



Edson Vernek

**Propriedades de transporte de sistemas
nanoscópicos: átomos e moléculas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em Física

Orientador : Prof. Enrique Victoriano Anda
Co-Orientador: Prof. Sergio Eduardo Ulloa

Rio de Janeiro
Março de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Edson Vernek

**Propriedades de transporte de sistemas
nanoscópicos: átomos e moléculas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em Física. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Enrique Victoriano Anda

Orientador

Departamento de Física — PUC-Rio

Prof. Sergio Eduardo Ulloa

Co-Orientador

Departamento de Física — PUC-Rio

Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz

UNICAMP

Prof. Antônio José Roque da Silva

Universidade de São Paulo - USP

Prof. Roberto Bechara Muniz

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Maria Augusta Davidovich

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Março de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Edson Vernek

Graduou-se em licenciatura em física na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2001, mestrou-se em física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro 2003.

Ficha Catalográfica

Vernek, Edson

Propriedades de transporte de sistemas nanoscópicos: átomos e moléculas / Edson Vernek; orientador: Enrique Victoriano Anda; co-orientador: Sergio Eduardo Ulloa. — Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2007.

v., 132 f.: il. ; 30 cm

1. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Sistemas Nanoscópicos. 3. Sistemas Fortemente Correlacionados. 4. Eletrônica Molecular. 5. Pontos Quânticos. 6. Efeito Kondo. 7. Transporte. I. Anda, Enrique Victoriano. II. Ulloa, Sergio Eduardo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 510

Agradecimentos

A Deus, dono de toda a ciência e conhecimento;

Aos meu orientador, Prof. Enrique Victoriano Anda, pela paciência e atenção dispensada na orientação para este trabalho;

Aos coorientadores e colaboradores Sergio Eduardo Ulloa e Nancy Sandler pelo acolhimento na Universidade de Ohio, pela simpatia de sempre e pela coorientação na realização deste trabalho;

À minha esposa, pelo apoio dispensado em todos os momentos;

Aos meus pais e minha família;

À CAPES, à PUC-Rio e à FAPERJ pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado;

Aos meus colegas da PUC-Rio, que muito contribuíram na realização desse trabalho;

Ao pessoal do departamento de Física da PUC-Rio pelo constante apoio, em particular à Márcia, Giza, Majô e ao Julinho;

Finalmente, ao pessoal do Departamento de Física da Universidade de Ohio, pela recepção e apoio.

Resumo

Vernek, Edson; Anda, Enrique Victoriano; Ulloa, Sergio Eduardo. **Propriedades de transporte de sistemas nanoscópicos: átomos e moléculas.** Rio de Janeiro, 2007. 132p. Tese de Doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho estudamos o transporte eletrônico em nano-estruturas de átomos e moléculas. Utilizando o método das funções de Green, abordamos o problema das interações elétron-elétron e elétron-fônon e seus efeitos na condutância do sistema. Apresentamos um estudo detalhado do regime onde essas duas interações são simultaneamente importantes e mostramos que elas produzem novos efeitos nas propriedades do sistema. Mostramos que no regime de bloqueamento de Coulomb, o desdobramento de Rabi devido à interação elétron-fônon produz um novo efeito na condutância, que denominamos de *tunelamento Rabi ressonante assistido por fônons*. No regime de Kondo esse desdobramento é responsável por um novo fenômeno, o *efeito Kondo de carga não inteira*.

Palavras-chave

Sistemas Nanoscópicos. Sistemas Fortemente Correlacionados. Eletrônica Molecular. Pontos Quânticos. Efeito Kondo. Transporte.

Abstract

Vernek, Edson; Anda, Enrique Victoriano; Ulloa, Sergio Eduardo. **Transport Properties of Nanoscopic Systems: atoms and molecules**. Rio de Janeiro, 2007. 132p. PhD Thesis — Department of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work we study the electronic transport in atomic and molecular structures. By using the Green's function method, we address the problem of the electron-electron and electron-phonon interactions and their effects on the conductance of the system. We present a detailed study of the regime where these two interactions are simultaneously important and show that they produce new effects on the properties of the system. In the Coulomb blockade regime, the Rabi splitting due to the electron-phonon interaction produces a new effect in the conductance of nanosystem, which we called *Rabi-assisted resonant tunneling*. In the Kondo regime, this splitting is responsible for a new phenomena, the *non integer-charge Kondo effect*.

Keywords

Nanoscope Systems. Strongly Correlated Systems. Molecular Electronics. Quantum Dots. Kondo Effect. Transport.

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Pontos quânticos	15
1.2	Bloqueamento de Coulomb	17
1.3	O efeito Kondo	18
1.4	A interação elétron-fônon em estruturas moleculares	25
1.5	Objetivo	27
2	Modelos de impurezas	29
2.1	Modelo de Anderson não interagente	29
2.2	Modelo de Anderson interagente	34
3	Transporte através de uma molécula diatômica com interação elétron-fônon: Regime Fônon Rabi-assistido	43
3.1	Modelo e método	43
3.2	Resultados numéricos	56
4	Efeito Kondo em pontos quânticos	67
4.1	Ponto quântico simples – U infinito	67
4.2	Além de campo médio	72
4.3	Operadores de Hubbard	76
4.4	Bosons escravos para U finito: única impureza	80
4.5	Regime Kondo de uma molécula de pontos quânticos: Uma abordagem via bosons escravos para U finito	84
5	Interação elétron-fônon e efeito Kondo com carga não inteira	97
5.1	Ponto quântico de dois níveis	98
6	Conclusão	108
6.1	Possíveis avanços	110
A	Método das funções de Green em sistemas de muitos corpos.	119
A.1	Equação de movimento para as funções de Green	119
A.2	Valores esperados	121
A.3	A partícula livre	122
B	Acoplamento antiferromagnético no modelo de Anderson interagente: Transformação de Schrieffer-Wolff	124
C	Funções de Green para uma cadeia linear semi-infinita	129
D	Funções de Green de um ponto quântico com dois níveis interagentes	131

Lista de figuras

- 1.1 (a) Junção de amostras de $AlGaAs$ e $GaAs$ na formação de um gás de elétrons bidimensional. A figura (b) representa o perfil de energia das amostras separadamente e a Fig. (c) mostra como esse perfil é modificado na interface entre as duas amostras quando elas são crescidas uma sobre a outra. 16
- 1.2 Figura esquemática de um ponto quântico vertical. Ao aplicar uma diferença de potencial entre a fonte e o sorvedouro elétrons são impelidos a fluir através da barreira de potencial criada na interface do material. 17
- 1.3 Confinamento de elétrons num gás bidimensional através de eletrodos. Os eletrodos superior e inferior do lado esquerdo e o da direita controlam a barreira de potencial. O do meio controla a posição dos níveis de energia com relação ao nível de Fermi. Fig. obtida de D. Goldhaber-Gordon *et al*, Nature **391**, 156 (1998). 18
- 1.4 Condutância em função do potencial de porta em um ponto quântico para vários valores de temperatura, no regime de bloqueamento de Coulomb. Os picos na condutância são os chamados picos de bloqueamento de Coulomb. Eles são devido ao tunelamento ressonante através dos estados ϵ_d e $\epsilon_d + U$, quando eles se alinham com o nível de Fermi. Na janela interna é mostrada a largura do pico de em função da temperatura. (D. Goldhaber-Gordon *et al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998). 19
- 1.5 Gráfico esquemático da variação da resistência com a temperatura para amostras de liga magnéticas a baixa densidade e temperatura. Devido ao efeito Kondo, abaixo de certa temperatura, a resistência aumenta com a diminuição da temperatura. 20
- 1.6 Verificação experimental do efeito Kondo em um átomo de Cobalto numa superfície de Cobre (111). a) Medida da condutância diferencial dI/dV em função da voltagem aplicada entre a superfície e a ponta do microscópio, para diversas distâncias laterais entre a ponta e o átomo de Cobalto. b) Imagem topográfica obtida pela varredura da superfície, mantendo a corrente constante. c) Medida da condutância diferencial sobre a superfície, mantendo a altura da ponta constante. Nessa figura, da cor escura para a clara refere-se a dI/dV aumento. Ref.[1], H. C. Manoharan, Nature **403**, 512 (2000). 21
- 1.7 Esquema de uma correlação antiferromagnética entre elétrons localizados numa impureza e elétrons itinerantes. 22
- 1.8 Diagrama esquemático da densidade mostrando os picos de bloqueamento de Coulomb e o pico Kondo no nível de Fermi. Fig. obtida de D. Goldhaber-Gordon *et al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998), Ref. [2]. 22
- 1.9 Diagrama esquemático da condutância em função da posição do estado localizado ϵ_d . 23

- 1.10 Condutância de um PQ em função do potencial de porta para diversas temperaturas. Note que à medida que a temperatura aumenta, o gráfico passa de um platô para uma estrutura de dois picos, correspondendo à passagem do regime Kondo ao de bloqueamento de Coulomb. van der View *et al*, Science **289**, 2105 (2000), Ref. [3]. 23
- 1.11 Energia total de configuração em função da distância entre os eletrodos. As curvas mostram duas configurações estáveis distintas para a molécula H_2 , dependendo da distância entre os eletrodos. Figura obtida de García *et al*, Phys. Rev. B **69** 041402 (2004). 26
- 2.1 Densidade de estados constante para elétrons de condução. 33
- 2.2 Densidade de estados de uma impureza colocada em contato com uma densidade de estados constante. O nível da impureza está fixado em 0. 34
- 2.3 Densidade de estados em função da energia para diversos valores de temperatura. Note que o pico Kondo vai se extinguindo à medida que a temperatura aumenta. Em unidade de Γ , os parâmetros relevantes são: $D \approx 10^3$, $\epsilon_d = -4$ e $T_K \approx 0.06$. 42
- 3.1 Representação esquemática do modelo. A interação elétron-fônon conecta os sítios locais ($\epsilon_\alpha < \epsilon_\beta$) via fônons de frequências ω_0 com constante de acoplamento λ . 44
- 3.2 Esquemas representando as diversas ressonâncias e os níveis envolvidos. As figuras (a), (b,c) e (d) se referem às condições 3.46a, 3.46b e 3.46c respectivamente. 54
- 3.3 Esquema do desdobramento de Rabi referente à condição de ressonância 3.46a. 55
- 3.4 a) Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e da posição do potencial de porta V_g (eixo horizontal). b) Condutância como função de ϵ_β . Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são $\hbar\omega_0 = 1.0$, $U = 0.40$ e $\lambda = 0$ (sem interação elétron-fônon). 57
- 3.5 Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e do potencial de porta V_g (eixo horizontal). Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$ (a), $\hbar\omega_0 = 1.00$ (b) e $\hbar\omega_0 = 1.40$ (c). $U = 0.40$, $\lambda = 0.2$ e $T = 0.0025$ para todas as figuras. No eixo vertical os valores estão deslocados por ϵ_α de modo que o nível ϵ_α apareça sempre em zero. 59
- 3.6 Condutância em função do potencial de porta V_g . Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$ (a), $\hbar\omega_0 = 1.00$ (b) e $\hbar\omega_0 = 1.40$ (c). $U = 0.40$ e $T = 0.0025$ para as figuras b e c. Na fig. (a) as curvas para as diversas temperaturas se encontram deslocadas no eixo vertical, por questão de clareza no gráfico.. 61
- 3.7 Densidade de estados em função da energia do potencial de porta V_g . Resultado obtido na aproximação feita na ref. [4]. Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$, $U = 0.40$ e $T = 0.0025$. No eixo vertical os valores estão deslocados por ϵ_α de modo que o nível α apareça sempre em zero (mesmos parâmetros da figura 3.5a). 62

- 3.8 Carga em função do potencial de porta V_g para diversas temperaturas. Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$, $U = 0.40$. 63
- 3.9 a) Demonstração colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível β (eixo horizontal).
b) Condutância em função de ϵ_β . Em unidades de $\Delta = D/8$ os parâmetros são $\hbar\omega_0 = 1.0$, $U = 0.40$ e $U = 1.4$. 64
- 3.10 a) Representação colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível β (eixo horizontal). b) Condutância como função de ϵ_β . Os parâmetros são os mesmos da figura anterior. Neste caso o nível ϵ_α está um pouco abaixo do nível de Fermi. 65
- 4.1 Representação esquemática de dois pontos quânticos conectados a dois reservatórios de elétrons. 84
- 4.2 Condutância em função do potencial de porta V_g para vários valores de $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$, para os QDs em série. A unidade de energia é Γ ; os parâmetros são $U = 12.5$ e $t_{\alpha\beta} = 1$. 90
- 4.3 Condutância em função do potencial de porta V_g para $t_{\alpha\beta} = 0.02t < \Gamma$ (curva preta), $t_{\alpha\beta} = 0.04t = \Gamma$ (curva vermelha), $t_{\alpha\beta} = 0.06t > \Gamma$ (curva verde) e $t_{\alpha\beta} = 0.10t > \Gamma$ (curva azul) para os QDs em série e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 0.5t = 12.5\Gamma$ e $t' = 0.2t$. As linhas contínuas correspondem aos dados obtidos pelo método dos bosons escravos e as linhas tracejadas aos obtidos pelo método do aglomerado embebido. 91
- 4.4 Condutância em função do acoplamento inter-dot, $t_{\alpha\beta}$, para os PQs em série e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$. A linha contínua é a função $(2\Gamma/t_{\alpha\beta})^2/[1+(\Gamma/t_{\alpha\beta})^2]^2$ (veja Ref. [5]), os círculos (o) são os resultados obtidos com bosons escravos e os triângulos (Δ) com o método do aglomerado embebido. 92
- 4.5 Condutância em função do potencial de porta V_g para vários valores de $t_{\alpha\beta}$, para os QDs em paralelo e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$ e $t' = 0.25t$. 92
- 4.6 Densidade de estados (eixo da esquerda) como função da energia ω para uma configuração em paralelo. Ao longo do eixo da direita estão indicados os diversos valores de V_g/U das diferentes curvas (deslocadas verticalmente). Mesmos parâmetros da Fig. 4.5 com $t_{\alpha\beta} = 2\Gamma$. 94
- 4.7 Condutância para uma configuração em paralelo para o caso não degenerado. Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$, $\Delta\epsilon = 0.075\Gamma$, $t' = 0.1t$ e $t_{\alpha\beta} = 0$. 96
- 5.1 Representação esquemática de um ponto quântico com dois níveis acoplados a elétrons de condução. 98
- 5.2 Densidade de estados em função da energia no regime Kondo. Em unidades de Γ , os valores dos parâmetros são: $V_g = 0$ níveis ϵ_α e ϵ_β são -15.0 e -5.0 respectivamente. A temperatura é $T = 0.005$. Na janela dentro da figura mostramos uma ampliação do pico Kondo. As diversas curvas estão identificadas na legenda dentro da figura. 103

- 5.3 Valores esperados por spin em função do potencial de porta V_g . Em unidades de Γ , os valores dos parâmetros são $T = 0.001$ e as posições originais dos níveis são $\epsilon_\alpha^0 = -15.0$ e $\epsilon_\beta^0 = -5.0$. As diversas curvas estão identificadas na legenda dentro da figura 104
- 5.4 Esquema representando a posição nos níveis em relação ao nível de Fermi para o regime Kondo de carga não inteira. 104
- 5.5 Densidade de estados em função da energia. Para $V_g = 6.0$ os níveis ϵ_α e ϵ_β tem valores -9.0 e 1.0 respectivamente. A identificação das diversas curvas está mostrada na figura. Na janela do gráfico está mostrada uma ampliação do pico Kondo. As energias são dadas em unidades de Γ 105
- 5.6 Pico Kondo no regime de Kondo de carga não inteira, para diversos valores da temperatura. Os parâmetros são os mesmos usados na Figura 5.5, Na legenda da figura, as temperaturas são dadas em unidade de Γ . 106
- 5.7 . Densidade de estados no regime de desdobramento de Rabi para diferentes potenciais de porta V_g . Para $V_g = 7.0$, painel (a), ambos os picos secundários estão por cima do nível de Fermi. Para $V_g = 2.0$, painel (b), apenas o nível secundário inferior está por baixo de ϵ_F . A linha vertical em $V_g = 0$ está sobre o nível de Fermi com um guia visual. Note que em ambos os casos não se desenvolve o pico no nível de Fermi. Os demais parâmetros são os mesmos usados na Figura 5.5, Na legenda da figura, as temperaturas são dadas em unidade de Γ . 107
- C.1 Representação de uma cadeia linear semi-infinita no modelo tight-binding. 129
- C.2 Diagrama de renormalização da cadeia linear semi-infinita. 129

Lista de tabelas

- 2.1 Estados eletrônicos de uma impureza de Anderson. As energias são para o caso de ausência de campo magnético. 35

Tendo o homem adquirido qualquer conhecimento e não se esforçado em compartilhar o que aprendera, de maneira nenhuma terá cumprido plenamente o seu papel como cidadão.

