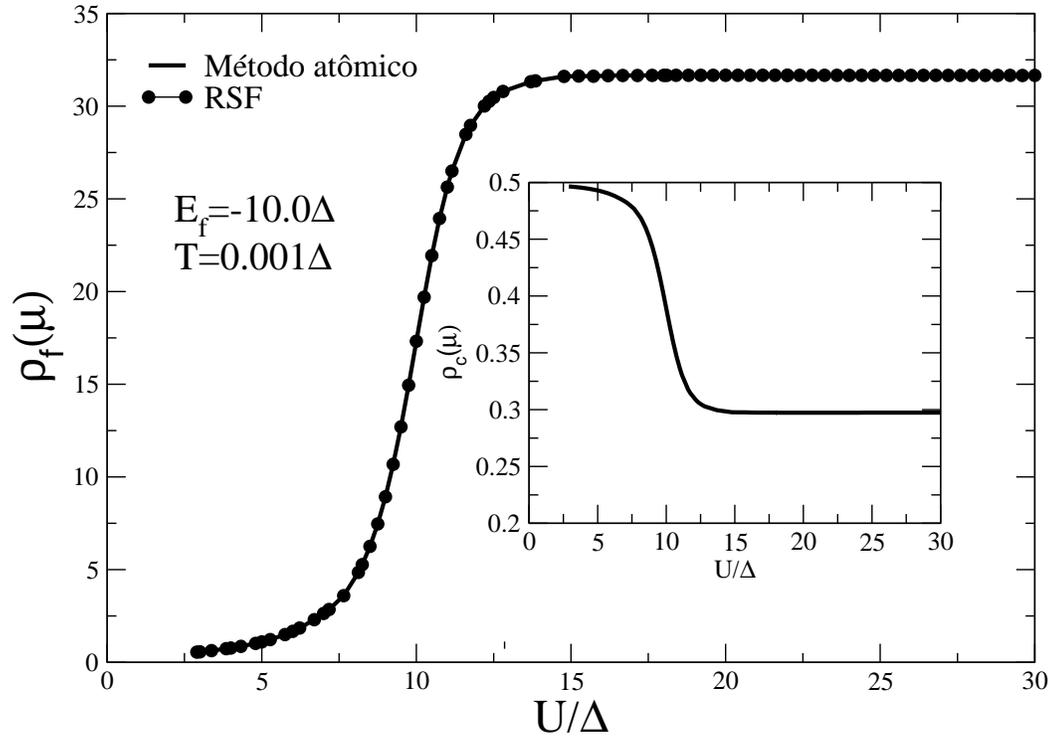


Figura 3.12: Densidade de estados $\rho_f(\mu)$ no potencial químico em função de U para $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$, para o método atômico e para a regra de soma de Friedel (RSF). A RSF é representada pelos pontos sobre a curva. No detalhe da figura mostramos a densidade de estados no potencial químico $\rho_c(\mu)$ em função de U .

de ocupação $n_f \rightarrow 1$ e a regra de soma de Friedel produz ($\rho_f(\mu) = 1/\pi\Delta$)

[33]. No detalhe da Fig. (3.12), apresentamos a densidade de estados dos elétrons de condução c no potencial químico μ , que sofre uma certa perda de estados de elétrons de condução que migram para a banda localizada de forma a blindar o momento localizado da impureza gerando o efeito Kondo.

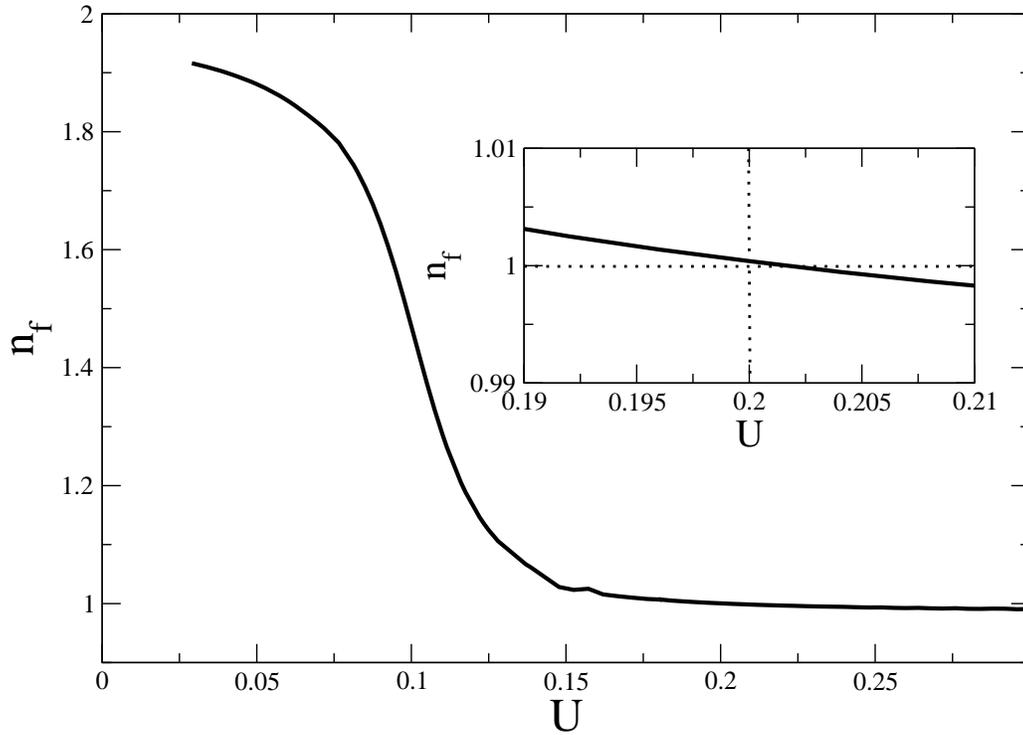


Figura 3.13: O número de ocupação total dos elétrons localizados $n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma}$ em função da correlação U em unidades de Δ . No detalhe da figura mostramos o limite em que o número de ocupação f se torna exatamente $n_f = 1.0$. Este ponto corresponde ao limite simétrico do hamiltoniano de Anderson.

Na Fig. (3.13) mostramos o número de ocupação total dos elétrons loca-

lizados $n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma}$ em função da correlação U em unidades de Δ . Na região de baixa correlação do gráfico ($U < 15.0\Delta$), o número de ocupação f assume valores entre $n_f = 1.0 - 2.0$. Conforme o valor de U aumenta, em torno de $U \simeq 15.0\Delta$, o sistema retorna ao limite de $n_f = 1.0$, que é o esperado para o limite Kondo do modelo. No detalhe da figura representamos o limite em que o número de ocupação f se torna exatamente $n_f = 1.0$. Este ponto corresponde ao limite simétrico do Hamiltoniano de Anderson.

3.5 Os diferentes regimes do modelo.

No conjunto de Figs. (3.14-3.20) fixamos o valor da correlação em $U = 20.0\Delta$ e variamos o nível localizado E_f de forma a descrever os diferentes regimes do modelo: $E_f = 5.0\Delta$ (regime vazio); $E_f = 0.0\Delta$ (regime de valência intermediária, regime (VI)); $E_f = -5.0\Delta$ e $E_f = -15.0\Delta$ (regime Kondo), $E_f = -20.0\Delta$ e $E_f = -25.0\Delta$ (regime magnético).

Na Fig. (3.14) mostramos o regime vazio. Vemos na figura que somente uma pequena parte da cauda da densidade de estados aparece abaixo do potencial químico μ e o número de ocupação total é baixo $n_f \simeq 0.12$.

Na Fig. (3.15) mostramos uma típica situação de valência intermediária. Neste caso a densidade de estados exibe duas estruturas em torno do $\mu = 0$ que no regime Kondo irá produzir um único pico centrado no potencial químico e uma outra ressonância no nível E_f . No regime de valência intermediária existe uma forte flutuação de carga e nesse caso particular, o número de ocupação total é dado por $n_f \simeq 0.50$.

Na Fig. (3.16) mostramos o início do regime Kondo para $E_f \simeq -5.0\Delta$ e $n_f \simeq 0.96$. O sistema permanece neste regime até $E_f \simeq -0.15\Delta$ (Fig. (3.18)) e $n_f \simeq 1.04$ conforme indicado na Fig. (3.24). Nesta região o

pico de Kondo está bem definido e localizado sobre o potencial químico. O ponto interessante que deve ser observado aqui é que o limite Kondo, onde a ocupação é exatamente igual a unidade $n_f = 1.0$, acontece exatamente no limite simétrico do modelo de Anderson conforme indicado na Fig. (3.17). Para $E_f < -15.0\Delta$, os efeitos da banda de dupla ocupação sobre o efeito Kondo aumentam, fazendo com que o pico de Kondo se alargue (Fig. (3.18)). Na Fig. (3.19) mostramos o limite onde $E_f \approx U$ e $n_f \simeq 1.50$. Neste limite o efeito Kondo não mais existe. Chamamos esta região de “região magnética” pois conforme E_f se torna mais e mais negativo, existe uma competição entre o estado Kondo $|11 \rangle$ e o estado magnético $|14 \rangle - |15 \rangle$ da solução atômica da impureza de Anderson. Iremos discutir este ponto com mais detalhes nas Figs. 3.21-3.23.

Finalmente na Fig. (3.20) mostramos o limite onde $E_f - U < 0$. Neste caso, o estado de dupla ocupação está completamente preenchido ($n_f \simeq 1.88$).

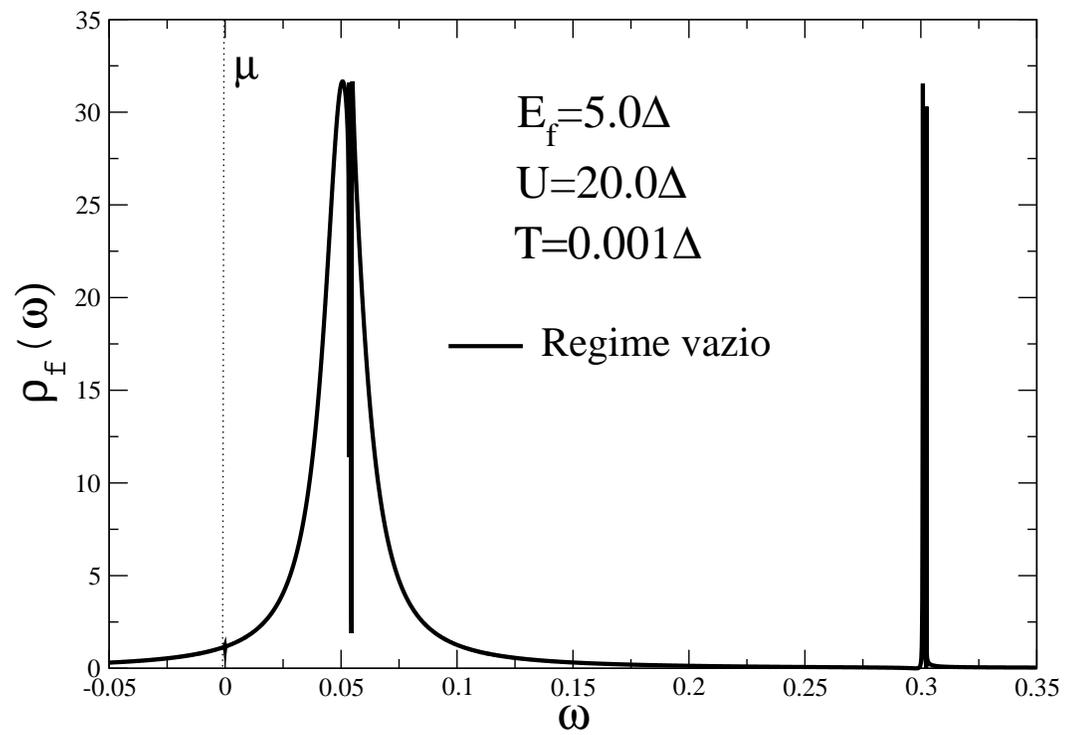


Figura 3.14: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 5.0\Delta$.
Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime vazio.

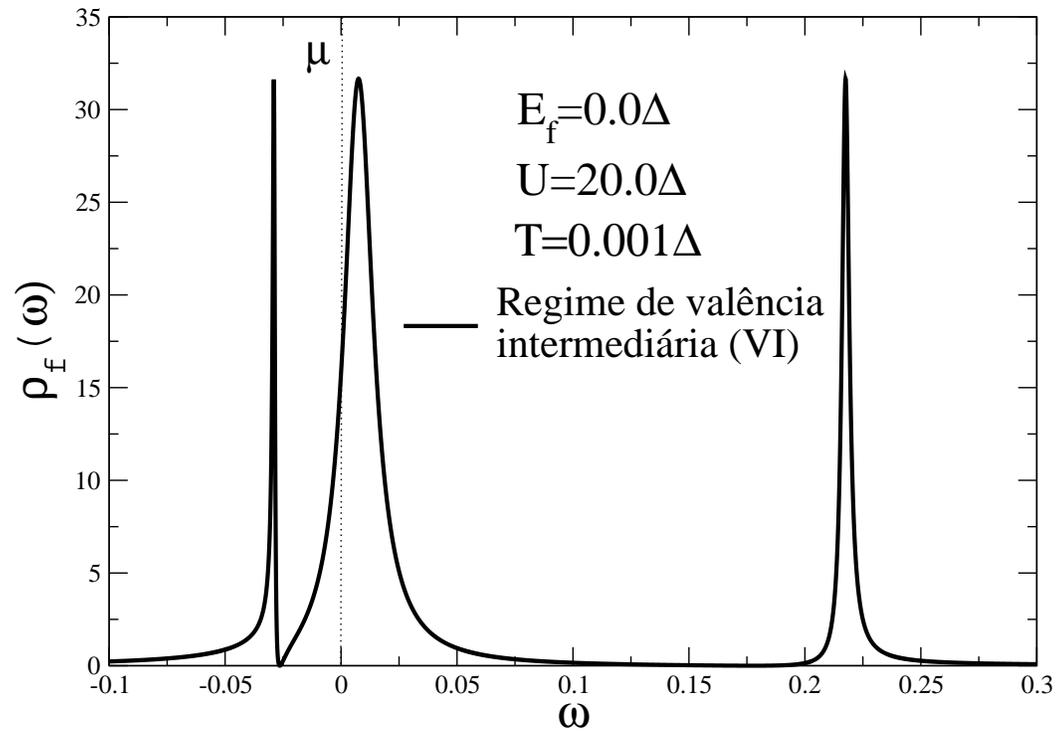


Figura 3.15: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 0.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime de valência intermediária (VI).

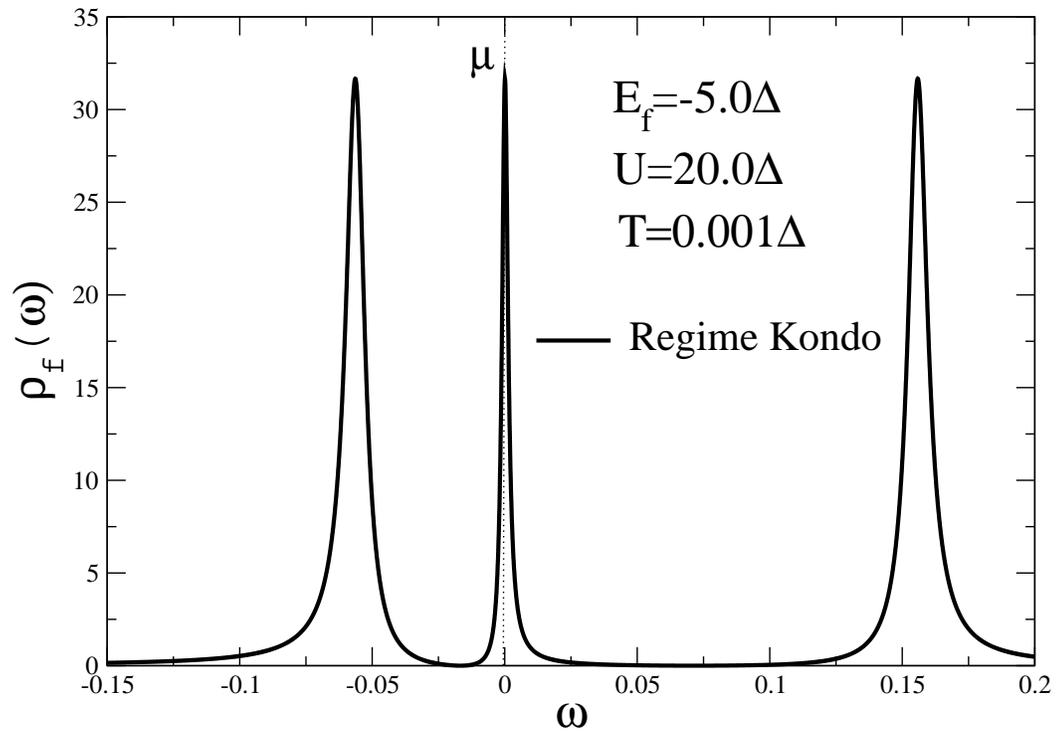


Figura 3.16: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -5.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao começo do regime Kondo.

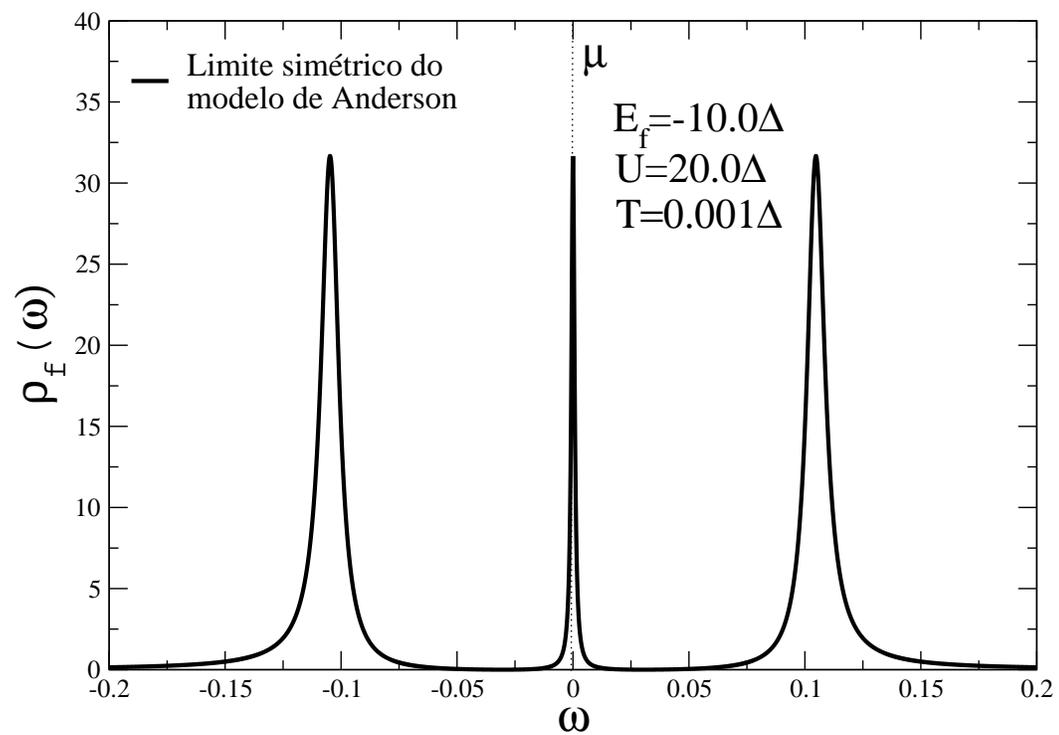


Figura 3.17: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao regime simétrico do hamiltoniano de Anderson.