E. Vernek

1 Introdução

Os avanços nas técnicas de crescimento de dispositivos semicondutores e a variedade de suas aplicações concretas e potenciais[6, 7] têm motivado estudos mais aprofundados dos processos fundamentais que controlam o transporte eletrônico, com o objetivo de melhorar as propriedades desses dispositivos. Esse esforço realizado nos últimos anos tem resultado em um grande progresso no entendimento do transporte em sistemas nanoscópicos¹, aqueles de dimensões pequenas quando comparadas com o livre caminho médio dos portadores[8]. O ponto central do transporte em sistemas nanoscópicos é a coerência de fase dos portadores de carga ao longo de uma parte significativa da sua trajetória. Os efeitos de interferência que resultam dessa coerência de fase são refletidos nas propriedades mensuráveis, que podem ser usadas com o objetivo de construir dispositivos com uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

Sistemas nanoscópicos construídos por objetos conhecidos por pontos quânticos(PQ's)[6, 7] têm sido foco de muita atenção nos últimos anos. Nesses sistemas a interação elétron-elétron se encontra amplificada como consequência do confinamento de carga no PQ. Ela se manifesta nas propriedades de transporte, gerando fenômenos como o Bloqueamento de Coulomb[9] e o efeito Kondo[10, 11, 12, 13]. A existência dessas propriedades, as mesmas que se apresentam em átomos reais, permitem caracterizar os PQ's como átomos artificiais. Mais recentemente o estudo de sistemas de dois ou mais pontos quânticos[14, 5, 15, 16] tem aumentado significativamente, uma vez que eles estão sendo considerados como potenciais componentes de um computador quântico[17, 18, 19]. As propriedades de anéis nanoscópicos que incluem PQ's têm sido objeto de pesquisas recentes[20, 21, 22]. Quando atravessados por campos magnéticos estes anéis desenvolvem correntes persistentes que foram medidas em metais e semicondutores[23].

1.1

¹Sistemas nanoscópicos são sistemas de dimensões da ordem do nanômetro (nm), $1nm = 10^{-9}m$.

Pontos quânticos

Pontos quânticos são pequenas regiões definidas num material semicondutor, com tamanho da ordem de 100nm. Tipicamente, um ponto quântico semicondutor é constituído por um número da ordem de 10^3 átomos e um número equivalente de elétrons. Esses elétrons encontram-se fortemente ligados aos átomos. Entretanto um pequeno número de elétrons podem se encontrar livres dentro do PQ. Esse número varia tipicamente entre 1 e algumas centenas. O comprimento de onda de de Broglie desses elétrons é da ordem do tamanho do próprio PQ, e esses elétrons se comportam com se estivessem dentro de uma caixa. Eles podem ocupar portanto níveis discretos de energia. Analogamente ao que acontece nos átomos reais, é preciso uma quantidade de energia discreta para excitar o sistema. Para se remover um elétron do ponto quântico é necessário adicionar uma energia finita, o que se assemelha à energia de ionização de um átomo real. Por essas analogias os PQ's são geralmente considerados como sendo átomos artificiais.

O ponto de partida para a construção de um PQ é desenvolvimento de um dispositivo capaz de confinar elétrons em uma pequena região do espaço. Com o avanço das técnicas de crescimento, como por exemplo o crescimento epitaxial por feixe molecular, é possível construir heterojunções com níveis de energia quantizados na direção do crescimento, enquanto que os elétrons ficam livres para se moverem nas outras duas direções. Esses elétrons livres nesse plano constituem o que é chamado de gás de elétrons bidimensional (2DEG). Um exemplo da construção de um gás bidimensional está mostrado na figura 1.1. O sistema consiste em formar uma junção de uma amostra de *AlGaAs* com outra de *GaAs*. Em ambos os materiais o nível de Fermi se localiza dentro do “gap”. No entanto, o “gap” do *AlGaAs* é maior do que o do *GaAs* e o nível de Fermi no *AlGaAs* está acima do nível de Fermi no *GaAs*. O perfil de energia dos elétrons na amostra, separadamente, está mostrada na Fig. 1.1b. Quando elas são crescidas uma sobre a outra, o perfil de energia se torna como o apresentado na Fig. 1.1c. Os elétrons fluem do *AlGaAs* para o *GaAl* deixando portanto um excesso de cargas positivas no *AlGaAs*. No equilíbrio, esse rearranjo de cargas ocorre de modo a alinhar os níveis de Fermi dos dois materiais. A deformação na banda de condução do composto forma uma descontinuidade, de modo que o base da banda de condução na interface das amostras está por baixo do nível de Fermi, como mostrado na Fig. 1.1c. Com isso, os elétrons de condução são confinados na direção do eixo z mas são livres para se movimentar no plano xy . Essa fina camada de condução no plano xy constitui um gás bidimensional de elétrons. A concentração típica de elétrons num 2DEG varia entre 2×10^{11} a 2×10^{12} elétrons por cm^2 . A partir desse gás de elétrons bidimensional é

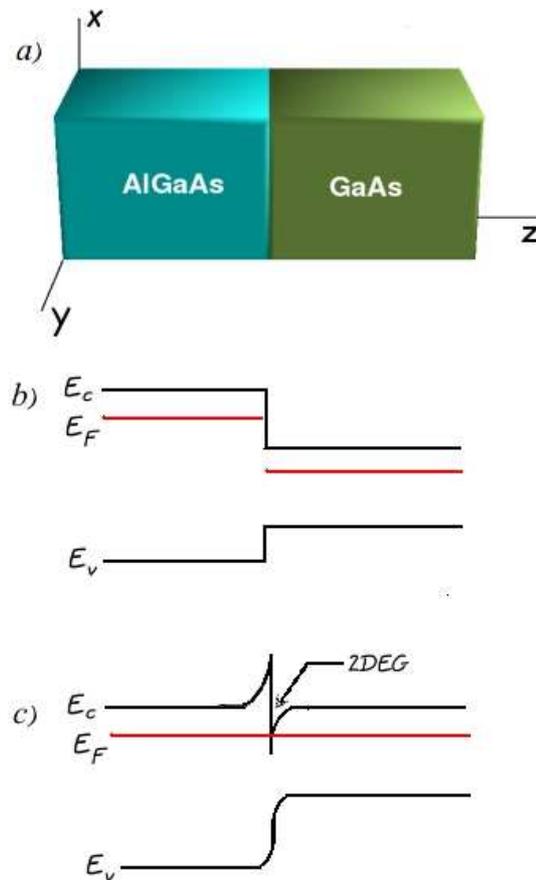


Figura 1.1: (a) Junção de amostras de *AlGaAs* e *GaAs* na formação de um gás de elétrons bidimensional. A figura (b) representa o perfil de energia das amostras separadamente e a Fig. (c) mostra como esse perfil é modificado na interface entre as duas amostras quando elas são crescidas uma sobre a outra.

possível confinar elétrons nas outras duas direções, constituindo assim um PQ.

Em alguns dos primeiros experimentos esse confinamento foi obtido pela formação de pequenos discos de *GaAs* e *AlGaAs* colocados entre eletrodos, de modo que os elétrons podem fluir ao longo do eixo z , como mostra a figura 1.2. Outro tipo de confinamento é feito de modo que o fluxo de elétrons através do PQ ocorre completamente no plano xy . Neste caso, para definir a região de confinamento no plano do gás bidimensional, são construídos eletrodos metálicos sobre o gás de elétrons. A figura 1.3 mostra um PQ contruído pelo confinamento de elétrons no plano do gás bidimensional, através de eletrodos que controlam a barreira de potencial de tunelamento e a posição dos níveis de energia discretos no PQ, em relação ao nível de Fermi.

1.2

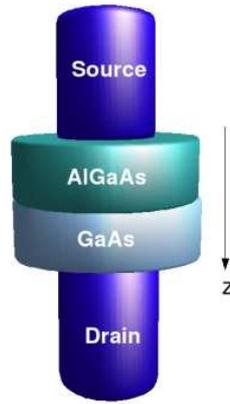


Figura 1.2: Figura esquemática de um ponto quântico vertical. Ao aplicar uma diferença de potencial entre a fonte e o sorvedouro elétrons são impelidos a fluir através da barreira de potencial criada na interface do material.

Bloqueamento de Coulomb

Sistemas eletrônicos confinados como os citados acima, apresentam níveis discretos de energia. Esses níveis podem ser ocupados por elétrons, sendo que, devido ao princípio de Pauli, cada nível pode comportar apenas dois elétrons. Eles terão necessariamente diferentes projeções de spin $m_S = \pm 1/2$. Devido à repulsão Coulombina, acrescentar um elétron extra no PQ requer uma energia adicional, a fim de vencer essa repulsão. A forma em que se manifesta este efeito nas propriedades do transporte do sistema nanoscópico ele é chamado de *bloqueamento de Coulomb* e se manifesta a baixas temperaturas como picos na condutância. Em pontos quânticos pode-se distinguir dois regimes de bloqueamento de Coulomb, o clássico, quando $\Delta\epsilon \ll K_B T \ll e^2/C$ e o quântico, no caso em que $K_B T \ll \Delta\epsilon$, onde $\Delta\epsilon$ é a separação entre os níveis eletrônicos e C é a capacitância do sistema. No primeiro regime vários níveis são excitados termicamente, enquanto que no segundo poucos níveis participam do transporte eletrônico.

O bloqueamento de Coulomb tem sido bastante estudado experimentalmente. Um dos experimentos pioneiros foi realizado por Scott-Thomas e colaboradores[24], que observaram oscilações periódicas na condutância de um sistema de gás de elétrons unidimensional. Em 1991 Meirav *et al.* [25] reportaram oscilações periódicas na condutância de uma nanoestrutura de GaAs. Esses dois resultados experimentais foram abordados por Meir, Wingreen e Lee[26], utilizando o modelo de Anderson[27]. Mais recentemente na Ref.[28] medidas na condutância em um PQ mostraram picos periódicos, mostrando que esse efeito capacitivo está presente em PQ's. A Fig. 1.4 mostra a corrente e a condutância diferencial em função da diferença de potencial

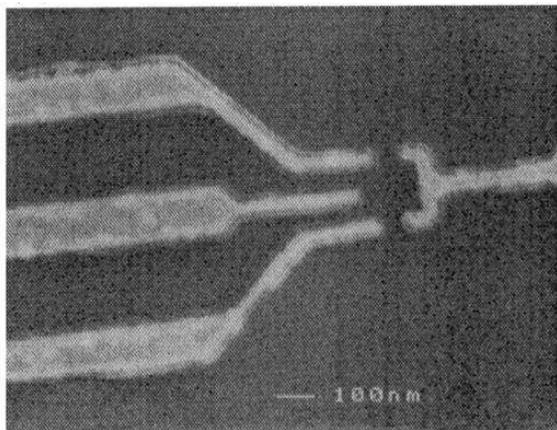


Figura 1.3: Confinamento de elétrons num gás bidimensional através de eletrodos. Os eletrodos superior e inferior do lado esquerdo e o da direita controlam a barreira de potencial. O do meio controla a posição dos níveis de energia com relação ao nível de Fermi. Fig. obtida de D. Goldhaber-Gordon *et al*, Nature **391**, 156 (1998).

medidas em um PQ. O sistema é constituído de um poço quântico de InAs “ensanduichado” entre duas barreiras de AlSb (Veja Ref.[29]). A corrente possui uma estrutura de degraus, refletindo a energia extra requerida a fim de vencer a repulsão Coulombiana. O bloqueamento de Coulomb será ainda discutido na capítulo 2 desta tese.

1.3

O efeito Kondo

O efeito Kondo foi descoberto por J. Kondo e publicado em seu trabalho sobre resistência elétrica de ligas magnéticas a baixa concentração de impurezas magnéticas[30], onde ele resolveu o problema da resistência mínima observada[31] ao resfriar uma amostra desse material. Na figura 1.5 mostramos esquematicamente o comportamento da resistência de uma amostra de liga magnética diluída à baixa temperatura. Abaixo de certa temperatura denominada temperatura Kondo(T_K)[12], a resistência começa a aumentar à medida que a temperatura diminui. Kondo atribuiu esse fenômeno a um efeito da correlação entre os momentos magnéticos itinerantes (spin dos elétrons) e o momento magnético localizado das impurezas. Embora a descoberta desse fenômeno já tenha mais de 25 anos sua importância e o interesse de estudar o mesmo tem sido renovado atualmente devido à aparição deste fenômeno em sistemas nanoscópicos.

Em um experimento recente[1], Manoharan *et al.* mediram o efeito Kondo em átomos de Cobalto colocados sobre uma superfície de Cobre. O experimento consiste em fazer imagens dos átomos de *Co* na superfície de *Cu*

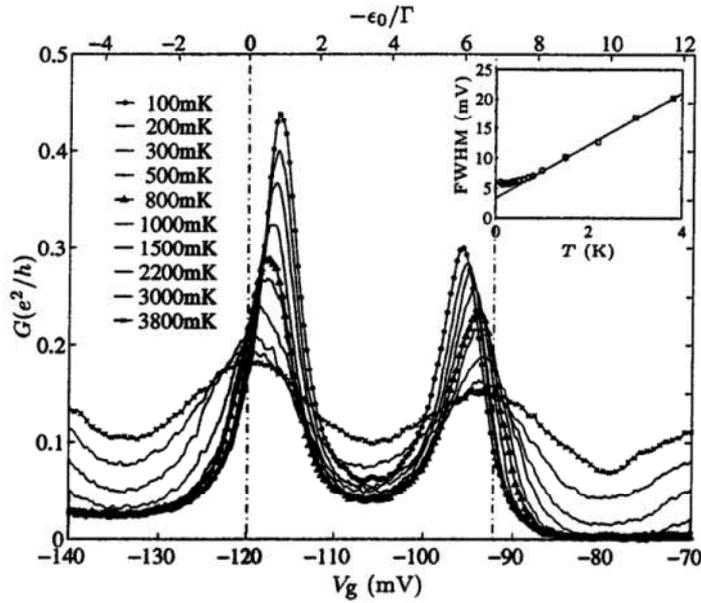


Figura 1.4: Condutância em função do potencial de porta em um ponto quântico para vários valores de temperatura, no regime de bloqueamento de Coulomb. Os picos na condutância são os chamados picos de bloqueamento de Coulomb. Eles são devido ao tunelamento ressonante através dos estados ϵ_d e $\epsilon_d + U$, quando eles se alinham com o nível de Fermi. Na janela interna é mostrada a largura do pico de em função da temperatura. (D. Goldhaber-Gordon *et al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998)).

(111), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (STM), medindo a condutância diferencial (dI/dV) entre a superfície e a ponta do microscópio. A Fig. 1.6 mostra a detecção do efeito Kondo no átomo de cobalto sobre a superfície. Na Fig. 1.6a é mostrada dI/dV em função da voltagem através da superfície e a ponta do STM para diversas distâncias laterais entre a ponta e o Co. Note que a condutância decresce perto do nível de Fermi, $V \rightarrow 0$. O transporte eletrônico se dá pelo tunelamento dos elétrons da superfície para a ponta ou vice-versa, dependendo da polaridade da voltagem aplicada. O efeito Kondo produz um estado de muitos corpos localizado, no nível de Fermi. Esse estado localizado “rouba” estados da banda de condução justamente no nível de Fermi, provocando uma supressão na condutância. Esse efeito é similar ao esquematizado na Fig. 1.5; a supressão na condutância na Fig. 1.6 é equivalente ao aumento da resistência na Fig. 1.5. Os elétrons de condução da superfície próximos ao Co são correlacionados antiferromagneticamente com o momento magnético deste, formando um estado singlete (spin $S=0$) de muitos corpos, de modo que os elétrons que estão mais afastados “enxergam” essa estrutura como uma impureza não magnética. O espalhamento desses elétrons por essa impureza não magnética pode ser estudado com a teoria de espalhamento.

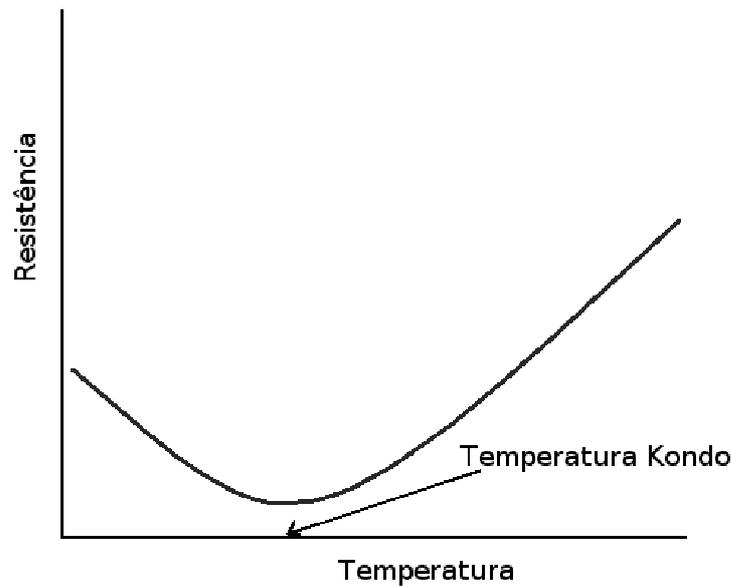


Figura 1.5: Gráfico esquemático da variação da resistência com a temperatura para amostras de liga magnéticas a baixa densidade e temperatura. Devido ao efeito Kondo, abaixo de certa temperatura, a resistência aumenta com a diminuição da temperatura.

Fiete e Heller[32] estudaram teoricamente os currais e as miragens quânticas observadas por Manoharan na Ref. [1], utilizando a teoria de espalhamento para impureza não magnéticas.

Esse fenômeno pôde ser observado experimentalmente também em estruturas de pontos quânticos[33, 34, 35, 36, 37] e moléculas[38, 39, 40, 41, 14]. O efeito Kondo em pontos quânticos surge da combinação entre uma forte interação Coulombiana entre elétrons (desde que estejam desemparelhados, resultando em uma projeção de spin não nula) localizados nas regiões de confinamento e o acoplamento entre eles e os elétrons de condução no reservatório, o que produz uma correlação anti-ferromagnética (spin singlete) conhecida como correlação Kondo. Na figura 1.7 mostramos um esquema da correlação Kondo entre um elétron localizado na impureza (momento magnético localizado) e um elétron itinerante da banda de condução. Devido a essa correlação, a densidade de estados do PQ exibe um pico no nível de Fermi, como esquematizado na figura 1.8. A condição para o aparecimento desse pico é que $\epsilon_d < \epsilon_F$ e $\epsilon_d + U > \epsilon_F$. Para baixas temperaturas, essa condição garante que existe apenas um elétron no PQ, uma vez que os elétrons não possuem energia suficiente para acessar o estado $\epsilon_d + U$. Esse pico no nível de Fermi fornece um canal adicional por onde os elétrons podem atravessar o

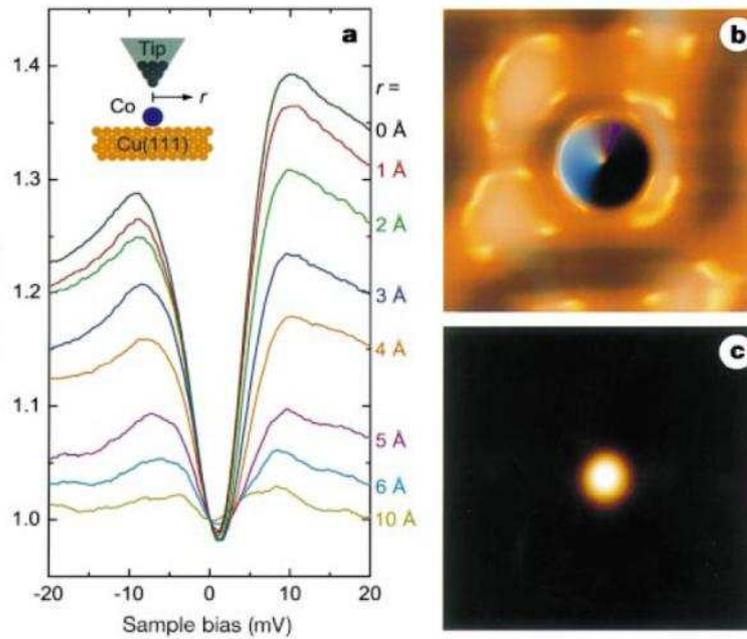


Figura 1.6: Verificação experimental do efeito Kondo em um átomo de Cobalto numa superfície de Cobre (111). **a)** Medida da condutância diferencial dI/dV em função da voltagem aplicada entre a superfície e a ponta do microscópio, para diversas distâncias laterais entre a ponta e o átomo de Cobalto. **b)** Imagem topográfica obtida pela varredura da superfície, mantendo a corrente constante. **c)** Medida da condutância diferencial sobre a superfície, mantendo a altura da ponta constante. Nessa figura, da cor escura para a clara refere-se a dI/dV aumento. Ref.[1], H. C. Manoharan, Nature **403**, 512 (2000).

PQ. Este canal é responsável por um platô na condutância do sistema em função da posição do nível localizado ϵ_d . A figura 1.9 mostra a estrutura esquemática da condutância em função da posição do estado localizado ϵ_d . O platô na condutância é resultado da contribuição do pico Kondo para o transporte através do sistema. Experimentalmente esse efeito foi observado por van der Wiel *et al.* [3] e está mostrado na Fig. 1.10 como se manifesta a condutância para diversas temperaturas. Note que à medida que a temperatura aumenta o sistema passa do regime Kondo (estrutura de platô) para o regime de bloqueamento de Coulomb (estrutura de dois picos). Diferentemente da Fig. 1.6a, nesse caso o efeito Kondo produz um platô na condutância. A diferença é que no caso anterior o tunelamento dos elétrons ocorre diretamente da superfície para a ponta e no presente caso os elétrons precisam de um estado localizado para atravessar o sistema. O pico Kondo, nesse caso, fornece um estado ressonante por onde os elétrons podem atravessar, abrindo um canal disponível para o transporte, aumentando, conseqüentemente, a condutância. Resultados da condutância para pontos quânticos no regime Kondo, em que o efeito Kondo produz uma redução na condutância pode ser também obtido

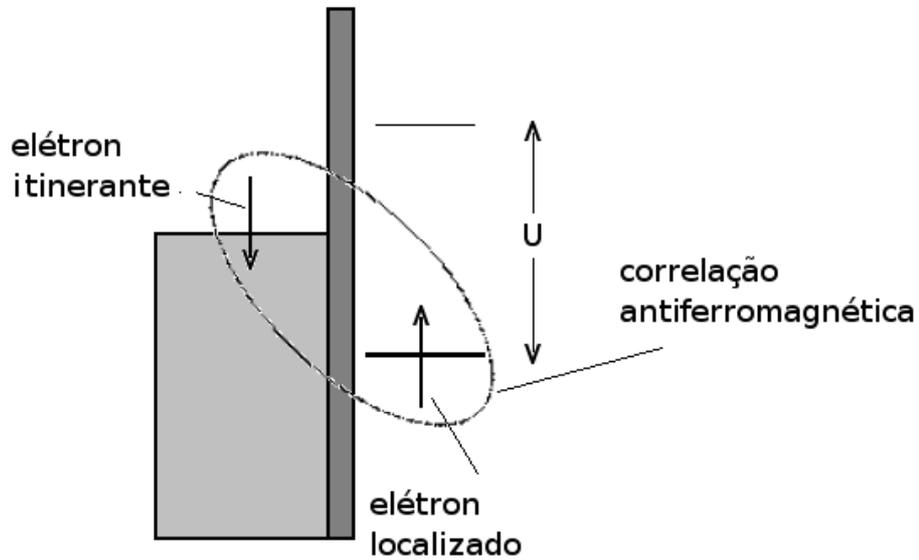


Figura 1.7: Esquema de uma correlação antiferromagnética entre elétrons localizados numa impureza e elétrons itinerantes.

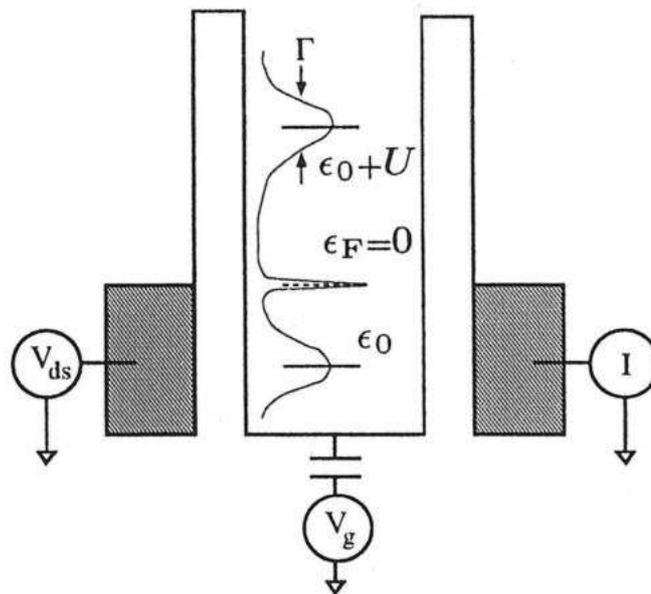


Figura 1.8: Diagrama esquemático da densidade mostrando os picos de bloqueamento de Coulomb e o pico Kondo no nível de Fermi. Fig. obtida de D. Goldhaber-Gordon *et al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998), Ref. [2].

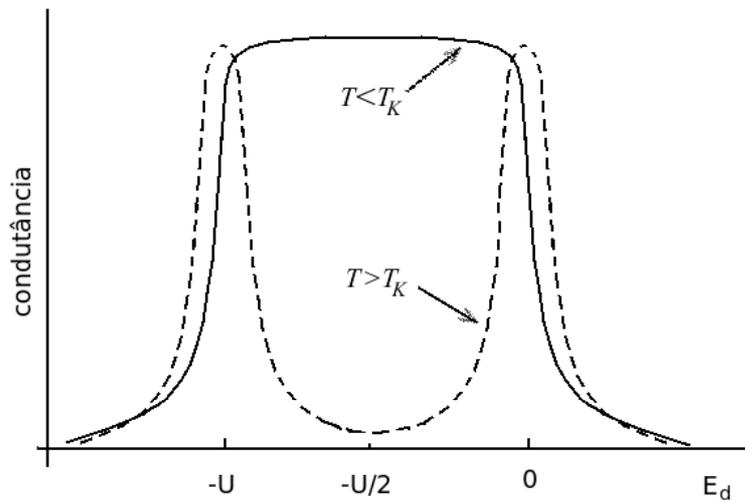


Figura 1.9: Diagrama esquemático da condutância em função da posição do estado localizado ϵ_d .

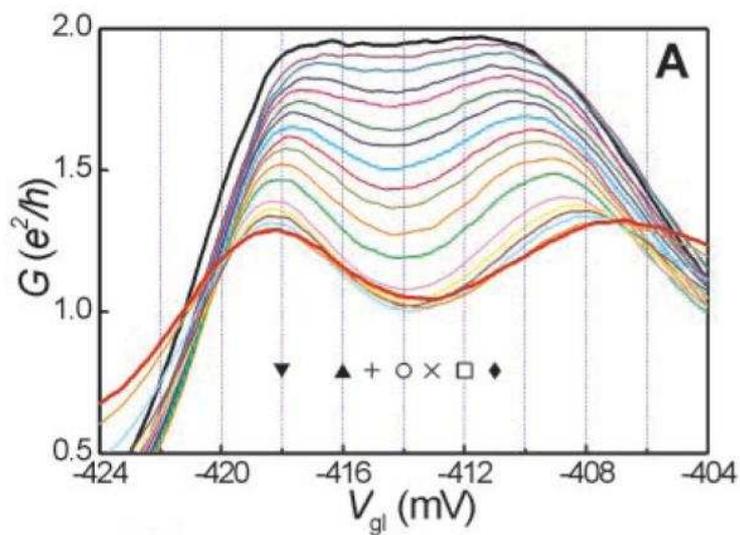


Figura 1.10: Condutância de um PQ em função do potencial de porta para diversas temperaturas. Note que à medida que a temperatura aumenta, o gráfico passa de um platô para uma estrutura de dois picos, correspondendo à passagem do regime Kondo ao de bloqueamento de Coulomb. van der View *et al*, Science **289**, 2105 (2000), Ref. [3].

acoplado lateralmente o PQ a um nanofio, como descrito recentemente por R. Franco *et al.* na Ref. [42].

O efeito Kondo em PQ's tem sido extensivamente estudado nos recentes anos. Teoricamente esse problema tem sido explorado por diversos métodos, dentre eles destacamos o método das equações de movimento (EOM) para as funções de Green do sistema e o método dos bosons escravos na aproximação de campo médio (SBMF). Este último podemos dividir em duas formulações; o método dos bosons escravos para U infinito e para U finito. Ambas as formulações serão discutidas no capítulo 4 desta tese. No capítulo 2 esse problema será discutido um pouco com o método das equações de movimento. Esses métodos serão introduzidos com mais detalhe nos referidos capítulos. Dentre os métodos numéricos mais utilizados podemos citar o método do aglomerado embebido (ECA)[22, 43], o do grupo de renormalização numérica (NRG) e o método do grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG)[44]. Como estes não serão utilizados neste trabalho, vamos fazer aqui uma breve introdução deles.

Método do aglomerado embebido: Esse método tem sido muito utilizado no estudo de estruturas de pontos quânticos interagentes acoplados a cadeias lineares de sítios não interagentes. Ele consiste em dividir o sistema em duas partes. Uma consistindo da região interagente e alguns sítios da cadeia (o que chamamos de aglomerado) e outra constituída do restante das cadeias lineares não interagentes. A parte interagente é resolvida, diagonalizando em forma exata o Hamiltoniano correspondente. Nesse espaço de Hilbert calculam-se todas as correlações em forma exata. O contato com o resto do sistema é restabelecido por meio de uma equação de Dyson. O método restringe o estudo a $T=0$ já que as propriedades do sistema são obtidos no estado fundamental. Uma discussão dessa abordagem pode ser encontrada na Ref. [45].