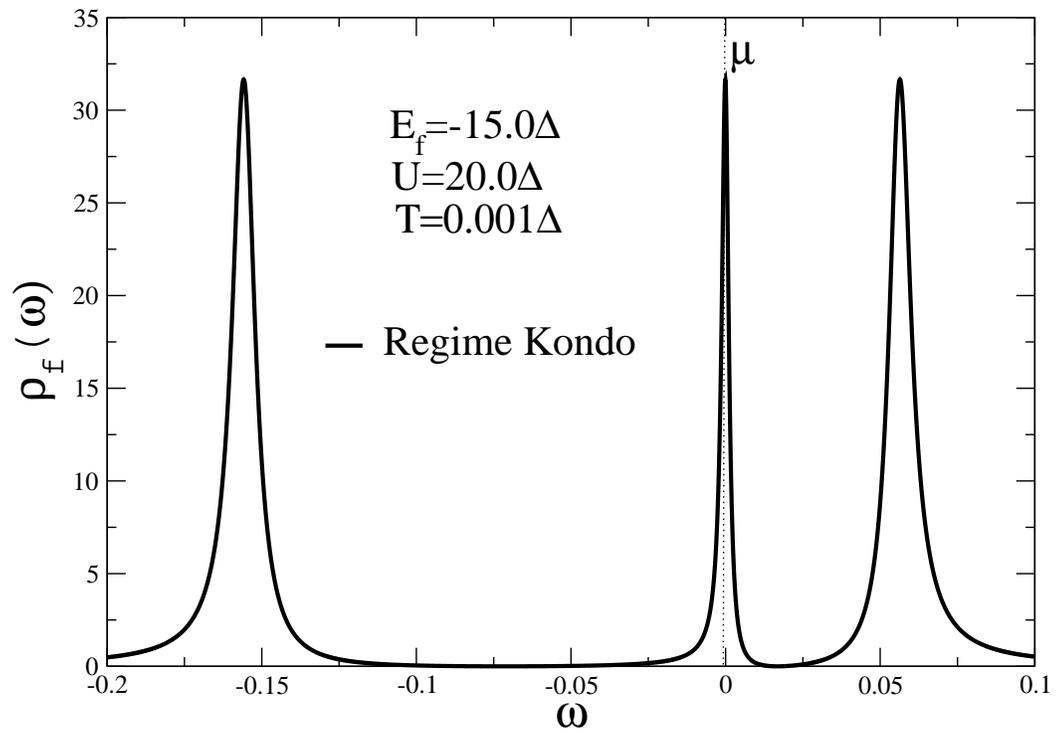


Figura 3.18: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -15.0\Delta$. Este conjunto de parâmetros corresponde ao fim do regime Kondo.

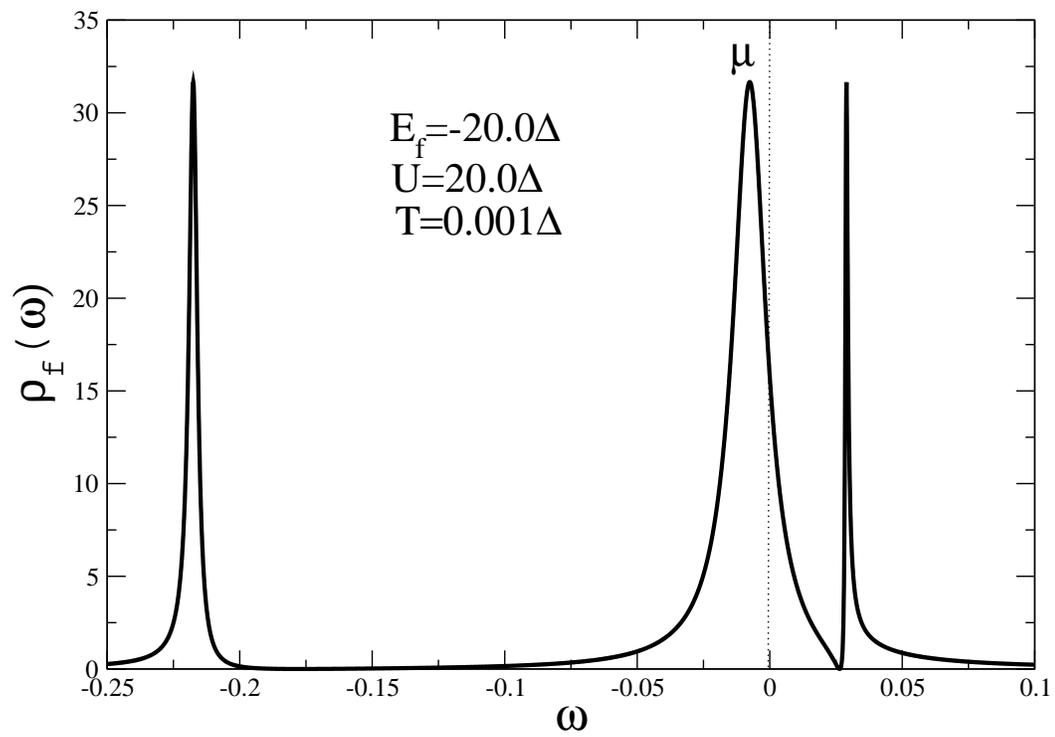


Figura 3.19: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -20\Delta$.

Este limite corresponde a região onde $E_f \approx U$.

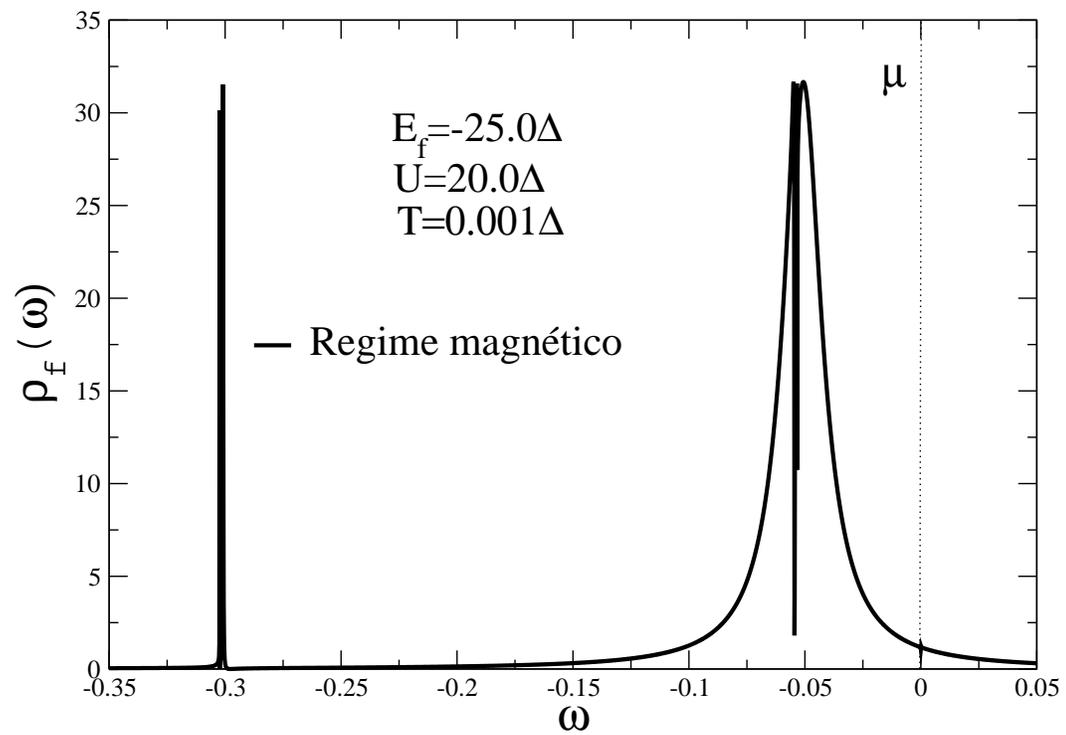


Figura 3.20: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -25.0\Delta$. Este limite corresponde a região onde $E_f - U < 0$.

Agora é conveniente estudar com mais detalhe a região de transição do regime Kondo para o regime magnético. Na Fig. (3.21) apresentamos o

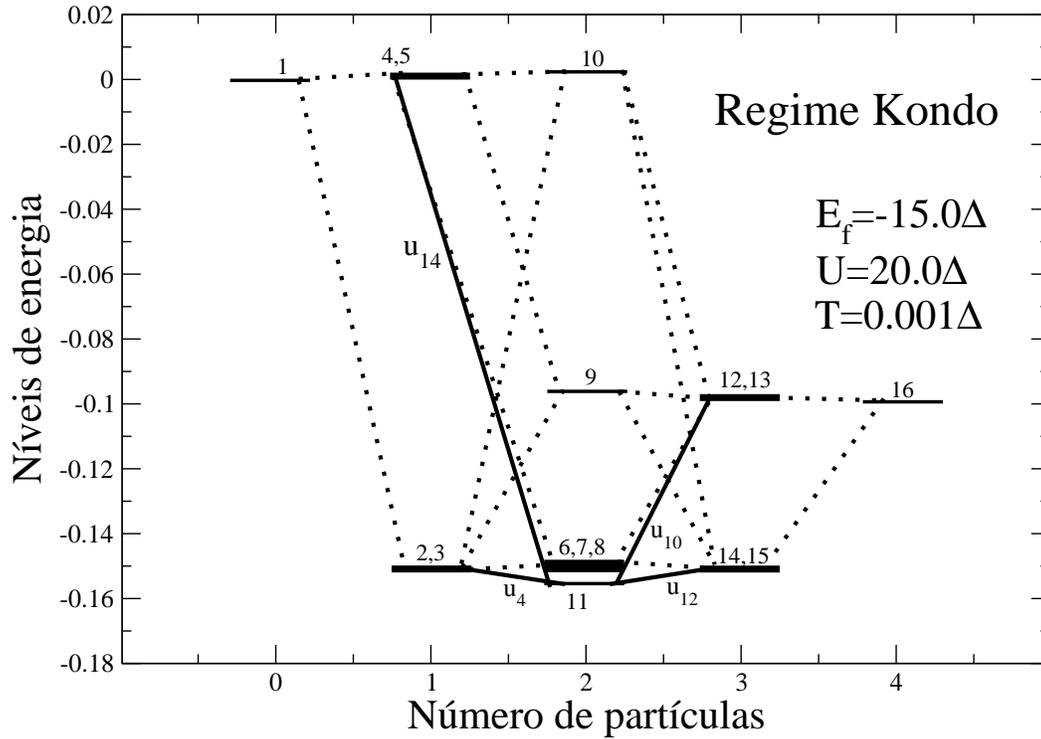


Figura 3.21: Diagrama dos níveis de energia para os parâmetros típicos do regime Kondo: $U = 20\Delta$, $E_f = -15.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$. Neste caso o estado fundamental é o singlete $|11\rangle$.

diagrama de níveis do sistema e os respectivos resíduos das FG “ f ” obtidas no apêndice B que ligam as diferentes energias, em função do número de partículas dos dezesseis níveis de energia para o conjunto de parâmetros correspondendo ao final do regime Kondo, como indicado na Fig. (3.18): $U = 20\Delta$, $E_f = -15.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$. Quando $E_f < -15.0\Delta$ o estado de

dupla ocupação se torna acessível ao sistema e existe uma competição entre o estado singlete que origina o efeito Kondo, representado pelo estado $|11\rangle$ na Fig. (3.21), e o estado magnético representado na mesma figura pelos estados degenerados $|14\rangle - |15\rangle$.

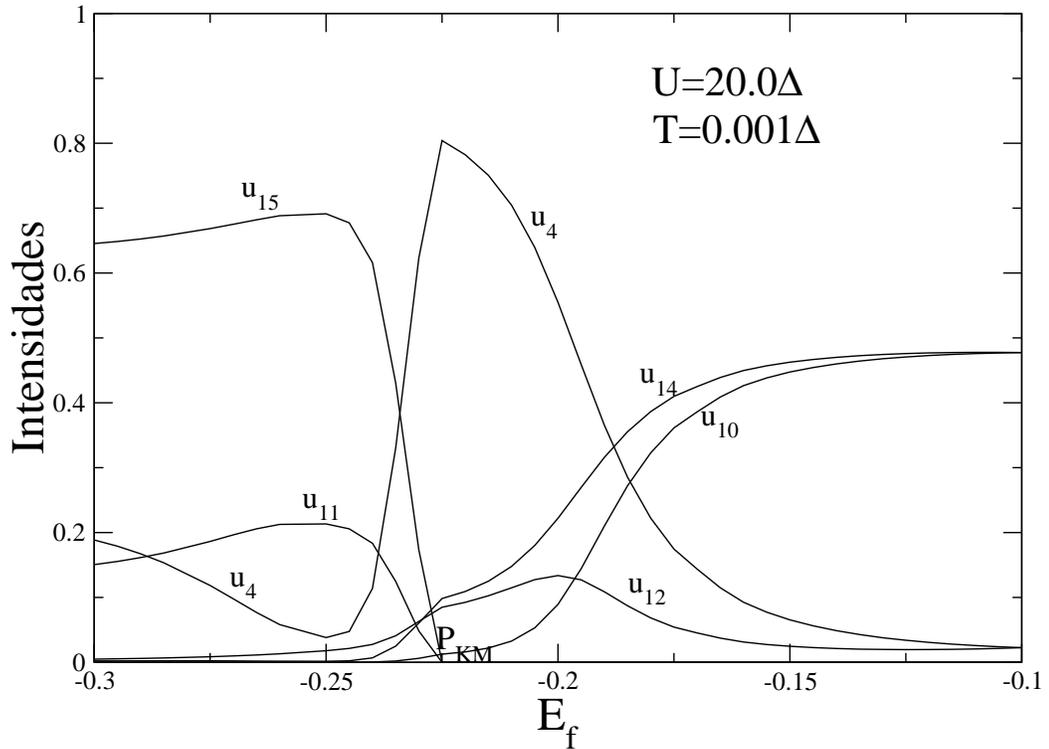


Figura 3.22: Intensidade dos resíduos associados à transição Kondo-Magnética correspondendo aos valores de $U = 20\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

Este ponto merece um estudo mais detalhado. Vamos considerar a Fig. (3.22). Em $E_f \simeq -22.0\Delta$ existe uma mudança no estado fundamental do estado Kondo singlete de duas partículas $|11\rangle$ para o estado magnético de três partículas $|14\rangle - |15\rangle$; chamaremos este ponto de P_{KM} (corresponde a

transição Kondo-magnético). Mostramos na figura as transições responsáveis pelo efeito Kondo: u_4, u_{10}, u_{12} e u_{14} . A intensidade destas transições são importantes na região Kondo, mas conforme E_f se aproxima do ponto P_{KM} , estas transições se anulam com exceção da u_4 . Para valores de $E_f < P_{KM}$ as transições associadas ao estado magnético: u_4, u_{11} e u_{15} crescem. Este tipo de processo não é importante no caso da impureza, mas se torna relevante quando as interações do tipo $RKKY$ estão presentes, como no problema de muitas impurezas interagentes ou no caso da rede, no qual está associada com as transições magnéticas no problema de Kondo dos férmions pesados, onde neste caso a transição é em geral antiferromagnética.

Na Fig. (3.23) mostramos a densidade de estados no potencial químico μ em função de E_f para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$. As duas linhas verticais separam três regiões principais: valência intermediária para a região Kondo e a região Kondo para a região magnética. Deste resultado, fica claro que no caso do U finito, o efeito Kondo somente existe em uma região limitada de parâmetros do modelo de Anderson e da Fig. (3.24) observamos que o comportamento Kondo manifesta-se quando o número de ocupação total dos elétrons f assume valores próximos à unidade ($n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma} = 1.0$), e que conforme observamos no detalhe da figura, corresponde ao limite simétrico do modelo de Anderson, conforme apresentado na Fig. (3.10).

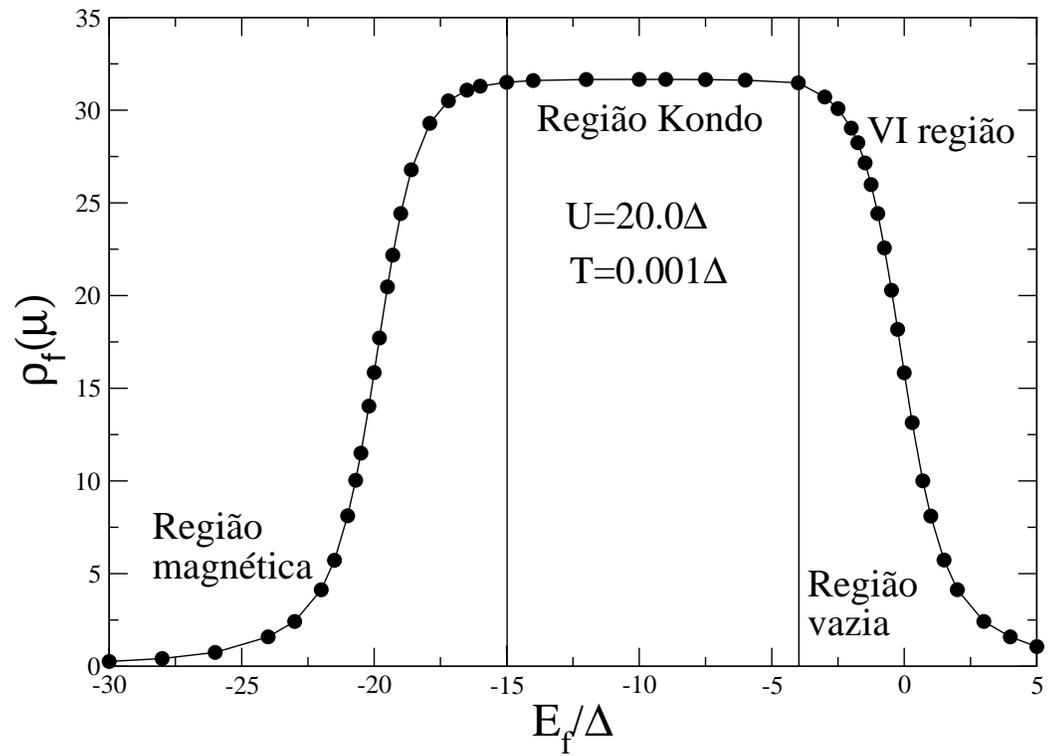


Figura 3.23: Densidade de estados no potencial químico μ em função de E_f para $T = 0.001\Delta$ e $U = 20.0\Delta$.

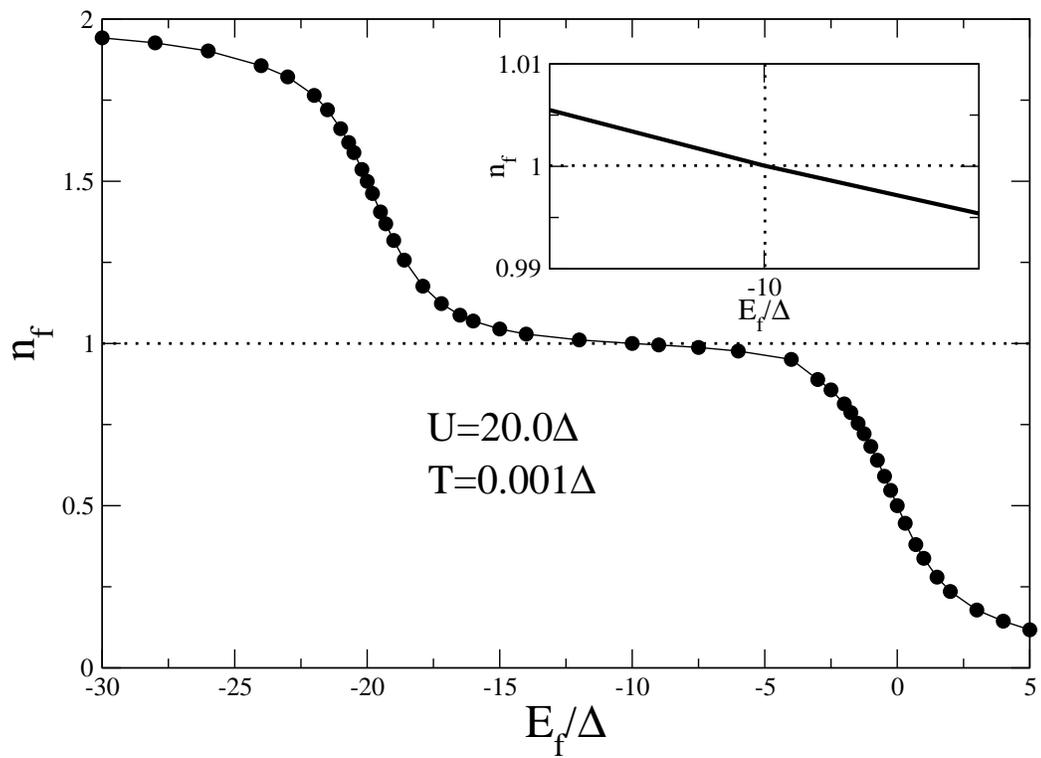


Figura 3.24: O número de ocupação total dos elétrons localizados $n_f = \sum_{\sigma} n_{f,\sigma}$ em função do nível localizado E_f . No detalhe da figura mostramos o limite onde o número de ocupação se torna exatamente $n_f = 1.0$. Este ponto corresponde ao limite simétrico do hamiltoniano do modelo de Anderson.