Método do grupo de renormalização numérica: este é um poderoso método numérico não perturbativo para tratar sistemas fortemente correlacionados, em particular o problema Kondo. Ele foi inicialmente proposto por Wilson em 1975[46]. O método é apropriado para tratar fenômenos onde não existe uma escala de energia bem definida, como é o caso do problema Kondo, onde todas as escalas de energias têm contribuição. Consiste em fazer uma discretização da energia, cujos intervalos diminuem logaritmicamente à medida que a energia aproxima-se do nível de Fermi (Veja mais detalhe na Ref. [12]). Esse método, ao contrário do ECA, não é facilmente aplicável a sistemas de topologias complicadas, uma vez que o processo de renormalização

requer algumas simetrias do Hamiltoniano. Outra limitação desse método é a dificuldade em tratar sistemas fora do equilíbrio.

Método do grupo de renormalização da matriz densidade:

Apresentado por White[44] em 1992, o método foi introduzido como uma generalização do grupo de renormalização de Wilson para o espaço real. Em linhas gerais, o método consiste em crescer o sistema mas mantendo o espaço de Hilbert com certo tamanho máximo m . O truncamento do espaço de Hilbert consiste em projetá-lo sobre a base dos m maiores autovalores da matriz densidade. Fazendo assim, garante-se que os estados mais prováveis sejam privilegiados. Assim como o NRG esse método foi inicialmente desenvolvido para calcular propriedades termodinâmicas. No entanto, recentemente esse método tem sido estendido para tratar propriedades dinâmicas do sistemas. Essa nova versão do DMRG, denominada grupo de renormalização da matriz densidade dependente do tempo (TDMRG)[47, 48, 49], tem sido aplicada no estudo do transporte em estruturas de PQ e tem mostrado ser um método numérico muito apropriado para estudar propriedades dinâmicas desses sistemas.

1.4

A interação elétron-fônon em estruturas moleculares

Devido ao forte confinamento, o efeito da correlação eletrônica é dominante na determinação das propriedades destes sistemas. Esse mesmo confinamento faz com que os portadores de carga interajam fortemente com fônons óticos das moléculas (interação de Frölich) ou dos PQ's, já que estes são também graus de liberdade fortemente localizados no sistema. A interação elétron-fônon (EF) é responsável por diversos fenômenos que afetam de maneira importante as propriedades de transporte. Essa interação se dá através da emissão e absorção de fônons pelos elétrons localizados. Quando esses processos são ressonantes a interação EF se torna dominante no sistema e é fundamental na determinação das propriedades do sistema. Esse é o caso dos pontos quânticos e moléculas naturais e artificiais[50, 51, 52, 53, 54, 55]. A interação EF tem se tornado mais importante em eletrônica molecular uma vez que deformações moleculares produzem deslocamentos significativos nos níveis de energia, e têm sido observados recentemente em experimentos[41]. De fato, modos vibracionais e torsionais desempenham papéis importantes no transporte eletrônico produzindo diversos fenômenos observáveis nas quantidades físicas mensuráveis[56, 57, 58, 9]. Em sistemas moleculares, com níveis de energia discretos, as vibrações produzem importantes efeitos quando as energias dos

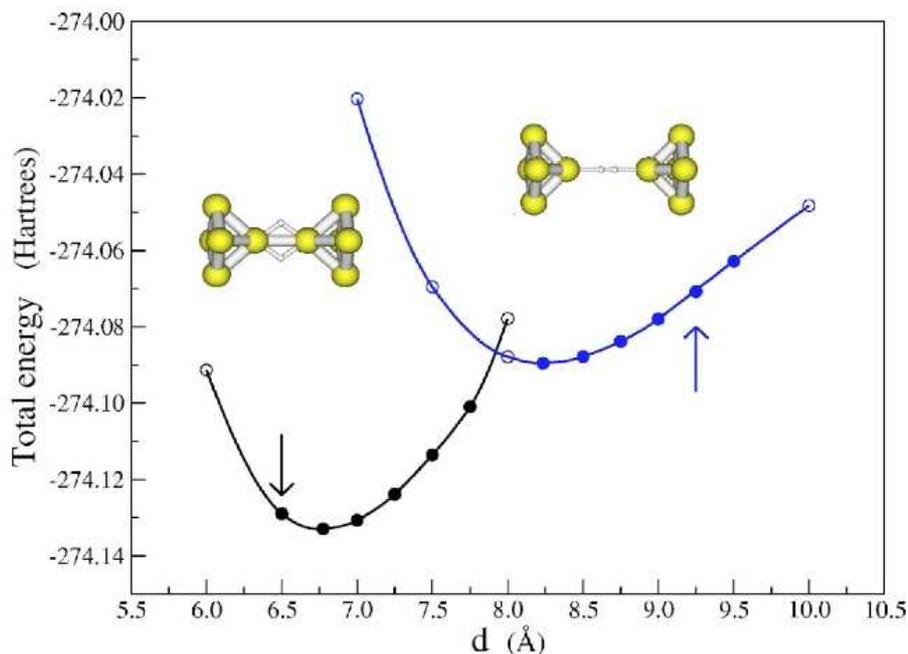


Figura 1.11: Energia total de configuração em função da distância entre os eletrodos. As curvas mostram duas configurações estáveis distintas para a molécula H_2 , dependendo da distância entre os eletrodos. Figura obtida de García *et al.*, Phys. Rev. B **69** 041402 (2004).

modos vibracionais coincidem com diferenças entre níveis eletrônicos[59]. Como resultado, a interação EF fornece mecanismos de relaxação (espalhamentos inelásticos) que afetam a condutância do sistema[60]. Recentemente Smith *et al.* mediram a condutância de uma molécula de H_2 , num experimento de ruptura de nanofios de Pt numa atmosfera de Hidrogênio. Eles mostraram que a molécula H_2 forma uma ponte estável entre os contatos na iminência de ruptura[61]. Mais tarde, García *et al.* [52], estudaram teoricamente esse experimento utilizando uma teoria de funcional da densidade e mostraram que, de fato, dependendo da distância entre os contatos, a molécula apresenta uma configuração em “série” ou em “paralelo”. Essas configurações são resultados da acomodação da molécula para minimizar a energia total de ligação. A figura 1.11 mostra a energia total em função da distância dos eletrodos. Note os dois mínimos na energia, correspondendo às duas configurações estáveis para as diferentes distâncias entre os eletrodos. As propriedades de transporte e a influência da interação EF dependem crucialmente de quais configurações topológicas o sistema virá a ter.

A interação EF também tem sido estudada em heteroestruturas[62, 51] de barreiras de potencial. Nessas estruturas ela é responsável por processos inelásticos na região de confinamento, os quais produzem novos canais de

transporte eletrônico, quando o sistema se encontra numa situação de não-equilíbrio.

A interação EF é particularmente interessante em sistemas de 2 níveis, onde essa interação produz um acoplamento mediado pela emissão e absorção de fônons. Recentemente Tasai e Eto[63] estudaram o transporte eletrônico em um sistema de dois níveis com interação EF. Seus resultados mostram a formação de polarons (estados coerentes envolvendo diferentes números de fônons). A formação desses estados resulta em um cancelamento da condutância do sistema, quando a energia de um fônon coincide com a diferença de energia entre esses níveis. No capítulo 3 vamos abordar simultaneamente o problema das interações elétron-elétron (EE) e EF em um sistema de dois pontos quânticos. Vamos estudar um regime onde ambas as interações são importantes e analisar com detalhe como a combinação afeta as propriedades de transporte do sistema.

1.5

Objetivo

Inspirado na riqueza física dos sistemas nanoscópicos e no grande interesse do ponto de vista tecnológico, temos como objetivo apresentar um estudo detalhado do transporte eletrônico em sistemas de pontos quânticos e moléculas artificiais, no equilíbrio termodinâmico, através do cálculo da condutância do sistema. Em particular vamos nos concentrar em estruturas de duplos pontos quânticos associados em série e em paralelo entre reservatórios de elétrons. Nesses sistemas estaremos particularmente interessados em estudar as interações EE e EF e seus efeitos nas propriedades de transporte eletrônico do sistema.

Esta tese está organizada do seguinte modo: No capítulo 2 faremos uma introdução dos modelos de impureza. Nele discutiremos o modelo de Anderson de única impureza no regime não interagente e interagente. O modelo de Anderson interagente é o modelo com o qual descreveremos as interações EE estudadas nos capítulos seguintes. No Cap. 3 vamos tratar do efeito combinado das interações EE e EF num sistema constituído de dois sítios atômicos interagentes (uma molécula diatômica) acoplados a dois reservatórios de elétrons não interagentes. No tocante à interação EE, nesse capítulo o sistema será estudado no regime de bloqueamento de Coulomb. Estudaremos o transporte eletrônico, focalizando no efeito combinado dessas interações na condutância do sistema. No Cap. 4 vamos estudar o efeito Kondo em pontos quânticos duplos associados em série e em paralelo. Aplicaremos, nesse capítulo, o método dos bósons escravos na aproximação de campo médio.

Para tanto, a parte inicial desse capítulo será dedicada à introdução do método. Vamos discutir os resultados desse método para U finito e também no limite de U infinito. Discutiremos também o método das equações de movimento usando os operadores de Hubbard, fazendo uma comparação deste método com o método dos bósons escravos para U infinito numa aproximação além de campo médio. No capítulo 5 trataremos da interação EF em um ponto quântico com dois níveis, no regime Kondo, com base nos resultados obtidos nos capítulos 2 e 3. Em toda esta tese utilizaremos o método das funções de Green e as técnicas das equações de movimento, que estão discutidos no apêndice A. Por simplicidade, em toda esta tese vamos considerar as constantes de Planck (\hbar) e de Boltzmann (K_B) iguais a 1, de modo que as frequências e as temperaturas terão unidades de energia.

2

Modelos de impurezas

No apêndice A mostramos como se aplica o método das funções de Green ao caso da partícula livre, o sistema mais simples possível. Neste capítulo vamos tratar de um sistema de impurezas num ambiente de partículas livres. O sistema pode ser dividido em duas partes: O reservatório, onde os elétrons podem se mover livremente e pode ser bem descrito pelo Hamiltoniano de partícula livre, e uma outra parte que consiste de uma impureza acoplada a esse reservatório, onde geralmente os elétrons estão fortemente correlacionados. Um modelo como esse é muito usado para descrever átomos de um dado material colocados sobre superfícies metálicas, como por exemplo, átomos de Cobalto colocados sobre uma superfície de Cobre[64, 32] ou Prata[65, 66]. Esse sistema é particularmente interessante por ser o Cobalto uma impureza magnética e o Cobre um material não magnético, constituindo assim um sistema apropriado para o surgimento do efeito Kondo em superfícies[64, 32, 67]. As impurezas criam deformações no perfil energético em determinadas regiões do espaço, resultando no surgimento de estados localizados. Dependendo da posição em relação ao nível de Fermi desses estados localizados eles podem estar ocupados por elétrons. Os elétrons localizados na impureza podem sair da impureza, por efeito de tunelamento através da barreira de confinamento, produzindo efeitos de correlação de carga e spin.

2.1

Modelo de Anderson não interagente

O modelo mais simples de impureza foi formulado por Anderson (1961) e descrito pelo chamado Hamiltoniano de Anderson não interagente

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \left(V_k c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V_k^* c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \right), \quad (2.1)$$

onde $c_{d\sigma}^{\dagger}$ ($c_{d\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com projeção de spin σ no orbital d localizado e $c_{k\sigma}^{\dagger}$ ($c_{k\sigma}$) cria (aniquila) um elétron na banda de condução com energia ϵ_k e projeção de spin σ .

A fim de verificar como a impureza modifica os estados eletrônicos da

banda de condução e como o meio externo (a banda de condução) modifica os estados localizados, vamos calcular as funções de Green da impureza e da banda de condução. A função de Green da impureza é definida por $G_{dd}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$. A equação de movimento que ela satisfaz é,

$$(\omega - \epsilon_d)G_{dd}^\sigma(\omega) = 1 + \sum_k V_k G_{kd}^\sigma(\omega), \quad (2.2)$$

onde $G_{kd}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$ é o propagador que conecta os elétrons de condução à impureza. Analogamente, para essa função de Green temos,

$$(\omega - \epsilon_k)G_{kd}^\sigma(\omega) = V_k^* G_{dd}^\sigma(\omega). \quad (2.3)$$

Combinando as expressões (2.2) e (2.3) obtemos,

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k + i\eta}}. \quad (2.4)$$

que pode ser escrita na forma

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \Sigma_\sigma^0(\omega)}, \quad (2.5)$$

onde definimos a auto-energia por,

$$\Sigma_\sigma^0(\omega) = \sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k + i\eta}. \quad (2.6)$$

É conveniente decompor a auto-energia em sua parte real, $\text{Re}\Sigma_\sigma(\omega) \equiv \Lambda(\omega)$ e imaginária, $\text{Im}\Sigma_\sigma(\omega) \equiv -\Delta(\omega)$, que podem ser escritas como:

$$\Lambda(\omega) = \sum_k V_k^2 \frac{\omega - \epsilon_k}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \eta^2} \quad (2.7)$$

e

$$\begin{aligned} \Delta(\omega) &= \sum_k V_k^2 \frac{\eta}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \eta^2} \\ &= \pi \sum_k V_k^2 \delta(\omega - \epsilon_k). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Na última expressão utilizamos a Eq. (A.20). Deste modo a Eq. (2.5) pode ser escrita como

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \Lambda(\omega) + i\Delta(\omega)}. \quad (2.9)$$

A densidade de estados da impureza é dada por

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\omega)}{(\omega - \epsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Delta^2(\omega)}. \quad (2.10)$$

Para os elétrons de condução temos

$$(\omega - \epsilon_k) G_{kk}^{\sigma}(\omega) = 1 + V_k^* G_{dk}^{\sigma}(\omega), \quad (2.11)$$

e

$$(\omega - \epsilon_d) G_{dk}^{\sigma}(\omega) = \sum_{k'} V_{k'} G_{k'k}^{\sigma}(\omega). \quad (2.12)$$

Resolvendo as equações (2.11) e (2.12) obtemos

$$G_{dk}^{\sigma}(\omega) = \frac{V_{k'}}{\omega - \epsilon'_k} G_{dd}^{\sigma}(\omega) \quad (2.13)$$

e

$$\begin{aligned} G_{kk}^{\sigma}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_k} + \frac{|V_k|^2}{(\omega - \epsilon_k)^2} G_{dd}^{\sigma}(\omega) \\ &= \frac{1}{\omega - \epsilon_k} + \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{\sigma}^0(\omega) \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega) \end{aligned} \quad (2.14)$$

A densidade de estados total do sistema é dada por

$$\begin{aligned} \rho_{\sigma}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \sum_k G_{kk}^{\sigma}(\omega) \right] \\ &= \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[1 + \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{\sigma}^0(\omega) \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega), \end{aligned} \quad (2.15)$$

ou ainda sob a forma,

$$\rho_{\sigma}(\omega) = \rho_{c\sigma}^0(\omega) + \rho_d(\omega) - \text{Im} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{\sigma}^0(\omega) \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega) \right\}, \quad (2.16)$$

Onde

$$\rho_{c\sigma}^0(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} = \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k). \quad (2.17)$$

desculpa A carga total por spin do sistema pode ser escrita como:

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \langle n_{c\sigma} \rangle + \Delta \langle n_{\sigma} \rangle, \quad (2.18)$$

onde $\langle n_{c\sigma} \rangle$ é o número médio de elétrons de condução por spin e $\Delta \langle n_{\sigma} \rangle$ é o acréscimo do número de elétrons devido a impureza. Esse acréscimo de carga no sistema é devido à ocupação dos estados localizados na impureza que são ocupados dependendo da posição desses estados em relação ao potencial químico do sistema. Para $T = 0$ podemos escrever,

$$\begin{aligned} \langle n_{\sigma} \rangle &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{\sigma}(\omega) d\omega \\ &= \langle n_c \rangle + \langle n_d \rangle - \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{\sigma}^0(\omega) \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para $T = 0$, pode-se mostrar que[12]

$$\text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{\sigma}(\omega) \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega) d\omega = 0, \quad (2.20)$$

de modo que, comparando as Eqs. (2.18) e (2.19) obtemos

$$\Delta \langle n_{\sigma} \rangle = \langle n_{d\sigma} \rangle, \quad (2.21)$$

o que significa que o acréscimo de carga no sistema é a quantidade de carga que a impureza pode comportar.

A fim de calcular a carga, vamos supor uma densidade de estados constante ρ_0 para os elétrons de condução, entre $-D$ e D , onde $2D$ é a largura da banda. Por questão de normalização, $\rho_0 = 1/2D$. Essa densidade de estados pode ser escrita como

$$\rho_c(\omega) = \frac{1}{2D} \theta(D + \omega) \theta(D - \omega), \quad (2.22)$$

onde $\theta(x)$ é a função degrau usual. Essa densidade de estados está esquematizada na figura 2.1. Desprezando a dependência de k em V_k , podemos determinar $\Lambda(\omega)$ e $\Delta(\omega)$,

$$\begin{aligned} \Lambda(\omega) &= \frac{V^2}{2D} \int_{-D}^D \frac{(\omega - \epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon \\ &= \rho_0 V^2 \ln \left[\frac{(\omega + D)^2 + \eta^2}{(\omega - D)^2 + \eta^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

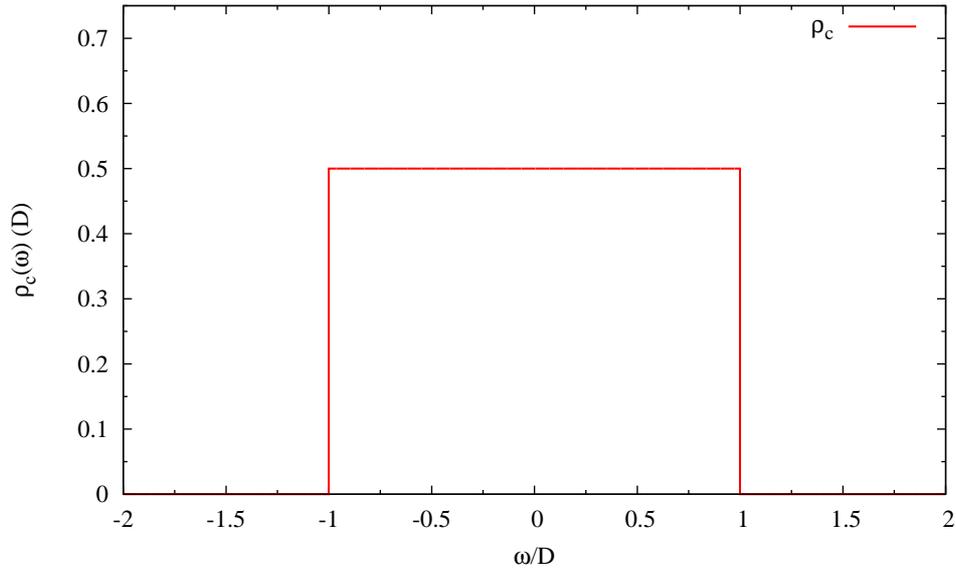


Figura 2.1: Densidade de estados constante para elétrons de condução.

$$\begin{aligned}
 \Delta(\omega) &= V^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \epsilon) \rho_c(\omega) d\epsilon \\
 &= \pi V^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \epsilon) \rho_c(\omega) d\epsilon \\
 &= \pi V^2 \rho_0.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Note que, como ρ_0 é constante dentro da banda de condução, $\Lambda(\omega)$ é independente de ω e usualmente definimos a largura do pico da densidade de estados, centrado em ϵ_d , por $\Gamma \equiv \Delta(\epsilon_F) = \pi V^2 \rho_0$, onde ϵ_F é a energia do nível de Fermi. Longe da borda da banda de condução, esse pico tem a forma de uma lorentziana, centrada em ϵ_d . A densidade de estados da impureza está mostrada na figura 2.2. Os dois picos estreitos em $\omega = -D$ e $\omega = D$ se devem às descontinuidades na banda de condução. Esses picos são denominados de singularidades de Van Hove.

Para $T = 0$, a carga na impureza pode ser calculada por,

$$\begin{aligned}
 \langle n_{d\sigma} \rangle &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{d\sigma}(\omega) d\omega \\
 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{\Gamma}{[\omega - \epsilon_d - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2} d\omega.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Se ϵ_d está bem dentro da banda de condução (longe das bordas), podemos desprezar a contribuição do pico estreito em -1 na figura 2.2 fornecido por

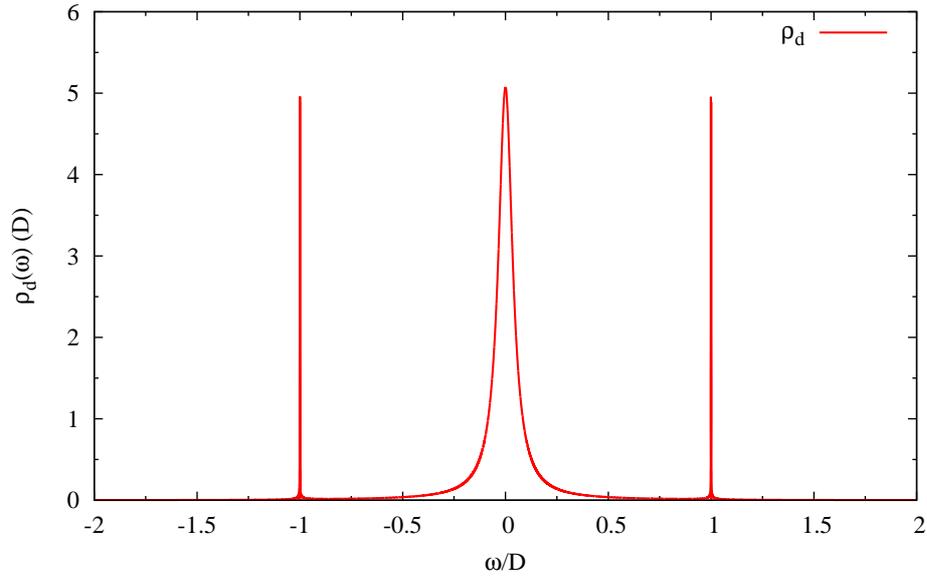


Figura 2.2: Densidade de estados de uma impureza colocada em contato com uma densidade de estados constante. O nível da impureza está fixado em 0.

$\Lambda(\omega)$. Basta portanto desprezar esse termo no denominador do integrando acima. Assim podemos integrar facilmente e obtemos:

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_F}{\Gamma} \right). \quad (2.26)$$

Essa expressão é a regra de soma de Friedel, que relaciona a carga localizada por spin $n_{d\sigma}$ com o deslocamento de fase $\gamma_l(\omega)$ produzido por um potencial espalhador[68], como é o caso de uma impureza não magnética. A regra de soma de Friedel é escrita por,

$$\langle n_d \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l + 1) \frac{d\gamma_l(\omega)}{d\omega}, \quad (2.27)$$

onde l é o número quântico associado ao momento angular do elétron espalhado. Para sistemas não interagentes, o deslocamento de fase pode ser calculado através da matriz de espalhamento[68].

2.2

Modelo de Anderson interagente

Nesta seção vamos estudar o modelo de Anderson interagente que é semelhante ao modelo não interagente estudado na seção anterior, mas que leva

Estados	# Elétrons	Energia	S_z
$ 0\rangle$	0	0	0
$ \uparrow\rangle$	1	ϵ_d	1/2
$ \downarrow\rangle$	1	ϵ_d	-1/2
$ \uparrow\downarrow\rangle$	2	$2\epsilon_d + U$	0

Tabela 2.1: Estados eletrônicos de uma impureza de Anderson. As energias são para o caso de ausência de campo magnético.

em conta a interação coulombiana U entre elétrons confinados na impureza. Essa interação pode ser escrita como,

$$U = \int \phi_d^*(\mathbf{r})\phi_d^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_d(\mathbf{r})\phi_d(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.28)$$

O modelo consiste em adicionar o termo da interação Coulombiana na equação (2.1), de modo que o Hamiltoniano de Anderson interagente pode ser escrito como:

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} + \sum_{k\sigma} \left(V_k c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V_k^* c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \right) \quad (2.29)$$

Esse modelo tem sido extensivamente estudado por ser capaz de descrever muitos fenômenos físicos que são observados experimentalmente, como por exemplo o bloqueamento de Coulomb e o efeito Kondo.

O tratamento desse Hamiltoniano é muito mais complicado do que o não interagente. Ele não tem solução exata, o que é próprio dos Hamiltonianos de muito corpos. Novamente vamos aplicar as técnicas das equações de movimento para determinar a função de Green da impureza. Nesse capítulo vamos nos restringir a tratar apenas o regime de bloqueamento de Coulomb e Kondo.

2.2.1

Regime de Bloqueamento de Coulomb

O bloqueamento de Coulomb é o nome dado ao efeito da interação coulombiana sobre a ocupação eletrônica na impureza. Os possíveis estados da impureza estão mostrados na tabela (2.1). Observe que para a impureza passar de $n = 1$ para $n = 2$, uma energia extra U é adquirida devido a repulsão coulombiana com primeiro.

Vamos determinar a função de Green $G_{dd}(\omega) \equiv \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}$. Por simplicidade vamos supor que V_k seja real e independente de k , de modo que

podemos escrever $V_k \equiv V$. Podemos escrever a equação de movimento como,

$$(\omega - \epsilon_d) \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = 1 + U \langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V \sum_k \langle \langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (2.30)$$

Aproximação Atômica

Uma aproximação que dá uma idéia bastante boa do bloqueamento de Coulomb é a chamada aproximação atômica, que consiste em tomar $V = 0$. Nesse caso precisamos determinar apenas a primeira função de correlação do lado direito da expressão acima, que pode ser escrita como,

$$\langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U}, \quad (2.31)$$

onde utilizamos a propriedade de idempotência dos operadores número, $n_{d\sigma}^2 = n_{d\sigma}$. Combinando as Eqs. (2.30) e (2.31) podemos escrever

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d} + \frac{\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U}. \quad (2.32)$$

Essa função de Green possui dois pólos, um em ϵ_d e outro em $\epsilon_d + U$. Para entender melhor, suponhamos primeiramente que $\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle = 0$. Nesse caso $G_{dd}^\sigma(\omega)$ possui um único polo em ϵ_d , que corresponde à possibilidade de colocar um elétron com energia ϵ_d na impureza vazia. Por outro lado, se $\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle = 1$, já existe um elétron na impureza, o outro pólo em $\epsilon_d + U$ corresponde à possibilidade de colocar o segundo elétron com energia $\epsilon_d + U$, sendo U a energia requerida para este vencer a repulsão coulombiana.

Aproximação Hubbard I

Essa é uma aproximação muito comum e que leva em conta o efeito do acoplamento com o reservatório sobre a impureza. Voltando ao caso de $V \neq 0$, a Eq. 2.31 é escrita como

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d - U) \langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle + \sum_c V \langle \langle c_{k\sigma} n_{d\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &\quad - \sum_k V \langle \langle c_{k\bar{\sigma}} c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &\quad + \sum_k V \langle \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \end{aligned} \quad (2.33)$$

e

$$\langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{V}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (2.34)$$

A aproximação Hubbard I consiste em contrair pares de operadores na função de Green acima, a fim de truncar a série de equações geradas pelas equações de movimento. Na expressão (2.33) fazemos:

$$\langle\langle c_{k\sigma} n_{d\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega; \quad (2.35a)$$

$$\langle\langle c_{k\bar{\sigma}} c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{k\bar{\sigma}} c_{d\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega; \quad (2.35b)$$

$$\langle\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (2.35c)$$

Considerando que $\sum_k V \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} \rangle = \sum_k V \langle c_{k\bar{\sigma}} c_{d\bar{\sigma}}^\dagger \rangle$ nota-se que os dois últimos termos da expressão (2.33) se cancelam mutuamente, e portanto, podemos escrevê-la como:

$$(\omega - \epsilon_d - U) \langle\langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle \sum_k \frac{V^2}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad (2.36)$$

onde utilizamos a Eq. (2.34). Substituindo as Eqs. (2.34) e (2.36) na (2.30) temos,

$$\left(\omega - \epsilon_d - \sum_k \frac{V^2}{\omega - \epsilon_k} - \frac{U \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U} \sum_k \frac{V^2}{\omega - \epsilon_k} \right) \langle\langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma} \rangle\rangle_\omega = 1 + \frac{U \langle n_{d\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U}. \quad (2.37)$$

Um pouco de manipulação algébrica nos permite escrever,

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{\omega - \epsilon_d - U(1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle)}{(\omega - \epsilon_d)(\omega - \epsilon_d - U) - \sum_k \frac{V^2}{\omega - \epsilon_k} [\omega - \epsilon_d - U(1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle)]}. \quad (2.38)$$

Essa é a função de Green da impureza na aproximação de Hubbard I. Essa função de Green, assim como a obtida na aproximação atômica, possui dois pólos com pesos $\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle$ e $1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle$. No entanto, diferentemente dos pólos da aproximação atômica, as quase-partículas têm uma vida média finita, traduzida pela largura finita no pico na densidade de estados, refletindo a probabilidade dos quase-elétrons saírem e entrarem na impureza.

Voltemos um pouco a nossa atenção para as funções de Green das Eqs. (2.35a-2.35c). Notemos que elas envolvem uma dinâmica dos spins

dos elétrons da impureza e da banda de condução, que é desprezado pela aproximação Hubbard I. Esses processos tornam-se importantes quando o sistema se encontra abaixo de certa temperatura chamada de temperatura Kondo (T_k)[12]. Essa aproximação é portanto válida para temperaturas acima de T_K . Na próxima seção discutiremos uma aproximação que é válida para $T < T_K$.

2.2.2 Regime Kondo

Originalmente, Kondo propôs um Hamiltoniano que mais tarde ficou conhecido como Hamiltoniano Kondo, que permite explicar anomalias na resistência elétrica de materiais na presença de impurezas magnéticas[30]. Esse Hamiltoniano de Kondo[30] pode ser derivado a partir do Hamiltoniano de Anderson, fazendo uma transformação de Schrieffer-Wolff[69]. Através dessa transformação pode-se mostrar que, em certas condições de parâmetros, existe um acoplamento antiferromagnético entre os spins localizados e os itinerantes (veja discussão no apêndice B).