3.6 Aplicação ao ponto quântico.

Nesta seção aplicamos o método atômico para energia de correlação finita (U finito), para estudar o transporte eletrônico através de um canal balístico (CB) com um ponto quântico (PQ) acoplado lateralmente [20, 50]. Essa geometria já foi estudada no cap. 2 onde o ponto quântico foi acoplado a um nanotubo de carbono, no limite em que a repulsão coulombiana era infinita. Agora, sem a restrição da dupla ocupação, o ponto quântico pode ser ocupado de zero até dois elétrons em função do potencial químico μ . Este sistema foi estudado anteriormente, do ponto de vista teórico [19, 20], para o caso de $U \rightarrow \infty$, quando a dupla ocupação é proibida. O caso de U finito é muito mais realístico e produz resultados interessantes [51] para a condutância que pode ser comparada com resultados experimentais [50, 52, 53].

Na Fig. (3.25) representamos um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico.

O transporte eletrônico é coerente a baixas temperaturas e baixa diferença de potencial entre as bordas do poço de potencial, de forma que a condutância responde de forma linear, podendo ser escrita pela fórmula de Landauer [19], já utilizada no cap. 2 para calcular a condutância

$$G = \frac{2e^2}{\hbar} \int \left(-\frac{\partial n_f}{\partial \omega} \right) S(\omega) d\omega, \quad (3.58)$$

onde n_F é a função de Fermi e $S(\omega)$ é a probabilidade de transmissão de um elétron com energia $\hbar\omega$. Esta probabilidade é dada por

$$S(\omega) = \Gamma^2 |G_{00}^\sigma|^2, \quad (3.59)$$

onde Γ corresponde à constante de acoplamento do sítio 0 com o fio (que é proporcional a energia cinética dos elétrons no fio). G_{00}^σ pode ser calculada pela equação de Dyson, onde $\tilde{V} = |0\rangle V \langle 1| + |1\rangle V \langle 0|$ é a hibridização. A

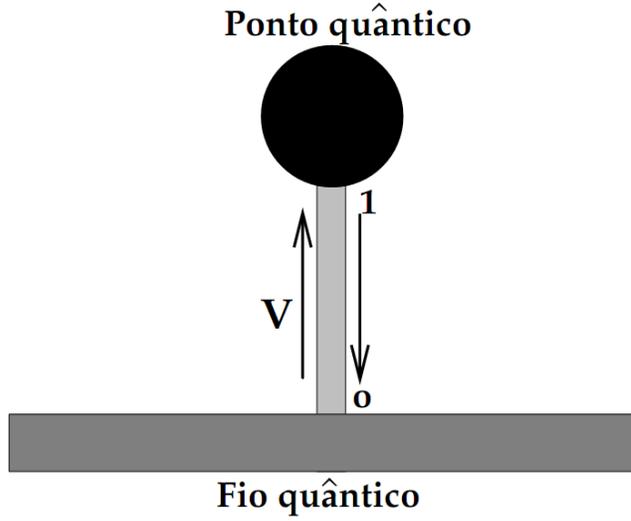


Figura 3.25: Representação de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico.

função de Green vestida no sítio 0 pode ser escrita em termos da FG de ordem zero g_{11} no ponto quântico e em termos da FG de ordem zero g_{00} dos elétrons de condução.

$$G_{00}^{\sigma} = g_{00}^{\sigma} + g_{00}^{\sigma} V G_{10}^{\sigma} + g_{01}^{\sigma} V G_{00}^{\sigma}, \quad (3.60)$$

$$G_{10}^{\sigma} = g_{10}^{\sigma} + g_{10}^{\sigma} V G_{10}^{\sigma} + g_{11}^{\sigma} V G_{00}^{\sigma}. \quad (3.61)$$

Resolvendo este sistema de equações e considerando $g_{10} = 0$ and $g_{01} = 0$, podemos escrever

$$G_{00}^{\sigma} = \frac{g_{00}^{\sigma}}{(1 + g_{00}^{\sigma} V^2 g_{11}^{\sigma})}, \quad (3.62)$$

onde

$$g_{00}^{\sigma} = \left(\frac{-1}{2D} \right) \ln \left(\frac{z + D + \mu}{z - D + \mu} \right) \quad ; \quad g_{11}^{\sigma} = M_{\uparrow}^{at}(z), \quad (3.63)$$

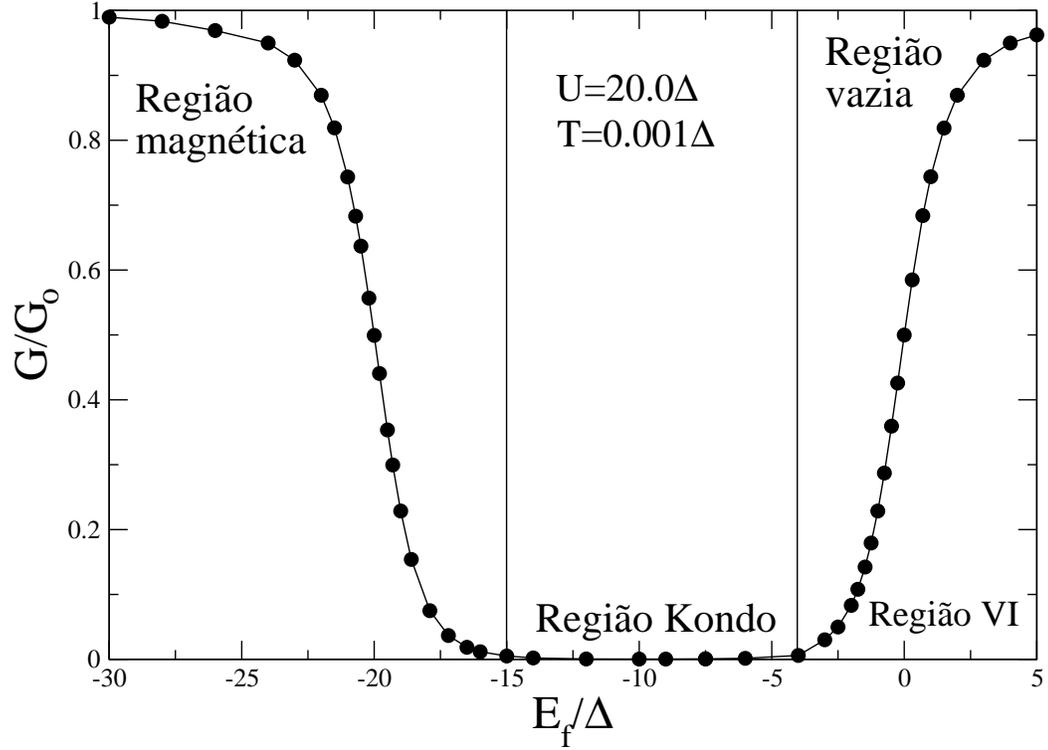


Figura 3.26: Condutância de um ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico em função do nível localizado E_f , para $U = 20.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$.

e $M_{\uparrow}^{at}(z)$ é obtido aplicando a Eq. (3.41).

Na Fig. (3.26) calculamos a condutância correspondente ao conjunto de parâmetros aplicados na Sec. 3.5. Mostramos a condutância em função de E_f para $U = 20\Delta$ e para uma temperatura muito baixa ($T = 0.001\Delta$). Podemos observar quatro importantes regiões indicadas no gráfico. A primeira é a região de ponto quântico vazio. Nesta situação, o valor do nível localizado E_f é positivo e está localizado acima do potencial químico μ ; o número de

ocupação dos elétrons f tende a zero ($n_f \rightarrow 0$) e a condutância tende a um ($G/G_0 \rightarrow 1$). Nesta situação praticamente não existe interferência destrutiva entre o ponto quântico e o canal balístico.

O próximo regime é o de valência intermediária, que está indicado no gráfico por *VI região*. Os valores do nível localizado E_f estão em torno do potencial químico μ (que está localizado em $\mu = 0$); nesta região os valores do número de ocupação f variam fortemente como consequência da flutuação de carga e os efeitos de interferência quântica começam a aumentar, o que faz com que o pico de Kondo comece a se formar quando $n_f \rightarrow 1$.

A próxima região do gráfico mostra o efeito do regime Kondo no sistema de ponto quântico acoplado lateralmente a um canal balístico. O número de ocupação tende ao valor unitário ($n_f \rightarrow 1$) e a condutância tende a zero ($G/G_0 \rightarrow 0$). O pico de Kondo está formado e existe uma interferência quântica destrutiva de $\pi/2$ entre os elétrons que atravessam o canal balístico e os elétrons que “visitam” o ponto quântico e que depois retornam ao fio.

Na última região podemos observar a destruição do efeito Kondo. Nesta região ($E_f \rightarrow U$), a ressonância em U está próxima ao potencial químico e existe uma interferência quântica entre as ressonâncias U e Kondo (veja a figura (3.8)). O número de ocupação tende a dois ($n_f \rightarrow 2$) conforme o valor de E_f é reduzido. Novamente a condutância tende ao valor unitário ($G/G_0 \rightarrow 1$).

Na última região o número de ocupação dos elétrons f é maior que a unidade e a dupla ocupação domina este regime, como indicado nas Figs. 3.19-3.20. Esta é a região “magnética” e podemos observar uma competição entre o efeito Kondo e o estado magnético, conforme já foi discutido no texto das Figs. 3.21-3.23. O número de ocupação tende a dois ($n_f \rightarrow 2$) conforme o E_f se torna negativo e novamente a condutância tende a um ($G/G_0 \rightarrow 1$).

Capítulo 4

O caso da rede.

4.1 Introdução.

A interação entre os elétrons livres da banda de condução com os momentos magnéticos localizados tem sido um foco bastante investigado nas últimas décadas para muitos sistemas físicos de interesse, como os metais de transição e os férmions pesados. É bem conhecido que impurezas magnéticas isoladas na superfície de um metal são responsáveis pelo efeito Kondo, que resumidamente pode ser explicado pelo espalhamento com inversão de spin dos elétrons de condução pelos íons magnéticos [6], dando origem a um mínimo na resistividade elétrica para um valor de temperatura $T_{\mathbf{K}}$, conhecida como temperatura e Kondo. De outra maneira, os elétrons de condução podem também intermediar uma interação efetiva entre os momentos magnéticos dos íons da rede, chamada de interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, ou simplesmente interação RKKY. Então, podemos esperar que em uma rede de momentos magnéticos, ocorra algum tipo de ordenamento magnético (ferromagnético ou antiferromagnético) a baixas temperaturas.

Provavelmente a melhor realização experimental dos momentos magnéticos

em um metal pode ser achado nos sistemas metálicos contendo íons terras-raras ou actinídeos. Esses átomos possuem níveis $4f$ incompletos que são fortemente localizados próximo ao núcleo atômico e que praticamente não mudam quando são imersos no metal, diferentemente dos níveis $5d$ e $6s$, que ajudam a compor a banda de condução e de valência do composto. Dessa maneira, compostos de terras-raras apresentam frequentemente uma valência fixa (2 ou 3) e momentos magnéticos também fixos de acordo com a regra de Hund.

Os compostos de férmions pesados apresentam uma grande variedade de estados fundamentais, podendo se apresentar como: supercondutores ($CeCu_2Si_2, UPt_3$), antiferromagnéticos ($UAgCu_4, UCu_7$), líquidos de Fermi ($CeCu_6, CeAl_3$) e isolantes de Kondo ($Ce_3Bi_4Pt_3, YbB_{12}$) [8, 54, 55].

De uma forma geral, as propriedades da rede de férmions pesados podem ser entendidas pela competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY. Enquanto o efeito Kondo possui uma tendência de blindar os momentos magnéticos das impurezas criando um estado fundamental não magnético do tipo singleto, a interação RKKY favorece um tipo de ordenamento magnético das impurezas (que pode ser ferromagnético ou antiferromagnético dependendo da distância entre as impurezas magnéticas). A competição entre esses dois regimes produz uma transição de fase de um regime para outro, separadas por um ponto crítico quântico. Neste capítulo vamos estender o método atômico para o caso da rede de Anderson com U finito, abrindo um leque de possibilidades no estudo de propriedades das redes de férmions pesados.

4.2 A rede de Anderson utilizando o método atômico.

Nesta seção iremos apresentar uma extensão do método atômico da impureza de Anderson com U finito para o caso da rede periódica de Anderson [56]. Vamos utilizar os resultados obtidos no cap. 3 para as funções de Green (FG) da impureza de Anderson e calcular as FG da rede.

O hamiltoniano da rede de Anderson foi apresentado na seção 3.1 e pode ser escrito como

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{j,\sigma} E_{f,\sigma} f_{j,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + U \sum_j n_{j,\sigma} n_{j,\bar{\sigma}} + \sum_{j,\mathbf{k},\sigma} (V_{j,\mathbf{k},\sigma} f_{j,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + V_{j,\mathbf{k},\sigma}^* c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger f_{j,\sigma}). \quad (4.1)$$

No capítulo 3 desenvolvemos um método para calcular as funções de Green do modelo da impureza de Anderson para os elétrons localizados G_σ^{ff} , para os elétrons de condução G_σ^{cc} e a função de Green cruzada G_σ^{cf} . Vamos agora calcular as funções de Green da rede periódica de Anderson

$$G_\sigma^{ff}(i\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_\sigma^{ff}(\vec{k}, i\omega), \quad (4.2)$$

transformando a soma em integral e considerando uma banda de condução quadrada (Eq. 2.13), obtemos que

$$G_\sigma^{ff}(i\omega) = \frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon G_\sigma^{ff}(\varepsilon, i\omega), \quad (4.3)$$

onde μ é o potencial químico e D é a metade da largura de banda. Substituindo as Eqs. (3.28 e 3.29) na Eq. (4.3) temos que

$$G_\uparrow^{ff}(i\omega) = \begin{pmatrix} G_{\uparrow,11}^{ff} & G_{\uparrow,13}^{ff} \\ G_{\uparrow,31}^{ff} & G_{\uparrow,33}^{ff} \end{pmatrix} =$$

$$\frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon \frac{\begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} - |V|^2 \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\varepsilon, i\omega) (m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\varepsilon, i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})} \quad (4.4)$$

e

$$G_{\downarrow}^{ff}(i\omega) = \begin{pmatrix} G_{\downarrow,22}^{ff} & G_{\downarrow,24}^{ff} \\ G_{\downarrow,42}^{ff} & G_{\downarrow,44}^{ff} \end{pmatrix} = \frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon \frac{\begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix} - |V|^2 \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\varepsilon, i\omega) (m_{22}m_{44} - m_{24}m_{42}) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\varepsilon, i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}. \quad (4.5)$$

Desta forma, calculando a integral para cada elemento de matriz, obtemos que

$$G_{\uparrow}^{ff}(z) = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} + \frac{V^2}{2D} \ln \left(\frac{z - D + \mu + V^2\Gamma_a}{z + D + \mu + V^2\Gamma_a} \right) \times \left[\begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} \Gamma_a - \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \Theta_a \right] \quad (4.6)$$

e

$$G_{\downarrow}^{ff}(z) = \begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix} + \frac{V^2}{2D} \ln \left(\frac{z - D + \mu + V^2\Gamma_b}{z + D + \mu + V^2\Gamma_b} \right) \times \left[\begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix} \Gamma_b - \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \Theta_b \right], \quad (4.7)$$

onde

$$\begin{aligned} \Gamma_a &= m_{11} + m_{13} + m_{31} + m_{33} \\ \Gamma_b &= m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42} \end{aligned} \quad (4.8)$$

e

$$\Theta_a = m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}$$

$$\Theta_b = m_{22}m_{33} - m_{24}m_{42}. \quad (4.9)$$

Resultado semelhante para as funções de Green de condução G_σ^{cc} e cruzada G_σ^{cf} pode ser obtido seguindo o mesmo procedimento anterior com as Eqs. (3.30 e 3.33), ou seja

$$G_\sigma^{cc}(i\omega) = \frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon G_\sigma^{cc}(\varepsilon, i\omega), \quad (4.10)$$

$$G_\sigma^{cc}(i\omega) = \frac{1}{2D} \ln \left(\frac{A_\sigma(\omega) + D - \mu}{A_\sigma(\omega) - D - \mu} \right) \quad (4.11)$$

e

$$G_\sigma^{cf}(i\omega) = \frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon G_\sigma^{cf}(\varepsilon, i\omega), \quad (4.12)$$

$$G_\uparrow^{fc}(i\omega) = -\frac{V}{2D} \Gamma_a \ln \left(\frac{A_\uparrow(\omega) + D - \mu}{A_\uparrow(\omega) - D - \mu} \right), \quad (4.13)$$

$$G_\downarrow^{fc}(i\omega) = -\frac{V}{2D} \Gamma_b \ln \left(\frac{A_\downarrow(\omega) + D - \mu}{A_\downarrow(\omega) - D - \mu} \right), \quad (4.14)$$

onde

$$A_\uparrow(\omega) = -i\omega - V^2\Gamma_a, \quad (4.15)$$

$$A_\downarrow(\omega) = -i\omega - V^2\Gamma_b. \quad (4.16)$$

Para a construção das funções de Green da rede de Anderson com o método atômico, usamos inicialmente a solução atômica calculando o $\mathbf{M}_\sigma^{ap}(i\omega)$ das Eqs. (3.41-3.42) e aplicando nas Eqs. (3.28-3.29). Variamos o nível de condução ε_0 da solução atômica (Eq. (3.39)) de forma a satisfazer a regra de soma de Friedel. Uma vez que se tenha encontrado o valor de ε_0 , usamos as funções de Green da impureza para construir as funções de Green da rede.

4.3 A rede de Anderson utilizando a aproximação da cadeia.

A aproximação de cadeias é do tipo Hartree-Fock e é bastante utilizada para sistemas do tipo rede periódica de Anderson. Como veremos a seguir a aproximação de cadeias superestima a correlação eletrônica e apresenta alguns problemas de consistência termodinâmica nas regiões onde ocorrem mudanças de regimes. Assim esta aproximação apresenta problemas na transição do regime de valência intermediária para o regime Kondo e também do regime Kondo para o regime magnético. Além disso, o pico de Kondo está ausente nesta aproximação. Aqui utilizaremos apenas as FG da aproximação de cadeias sem, entretanto, reproduzir o cálculo das mesmas. Para maiores detalhes do cálculo destas FG, pode-se consultar a ref. [15].