No contexto das equações de movimento para as funções de Green no modelo de Anderson, para capturar o efeito Kondo é necessário calcular as funções de Green numa ordem superior na hierarquia de equações. Para tanto, voltemos à Eq. (2.33). As expressões para as funções de Green do lado direito dessa equação são:

$$(\omega - \epsilon_k) \langle \langle c_{k\sigma} n_{d\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \approx V \langle \langle c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega, \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle \langle c_{k\bar{\sigma}} c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &\approx -\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} \rangle - V \langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &+ V \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - V \langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (2.40)$$

e

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &\approx -\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} \rangle + V \langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &- V \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - V \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Para obter essas expressões utilizamos aproximações semelhantes às utilizadas no estágio anterior. Além disso, consideramos

$$\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} \rangle = \langle n_{k\sigma} \rangle \delta_{k'k} \delta_{\sigma'\sigma}. \quad (2.42)$$

Resolvendo as Eqs. (2.30), (2.33), (2.34) (2.39), (2.40) e (2.41) e supondo $U \rightarrow \infty$, por motivo de simplicidade, obtemos a expressão

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle - V \sum_k \frac{\langle c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k}}{\omega - \epsilon_d - V^2 \sum_k \frac{(1 + \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle)}{\omega - \epsilon_k} + \sum_k \frac{V^3}{\omega - \epsilon_k} \sum_{k'} \frac{\langle c_{k'\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_{k'}}}, \quad (2.43)$$

que é precisamente a expressão obtida por Lacroix[70]. A fim de entender a expressão acima, desprezemos as contribuições do último termo do numerador e do denominador. Observe que com isso obtemos uma expressão muito simples para a função de Green que pode ser escrita como

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - \sum_k \frac{\tilde{V}_{k\bar{\sigma}}^2}{\omega - \epsilon_k}}, \quad (2.44)$$

onde o acoplamento $\tilde{V}_{k\sigma}$ renormalizado é definido por $\tilde{V}_{k\sigma} = V \sqrt{1 + \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle}$. A expressão (2.44) é semelhante à função de Green (2.38) no limite $U \rightarrow \infty$, com o acoplamento entre a impureza e o reservatório renormalizado. Nessa descrição as informações sobre efeito Kondo deve, portanto, estar contido em $\tilde{V}_{k\sigma}$. Para analisar com mais detalhe precisamos calcular, em primeiro lugar, $\langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle$. Em princípio $\langle n_{k\sigma} \rangle$ deve ser calculado utilizando a função de Green vestida $G_{kk}^{\sigma}(\omega)$. No entanto, vamos calcular usando a aproximação em ordem zero em V , ou seja, utilizaremos a função de Green do elétron livre $1/(\omega - \epsilon_k + i\eta)$, de modo que podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle n_{k\sigma} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} f(\omega) d\omega \\ &= f(\epsilon_k), \end{aligned} \quad (2.45)$$

sendo $f(\omega)$ a distribuição de Fermi. A soma no denominador da Eq. (2.44) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\tilde{V}_{k\sigma}^2}{\omega - \epsilon_k + i\eta} &= \frac{1}{2D} \int_{-D}^D \frac{V^2}{\omega - \epsilon + i\eta} d\epsilon + \frac{1}{2D} \int_{-D}^D \frac{V^2 f(\epsilon)}{\omega - \epsilon + i\eta} d\epsilon \\ &= \Sigma_{\sigma}^0(\omega) + \Sigma_{\sigma}^I(\omega), \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde

$$\Sigma_{\sigma}^0(\omega) = \Lambda(\omega) + i\Delta(\omega) \quad (2.47)$$

e

$$\Sigma_{\sigma}^I(\omega) = \frac{1}{2D} \int_{-D}^D \frac{V^2 f(\epsilon)}{\omega - \epsilon + i\eta} d\epsilon. \quad (2.48)$$

À temperatura zero a integral acima pode ser facilmente determinada. Ela resulta ser

$$\Sigma_{\sigma}^I(\omega) = \rho_0 V^2 \ln \left[\frac{(\omega + D)^2 + \eta^2}{(\omega - \epsilon_F)^2 + \eta^2} \right]^{1/2} + i\Delta\theta(D + \omega)\theta(\epsilon_F - \omega). \quad (2.49)$$

A densidade de estados da impureza $\rho_{d\sigma}(\omega) = -(1/\pi)\text{Im}G_{dd}^{\sigma}(\omega)$ possui ressonâncias em ω que satisfazem a equação,

$$\omega - \epsilon_d - \frac{\rho_0 V^2}{2} \ln \left\{ \frac{[(\omega + D)^2 + \eta^2]^2}{[(\omega - D)^2 + \eta^2][(\omega - \epsilon_F)^2 + \eta^2]} \right\} = 0. \quad (2.50)$$

Analizando com cuidado a equação acima podemos notar que para $|\epsilon_d| \gg \epsilon_F$, com ϵ_d bem por baixo no nível de Fermi, o logaritmo acima se torna pequeno, de modo que podemos esperar uma solução próximo a ϵ_d . Nessas condições encontraremos ainda duas outras soluções $\omega' \approx \epsilon_F$. Considerando ainda que $\epsilon_F \ll D$, podemos escrever a expressão acima como

$$\omega' - \epsilon_d = \frac{\rho_0 V^2}{2} \ln \left\{ \frac{D^2}{(\omega' - \epsilon_F)^2} \right\}, \quad (2.51)$$

onde desprezamos o infinitesimal η por ser muito pequeno frente a D . Do lado esquerdo da expressão acima podemos tomar $\omega' = \epsilon_F$ e portando escrever,

$$(\omega' - \epsilon_F)^2 = D^2 e^{2\pi \frac{(\epsilon_F - \epsilon_d)}{\Gamma}}. \quad (2.52)$$

logo,

$$\omega' - \epsilon_F = \pm D e^{\pi \frac{(\epsilon_F - \epsilon_d)}{\Gamma}}. \quad (2.53)$$

$\omega' - \epsilon_F$ é a distância entre a posição do pico e o nível de Fermi. Essa escala de energia foi associada à temperatura Kondo por Lacroix[70]. Entretanto, essa expressão difere da temperatura Kondo obtida por Haldane[71],

$$T_K \equiv \sqrt{D\Gamma} e^{\pi \frac{(\epsilon_d - \epsilon_F)}{2\Gamma}}. \quad (2.54)$$

As duas soluções próximas ao nível de Fermi só aparecem quando calculamos as integrais a $T = 0$, como veremos adiante, para $T \neq 0$ apenas uma solução existirá, e esta se localizará no nível de Fermi. Essas duas soluções

que obtivemos resulta do fato de termos desprezado a soma no numerador da Eq. (2.43). Isso é equivalente à expansão para altas temperaturas, feita por Lacroix em [70]. Portanto, embora esse resultado dê uma escala de temperatura da mesma ordem de T_K , os dois picos resultam ser espúrios porque as integrais foram calculadas a $T = 0$.

Para $T \neq 0$ a Eq.2.48 precisa ser calculada numericamente. Observemos que sempre que precisarmos calcular a carga da impureza, integrando a densidade de estados em ω , teremos que calcular a integral em ϵ da expressão Eq. (2.48), para cada valor de ω . Uma vez que o intervalo de integração em ω é dividido em um número N muito grande de intervalos, a integral acima precisa ser calculada N vezes a cada iteração. Esse processo não é muito prático pois pode demorar um tempo computacional enorme. A fim de diminuir esse tempo, observemos que a parte imaginária da (Eq. 2.48) pode ser calculada algebricamente e nos fornece

$$\text{Im}\Sigma_{\sigma}^I(\omega) = \frac{1}{2D} \int_{-D}^D V^2 \pi \delta(\omega - \epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \pi V^2 \rho_0 f(\omega). \quad (2.55)$$

Por outro lado, a parte real

$$\text{Re}\Sigma_{\sigma}^I(\omega) = \frac{V^2}{2D} \int_{-D}^D \frac{(\omega - \epsilon) f(\epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon. \quad (2.56)$$

não pode ser determinada algebricamente. No entanto, podemos calculá-la em pedaços. Para tanto, escrevemo-la como

$$\begin{aligned} \text{Re}\Sigma_{\sigma}^I(\omega) &= \frac{V^2}{2D} \int_D^{\epsilon_F - aT} \frac{(\omega - \epsilon) f(\epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon + \frac{V^2}{2D} \int_{\epsilon_F - aT}^{\epsilon_F + aT} \frac{(\omega - \epsilon) f(\epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon \\ &+ \frac{V^2}{2D} \int_{\epsilon_F + aT}^D \frac{(\omega - \epsilon) f(\epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon, \end{aligned} \quad (2.57)$$

Onde a é um número real arbitrário. Observando que para temperaturas não muito altas a função $f(\omega)$ pode ser escrita como

$$f(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{se } \omega < \epsilon_F - aT \\ \frac{1}{e^{(\omega - \epsilon_F)/T} + 1} & \text{se } \epsilon_F - aT < \omega < \epsilon_F + aT \\ 0 & \text{se } \omega > \epsilon_F + aT \end{cases} .$$

Note, com isso, que a primeira integral da Eq. (2.57) pode ser calculada

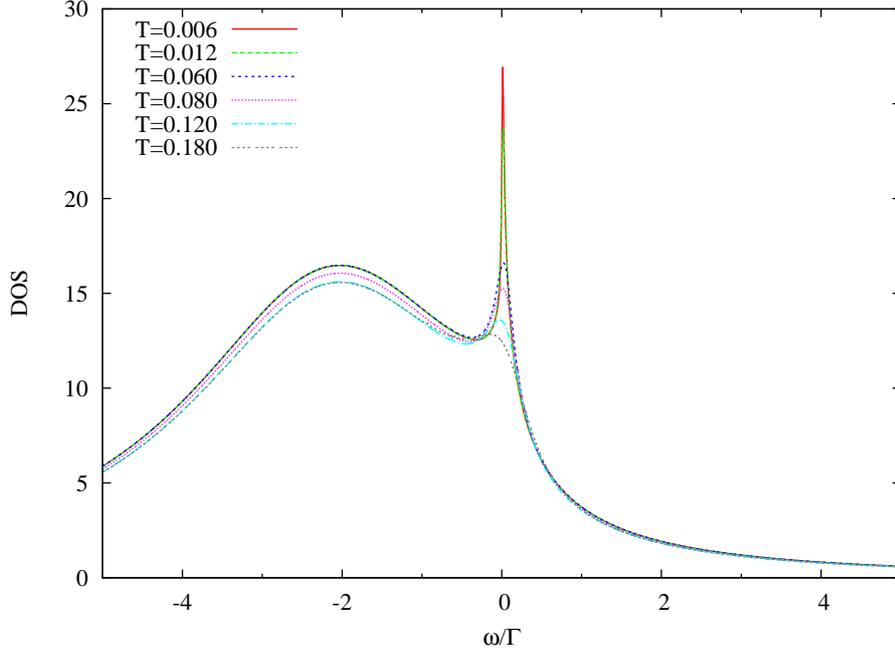


Figura 2.3: Densidade de estados em função da energia para diversos valores de temperatura. Note que o pico Kondo vai se extinguindo à medida que a temperatura aumenta. Em unidade de Γ , os parâmetros relevantes são: $D \approx 10^3$, $\epsilon_d = -4$ e $T_K \approx 0.06$.

analiticamente e a última se anula. Portanto pode-se escrever,

$$\text{Re}\Sigma_{\sigma}^I(\omega) = \frac{V^2}{2D} \ln \left[\frac{(\omega + D)^2 + \eta^2}{(\omega - \epsilon_F + aT)^2 + \eta^2} \right]^{1/2} + \frac{V^2}{2D} \int_{\epsilon_F - aT}^{\epsilon_F + aT} \frac{(\omega - \epsilon)f(\epsilon)}{(\omega - \epsilon)^2 + \eta^2} d\epsilon. \quad (2.58)$$

Para as temperaturas consideradas nesta tese podemos tomar com segurança $a = 5$. Note que para $T = 0$ recuperamos a expressão dada pela Eq. (2.49). Na figura 2.3 mostramos a densidade de estados para diversas temperaturas. Para esse caso escolhemos, em unidade de Γ , $D \approx 10^3$, $\epsilon_d = -4$, o que resulta em $T_K \approx 0.06$. Note que a densidade de estados possui um pico bem definido no nível de Fermi, o chamado pico Kondo, que revela as propriedades do sistema para temperaturas menores que sua largura. À medida que a temperatura aumenta o pico Kondo diminui e eventualmente desaparece quando a temperatura ultrapassa a temperatura Kondo. Um estudo mais cuidadoso desse efeito pode ser encontrado na Ref.[72] e será tema central do capítulo 4 desta tese.

3

Transporte através de uma molécula diatômica com interação elétron-fônon: Regime Fônon Rabi-assistido

Nesse capítulo vamos nos dedicar ao estudo do transporte eletrônico através de uma molécula diatômica na presença de interações coulombiana e elétron-fônon. O sistema é constituído por dois sítios atômicos conectados a reservatórios através de contatos metálicos. Como exemplo de um sistema real que se assemelha a esse podemos citar o experimento de ruptura de um fio de platina numa atmosfera de hidrogênio[73], mencionado no capítulo 1, onde foi medido o efeito dos modos de vibração no transporte eletrônico[74, 61]. Embora nesse trabalho não temos por objetivo nos restringir a estudar esse sistema em particular senão um caso mais geral de possibilidades de interações e controle do sistema, podemos tomá-lo como motivação. O pequeno tamanho desse sistema resulta em uma física dominada por processos coerentes e forte interação coulombiana entre os elétrons devido ao confinamento dos mesmos na região da molécula. Além da interação coulombiana, sabe-se que os elétrons interagem com fônons presentes no sistema. Embora existam fônons acústicos e óticos no sistema, a interação entre elétrons e fônons se dá de maneira muito mais eficiente com os fônons óticos. Um estudo bastante cuidadoso que compara esses dois modos de vibração do sistema pode ser encontrado na Ref. [59]. Os efeitos dessas interações separadamente nas propriedades mensuráveis de PQ e estruturas moleculares têm sido estudadas extensivamente nos últimos anos. No entanto, o efeito combinado delas tem recebido muito menos atenção devido a dificuldades do tratamento teórico. Nosso objetivo é estudar um modelo que leva em conta ambas as interações e os efeitos das mesmas sobre as propriedades de transporte do sistemas. Mostraremos que, em certas condições de ressonância, a interação elétron-fônon tem um efeito muito importante na condutância do sistema.

3.1

Modelo e método

Existem na literatura diversos modelos para estudar a interação elétron-fônon. Em pontos quânticos, a interação de elétrons com fônons óticos

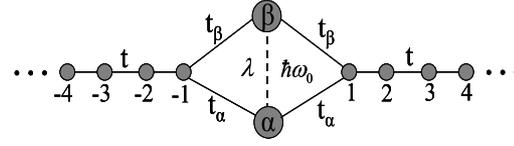


Figura 3.1: Representação esquemática do modelo. A interação elétron-fônon conecta os sítios locais ($\epsilon_\alpha < \epsilon_\beta$) via fônons de frequências ω_0 com constante de acoplamento λ .

acontece por meio do mecanismo de Fröhlich[75, 76], onde vibrações mecânicas produzem deslocamentos e/ou deformações, fazendo com que as funções de onda dos orbitais localizados se sobreponham, produzindo, assim, um aumento na probabilidade de elétrons saltar de um nível para outro em um ponto quântico ou de um ponto quântico a outro. O elemento de matriz do Hamiltoniano de interação EF entre um estado i e j é dado por[59]:

$$\lambda_{i,j}^\nu = e \int \Psi_i^*(\vec{r}_e, \vec{r}_b) [\phi_\nu(\vec{r}_b) - \phi_\nu(\vec{r}_e)] \Psi_j(\vec{r}_e, \vec{r}_b) d\vec{r}_e d\vec{r}_b, \quad (3.1)$$

Onde ϕ_ν é o potencial eletrostático criado pelo ν -ésimo modo fonônico e Ψ_i é a função de onda do éxciton no estado i . \vec{r}_e e \vec{r}_b é o vetor posição do elétron e do buraco, respectivamente.

Em segunda quantização um Hamiltoniano que descreve a interação EF para um sistema de 2 níveis pode ser escrito como:

$$H_{EF} = \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\nu=1}^N \sum_{\sigma} \lambda_{ij}^\nu c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} [b_\nu^\dagger + b_\nu], \quad (3.2)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são operadores fermiônicos de criação e aniquilação de elétrons no nível i e b_ν^\dagger e b_ν são operadores bosônicos de criação de fônons de modo ν . Se $\lambda_{ij}^\nu = \lambda^\nu \delta_{ij}$ o Hamiltoniano acima seria similar ao termo de interação EF do modelo de bosons independentes[77], que tem solução analítica com espectro (no caso de um único modo de vibração) consistindo de picos equidistantes, separados pela energia de um fônon $\hbar\omega_0$, denominados réplicas de fônons.

Nesse trabalho vamos considerar $\lambda_{ij} = \lambda(1 - \delta_{ij})$ na aproximação RWA (rotating wave approximation)[78], onde despreza-se os termos $c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} b^\dagger$ e $c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} b$. Para sermos mais precisos, consideremos um sistema constituído de dois sítios atômicos α e β conectados em paralelo entre dois reservatórios metálicos R e L . O sistema está esquematicamente representado na figura (3.1).

Além de levar em conta a interação EF vamos considerar

simultaneamente a interação EE, entre elétrons que ocupam o mesmo sítio, que é introduzida através de um termo do tipo Anderson[27]. O sistema é então descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_{mol} + H_{lead} + H_{mol-lead}, \quad (3.3)$$

onde

$$H_{mol} = \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 + \lambda \sum_{\sigma} \left(b^\dagger c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + b c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} \right) \quad (3.4)$$

descreve os elétrons e fônons na molécula como se eles não enxergassem os reservatórios,

$$H_{lead} = \sum_{\substack{k\sigma \\ \gamma=R,L}} \epsilon_k c_{\gamma k\sigma}^\dagger c_{\gamma k\sigma} \quad (3.5)$$

descreve os elétrons livres no reservatórios, e, finalmente

$$H_{mol-lead} = V \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ k\sigma}} \left[\left(c_{Rk\sigma}^\dagger + c_{Lk\sigma}^\dagger \right) c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger \left(c_{Rk\sigma} + c_{Lk\sigma} \right) \right] \quad (3.6)$$

restabelece o acoplamento entre a molécula e os reservatórios. Nas expressões acima os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$), com $(i = \alpha, \beta)$ criam (aniquilam) um elétron no i -ésimo sítio atômico com energia ϵ_i , $c_{\gamma\sigma}^\dagger$ ($c_{\gamma\sigma}$), com $\gamma = R, L$, criam (aniquilam) um elétron no reservatório γ , com momento linear k , energia ϵ_k e spin σ . O operador b^\dagger (b) cria (aniquila) um fônon com energia $\hbar\omega_0$. U é a intensidade da interação coulombiana para elétrons residindo no mesmo sítio e λ é a intensidade da interação elétron-fônon. O operador $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o operador número de elétrons no sítio i . Nesse modelo os processos envolvendo a interação EF consiste em um elétron que absorve (emite) um fônon e “salta” do sítio α para β (β para α). Esses processos quando são ressonantes afetam de uma maneira muito importante a condutância do sistema.

A fim de estudar as propriedades do sistema vamos utilizar o método das funções de Green, descritas no apêndice A. O cálculo da condutância do sistema por meio do método das funções de Green requer a função de Green denotada por G_{LR} que descreve a propagação dos elétrons do reservatório L para o reservatório R , passando pela região de confinamento, onde se encontra a molécula. Como veremos mais adiante, essa função de Green pode ser escrita com a ajuda das funções de Green locais. Devido aos termos de muitos corpos

do Hamiltoniano, essas funções de Green dependem da carga eletrônica no sistema, e são determinadas por expressões auto-consistentes, que só podem ser resolvidas numericamente. A fim de determinar uma expressão para as funções de Green, vamos utilizar as técnicas das equações de movimento descritas na seção A.1.

Supondo que a molécula interaja igualmente com os reservatórios da esquerda e da direita, é conveniente definir novos operadores fermiônicos através de combinações simétrica e antissimétrica dos operadores $c_{R\sigma}$ e $c_{L\sigma}$. Os novos operadores são escritos como:

$$c_{Sk\sigma} = \frac{c_{Rk\sigma} + c_{Lk\sigma}}{\sqrt{2}}, \quad (3.7a)$$

$$c_{Ak\sigma} = \frac{c_{Rk\sigma} - c_{Lk\sigma}}{\sqrt{2}}, \quad (3.7b)$$

juntamente com os hermitianos conjugados

$$c_{Sk\sigma}^\dagger = \frac{c_{Rk\sigma}^\dagger + c_{Lk\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}}, \quad (3.8a)$$

$$c_{Ak\sigma}^\dagger = \frac{c_{Rk\sigma}^\dagger - c_{Lk\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}}. \quad (3.8b)$$

Nessa nova base os Hamiltonianos H_{lead} e $H_{mol-leads}$ podem ser escritos como

$$H_{leads} = \sum_{\substack{k\sigma \\ \eta=S,A}} \epsilon_k c_{\eta k\sigma}^\dagger c_{\eta k\sigma} \quad (3.9)$$

e

$$H_{mol-leads} = V' \sum_{\substack{i=\alpha\beta \\ k\sigma}} \left[c_{Sk\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{Sk\sigma} \right], \quad (3.10)$$

onde $V' = \sqrt{2}V$. Observemos agora que a molécula está completamente desacoplada do reservatório assimétrico A , enquanto que a mesma está acoplada mais fortemente com o reservatório simétrico S , com acoplamento V' . O fato de a molécula estar agora acoplada a apenas um reservatório resulta vantajoso no cálculo das equações de movimento, uma vez que não haverá elementos de matriz do Hamiltoniano entre estados da molécula e do reservatório antissimétrico. Agora, para proceder com os cálculos das funções de Green, começamos por calcular a função de Green local definida por:

$$G_{ii}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad \text{com } i = \alpha, \beta. \quad (3.11)$$

De acordo com a Eq. A.11 podemos escrever a equação de movimento

$$\omega \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_+ + \langle \langle [c_{i\sigma}, H]_-; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (3.12)$$

Devido à assimetria do Hamiltoniano com relação à troca de α e β , suas funções de Green serão ligeiramente diferentes no que diz respeito à interação elétron-fônon, portanto vamos calculá-las separadamente¹. Para o sítio α temos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha) \langle \langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= 1 + U \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &+ V' \sum_k \langle \langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.13)$$

As equações de movimento para as três novas funções de Green geradas acima são:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha - U) \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle + \lambda \langle \langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &- \lambda \langle \langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \sum_k \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &+ V' \sum_k \langle \langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{Sk\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - V' \sum_k \langle \langle c_{Sk\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= U \langle \langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger b c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &- \lambda \langle \langle c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - \lambda \langle \langle c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \sum_k \langle \langle b^\dagger c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (3.15)$$

e

$$(\omega - \epsilon_k) \langle \langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = V' \langle \langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \langle \langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (3.16)$$

Devido aos termos de muitos corpos do Hamiltoniano, as equações de movimento geram uma hierarquia infinita de funções de Green que não podem ser resolvidas. A fim de truncar essa hierarquia, vamos desacoplar as funções de Green em certo estágio fazendo aproximações. As aproximações que vamos fazer são essencialmente de três tipos: a primeira consiste em contrair pares de operadores e extraí-los para fora das funções de Green. No que diz respeito à interação EE essa aproximação feita nesse estágio é chamada de aproximação Hubbard I (ver seção 2.2.1). Com relação às funções de Green envolvendo operadores fonônicos essas aproximações são similares àquelas apresentadas

¹Essa assimetria é fruto da aproximação RWA adotada no Hamiltoniano de interação EF.

por Zubarev na Ref. [79]. Podemos resumir essas aproximações nas expressões.

$$\langle\langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17a)$$

$$\langle\langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17b)$$

$$\langle\langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{S k\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{S k\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17c)$$

$$\langle\langle c_{S k\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{S k\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17d)$$

$$\langle\langle b^\dagger b c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_b \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17e)$$

$$\langle\langle n_{\beta\sigma} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{\beta\sigma} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad (3.17f)$$

Onde $\langle n_b \rangle \equiv \langle b^\dagger b \rangle$. Nessas aproximações estamos perdendo algumas correlações, como por exemplo a correlação anti-ferromagnética entre elétrons localizados na molécula e elétrons livres no reservatório, conhecida como correlação Kondo². No entanto essas aproximações produzem bons resultados para temperaturas acima da temperatura Kondo, T_K . O segundo tipo de aproximação consiste em preservar termos até segunda ordem em λ ou até ordem de λV na auto-energia. Com essas aproximações as Eqs. (3.14), (3.15) e (3.16) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha - U) \langle\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle + \lambda \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V' \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \sum_k \langle\langle c_{S k\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= U \langle\langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \sum_k \langle\langle b^\dagger c_{S k\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ \lambda [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle] \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.19)$$

e

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{S k\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = V' \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.20)$$

Calculando a equação de movimento para a primeira e segunda funções de Green do lado direito da Eq. (3.19) e fazendo aproximações análogas obtemos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda n_{\beta\bar{\sigma}} [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle] \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V' \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \sum_k \langle\langle b^\dagger c_{k\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.21)$$

²Para incluir alguma informação sobre o efeito Kondo deveríamos calcular mais uma ordem na hierarquia das equações de movimento, veja Cap. 2.

e

$$(\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger c_{S k \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = V' \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.22)$$

Substituindo a expressão (3.22) na Eq. (3.21) obtemos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_{\beta \sigma} \rangle] \langle\langle c_\alpha; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V'^2 \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0} \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Agora, substituindo as Eqs. (3.22) e (3.23) na (3.19) podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_{\beta \sigma} \rangle] [\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] \\ &\times \left\{ (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \right. \\ &\left. - [\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0} \right\}^{-1} \\ &\times \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Na Eq. (3.20) é necessário determinar a função de Green não diagonal $\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$. Para esta temos:

$$(\omega - \epsilon_\beta) \langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = U \langle\langle n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \sum_k \langle\langle c_{S k \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.25)$$

onde, novamente, desprezamos termos de ordem superiores. A equação de movimento para a primeira função de Green do lado direito da Eq. (3.25) pode ser escrita como:

$$\langle\langle n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{V'^2 \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_\beta - U} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} (\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega) \quad (3.26)$$

Substituindo as expressões (3.26), (3.20) na (3.25) obtemos:

$$\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{\left[(\omega - \epsilon_\beta) (\omega - \epsilon_\beta - U) - [\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \right]}. \quad (3.27)$$

Com essa expressão podemos escrever a Eq. (3.20) como:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{V'}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &\times \left\{ 1 + \frac{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{(\omega - \epsilon_\beta)(\omega - \epsilon_\beta - U) - [\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Com as expressões (3.28) e (3.24) podemos reescrever a Eq. (3.18) como:

$$\langle\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{(\omega - \epsilon_\alpha - U)} + \frac{\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{(\omega - \epsilon_\alpha - U)}, \quad (3.29)$$

onde

$$\Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) = V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left\{ 1 + \frac{V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta)(\omega - \epsilon_\beta - U)}{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\} \quad (3.30)$$

e

$$\Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle]}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0)(\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0)}{[\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0}}. \quad (3.31)$$

As expressões (3.30) e (3.31) correspondem às auto-energias devido às interações EE e EF, respectivamente, para o sítio α . O primeiro termo na equação (3.30) é proveniente da interação direta entre o sítio α e os reservatórios, enquanto que o segundo é devido à interação indireta entre os sítios α e β por intermédio dos reservatórios. Utilizando as Eq. (3.24), (3.28) e (3.29) depois de algumas manipulações algébricas, podemos escrever finalmente:

$$\langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_\alpha)(\omega - \epsilon_\alpha - U)}{[\omega - \epsilon_\alpha - U(1 - \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle)]} - \left[\Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) + \Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) \right]}. \quad (3.32)$$

Procedendo de maneira análoga, obtemos uma expressão similar para a função de Green local para o sítio β , similar à função de Green para o sítio α . Portanto podemos escrever de forma genérica,

$$\langle\langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_i)(\omega - \epsilon_i - U)}{[\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle)]} - \left[\Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) + \Sigma_{i\sigma}^{(ph)}(\omega) \right]}. \quad (3.33)$$

onde

$$\Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) = V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left\{ 1 + \frac{V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{\frac{(\omega - \epsilon_j)(\omega - \epsilon_j - U)}{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\}, \quad (3.34)$$

e $\Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega)$ está dada pela Eq. (3.31) e

$$\Sigma_{\beta\sigma}^{(ph)}(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle n_b \rangle + 1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle]}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta - \hbar\omega_0)(\omega - \epsilon_\alpha - U - \hbar\omega_0)}{[\omega - \epsilon_\alpha - \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k - \hbar\omega_0}}. \quad (3.35)$$

Na Eq. (3.34) i e j devem ser tais que se $i = \alpha$ então $j = \beta$ e vice-versa. Notemos que as auto-energias fonônicas (3.31) e (3.35) são ligeiramente assimétricas. Isto reflete o fato de o Hamiltoniano ser assimétrico com relação à permuta de α por β . Notemos que na ausência da interação entre os elétrons localizados e os livres nos reservatórios e na ausência da interação EF, isto é, para $\lambda = V = 0$, a expressão acima fornece

$$\begin{aligned} \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \frac{[\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle)]}{(\omega - \epsilon_i)(\omega - \epsilon_i - U)} \\ &= \frac{1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_i} + \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_i - U}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

que é o resultado exato da aproximação atômica. Por outro lado, se fizermos apenas $\lambda = 0$ obtemos a aproximação Hubbard I, que é equivalente a vestir com os reservatórios a função de Green obtida na aproximação atômica.

Observemos que as expressões para as funções de Green dependem das ocupações eletrônicas e fonônica. A carga $\langle n_{i\sigma} \rangle$ é calculada por

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i\sigma}(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (3.37)$$

onde

$$\rho_{i\sigma}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{G_{ii}^\sigma(\omega)\}. \quad (3.38)$$

Note que a densidade de estados depende da carga e portanto a Eq. (3.37) é uma equação auto-consistente, que precisa ser calculada numericamente. Para sermos rigorosos, no que diz respeito à ocupação dos fônons, precisaríamos de calculá-la também via função de Green, fazendo o mesmo procedimento que fizemos com relação aos elétrons. No entanto, a fim de simplificar os cálculos auto-consistentes, já que estamos interessados no transporte eletrônico, consideraremos que os fônons são livres, isto é, eles não “enchergam” os elétrons,

de modo que a ocupação dos mesmos pode ser calculada pela expressão (A.15).

3.1.1

Cálculo da condutância

Uma expressão para a condutância G pode ser derivada do formalismo de Keldysh[80, 81, 82] e pode ser escrita como:

$$G = 4\pi^2 t^4 \rho_L(\omega) \rho_R(\omega) |\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega|^2 \Big|_{\omega=\epsilon_F}, \quad (3.39)$$

onde $\rho_i(\omega)$ é a densidade de estados no sítio da extremidade da i -ésima cadeia linear semi-infinita (o i -ésimo reservatório). Aqui, $\rho_i(\omega)$ é calculada como se a molécula estivesse desacoplada dos reservatórios. Finalmente, $\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$ é a função de Green que promove um elétron do reservatório L para o reservatório R . Ela pode ser escrita como

$$\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \sum_{kk'} \langle\langle c_{Lk\sigma}; c_{Rk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.40)$$

Em termos da base simétrica e anti-simétrica temos:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} \left[\langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{Sk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{Ak'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega - \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{Sk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right. \\ &\quad \left. - \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{Ak'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Como vimos, o reservatório antissimétrico está completamente desacoplado do resto do sistema, portanto as funções de Green que conectam os reservatórios simétrico e anti-simétrico devem ser nulas, $\langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{Ak'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{Sk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = 0$. Uma vez que elétrons no reservatório anti-simétrico não experimentam espalhamento devido às impurezas, o último termo da expressão acima deve ser não nulo apenas se $k = k'$. Entretanto, esse elemento diagonal se cancela com o outro elemento diagonal do primeiro termo, uma vez que nenhum deles é espalhado pela impureza. Portanto a função de Green acima pode ser escrita como:

$$\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{Sk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega; \quad (k \neq k'). \quad (3.42)$$

Novamente, usando as equações de movimento obtemos:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= V \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left[\langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right. \\ &\quad \left. + \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right] V \sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Observemos que $\sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}}$ é a função de Green dos reservatórios despidos com relação à molécula. Consideremos como reservatórios uma cadeia de átomos conectados entre si por acoplamentos t . Pode-se mostrar que para esse sistema a função de Green pode ser escrita como (o cálculo das funções de Green para a semi-cadeia está mostrado no apêndice.)

$$\sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}} \equiv \tilde{g}(\omega) = \frac{\omega - \sqrt{\omega^2 - 4t^2}}{2t^2} \quad (3.44)$$

No que segue vamos estudar numericamente o efeito da interação EF na densidade de estados e na condutância do sistema.