Para a rede de anderson com U finito, descrita pelo Hamiltoniano da Eq. (4.1), podemos aplicar o método generalizado da ref. [15] para obter as funções de Green dos elétrons localizados f com a aproximação da cadeia. No espaço recíproco e para a frequência complexa z , elas são dadas por (ver tabela 3.6 no cap. 3)

$$G_{0\sigma,0\sigma}(k, z) = -\frac{D_{0\sigma}^0(1-b)}{(z-E_f)(1-a-b)}, \quad (4.17)$$

$$G_{\bar{\sigma}d,0\sigma}(k, z) = -\frac{D_{\bar{\sigma}d}^0 \sigma a}{(z-E_f-U)(1-a-b)}, \quad (4.18)$$

$$G_{0\sigma,\bar{\sigma}d}(k, z) = -\frac{D_{0\sigma}^0 \sigma b}{(z-E_f)(1-a-b)}, \quad (4.19)$$

$$G_{\bar{\sigma}d,\bar{\sigma}d}(k, z) = -\frac{D_{\bar{\sigma}d}^0(1-a)}{(z-E_f-U)(1-a-b)}, \quad (4.20)$$

com

$$a = \frac{D_{0\sigma}^0 |V(k)|^2}{(z-E_f)(z-E_{k,\sigma})}, \quad (4.21)$$

$$b = \frac{D_{\bar{\sigma}d}^0 |V(k)|^2}{(z - E_f - U)(z - E_{k\sigma})}, \quad (4.22)$$

e $D_{0\sigma}^0$ e $D_{\bar{\sigma}d}^0$ podem ser calculados pela ocupação atômica

$$D_{0\sigma}^0 = \langle X_{\sigma\sigma} + X_{00} \rangle, \quad (4.23)$$

$$D_{\bar{\sigma}d}^0 = \langle X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_{dd} \rangle, \quad (4.24)$$

onde podemos escrever as ocupações atômicas com o auxílio das FG atômicas do apêndice B (veja as Eqs. (B.3 e B.10)), de forma que para o caso paramagnético, $\langle X_{\sigma\sigma} \rangle = \langle X_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} \rangle = \sum_i f(u_i) g_{1,1}(u_i)$, $\langle X_{00} \rangle = \sum_i (1 - f(u_i)) g_{1,1}(u_i)$ e $\langle X_{dd} \rangle = \sum_i f(u_i) g_{44}(u_i)$. Aqui, u_i indica os pólos das FG atômicas e $f(u_i)$ é a função de Fermi para uma dada diferença de energia u_i . O número de ocupação pode ser calculado com auxílio das Eqs. (3.46-3.54)

Substituindo as Eqs. (4.21 e 4.22) no conjunto de Eqs. (4.17-4.20) e fazendo algumas manipulações algébricas, temos que

$$G_{0\sigma,0\sigma}(k, z) = \frac{D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2 - D_{0\sigma}^0 (z - E_f - U)(z - E_k)}{(z - E_f)(z - E_f - U)[(z - E_k) - J(z)]}, \quad (4.25)$$

$$G_{\bar{\sigma}d,0\sigma}(k, z) = \frac{-D_{\bar{\sigma}d}^0 D_{0\sigma}^0 V^2 \sigma}{(z - E_f)(z - E_f - U)[(z - E_k) - J(z)]}, \quad (4.26)$$

$$G_{0\sigma,\bar{\sigma}d}(k, z) = \frac{-D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2 \sigma}{(z - E_f)(z - E_f - U)[(z - E_k) - J(z)]}, \quad (4.27)$$

$$G_{\bar{\sigma}d,\bar{\sigma}d}(k, z) = \frac{D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2 - D_{\bar{\sigma}d}^0 (z - E_f)(z - E_k)}{(z - E_f)(z - E_f - U)[(z - E_k) - J(z)]}, \quad (4.28)$$

onde

$$J(z) = \frac{D_{0\sigma}^0 V^2}{(z - E_f)} + \frac{D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2}{(z - E_f - U)}. \quad (4.29)$$

Devemos integrar o conjunto de equações anteriores em ε , de tal forma que

$$G_{\sigma}^{ff}(z) = \frac{1}{2D} \int_{-D-\mu}^{+D-\mu} d\varepsilon [G_{0\sigma,0\sigma}(\varepsilon, z) + G_{\bar{\sigma}d,0\sigma}(\varepsilon, z) + G_{0\sigma,\bar{\sigma}d}(\varepsilon, z) + G_{\bar{\sigma}d,\bar{\sigma}d}(\varepsilon, z)]. \quad (4.30)$$

Substituindo o conjunto de Eqs. (4.25-4.28) na Eq. (4.30) e integrando cada termo, obtemos que

$$\begin{aligned}
 G_{\sigma}^{ff}(z) &= \frac{J(z)D_{0\sigma}^0}{2D(z-E_f)}K(z) - \frac{D_{0\sigma}^0}{(z-E_f)} \\
 &\quad - \frac{D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2}{2D(z-E_f)(z-E_f-U)}K(z) + \\
 &\quad + \frac{2D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2 \sigma}{2D(z-E_f)(z-E_f-U)}K(z) + \\
 &\quad + \frac{J(z)D_{\bar{\sigma}d}^0}{2D(z-E_f-U)}K(z) - \frac{D_{\bar{\sigma}d}^0}{(z-E_f-U)} - \\
 &\quad - \frac{D_{0\sigma}^0 D_{\bar{\sigma}d}^0 V^2}{2D(z-E_f)(z-E_f-U)}K(z), \tag{4.31}
 \end{aligned}$$

onde

$$K(z) = \ln \left(\frac{z - D + \mu - J(z)}{z + D + \mu - J(z)} \right). \tag{4.32}$$

Cancelando alguns termos e depois de algumas manipulações simples chegamos ao resultado final para a função de Green da rede de Anderson pelo método da aproximação de cadeias com U finito

$$G_{\sigma}^{ff}(z) = \frac{J^2(z)}{2D} \ln \left(\frac{z - D + \mu - J(z)}{z + D + \mu - J(z)} \right) - J(z), \tag{4.33}$$

onde $J(z)$ é dado pela Eq. (4.29). O mesmo procedimento pode ser feito para a função de Green dos elétrons c e para a função de Green cruzada fc .

4.4 Resultados e conclusões

No conjunto de figuras (4.1-4.7), mostramos alguns gráficos da densidade de estados para diferentes valores do nível localizado E_f , quando a repulsão coulombiana é mantida fixa em $U = 20.0\Delta$ e a temperatura vale $T = 0.001\Delta$. Variamos E_f de forma a estudar os regimes da rede, que podem ser analisados

em função da distância da energia do nível localizado E_f em relação ao potencial químico μ .

Na Fig. (4.1) o sistema se encontra no regime vazio onde $E_f - \mu > \Delta$. Como o nível localizado E_f se encontra acima do potencial químico localizado em $\mu = 0$, a ocupação nesta região é muito baixa ($n_f \sim 0$, veja Fig. (4.13)). Nesta região a aproximação de cadeias concorda bem com o método atômico.

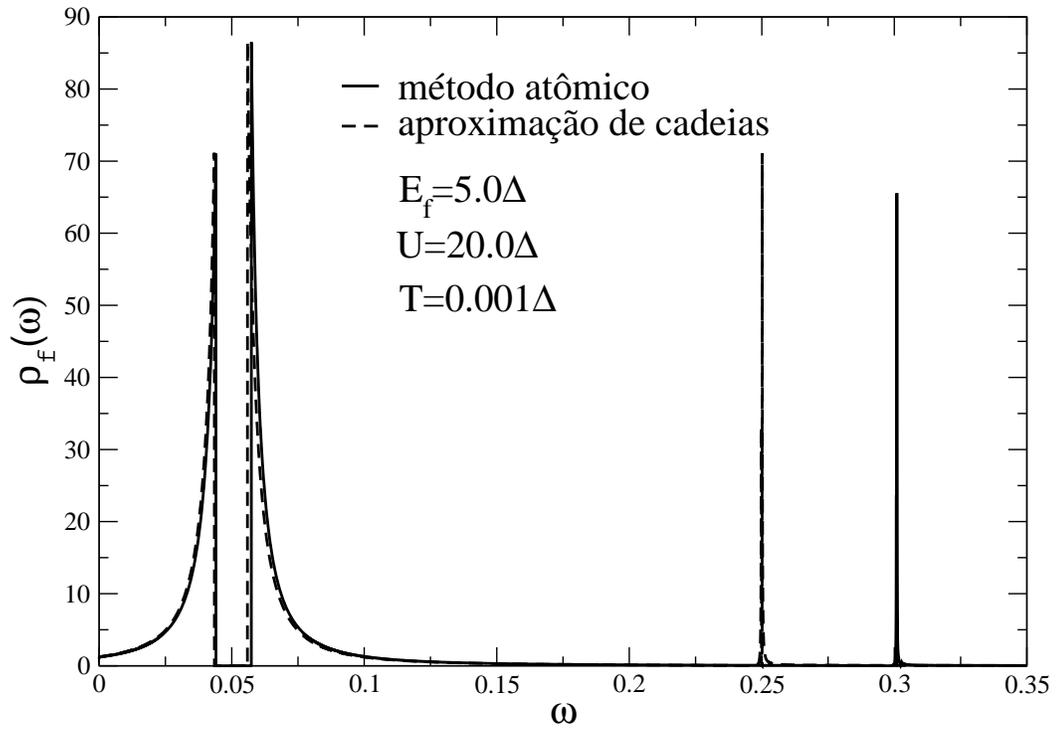


Figura 4.1: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 5.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime vazio.

Na Fig. (4.2) o sistema se encontra no regime de flutuação de valência ou

valência intermediária, onde $|E_f - \mu| \sim \Delta$. Nesta região existe flutuação de carga e a valência não é inteira, como pode ser visto no cálculo do número de ocupação da Fig. (4.13). Para estes parâmetros a curva calculada pela aproximação de cadeias começa a se deslocar da curva calculada pelo método atômico.

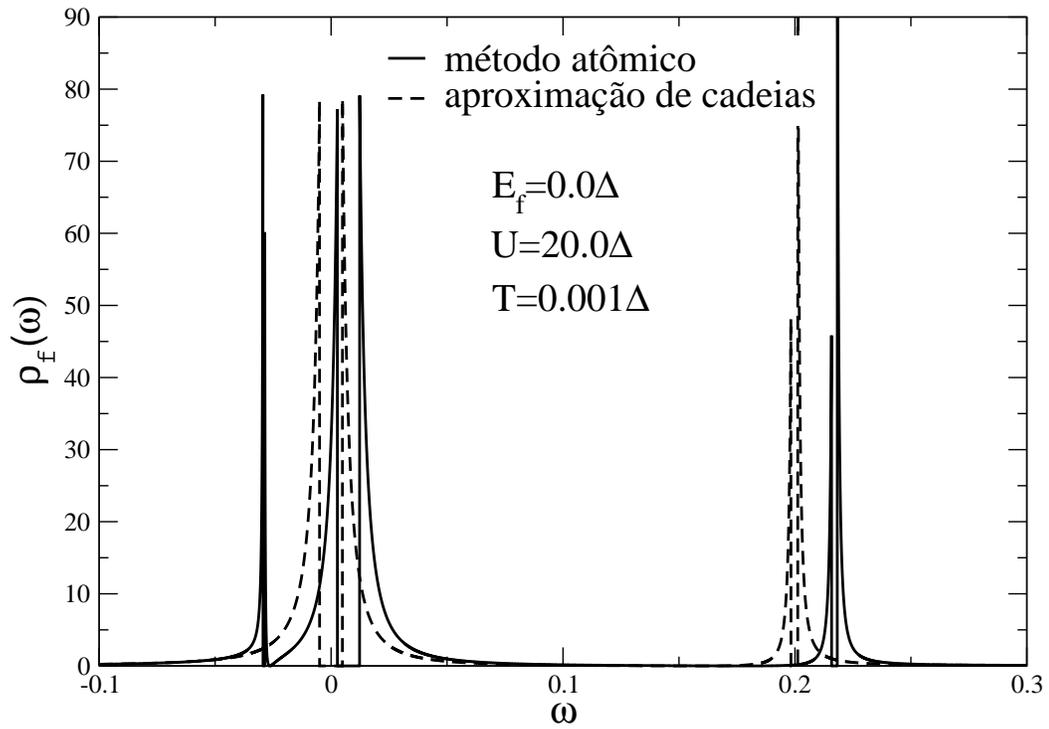


Figura 4.2: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = 0.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de valência intermediária.

Na Fig. (4.3) o sistema entra no regime Kondo. As curvas calculadas pelo

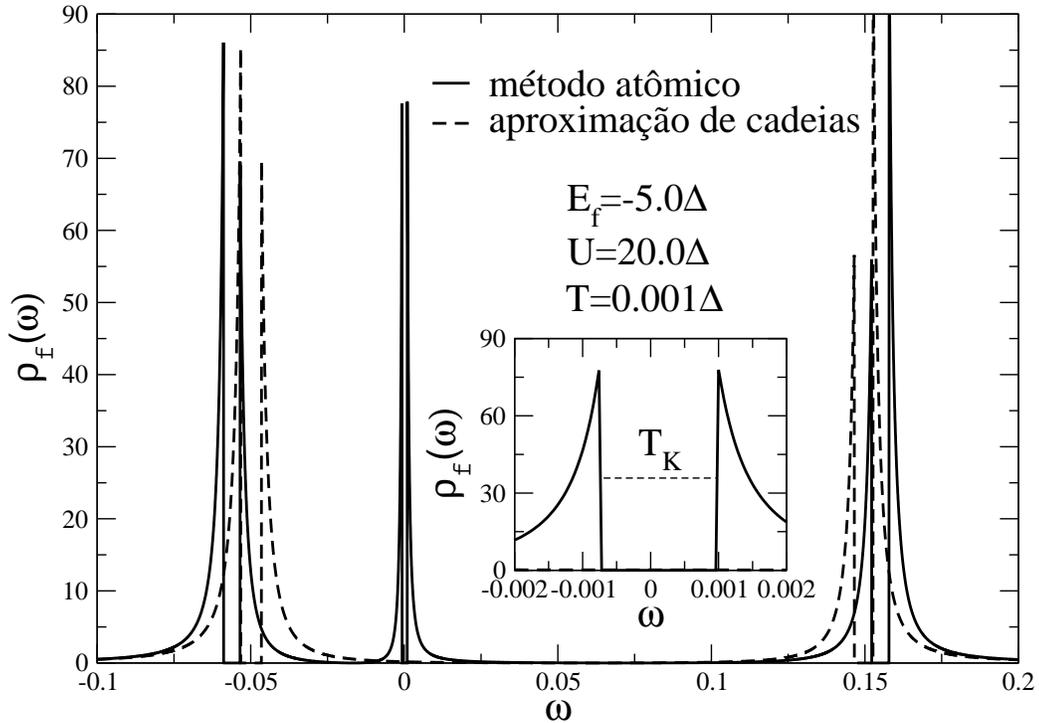


Figura 4.3: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -5.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime Kondo.

método atômico e pela aproximação de cadeias estão deslocadas tanto na estrutura da banda superior quanto na estrutura da banda inferior, porém aqui, o que deve ser notado é que o método atômico, diferentemente da aproximação de cadeias, produz a estrutura do pico de Kondo. Porém ao contrário do pico de Kondo da impureza que apresenta uma única estrutura, aqui aparece um “gap” de energia e o pico de Kondo se separa em uma estrutura dupla caracterizada por um pequeno “gap” que pode ser associado com

a temperatura de Kondo da rede. Um resultado similar a esse foi obtido em um trabalho de Pruschke [62], onde foi empregado o método do grupo de renormalização numérico para resolver a impureza mais a teoria de campo médio dinâmico (TCMD) na extensão para a rede. Na Fig. (4.4) apresenta-

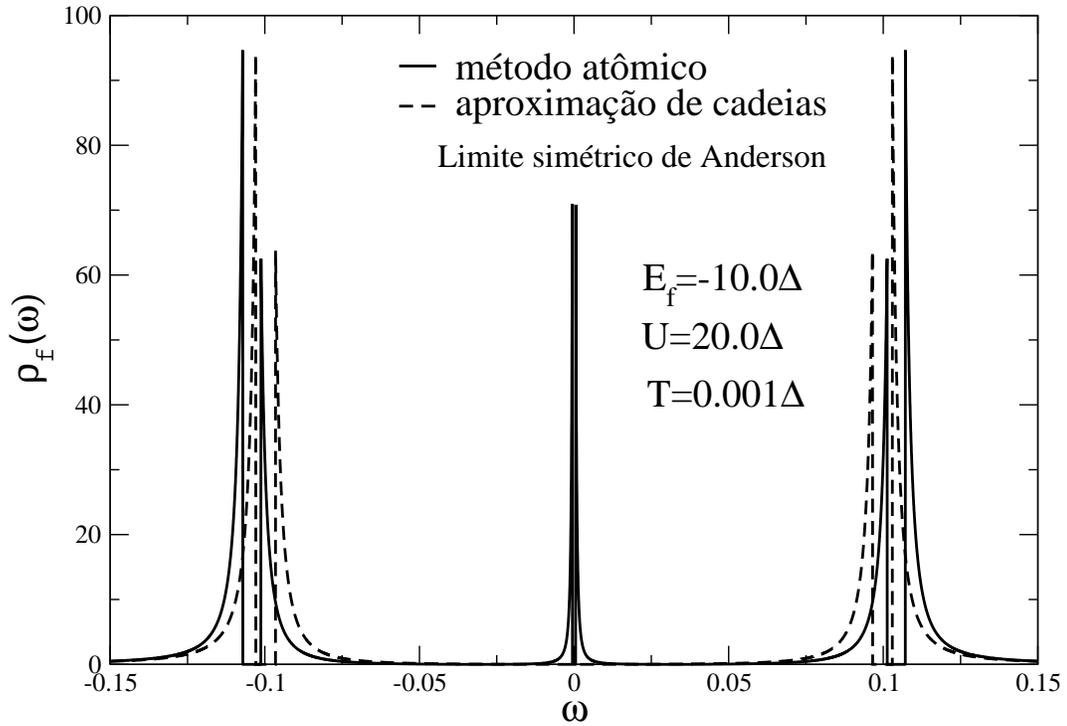


Figura 4.4: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Este é o limite simétrico de Anderson.

mos a curva de densidade de estados para o limite simétrico do modelo de Anderson, ou seja, quando $E_f = U/2$. Novamente notamos a presença do pico de Kondo somente com o método atômico. Esse caso é muito interessante pois mostra que o método atômico é capaz de reproduzir a simetria da

densidade de estados e a análise do “gap” presente no pico de Kondo indica que o caso simétrico corresponde à menor temperatura de Kondo da série de figuras onde o E_f é variado para U fixo. Outro ponto a ser indicado é que apesar da aproximação da cadeia preservar a simetria da densidade de estados, ela não é capaz de produzir o pico de Kondo. No conjunto de Figs.

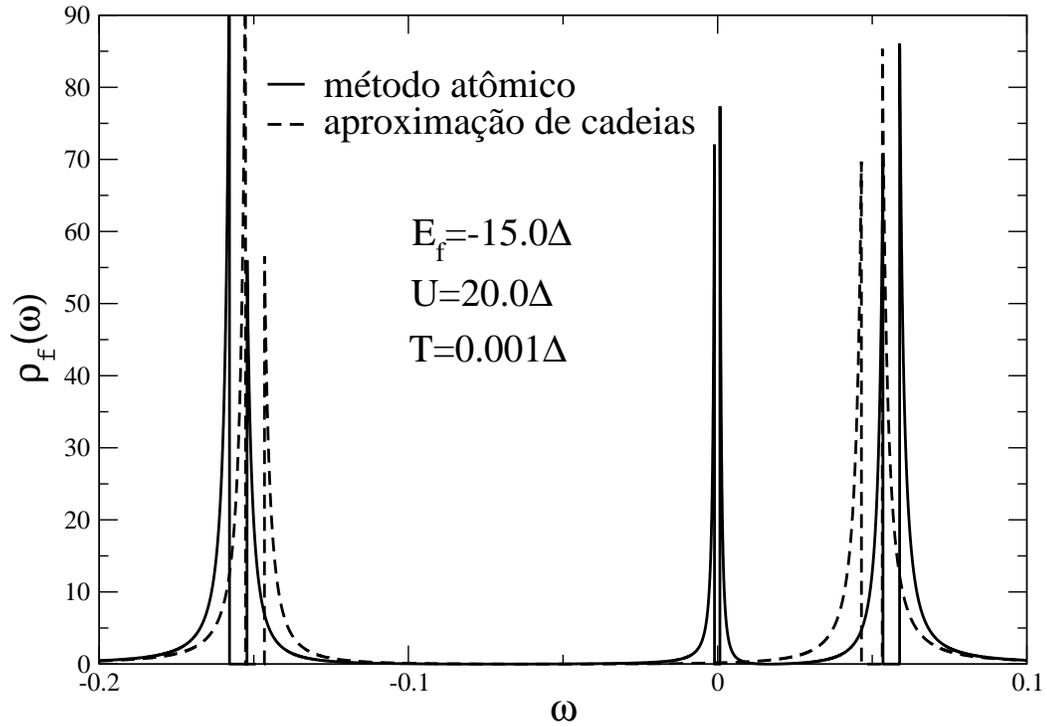


Figura 4.5: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -15.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime Kondo.

4.5-4.7 apresentamos curvas de densidade de estados no regime magnético, onde $E_f - \mu \ll \Delta$. Pode-se notar das figuras, que a medida que o nível localizado E_f se torna cada vez mais negativo, a banda superior se desloca cada

vez mais em direção ao potencial químico localizado em $\mu = 0$, destruindo o pico de Kondo. A partir daí entramos no regime magnético onde o estado fundamental é do tipo dubleto.

Devemos salientar que não esperamos que a interação RKKY esteja presente no método atômico, pois a solução atômica, usada como semente do método, não inclui processos do tipo RKKY. Seria necessário obter a solução atômica para pelo menos dois elétrons f e dois elétrons c .

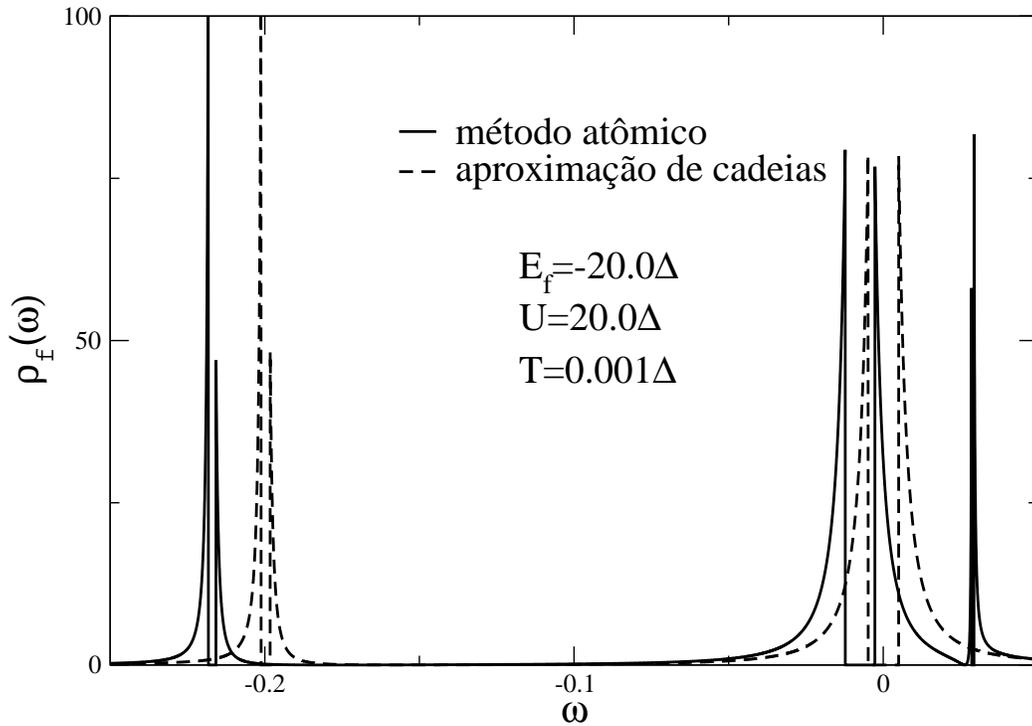


Figura 4.6: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -20.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime magnético.

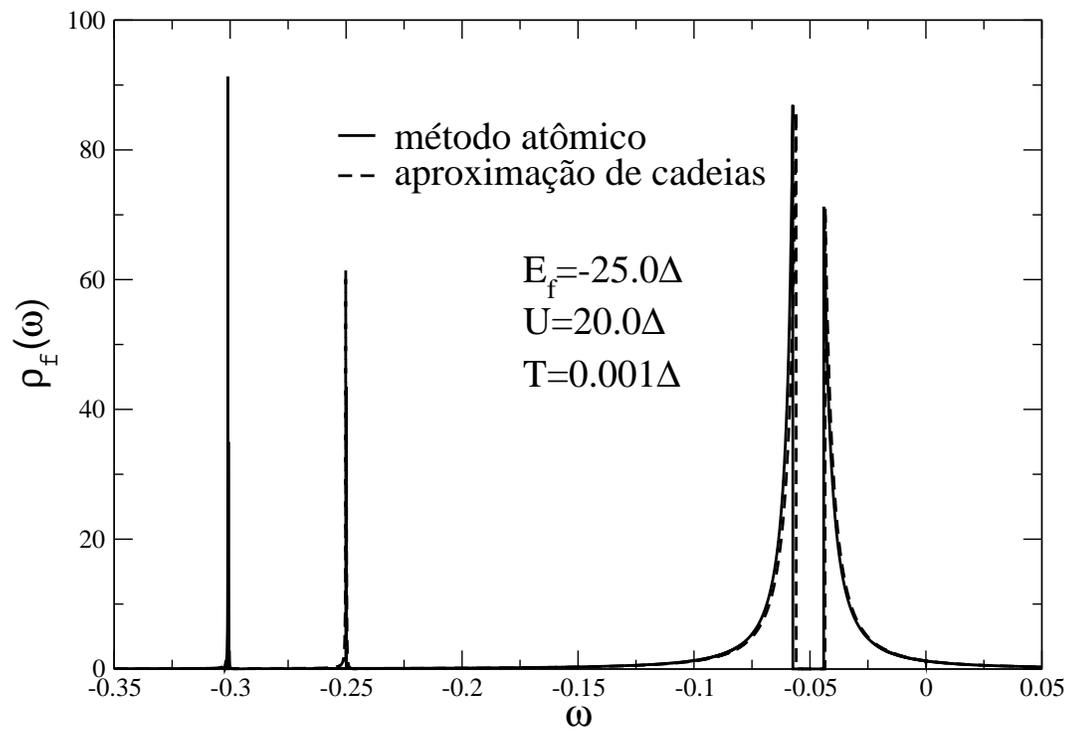


Figura 4.7: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -25.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime magnético.

No conjunto de figuras (4.8-4.12), apresentamos curvas de densidade de estados para diversos valores de repulsão coulombiana U quando o nível localizado $E_f = -10.0\Delta$ e a temperatura $T = 0.001\Delta$ são mantidos fixos. O

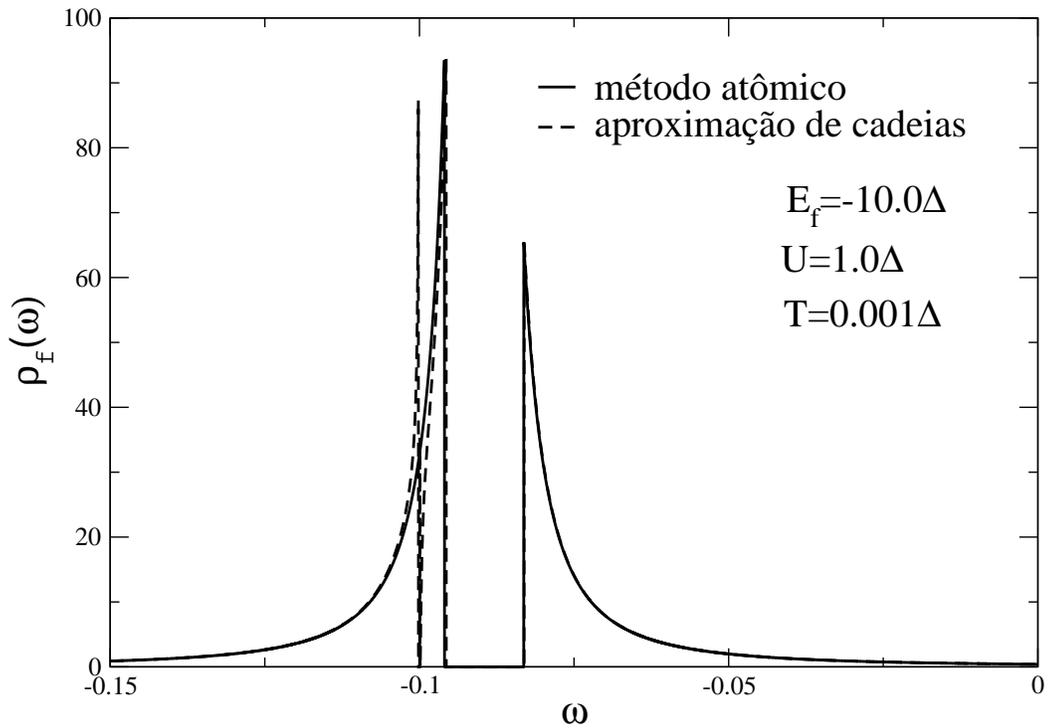


Figura 4.8: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 1\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de baixa correlação (acoplamento fraco).

nível localizado foi mantido na região Kondo $E_f = -10.0\Delta$ enquanto que a correlação coulombiana variou do regime de baixa correlação (Figs.4.8-4.9), correlação intermediária (Figs.4.10) até o regime de correlação forte (Figs.4.11-4.12). Observamos pelas figuras que no regime de baixa correlação

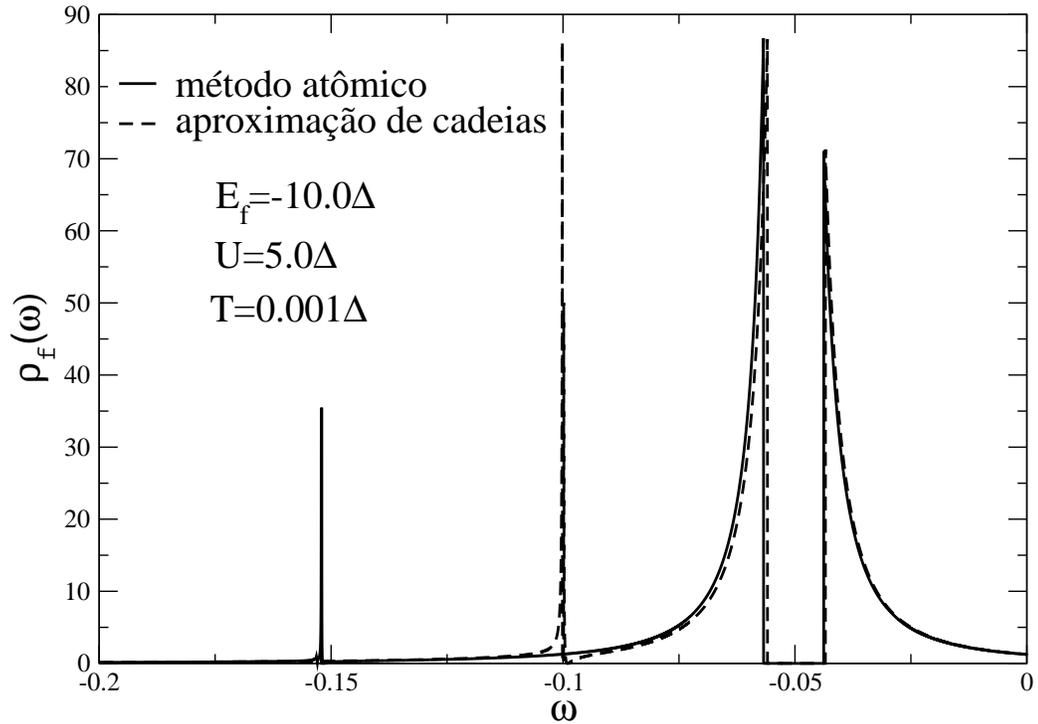


Figura 4.9: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 5\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de baixa correlação (acoplamento fraco).

a aproximação da cadeia concorda bem com o método atômico, porém quando o valor de U é aumentado, passando-se para o regime de correlação forte, existe novamente um deslocamento da curva de densidade de estados calculada pela aproximação da cadeia para a curva de densidade de estados calculada pelo método atômico. Pode-se notar também que a medida que o valor de U cresce, a banda superior vai se afastando do potencial químico localizado em $\mu = 0$ e novamente o pico de Kondo é formado, somente com o método

atômico.

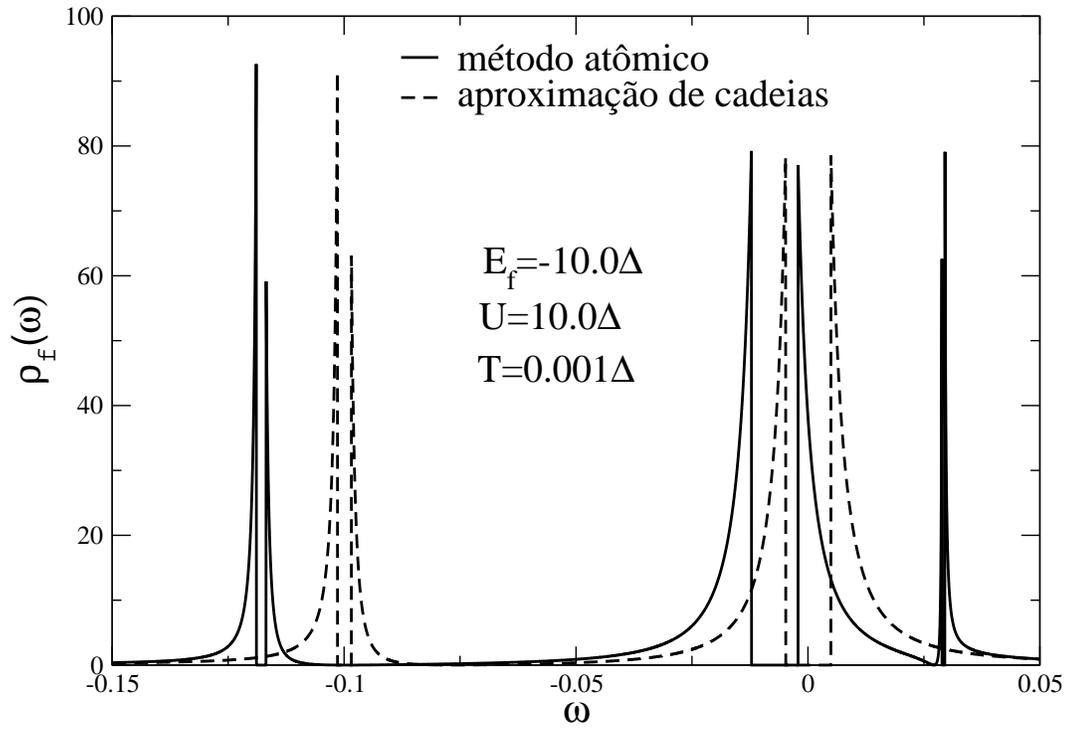


Figura 4.10: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 10\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação intermediária.

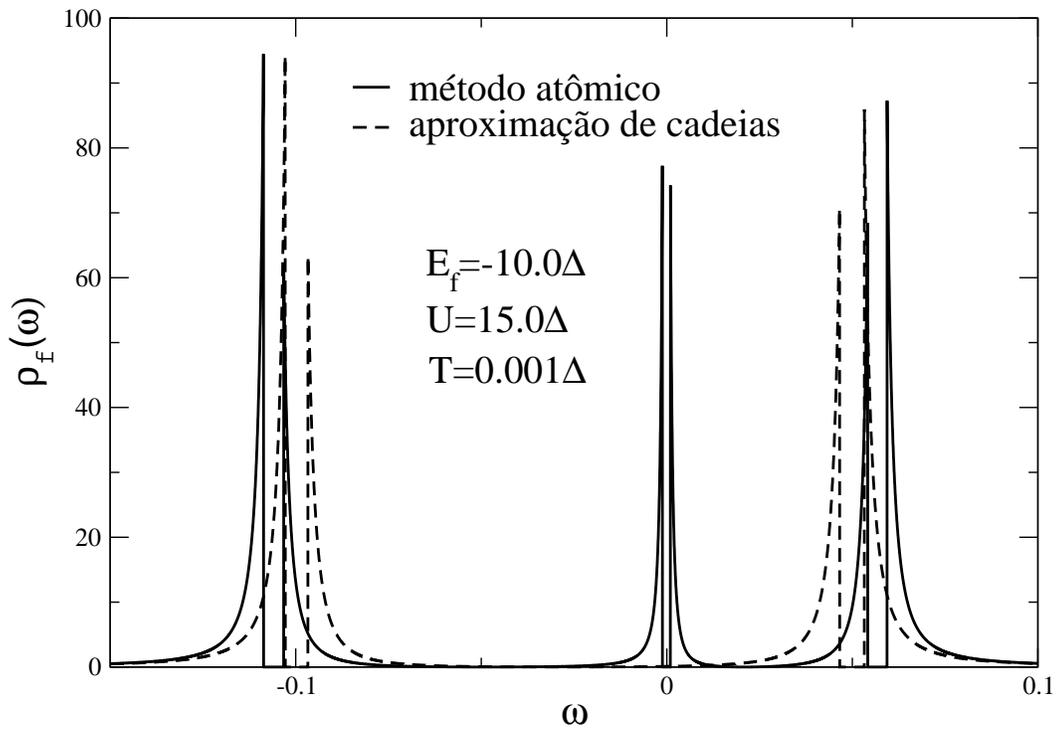


Figura 4.11: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 15\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação intermediária.

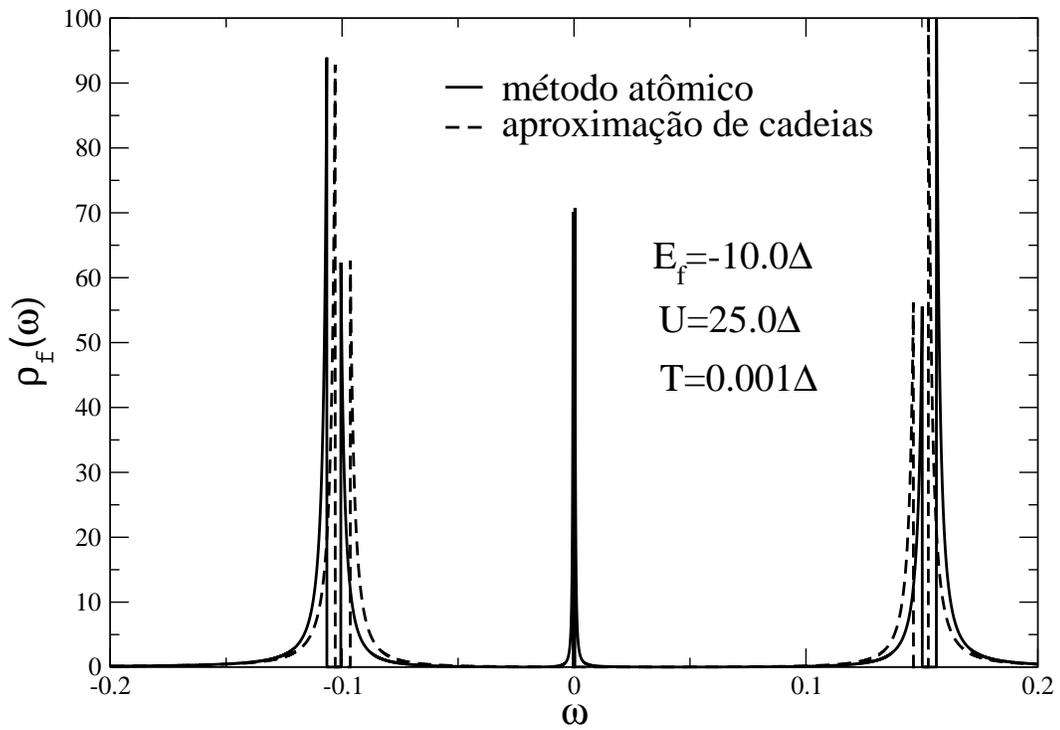


Figura 4.12: Densidade de estados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 25\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao regime de correlação forte.

Na Fig. (4.13) apresentamos o cálculo do número de ocupação dos elétrons f em função do nível localizado E_f para os valores fixos da repulsão coulombiana $U = 20.0\Delta$ e de temperatura $T = 0.001\Delta$. Podemos notar os diferentes regimes nesta figura: regime vazio, para valores de $E_f > 5.0\Delta$ onde a

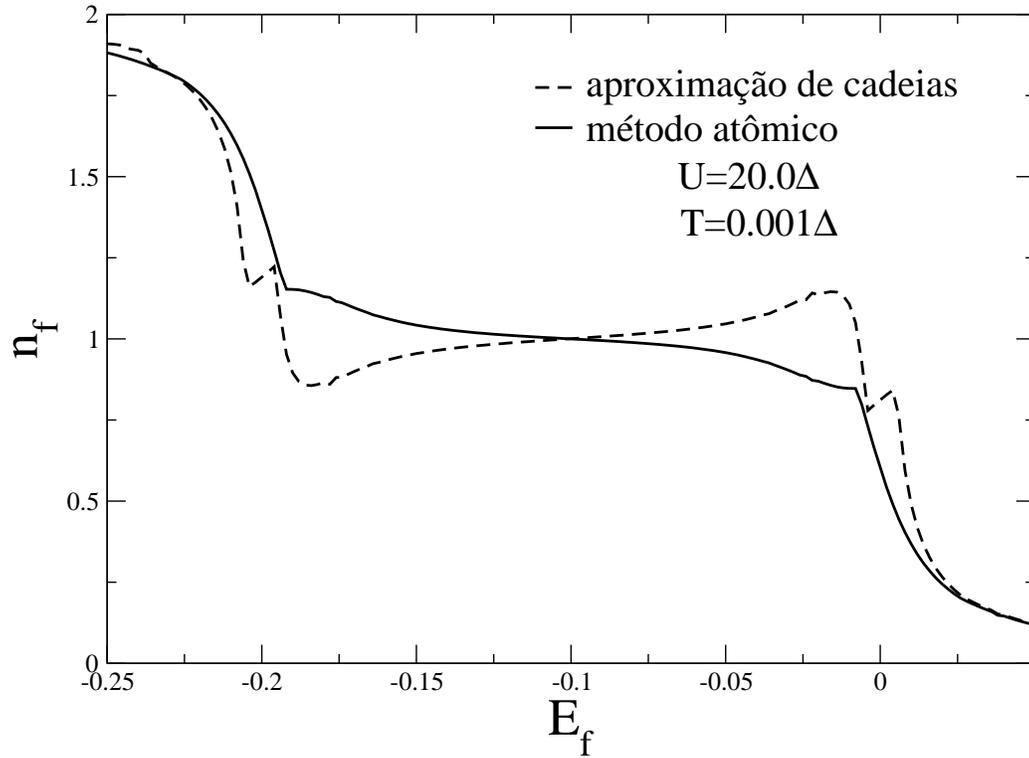


Figura 4.13: Número de ocupação da rede de Anderson em função do nível localizado E_f , para $T = 0.001\Delta$ e $U = 20.0\Delta$.

ocupação $n_f \sim 0$, já que o nível localizado se encontra acima do potencial químico; regime de valência intermediária, para valores de $E_f \sim 0.0\Delta$ onde a valência não é inteira e a ocupação fica em torno de $n_f \sim 0.5$; regime Kondo, para valores entre $-15\Delta < E_f < -5\Delta$, onde a ocupação $n_f \rightarrow 1$ e o estado

fundamental do sistema é do tipo singlete; regime magnético, para valores de $E_f < -15.0\Delta$ onde a ocupação tende para o valor de $n_f \rightarrow 2$, ou seja, a dupla ocupação ocorre no nível f favorecendo a formação de um estado fundamental com ordenamento magnético. É interessante observar nessa figura

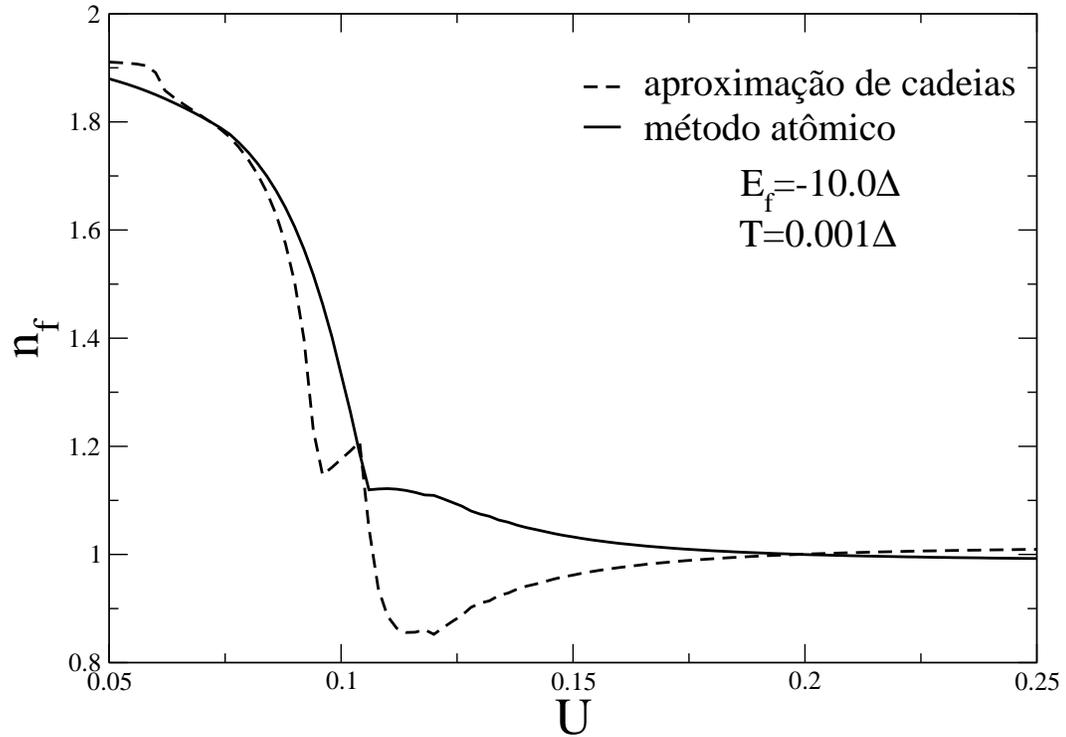


Figura 4.14: Número de ocupação da rede de Anderson em função de U , para $T = 0.001\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$.

que nas regiões onde ocorrem transições do regime de valência intermediária para o regime Kondo e do regime Kondo para o regime magnético, a aproximação de cadeias apresenta inconsistências termodinâmicas, já analisadas em um trabalho anterior [15]. Essas regiões de transição entre regimes são

difíceis, porém o método atômico consegue descrevê-los muito bem, apesar de apresentar cúspides que de uma certa forma define a transição. Em sistemas físicos reais, de um modo geral, essas cúspides se transformam em transições mais suaves.

Na Fig. (4.14) calculamos o número de ocupação em função da repulsão coulombiana U , para valores fixos de temperatura $T = 0.001\Delta$ e do nível localizado $E_f = -10.0\Delta$. Podemos notar os dois regimes de correlação distintos: regime de baixa correlação ($U < 10.0\Delta$), onde a dupla ocupação é possível, o que faz com que o número de ocupação $n_f \rightarrow 2$ e o estado fundamental seja magnético; regime de correlação, para valores de $U > 10.0\Delta$, onde a energia de repulsão coulombiana é grande o suficiente para que não haja dupla ocupação no estado localizado E_f . Este é o regime Kondo e é marcado por um estado fundamental do tipo singleto.

Na Fig. (4.15) mostramos como o nível localizado E_f vai sendo preenchido de elétrons a medida que variamos o potencial químico μ . Quando $\mu < E_f$ estamos no regime vazio e a ocupação $n_f \rightarrow 0$. Entre os valores de $E_f < \mu < U$, o nível localizado é preenchido por somente um elétron. A partir do valor de $\mu > E_f + U$, o potencial químico encontra-se acima da energia de repulsão coulombiana e o estado localizado pode então ser ocupado por dois elétrons ($n_f \rightarrow 2$).

Ainda na Fig. (4.15) podemos observar alguns efeitos interessantes na curva tracejada calculada pela aproximação da cadeia. Em torno das duas regiões onde $\mu \sim E_f$ e $\mu \sim E_f + U$, o número de ocupação da curva tracejada diminui mesmo quando μ aumenta formando uma depressão na curva da ocupação, o que é uma inconsistência termodinâmica da aproximação de cadeias e que não é apresentada pelo método atômico. O efeito desta inconsistência pode ser observado também nas Figs. 4.13 e 4.14 com a

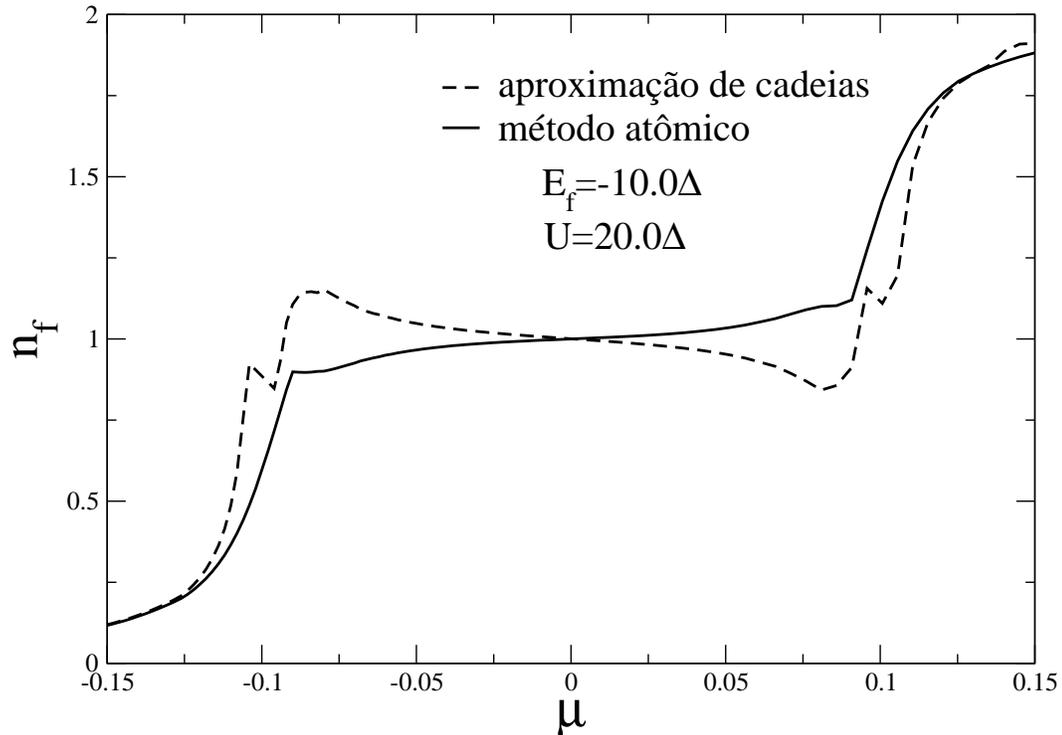


Figura 4.15: Número de ocupação da rede de Anderson em função do potencial químico μ , para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $U = 20.0\Delta$.

depressão característica formada em algumas regiões pela aproximação de cadeias (curva tracejada).

Neste capítulo calculamos as funções de Green da rede periódica de Anderson utilizando o método atômico para a rede com U finito. Obtivemos curvas de densidade de estados que representam bem os diversos regimes da rede e que apresentam o pico de Kondo. Comparamos também os resultados do método atômico com os resultados obtidos pela aproximação da cadeia, que é uma aproximação bastante utilizada para cálculos da rede de

Anderson. Verificamos que a aproximação da cadeia fornece resultados muito próximos dos resultados do método atômico nas regiões de baixa correlação e do regime vazio. Para regimes de correlação forte, na região Kondo e na região magnética a aproximação de cadeias fornece resultados que não concordam bem com o método atômico. Além disso, a aproximação da cadeia, diferentemente do método atômico, não produz o pico de Kondo e apresenta resultados espúrios e inconsistências termodinâmicas em algumas regiões.

Verificamos dessa forma que o método atômico, além de ser uma ferramenta muito útil no cálculo de propriedades da impureza, se constitui também em uma boa escolha no cálculo de propriedades da rede de Anderson, fornecendo soluções consistentes em todos os regimes da rede e apresentando o pico de Kondo.

4.5 Aplicação os isolantes de Kondo.

Os isolantes de Kondo (IK) tem sido estudados intensivamente desde sua classificação como um sistema isolante fortemente correlacionado dada por G. Aeppli e Z. Fisk [55]. Entre o grande número de metais terras-raras e compostos actinídeos existem alguns que apresentam comportamento isolante ($Ce_3Bi_4Pt_3$, $CeNiSn$, Smb_6 , $UNiSn$, $UFePt_{12}$, $U_3Sb_4Pd_3$, $FeSi$, etc). Estes materiais exibem um gap de energia muito estreito na curva de densidade de estados, sobre o potencial químico. Este gap se origina na rede através da hibridização entre os elétrons localizados f e os elétrons de condução c [58]. Os IK frequentemente possuem simetria cúbica e apresentam características de um regime de valência intermediária para os elétrons f [59, 58].

Usaremos os parâmetros do regime simétrico da rede de Anderson para

representar os IK (cap.4). Neste regime o pico de Kondo se mostra separado em duas estruturas com um pequeno gap sobre o potencial químico. Resultados similares foram obtidos em trabalhos recentes [61],[62].

Em dois trabalhos anteriores o método atômico foi aplicado em sua primeira versão da aproximação atômica no limite de correlação infinita para o estudo do composto *FeSi* [66, 67]. Nestes trabalhos foram apresentados simultaneamente curvas da condutividade estática, da resistividade e da condutividade dinâmica, obtendo-se um bom acordo com os resultados experimentais. No limite simétrico do modelo de Anderson para a versão simples que não leva em consideração a degenerescência orbital, o teorema de Luttinger prevê uma superfície de Fermi que preenche toda a primeira zona de Brillouin, que deve levar à formação de um gap de excitação devido ao espalhamento de Bragg na densidade de estados das quasipartículas, quando a temperatura T se aproxima de zero [65]. A aproximação atômica para o MAP é capaz de recuperar este limite adequadamente com o número total de elétrons $N_t = n_f + n_c = 2.0$ para qualquer temperatura. Para mostrar as potencialidades do método, vamos aplicar a aproximação atômica do MAP com correlação coulombiana finita para estudar os isolantes de Kondo de uma forma geral.

A condutividade estática $\sigma_{dc}(T)$ é obtida considerando o limite de condutividade dinâmica $\omega \rightarrow 0^+$ para $\sigma(\omega, T)$ [66, 67] e é dada por

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{1}{2D} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(- \frac{dn_F(\omega)}{d\omega} \right) \int_{-D}^D d\varepsilon (\rho_{c,\sigma}(\omega; \varepsilon))^2, \quad (4.34)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, n_F é a distribuição de Fermi-Dirac e a densidade de estados da banda de condução é dada por

$$\rho_{c,\sigma}(\omega; \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \{ G_{\sigma}^{cc}(\mathbf{k}, \omega + i|\Gamma|) \}, \quad (4.35)$$

onde a função de Green dos elétrons de condução $G_{cc,\sigma}$ é dada pela Eq. (4.11).

Note que esta expressão para a condutividade deve ser usada com cuidado. No sistema estudado existe invariância translacional e conseqüentemente \vec{k} é um bom número quântico. Além disso, em sistemas reais o espalhamento por impurezas está sempre presente e isto limita o livre caminho médio dos elétrons. No cálculo numérico, este efeito é levado em conta pela inclusão de um tempo de vida finito para os elétrons de condução. Formalmente isto é feito através da substituição de $\omega \rightarrow \omega + i\Gamma$ na função de Green dos elétrons de condução [68], onde Γ é considerado independente da temperatura. Ressaltamos que estamos interessados na dependência da temperatura pela condutividade na qual não é afetada pela magnitude de Γ , cujo valor usado será de $\Gamma = 0.001$.

Na Fig. 4.16 apresentamos a densidade de estados para os elétrons localizados no limite simétrico da rede de Anderson para $U = 20\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$ e $T = 0.001\Delta$, abaixo da temperatura de Kondo, que neste caso é dada por $T_{\mathbf{K}} \simeq 0.01\Delta$ e também uma temperatura de $T = 0.1\Delta$ acima da temperatura de Kondo $T_{\mathbf{K}}$. Estes parâmetros correspondem ao limite simétrico de Anderson que é o modelo padrão aplicado por muitos autores para descrever os isolantes de Kondo [63]. É importante ressaltar que devido a natureza simétrica dos parâmetros do modelo, o número de ocupação total calculado pelo método atômico $N_t = n_f + n_c$ é sempre igual a $N_t = 2.0$ independente da temperatura. Isto torna o cálculo muito mais simples já que não é necessário um cálculo autoconsistente no número de ocupação total. Representamos na figura a densidade de estados dos elétrons f para duas temperaturas: $T = 0.001\Delta < T_{\mathbf{K}}$, onde as duas estruturas do pico de Kondo estão formadas e uma temperatura mais alta $T = 0.1\Delta > T_{\mathbf{K}}$ que representa uma situação em que o pico de Kondo ainda não se formou. No detalhe da figura mostramos o pico de Kondo.

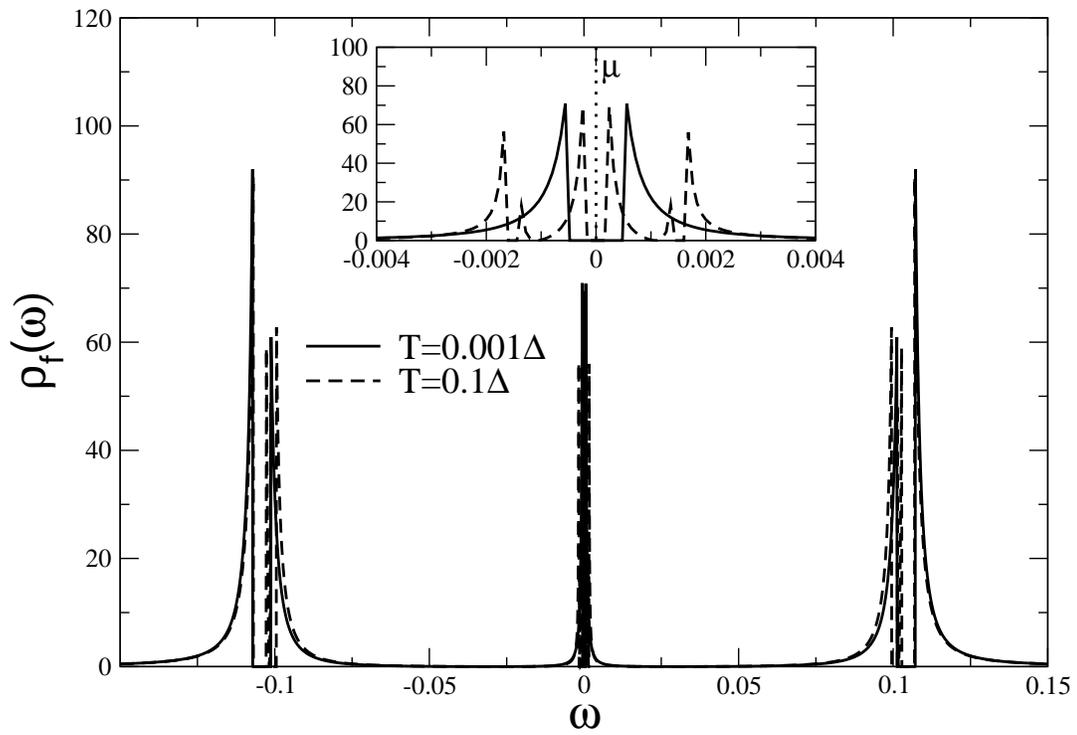


Figura 4.16: Densidade de estados para os elétrons localizados da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$ e $T = 0.1\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao limite simétrico do modelo de Anderson.

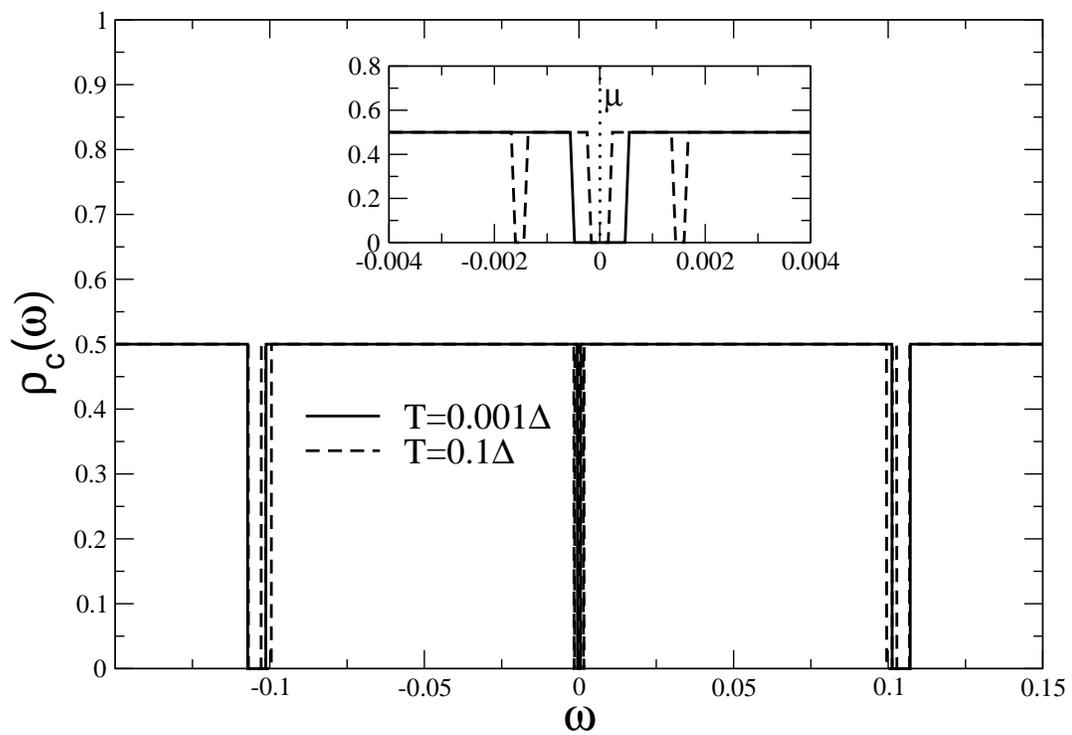


Figura 4.17: Densidade de estados para os elétrons de condução da rede de Anderson para $T = 0.001\Delta$, $U = 20\Delta$ e $E_f = -10.0\Delta$. Estes parâmetros correspondem ao limite simétrico do modelo de Anderson.

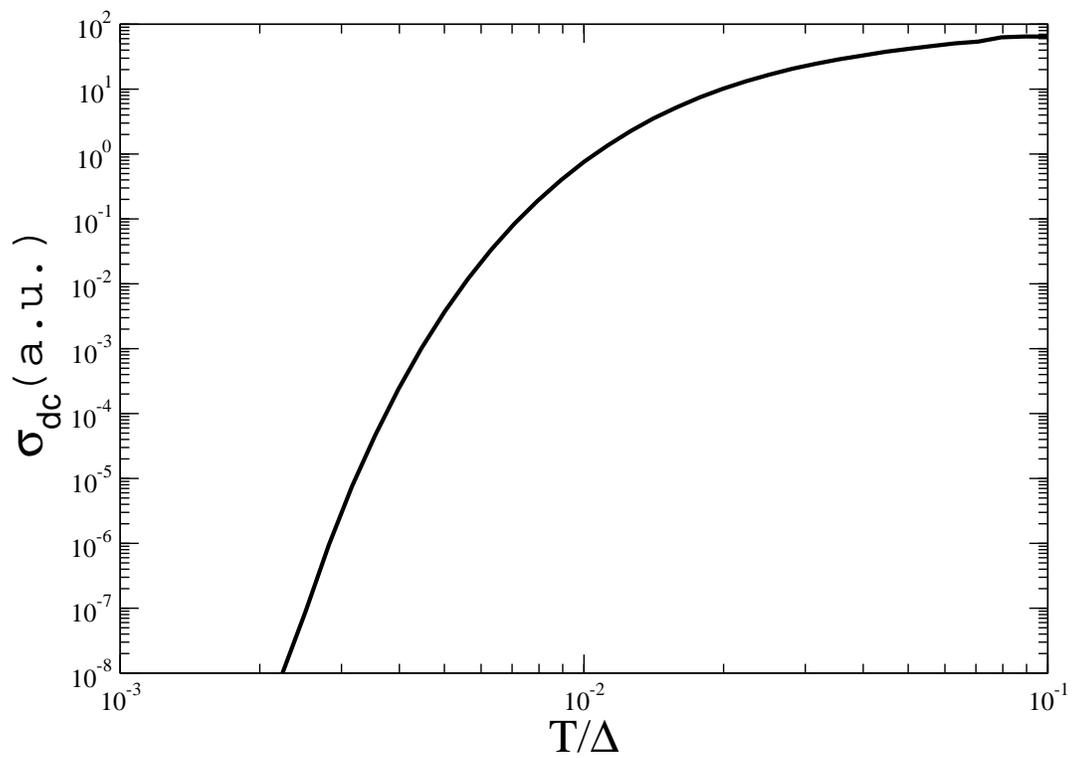


Figura 4.18: Condutividade estática $\sigma(T)$ em função da temperatura T em unidades de Δ para o limite simétrico da rede de Anderson com $E_f = -10.0\Delta$ e correlação $U = 20.0\Delta$.

Na Fig. 4.17 mostramos a densidade de estados da banda de condução correspondente ao mesmo caso apresentado na Fig. 4.16, uma vez que é a FG dos elétrons de condução que é usada para o cálculo da condutividade. No detalhe da figura apresentamos a estrutura de gap que se abre no potencial químico μ devido ao efeito Kondo.

Na Fig. 4.18 apresentamos a curva de condutividade estática $\sigma_{dc}(T)$ vs. T obtida em unidades de $\Delta = 0.01D$, onde $D = 1.0$ é a meia largura da banda de condução. Restringimos o cálculo para o regime de baixas temperaturas, uma vez que a aproximação atômica é confiável somente no limite de baixas temperaturas. Além disso, os parâmetros não foram ajustados a nenhum sistema isolante de Kondo particular. A condutividade dc varia dez ordens de magnitude até saturar em $T = 0.1\Delta$, no qual descreve qualitativamente o comportamento geral dos isolantes de Kondo.

Capítulo 5

Conclusões

Utilizamos o método atômico para $U \rightarrow \infty$, desenvolvido anteriormente [1], para o estudo de sistemas nanoscópicos. Apresentamos uma comparação dos resultados do método atômico para $U \rightarrow \infty$ com os resultados de alguns métodos utilizando as equações de movimento das funções de Green.

Estudamos o sistema de um ponto quântico acoplado lateralmente a um nanotubo de carbono do tipo ziguezague, calculando a condutância em função do diâmetro do tubo. Verificamos que a temperatura de Kondo, que está relacionada com a largura do pico de Kondo, pode ser controlada em função do diâmetro do nanotubo. Estudamos o mesmo sistema quando um campo magnético externo era aplicado na direção axial do tubo. Verificamos a formação do pico de Kondo para alguns valores particulares de fluxo de campo magnético.

Como objetivo principal da tese, desenvolvemos o método atômico para o caso em que a energia de repulsão é finita (U finito). Este caso é muito mais realista que o caso com $U \rightarrow \infty$ e também mais complexo de ser resolvido. Aplicando o método atômico, caracterizamos bem a formação do pico de Kondo para todos os parâmetros da impureza de Anderson através de curvas

de densidade de estados, variando o valor da repulsão coulombiana U bem como a posição do nível da impureza localizada E_f .

Fizemos uma aplicação do método atômico com U finito calculando a condutância de um sistema de ponto quântico (PQ) acoplado lateralmente a um canal balístico. Utilizamos o modelo da impureza de Anderson para representar o ponto quântico. O canal balístico (CB) foi representado por uma banda de condução retangular e o acoplamento entre o PQ e o CB foi feito através da equação de Dyson. Analisamos os diferentes regimes do modelo na curva da condutância: regime vazio, de valência intermediária, Kondo e magnético.

Estendemos também o estudo para o caso da rede periódica de Anderson. Calculamos curvas de densidade de estados analisando todos os regimes da rede de Anderson. Comparamos nossos resultados com os resultados da aproximação de cadeias. Vimos que diferentemente da aproximação de cadeias, o método atômico se comportava bem em todos os regimes do modelo, não apresentando nenhuma inconsistência física. Recuperamos o limite simétrico de Anderson e como uma aplicação para o método, calculamos a condutividade estática dos isolantes de Kondo, obtendo um comportamento qualitativo geral para a condutância destes sistemas.

Como conclusão geral podemos dizer que desenvolvemos um formalismo simples e eficiente para calcular as propriedades no regime de temperatura baixa do modelo da impureza e da rede periódica de Anderson. Chamamos este formalismo de método atômico, pois o ponto de partida é o limite de largura de banda zero para o modelo da rede de Anderson. Este método simples, satisfaz a regra de soma de Friedel por construção e é válido, no regime de temperatura baixa, para todo o intervalo de parâmetros relevantes e para todos os regimes de acoplamento do modelo de Anderson (regime de

fraca, intermediária e forte correlação).

O método atômico é um bom candidato para descrever sistemas nanoscópicos com elétrons correlacionados que apresentem o efeito Kondo, produzindo excelentes resultados para os números de ocupação e para propriedades dinâmicas. Devido a sua simplicidade e baixo custo computacional (o tempo necessário para se obter uma curva de densidade de estados leva poucos segundos) o método atômico pode ser aplicada ao estudo de sistemas nanoscópicos correlacionados, como pontos quânticos. Com a extensão dos cálculos para a rede de Anderson, podemos também utilizar o método atômico para estudar sistemas de férmions pesados, como por exemplo sistemas isolantes de Kondo, sistemas supercondutores e sistemas que apresentam pontos críticos quânticos entre outros.

Apêndice A

Solução atômica para U infinito

Neste apêndice iremos resolver o modelo de Anderson no limite da banda de condução nula. Iremos considerar a relação entre um dado estado da banda de condução \vec{k} e um estado localizado f . Nesse caso, a solução analítica do Hamiltoniano é conhecida [69]. No Hamiltoniano de Anderson, as possíveis ocupações da banda de condução são quatro $(0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow)$, enquanto que nos sítios dos elétrons f teremos: $(0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, devido a restrição da dupla ocupação ($U \rightarrow \infty$). Nesse caso, teremos um espaço de Fock com doze estados caracterizados por $|m, \sigma\rangle$, tal como indicado na Tabela A.1.

$ m, \sigma\rangle$	E	n	S_z
$ 0, 0\rangle$	0	0	0
$ \frac{1}{2}, 0\rangle$	ε_f	1	1/2
$ -\frac{1}{2}, 0\rangle$	ε_f	1	-1/2
$ 0, \uparrow\rangle$	ε_q	1	1/2
$ 0, \downarrow\rangle$	ε_q	1	-1/2
$ \frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1
$ \frac{1}{2}, \downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	0
$ -\frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	0
$ -\frac{1}{2}, \downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	-1
$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$2\varepsilon_q$	2	0
$ \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	1/2
$ -\frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	-1/2

Tabela A.1: Estados da impureza de Anderson no limite $2D = V = 0$, onde E representa as energias, n é o número total de partículas e S_z corresponde a projeção do momento angular ao longo da direção z . Definimos $\varepsilon_f = E_f - \mu$ e $\varepsilon_q = E_q - \mu$

Na Tabela A.2 representamos os autoestados correspondentes as autoenergias do sistema que obtivemos calculando o valor esperado do Hamiltoniano de Anderson no limite de banda de condução nula $2D = 0$. Nesse caso consideramos a hibridização diferente de zero $V \neq 0$. Verificamos que o estado de menor energia do sistema é o $|9\rangle$, estado do tipo singlete.

<i>Autoestados</i>	$E_r, r = 1, \dots, 12$	n	S	S_z
$ 1\rangle = 0, 0\rangle$	0	0	0	0
$ 2\rangle = \cos\phi -\frac{1}{2}, 0\rangle - \sin\phi 0, \downarrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)$	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$ 3\rangle = \cos\phi \frac{1}{2}, 0\rangle - \sin\phi 0, \uparrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)$	1	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$ 4\rangle = \sin\phi -\frac{1}{2}, 0\rangle + \cos\phi 0, \downarrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)$	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$ 5\rangle = \sin\phi \frac{1}{2}, 0\rangle + \cos\phi 0, \uparrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)$	1	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$ 6\rangle = -\frac{1}{2}, \downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1	-1
$ 7\rangle = 1/\sqrt{2} \frac{1}{2}, \downarrow\rangle + -\frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1	0
$ 8\rangle = \frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1	+1
$ 9\rangle = \frac{\cos\Lambda}{\sqrt{2}} \frac{1}{2}, \downarrow\rangle - -\frac{1}{2}, \uparrow\rangle - \sin\Lambda 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q - \Delta')$	2	0	0
$ 10\rangle = \frac{\sin\Lambda}{\sqrt{2}} \frac{1}{2}, \downarrow\rangle - -\frac{1}{2}, \uparrow\rangle + \cos\Lambda 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$\frac{1}{2}(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + \Delta')$	2	0	0
$ 11\rangle = -\frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$ 12\rangle = \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$

Tabela A.2: Autoenergias e autoestados para o MAP no limite de largura da banda de condução nula e hibridização diferente de zero ($V \neq 0$), n é o número total de partículas e S e S_z correspondem ao momento angular total e a projeção do momento angular ao longo da direção z . Onde

$$\Delta = ((\varepsilon_q - \varepsilon_f)^2 + 4V^2)^{1/2}, \quad \Delta' = ((\varepsilon_q - \varepsilon_f)^2 + 8V^2)^{1/2},$$

$$tg\phi = 2V/(\varepsilon_q - \varepsilon_f + \Delta) \text{ e } tg\Lambda = 2\sqrt{2}V/(\varepsilon_q - \varepsilon_f + \Delta').$$

Para se obter a função de Green atômica, usamos a equação de Zubarev [29]

$$G_{\omega}^{at}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_n \sum_{jj'} (e^{-\beta E_{nj}} + e^{-\beta E_{n-1j'}}) \frac{|\langle n-1, j' | X_{\mu} | nj \rangle|^2}{\omega - (E_{nj} - E_{n-1j'})}, \quad (\text{A.1})$$

onde Ω é o potencial termodinâmico e os autovalores E_{nj} e autovetores $|nj\rangle$ correspondem à solução completa do Hamiltoniano. O resultado final segue abaixo

$$G^{at}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_{i=1}^8 \frac{m_i}{\omega - u_i}, \quad (\text{A.2})$$

os pólos da função de Green são dados por

$$u_1 = E_3 - E_1 = E_8 - E_5 = E_7 - E_4 \frac{1}{2} (\varepsilon_q + \varepsilon_f - \Delta) \quad (\text{A.3})$$

$$u_2 = E_5 - E_1 = E_8 - E_3 = E_7 - E_2 \frac{1}{2} (\varepsilon_q + \varepsilon_f + \Delta) \quad (\text{A.4})$$

$$u_3 = E_{12} - E_{10} = \frac{1}{2} (\varepsilon_q + \varepsilon_f - \Delta') \quad (\text{A.5})$$

$$u_4 = E_{12} - E_9 = \frac{1}{2} (\varepsilon_q + \varepsilon_f + \Delta') \quad (\text{A.6})$$

$$u_5 = E_9 - E_2 = \varepsilon_q - \frac{1}{2} (\Delta' - \Delta) \quad (\text{A.7})$$

$$u_6 = E_{10} - E_2 = \varepsilon_q + \frac{1}{2} (\Delta' + \Delta) \quad (\text{A.8})$$

$$u_7 = E_9 - E_4 = \varepsilon_q - \frac{1}{2} (\Delta' + \Delta) \quad (\text{A.9})$$

$$u_8 = E_{10} - E_4 = \varepsilon_q + \frac{1}{2} (\Delta' - \Delta) \quad (\text{A.10})$$

e os resíduos são

$$m_1 = \cos^2 \phi [1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)} + \frac{3}{2} e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)} + \frac{3}{2} e^{-\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q)}] \quad (\text{A.11})$$

$$m_2 = \sin^2 \phi [1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)}]$$

$$+\frac{3}{2}e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q-\Delta)} + \frac{3}{2}e^{-\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q)}] \quad (\text{A.12})$$

$$m_3 = \cos^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q+\Delta')} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+2\varepsilon_q)}] \quad (\text{A.13})$$

$$m_4 = \sin^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q-\Delta')} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+2\varepsilon_q)}] \quad (\text{A.14})$$

$$m_5 = \frac{1}{2} \sin^2 \phi \cos^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q-\Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q-\Delta')}] \quad (\text{A.15})$$

$$m_6 = \frac{1}{2} \sin^2 \phi \sin^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q-\Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q+\Delta')}] \quad (\text{A.16})$$

$$m_7 = \frac{1}{2} \cos^2 \phi \cos^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q+\Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q-\Delta')}] \quad (\text{A.17})$$

$$m_8 = \frac{1}{2} \cos^2 \phi \sin^2 \Lambda [e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+\varepsilon_q+\Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f+3\varepsilon_q+\Delta')}]. \quad (\text{A.18})$$

Apêndice B

Solução atômica para U finito

Neste apêndice vamos apresentar os detalhes do cálculo da FG exata do modelo da impureza de Anderson [57, 69] no limite de banda de condução de largura zero e considerando a repulsão coulombiana entre os elétrons f finita. Neste limite, todas as contribuições da integral de transferência entre os diferentes sítios da rede são eliminadas do hamiltoniano, por isso consideramos $V_{f,\mathbf{k},\sigma} = V$ na Eq. (3.1). Transformando os elétrons de condução para a representação de Wannier, teremos um sistema independente em cada sítio do cristal, dessa forma o sistema poderá ser diagonalizado. No hamiltoniano de Anderson as possibilidades de ocupação dos elétrons de condução em um sítio qualquer são quatro: $(0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow)$, enquanto que no sítio da impureza as ocupações possíveis dos elétrons localizados f são: $(0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, d)$. Neste caso, teremos um espaço de Fock com dezesseis estados caracterizados por $|m, \sigma\rangle$, como pode ser visto na tabela B.1.

$ m, \sigma \rangle$	E	n	S_z
$ 0, 0 \rangle$	0	0	0
$ +, 0 \rangle$	ε_f	1	1/2
$ 0, \uparrow \rangle$	ε_q	1	1/2
$ -, 0 \rangle$	ε_f	1	-1/2
$ 0, \downarrow \rangle$	ε_q	1	-1/2
$ +, \uparrow \rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1
$ -, \downarrow \rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	-1
$ +, \downarrow \rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	0
$ -, \uparrow \rangle$	$\varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	0
$ 0, \uparrow \downarrow \rangle$	$2\varepsilon_q$	2	0
$ d, 0 \rangle$	$2\varepsilon_f + U$	2	0
$ d, \uparrow \rangle$	$2\varepsilon_f + \varepsilon_q + U$	3	1/2
$ +, \uparrow \downarrow \rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	1/2
$ d, \downarrow \rangle$	$2\varepsilon_f + \varepsilon_q + U$	3	-1/2
$ -, \uparrow \downarrow \rangle$	$\varepsilon_f + 2\varepsilon_q$	3	-1/2
$ d, \uparrow \downarrow \rangle$	$2\varepsilon_f + 2\varepsilon_q + U$	4	0

Tabela B.1: Estados da Impureza de Anderson no limite de $2D = V = 0$. As colunas indicam os estados $|n, \sigma \rangle$, as energias E_i , o número de elétrons n e a componente de spin S_z .

A hibridização mistura os estados com igual número de partículas e mesma componente z . Vamos diagonalizar uma matriz de dimensão 16x16 que apresenta estruturas de bloco que facilita bastante o cálculo, pois o bloco de maior dimensão é uma matriz 3x3, onde foi aplicada a fórmula de Car-

dano para resolver a equação algébrica do terceiro grau. Os resultados desse cálculo são apresentados na tabela B.2.

<i>Autoestados</i>	$E_{n,r}, r = 1, \dots, 12$	S_z
$ 1\rangle = 0, 0\rangle$	$E_{0,1} = 0$	0
$ 2\rangle = \cos\phi +, 0\rangle - \sin\phi 0, \uparrow\rangle$	$E_{1,2} = \frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)$	$+\frac{1}{2}$
$ 3\rangle = \cos\phi -, 0\rangle - \sin\phi 0, \downarrow\rangle$	$E_{1,3} = E_{1,2}$	$-\frac{1}{2}$
$ 4\rangle = \sin\phi +, 0\rangle + \cos\phi 0, \uparrow\rangle$	$E_{1,4} = \frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)$	$+\frac{1}{2}$
$ 5\rangle = \sin\phi -, 0\rangle + \cos\phi 0, \downarrow\rangle$	$E_{1,5} = E_{1,4}$	$-\frac{1}{2}$
$ 6\rangle = +, \uparrow\rangle$	$E_{2,6} = \varepsilon_f + \varepsilon_q$	1
$ 7\rangle = -, \downarrow\rangle$	$E_{2,7} = E_{2,6}$	-1
$ 8\rangle = 1/\sqrt{2}(+, \downarrow\rangle + -, \uparrow\rangle)$	$E_{2,8} = E_{2,7}$	0
$ 9\rangle = a_9[+, \downarrow\rangle - -, \uparrow\rangle] + b_9 d, 0\rangle + c_9 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{2,9} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1}{3})$	0
$ 10\rangle = a_{10}[+, \downarrow\rangle - -, \uparrow\rangle] + b_{10} d, 0\rangle + c_{10} 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{2,10} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1+2\pi}{3})$	0
$ 11\rangle = a_{11}[+, \downarrow\rangle - -, \uparrow\rangle] + b_{11} d, 0\rangle + c_{11} 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{2,11} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1+4\pi}{3})$	0
$ 12\rangle = \sin(\theta) d, \uparrow\rangle + \cos(\theta) +, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{3,12} = \frac{1}{2}(3\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + U - \Delta')$	$+\frac{1}{2}$
$ 13\rangle = \sin(\theta) d, \downarrow\rangle + \cos(\theta) -, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{3,13} = E_{3,12}$	$-\frac{1}{2}$
$ 14\rangle = -\cos(\theta) d, \uparrow\rangle + \sin(\theta) +, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{3,14} = \frac{1}{2}(3\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + U + \Delta')$	$+\frac{1}{2}$
$ 15\rangle = -\cos(\theta) d, \downarrow\rangle + \sin(\theta) -, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{3,15} = E_{3,14}$	$-\frac{1}{2}$
$ 16\rangle = d, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{4,16} = 2\varepsilon_f + 2\varepsilon_q + U$	0

Tabela B.2: Autoenergias $E_{n,r}$ dos dezesseis autoestados $|n, r\rangle$ de \mathcal{H} da solução exata do modelo de Anderson no limite de banda de condução de largura zero. Aqui n é o número de elétrons, r é o nome do estado e S_z é a componente de spin na direção z .

Os parâmetros da Tabela B.2 são dados por

$$\Delta = ((\varepsilon_f - \varepsilon_q)^2 + 4V^2)^{1/2}, \quad \Delta' = ((\varepsilon_f + U - \varepsilon_q)^2 + 4V^2)^{1/2},$$

$$\begin{aligned}
 tg\phi &= 2V/(\varepsilon_q - \varepsilon_f + \Delta), \quad tg\theta = 2V/(\varepsilon_f + U - \varepsilon_q - \Delta'), \\
 a_i &= \frac{1}{\sqrt{2+4V^2[(E_i-2\varepsilon_f-U)^{-2}+(E_i-2\varepsilon_q)^{-2}]}}, \quad b_i = \frac{2V}{E_i-2\varepsilon_f-U}a_i, \quad c_i = \frac{2V}{E_9-2\varepsilon_q}a_i, \\
 & \quad i = 9, 10, 11 \quad \theta_1 = \arccos \frac{R}{\sqrt{(-Q)^3}} \\
 Q &= -\frac{1}{9}[12V^2 + (\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2 + (2\varepsilon_f + U)^2 + (2\varepsilon_q)^2 - (\varepsilon_q + \varepsilon_f)(2\varepsilon_f + U) - (\varepsilon_q + \\
 & \quad \varepsilon_f)(2\varepsilon_q) - (2\varepsilon_f + U)(2\varepsilon_q)], \\
 R &= \frac{1}{54}\{-3[(\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2(2\varepsilon_f + U) + (\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2(2\varepsilon_q) + (2\varepsilon_f + U)^2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) + (2\varepsilon_f + \\
 & \quad U)^2(2\varepsilon_q) + (2\varepsilon_q)^2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) + (2\varepsilon_q)^2(2\varepsilon_f + U)] + 12(\varepsilon_q + \varepsilon_f)(2\varepsilon_f + U)(2\varepsilon_q) + \\
 & \quad 18V^2[2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) - (2\varepsilon_f + U) - (2\varepsilon_q)] + 2[(\varepsilon_q + \varepsilon_f)^3 + (2\varepsilon_f + U)^3 + (2\varepsilon_q)^3]\}.
 \end{aligned}$$

Para obter a função de Green da impureza no limite de largura de banda zero, usamos a equação de Zubarev [29]

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{ff,at}(i\omega_s) &= -e^{\beta\Omega} \sum_{n,r,r'} \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{n-1,r}) + \exp(-\beta\varepsilon_{n,r'})}{i\omega_s + \varepsilon_{n-1,r} - \varepsilon_{n,r'}} \times \\
 & \quad \times \langle n-1, r | X_{j,\alpha} | n, r' \rangle \langle n, r' | X_{j,\alpha'}^\dagger | n-1, r \rangle. \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

onde Ω é o potencial termodinâmico e os autovalores E_{nj} e os autovetores $|nj\rangle$ correspondem a solução completa do hamiltoniano. O resultado final é o seguinte

$$G^{at}(\omega) = -e^{\beta\Omega} \sum_{i=1}^{16} \frac{F_i}{\omega - u_i}, \quad (B.2)$$

onde os resíduos $F_i = m_i$ para os elétrons localizados e $F_i = c_i$ para os elétrons de condução. Os pólos da função de Green são mostrados na tabela B.3.

Os resíduos dos elétrons f são

$$\begin{aligned}
 m_1 &= \cos(\phi)^2 [e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_4} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_6}], \\
 m_2 &= \sin(\phi)^2 [e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_4} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_2} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_6}], \\
 m_3 &= (e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_{10}})[(a_{10}\sin(\phi))^2 + (b_{10}\cos(\phi))^2], \\
 m_4 &= (e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_{11}})[(a_{11}\sin(\phi))^2 + (b_{11}\cos(\phi))^2],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_5 &= (e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_9})[(a_9 \sin(\phi))^2 + (b_9 \cos(\phi))^2], \\
 m_6 &= (e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_{10}})[(a_{10} \cos(\phi))^2 + (b_{10} \sin(\phi))^2], \\
 m_7 &= \sin(\theta)^2 \left[\frac{3}{2}(e^{-\beta E_8} + e^{-\beta E_{12}}) + (e^{-\beta E_{15}} + e^{-\beta E_{16}}) \right], \\
 m_8 &= (e^{-\beta E_9} + e^{-\beta E_{12}})[(c_9 \cos(\theta))^2 + (a_9 \sin(\theta))^2], \\
 m_9 &= (e^{-\beta E_{10}} + e^{-\beta E_{12}})[(c_{10} \cos(\theta))^2 + (a_{10} \sin(\theta))^2], \\
 m_{10} &= (e^{-\beta E_{11}} + e^{-\beta E_{12}})[(c_{11} \cos(\theta))^2 + (a_{11} \sin(\theta))^2], \\
 m_{11} &= (e^{-\beta E_{10}} + e^{-\beta E_{14}})[(c_{10} \sin(\theta))^2 + (a_{10} \cos(\theta))^2], \\
 m_{12} &= (e^{-\beta E_{11}} + e^{-\beta E_{15}})[(a_{11} \cos(\theta))^2 + (c_{11} \sin(\theta))^2], \\
 m_{13} &= (e^{-\beta E_5} + e^{-\beta E_9})[(a_9 \cos(\phi))^2 + (b_9 \sin(\phi))^2], \\
 m_{14} &= (e^{-\beta E_5} + e^{-\beta E_{11}})[(a_{11} \cos(\phi))^2 + (b_{11} \sin(\phi))^2], \\
 m_{15} &= \cos(\theta)^2 \left[\frac{3}{2}(e^{-\beta E_8} + e^{-\beta E_{14}}) + e^{-\beta E_{13}} + e^{-\beta E_{16}} \right], \\
 m_{16} &= (e^{-\beta E_9} + e^{-\beta E_{15}})[(a_9 \cos(\theta))^2 + (c_9 \sin(\theta))^2],
 \end{aligned}$$

e os resíduos dos elétrons c são

$$\begin{aligned}
 c_1 &= \sin(\phi)^2 [e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_4} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_8}], \\
 c_2 &= \cos(\phi)^2 [e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_5} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_3} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_8}], \\
 c_3 &= (e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_{10}})[(a_{10} \cos(\phi))^2 + (c_{10} \sin(\phi))^2], \\
 c_4 &= (e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_{11}})[(a_{11} \cos(\phi))^2 + (c_{11} \sin(\phi))^2], \\
 c_5 &= (e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_9})[(a_9 \cos(\phi))^2 + (c_9 \sin(\phi))^2], \\
 c_6 &= (e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_{10}})[(a_{10} \sin(\phi))^2 + (c_{10} \cos(\phi))^2], \\
 c_7 &= \cos(\theta)^2 [e^{-\beta E_{16}} + e^{-\beta E_{14}} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_8} + \frac{3}{2}e^{-\beta E_{13}}], \\
 c_8 &= (e^{-\beta E_9} + e^{-\beta E_{12}})[(a_9 \cos(\theta))^2 + (b_9 \sin(\theta))^2], \\
 c_9 &= (e^{-\beta E_{10}} + e^{-\beta E_{12}})[(a_{10} \cos(\theta))^2 + (b_{10} \sin(\theta))^2], \\
 c_{10} &= (e^{-\beta E_{11}} + e^{-\beta E_{12}})[(a_{11} \cos(\theta))^2 + (b_{11} \sin(\theta))^2], \\
 c_{11} &= (e^{-\beta E_{10}} + e^{-\beta E_{14}})[(a_{10} \sin(\theta))^2 + (b_{10} \cos(\theta))^2], \\
 c_{12} &= (e^{-\beta E_{11}} + e^{-\beta E_{14}})[(b_{11} \cos(\theta))^2 + (a_{11} \sin(\theta))^2], \\
 c_{13} &= (e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_9})[(c_9 \cos(\phi))^2 + (a_9 \sin(\phi))^2], \\
 c_{14} &= (e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_{11}})[(c_{11} \cos(\phi))^2 + (a_{11} \sin(\phi))^2],
 \end{aligned}$$

$$c_{15} = \sin(\theta)^2 [e^{-\beta E_{12}} + e^{-\beta E_{16}} + \frac{3}{2}(e^{-\beta E_{14}} + e^{-\beta E_6})],$$

$$c_{16} = (e^{-\beta E_9} + e^{-\beta E_{14}})[(b_9 \cos(\theta))^2 + (a_9 \sin(\theta))^2].$$

e finalmente as funções de Green $g_{\alpha\alpha'}^{ff,at}(i\omega_s)$ que são importantes para o cálculo do método atômico são os seguintes:

$$g_{1,1}^{ff,at} = e^{-\beta\Omega} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}{i\omega + E_1 - E_2} \right) \cos^2 \phi + \left(\frac{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_4}}{i\omega + E_1 - E_4} \right) \sin^2 \phi \right. \\ \left. + \left(\frac{e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_6}}{i\omega + E_2 - E_6} \right) \frac{3 \sin^2 \phi}{2} + \left(\frac{e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_6}}{i\omega + E_4 - E_6} \right) \frac{3 \cos^2 \phi}{2} \right\} + \\ \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_3 - E_i} \right) (a_i \sin \phi)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_5} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_5 - E_i} \right) (a_i \cos \phi)^2 + \right. \\ \left. \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{14}}}{i\omega + E_i - E_{14}} \right) (c_i \sin \theta)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{12}}}{i\omega + E_i - E_{12}} \right) (c_i \cos \theta)^2 \right\}, \quad (\text{B.3})$$

$$g_{2,2}^{ff,at} = e^{-\beta\Omega} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_3}}{i\omega + E_1 - E_3} \right) \cos^2 \phi + \left(\frac{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_5}}{i\omega + E_1 - E_5} \right) \sin^2 \phi + \right. \\ \left. \left(\frac{e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_7}}{i\omega + E_3 - E_7} \right) \frac{3 \sin^2 \phi}{2} + \left(\frac{e^{-\beta E_5} + e^{-\beta E_7}}{i\omega + E_5 - E_7} \right) \frac{3 \cos^2 \phi}{2} \right\} + \\ \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_2 - E_i} \right) (a_i \sin \phi)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_4 - E_i} \right) (a_i \cos \phi)^2 + \right. \\ \left. \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{13}}}{i\omega + E_i - E_{13}} \right) (c_i \cos \theta)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{15}}}{i\omega + E_i - E_{15}} \right) (c_i \sin \theta)^2 \right\}, \quad (\text{B.4})$$

$$g_{3,3}^{ff,at} = e^{-\beta\Omega} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_8} + e^{-\beta E_{12}}}{i\omega + E_8 - E_{12}} \right) \frac{3 \sin^2 \theta}{2} + \left(\frac{e^{-\beta E_8} + e^{-\beta E_{14}}}{i\omega + E_8 - E_{14}} \right) \frac{3 \cos^2 \theta}{2} \right. \\ \left. + \left(\frac{e^{-\beta E_{13}} + e^{-\beta E_{16}}}{i\omega + E_{13} - E_{16}} \right) \cos^2 \theta + \left(\frac{e^{-\beta E_{15}} + e^{-\beta E_{16}}}{i\omega + E_{15} - E_{16}} \right) \sin^2 \theta \right\} +$$

$$\begin{aligned} & \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_3 - E_i} \right) (b_i \cos \phi)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_4 - E_i} \right) (b_i \sin \phi)^2 + \right. \\ & \left. \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{12}}}{i\omega + E_i - E_{12}} \right) (a_i \sin \theta)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{14}}}{i\omega + E_i - E_{14}} \right) (a_i \cos \theta)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} g_{4,4}^{ff,at} &= e^{-\beta\Omega} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_6} + e^{-\beta E_{12}}}{i\omega + E_6 - E_{12}} \right) \frac{3 \sin^2 \theta}{2} + \left(\frac{e^{-\beta E_6} + e^{-\beta E_{14}}}{i\omega + E_6 - E_{14}} \right) \frac{3 \cos^2 \theta}{2} + \right. \\ & \left. \left(\frac{e^{-\beta E_{12}} + e^{-\beta E_{16}}}{i\omega + E_{12} - E_{16}} \right) \cos^2 \theta + \left(\frac{e^{-\beta E_{14}} + e^{-\beta E_{16}}}{i\omega + E_{14} - E_{16}} \right) \sin^2 \theta \right\} + \\ & \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_2 - E_i} \right) (b_i \cos \phi)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_4 - E_i} \right) (b_i \sin \phi)^2 + \right. \\ & \left. \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{13}}}{i\omega + E_i - E_{13}} \right) (a_i \sin \theta)^2 + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{15}}}{i\omega + E_i - E_{15}} \right) (a_i \cos \theta)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} g_{1,3}^{ff,at} &= e^{-\beta\Omega} \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_3 - E_i} \right) (b_i \cos \phi) (-a_i \sin \phi) + \right. \\ & \left(\frac{e^{-\beta E_5} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_5 - E_i} \right) (b_i \sin \phi) (a_i \cos \phi) + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{12}}}{i\omega + E_i - E_{12}} \right) (-a_i \sin \theta) (c_i \cos \theta) + \\ & \left. \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{14}}}{i\omega + E_i - E_{14}} \right) (a_i \cos \theta) (c_i \sin \theta) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$g_{3,1}^{ff,at} = g_{1,3}^{ff,at}, \quad (\text{B.8})$$

$$g_{2,4}^{ff,at} = e^{-\beta\Omega} \sum_{i=9}^{11} \left\{ \left(\frac{e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_2 - E_i} \right) (b_i \cos \phi) (a_i \sin \phi) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_i}}{i\omega + E_4 - E_i} \right) (b_i \sin \phi) (-a_i \cos \phi) + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{13}}}{i\omega + E_i - E_{13}} \right) (a_i \sin \theta) (c_i \cos \theta) \\
& + \left(\frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_{15}}}{i\omega + E_i - E_{15}} \right) (-a_i \cos \theta) (c_i \sin \theta) \}, \tag{B.9}
\end{aligned}$$

$$g_{4,2}^{ff,at} = g_{2,4}^{ff,at}. \tag{B.10}$$

$u_1 = E_2 - E_1 = E_6 - E_4$
$u_2 = E_5 - E_1 = E_6 - E_2$
$u_3 = E_{10} - E_2$
$u_4 = E_{11} - E_2$
$u_5 = E_9 - E_2$
$u_6 = E_{10} - E_4$
$u_7 = E_{12} - E_6 = E_{16} - E_{14}$
$u_8 = E_{12} - E_9$
$u_9 = E_{12} - E_{10}$
$u_{10} = E_{12} - E_{11}$
$u_{11} = E_{14} - E_{10}$
$u_{12} = E_{14} - E_{11}$
$u_{13} = E_9 - E_4$
$u_{14} = E_{11} - E_4$
$u_{15} = E_{14} - E_6 = E_{16} - E_{12}$
$u_{16} = E_{14} - E_9$

Tabela B.3: Pólos das funções de Green correspondendo a todas as possíveis transições na solução atômica.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Lobo, M. S. Figueira e M. E. Foglio, *Nanotechnology***17**, 6016 (2006).
- [2] M. E. Foglio, T. Lobo and M. S. Figueira, *Green's functions for the anderson model: The atomic approximation - arXiv:0903.0139v1 [cond-mat.str-el]* - submetido à *Reviews in Mathematical Physics*.
- [3] W. Meissner, G. Voigt, *Ann. Physik.* **7**, 761 (1930).
- [4] A. M. Clogston, B. T. Mathias, M. Peter, H. J. Willians, E. Corenzwit, e R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **125**, 541 (1962).
- [5] C. zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [6] J. Kondo, *Progr. Theoret. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [7] M. Sarachik, E. Corenzwit, L.D. Longinotti, *Phys. Rev. A* **135**, 1041 (1964).
- [8] A. C. Hewson 1995 *The Kondo Problem to Heavy Fermions* Cambridge university press.
- [9] Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **138**, A1112 (1965).
- [10] D. C. Mattis, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1478 (1957).
- [11] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).

- [12] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [13] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [14] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **285**, 542 (1965).
- [15] M. S. Figueira, M. E. Foglio and G. G. Martinez, *Phys. Rev. B* **50**, 17933 (1994).
- [16] T. Lobo, M. S. Figueira e M. E. Foglio *Brazilian Journal of Physics* **36**, 397 (2006).
- [17] T. Lobo, M. S. Figueira e M. E. Foglio *Brazilian Journal of Physics* **36**, 401 (2006).
- [18] Costi T A, Kroha J and Wölfle P *Phys. Rev. B* **53**, 1850 (1996).
- [19] Kang K, Cho S Y, Kim J J and Shin S C *Phys. Rev. B* **63**, 113304 (2001).
- [20] Franco R, Figueira M S and Anda E V *Phys. Rev. B* **67**, 155301 (2003).
- [21] Georges A, Kotliar G, Krauth W and Rozenberg M J *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [22] Schollwöck U *Rev. Mod. Phys.* **77**, 259 (2005).
- [23] J. Levy *Phys. Rev. B* **89**, 147902 (2002).
- [24] G. Ramon e X. Hu *Phys. Rev. B* **75**, 161301R (2007).
- [25] D. J. Reilly, J. M. Taylor, J. R. Petta, C. M. Marcus, M. P. Hanson e A. C. Gossard *Science* **321**, 817 (2008).
- [26] R. Hanson e G. Burkard *Phys. Rev. Lett.* **98**, 050502 (2007).

- [27] T. Lobo, *O modelo atômico para a impureza de Anderson*, Tese de mestrado (2005).
- [28] J. Friedel, *Nuovo Cimento* (Suppl.) **7**, 287 (1958).
- [29] Zubarev D N *Sov. Phys. Uspekhi* **3**, 320 (1960).
- [30] Goldhaber-Gordon D et.al. *Nature* **391**, 156 (1998).
- [31] T. Lobo, M. S. Figueira, M. E. Foglio, *The atomic approach of the Anderson model for the U finite case: application to a quantum dot - arXiv:0911.4466v1 [cond-mat.str-el]* - submetido à *Nanotechnology*.
- [32] C. Lacroix, *J. Appl. Phys.* **53**, 2131 (1982).
- [33] T.A. Costi, *J. Phys. C* **19**, 5665 (1986).
- [34] H. Kaga, H. Kubo, T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **37**, 341 (1988).
- [35] Y. Meir, P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2601 (1993).
- [36] H.G. Luo, J.J. Ying, *Phys. Rev. B* **59**, 9710 (1999).
- [37] T. Lobo, M.S. Figueira, R. Franco, J. Silva-Valencia, M.E. Foglio, *Physica B* **398**, 446 (2007).
- [38] D.C. Langreth, *Phys. Rev.* **150**, 516 (1966).
- [39] D. N. Zubarev, *Usp. Fiz. Nauk* **71**, 71 (1960) [*Sov. Phys. Usp.* **3**, 320 (1960)].
- [40] C. Lacroix, *J. Phys. F* **11**, 2389 (1981).
- [41] A. Theumann, *Phys. Rev.* **178**, 978 (1969).

- [42] R.Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, (1999).
- [43] T. Lobo, M.S. Figueira, A. Latgé, M.S. Ferreira, *Physica B* **384**, 446 (2006).
- [44] B. Alascio, R. Allub and A. A. Aligia, *Z. Phys. B*, **6**, 37 (1979); *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 2869 (1980).
- [45] M. E. Foglio, L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **20**, 4554 (1979).
- [46] M. E. Foglio, C. A. Balseiro, L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **20**, 4560 (1979).
- [47] Acirete S. da Rosa Simões, J. R. Iglesias, A. Rojo and B. R. Alascio, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 1941 (1988).
- [48] Canio Noce, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 7819 (1991); Maria Marinaro, Canio Noce and Alfonso Romano, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 3719 (1991).
- [49] D. C. Langreth *Phys. Rev.* **150**, 516 (1966).
- [50] Kobayashi K, Aikawa H, Sano A, Katsumoto S and Iye Y, *Phys. Rev. B* **70**, 035319 (2004).
- [51] A. C. Seridonio, M. Yoshida, L. N. Oliveira, *Europhysics Letters* **86**, 67006 (2009).
- [52] Masahiro Sato, Hisashi Aikawa, Kensuke Kobayashi, Shingo Katsumoto, and Yasuhiro Iye, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 066801 (2005).
- [53] A. Fuhrer, P. Brusheim, T. Ihn, M. Sigrist, K. Ensslin, W. Wegscheider and M. Bichler, *Phys. Rev. B* **73**, 205326 (2006).

- [54] P. Fulde, J. Keller, G. Zwicknagl, *Solid State Physics* **41**, 1 (1988).
- [55] G. Aeppli, Z. Fisk, *Comments Condens. Matter Phys.* **16**, 155 (1992).
- [56] Trabalho submetido ao *Phys. rev. B*.
- [57] A. C. Hewson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 4973 (1977).
- [58] L. Degiorgi, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 687 (1999).
- [59] P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander and G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam), Vol 19 (1994).
- [60] C. H. Park, Z. X. Shen, A. G. Loeser, D. S. Dessau, D. G. Mandrus, A. Migliori, J. Sarrao and Z. Fisk, *Phys. Rev. B.* **52**, R16981 (1995).
- [61] Norbert Grewe, Sebastian Schmitt, Torben Jabben and Frithjof B Anders, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, (2008) 365217 (2008).
- [62] T. H. Pruschke, R. Bulla e M. Jarrell, *Phys. Rev. B*, **61**, 0163 (2000).
- [63] P. S. Riseborough, *Adv. Phys.* **49**, 257 (2000).
- [64] M. J. Rozenberg, G. Kotliar and H. Kajueter, *Phys. Rev. B* **54**, 8452 (1996).
- [65] R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48** 362 (1982).
- [66] M. E. Foglio and M. S. Figueira, *Phys. Rev. B* **60**, 11361 (1999).
- [67] M. E. Foglio and M. S. Figueira, *Phys. Rev. B* **62**, 7882 (2000).
- [68] T. Mutou and D. S. Hirashima, *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 4475 (1994).

- [69] G. G. Martinez, *Tese de doutorado* Biblioteca da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) SP - Brasil.