3.1.2 Ressonâncias

Uma maneira de analisar o efeito dos fônons no sistema é olhar o que acontece com os picos da DOS da molécula que é dado pela soma das DOS dos dois sítios atômicos.

$$\rho_{mol} = \rho_\alpha + \rho_\beta. \quad (3.45)$$

Pode-se notar que a DOS tem 4 picos principais, chamados picos de bloqueamento de Coulomb, localizados próximos a ϵ_α , $\epsilon_\alpha + U$, ϵ_β e $\epsilon_\beta + U$. A interação EF dá origem a outros 4 picos localizados próximos a $\epsilon_\alpha + \hbar\omega_0$, $\epsilon_\alpha + U + \hbar\omega_0$, $\epsilon_\beta - \hbar\omega_0$ e $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$. Os picos não se localizam exatamente nos pontos acima devido a um deslocamento produzido pela parte real das auto-energias. Existem também outros picos devidos à interação indireta entre os sítios. No entanto, esses picos são de quarta ordem em V e, portanto, muito menos importantes do que os anteriores. Esses picos podem ser mais pronunciados no caso dos sítios serem degenerados ($\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta$). Ainda assim, eles são menos importantes, como vamos mostrar nos cálculos numéricos.

O efeito da interação EF é essencialmente produzir um pico adicional nos sítios atômicos. Esses picos se tornam maiores quando dois estados se encontram em ressonância por intermédio dos fônons. Isso acontece quando o processo de absorção ou de emissão de um fônon ressonante, isto é, quando a

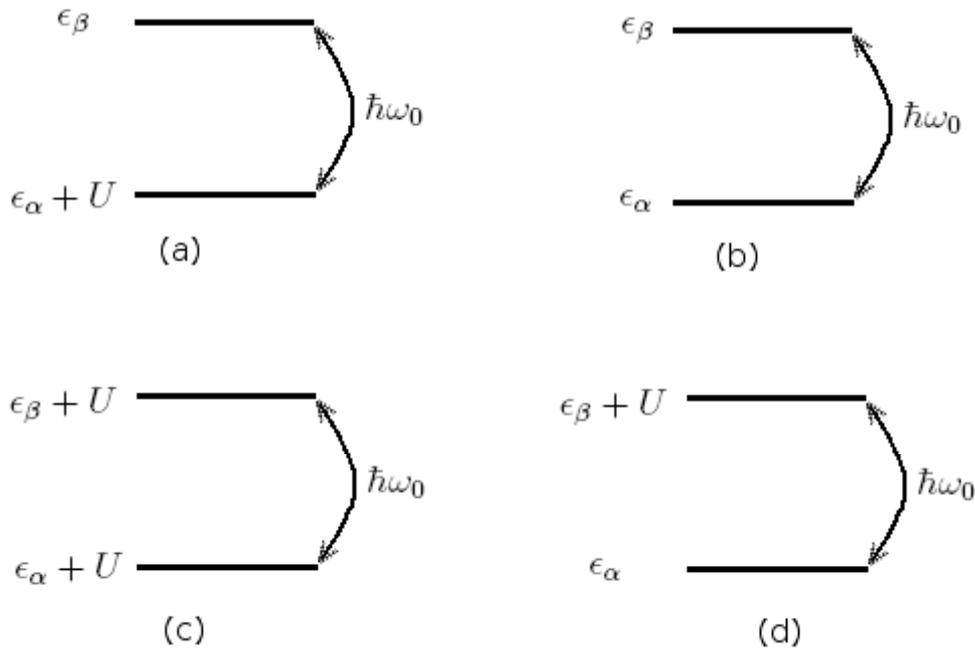


Figura 3.2: Esquemas representando as diversas ressonâncias e os níveis envolvidos. As figuras (a), (b,c) e (d) se referem às condições 3.46a, 3.46b e 3.46c respectivamente.

energia de um fônon coincide com a diferença de energia entre dois estados na molécula. Devido ao fato de a interação coulombiana ser igual nos dois sítios, as condições de ressonância se reduzem a três. Elas são:

$$\hbar\omega_0 + U = \Delta\epsilon \quad (3.46a)$$

$$\hbar\omega_0 = \Delta\epsilon \quad (3.46b)$$

$$\hbar\omega_0 - U = \Delta\epsilon, \quad (3.46c)$$

onde $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$. Na Fig.3.2 representamos esquematicamente as condições de ressonância.

Observemos que essas condições são independentes da carga no sistema. No nosso primeiro trabalho Ref. [4] havíamos feito uma aproximação tipo Hartree-Fock nas funções de Green com relação aos termos envolvendo a interação EF. Naquele trabalho as condições de ressonância dependiam da ocupação eletrônica em cada nível, o que é típico de uma aproximação Hartree-Fock. No presente cálculo, tratamos os termos na função de Green envolvendo a interação EF de maneira semelhante ao que se refere à interação EE, o que eliminou a dependência com a carga nas condições de ressonância. De fato, o tratamento que fizemos naquele trabalho fornece resultados bastante satisfatórios quando o sistema se encontra fora do regime de flutuação de

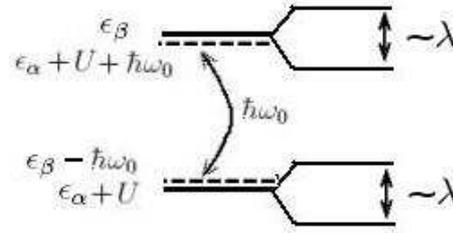


Figura 3.3: Esquema do desdobramento de Rabi referente à condição de ressonância 3.46a.

valência, isto é, quando os níveis estão bem abaixo ou bem acima do nível de Fermi e, portanto, a carga no sistema está bem definida³. Este foi justamente o regime no qual concentramos nosso estudo naquele trabalho.

Observemos que se $U = 0$ as condições de ressonância se reduzem a apenas uma, $\hbar\omega_0 = \Delta\epsilon$, o que está em pleno acordo com as condições obtidas por Tasai e Eto na Ref. [63], onde eles estudaram um sistema formalmente similar ao nosso de 2 níveis mas não levaram em conta a interação Coulombiana. Nesse caso, um elétron pode ir de um nível para o outro desde que após a emissão ou absorção de fônons o mesmo tenha a energia necessária independente do estado de ocupação do nível final. No nosso caso, o elétron precisa de uma energia adicional U caso o nível final esteja ocupado por um elétron.

Quando o sistema está em ressonância os níveis desdobrados produzem dois picos na DOS que distam entre si de $2\delta_\alpha$ e $2\delta_\beta$, onde

$$\delta_\alpha \approx \lambda\sqrt{\langle n_b \rangle + \langle n_\beta \rangle} \quad (3.47)$$

e

$$\delta_\beta \approx \lambda\sqrt{\langle n_b \rangle + 1 - \langle n_\alpha \rangle}. \quad (3.48)$$

Esses desdobramentos produzidos pela interação com outros campos chamamos de desdobramentos de Rabi, similares aos desdobramentos encontrados em sistemas ópticos[83]. A Fig. 3.3 mostra um esquema do desdobramento de Rabi referente à condição de ressonância da Eq. 3.46a. As demais ressonâncias podem ser esquematizadas de maneira semelhante. Notemos que essas distâncias dependem da carga eletrônica dos sítios. Vamos analisar isso com mais detalhe: Suponhamos que estamos à temperatura $T = 0$. Nesse caso $\langle n_b \rangle = 0$, logo $\delta_\alpha \propto \sqrt{\langle n_\beta \rangle}$ e $\delta_\beta \propto \sqrt{1 - \langle n_\alpha \rangle}$. Note que mesmo que não haja fônons no sistema ($\langle n_b \rangle = 0$) ainda existe uma contribuição da interação EF. Esta se

³O termo quer dizer que a carga é um número inteiro ou muito próximo de um inteiro.

deve a elétrons que inicialmente estando no nível β podem emitir um fônon e “saltar” para o nível α , o que resultará num desdobramento do nível ϵ_α e $\epsilon_\alpha + U$. Note que, devido ao acoplamento com os reservatórios, o nível ϵ_β tem um largura de modo que, mesmo estando um pouco acima do nível de Fermi ainda pode haver elétrons povoando esse nível. No entanto se $\epsilon_\beta \gg \epsilon_F$ então $\langle n_\beta \rangle \approx 0$ e a interação EF não pode se manifestar. Por outro lado, quando $\epsilon_\alpha + U \ll \epsilon_F$, $n_\alpha \rightarrow 1$, e $\delta_\beta \rightarrow 0$, aniquilando o defeito da interação EF. Isto reflete o fato de que um elétron residindo no nível β não pode emitir fônons já que de acordo com o princípio de Pauli ele requer um nível final disponível.

Como estamos trabalhando com dois sítios atômicos com um nível cada, a diferença de energia $\Delta\epsilon$ dos dois níveis pode ser controlada independentemente através de potenciais de porta independentes. Com isso podemos estudar com detalhe todas as ressonâncias.

3.2

Resultados numéricos

A função de Green autoconsistente (Eq. 3.36) é necessária para determinar a DOS, (Eq.3.38), e a condutância é calculada numericamente usando a Eq. 3.39. Por conveniência, a energia de Fermi será colocada em zero ($\epsilon_F = 0$). No que segue, todas as quantidades físicas serão dadas em unidades de $\Delta\epsilon$. Os níveis ϵ_α^0 e ϵ_β^0 são colocados em 1.0 e 2.0 respectivamente (por cima de ϵ_F). O efeito do aumento no potencial de porta V_g é deslocar esses níveis em direção ao nível de Fermi. Os valores dos parâmetros utilizados aqui estão normalizados e foram escolhidos de modo que o desdobramento de Rabi esteja amplificado. Entretanto, a física do problema não depende crucialmente desses valores, o importante é o sistema estar em ressonância.

Consideremos primeiramente os resultados para o sistema na ausência da interação elétron-fônon ($U \neq 0$; $\lambda = 0$). A figura 3.4 mostra os resultados para a DOS (a) e a condutância (b). para valores de $U = 0.4$ e $T = 0.0025$. Note que a condutância apresenta um série de picos localizados nos valores de energia próximos a ϵ_α , $\epsilon_\alpha + U$, ϵ_β e $\epsilon_\beta + U$. Os pequenos afastamentos desses picos se devem à pequena parte real das auto-energias eletrônicas, como discutido acima. Esses são os bem conhecidos picos de bloqueamento de Coulomb que aparecem sempre que um dos níveis encontra-se em ressonância com o nível de Fermi, produzindo um canal por onde elétrons podem atravessar o sistema. Os respectivos níveis estão mostrados no gráfico 3.4a. Nesse gráfico o eixo vertical foi reescalado de modo que os níveis apareçam sempre localizados nas suas posições originais, o que equivale a fixar os níveis e variar o nível de Fermi.

A figura 3.5 mostra a DOS como função do potencial de porta V_g e

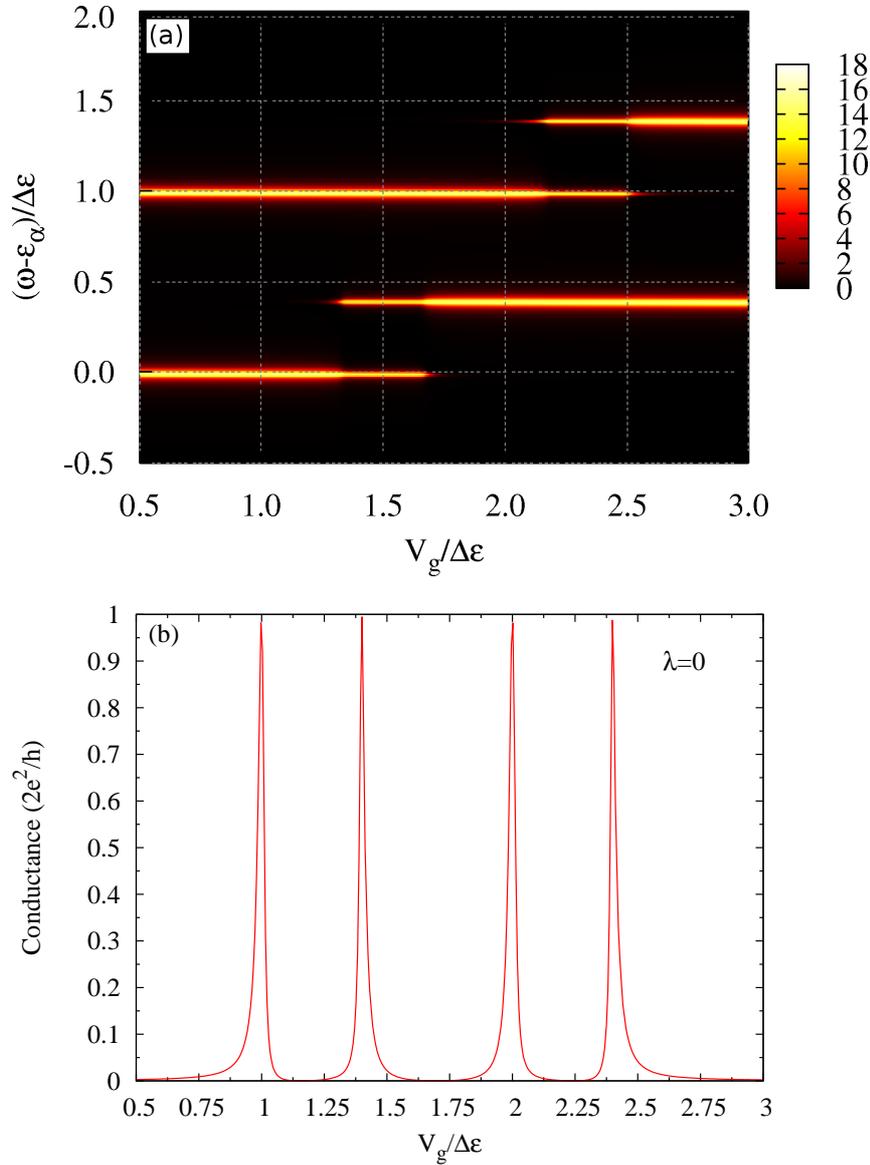


Figura 3.4: a) Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e da posição do potencial de porta V_g (eixo horizontal). b) Condutância como função de ϵ_β . Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são $\hbar\omega_0 = 1.0$, $U = 0.40$ e $\lambda = 0$ (sem interação elétron-fônon).

da energia ω na presença da interação elétron-fônon. Os diferentes gráficos correspondem a diferentes valores da energia dos fônons $\hbar\omega_0$. Em todos os casos as interações elétron-elétron e elétron-fônon são $U = 0.4$ e $\lambda = 0.2$, respectivamente, e a temperatura $T = 0.0025$. Os valores da energia (eixo vertical) em todos os gráficos estão deslocados de ϵ_α de modo a facilitar a comparação entre os diferentes regimes. Os valores das energias dos fônons ($\hbar\omega_0 = 0.6; 1.0; 1.6$) foram escolhidos a fim de coincidir com as condições de ressonâncias dadas pelas Eqs. (3.46a), (3.46b) e (3.46c), respectivamente.

Dessa figura podemos observar que na primeira condição de ressonância ($\hbar\omega_0 = 0.6$) os picos correspondentes a $\epsilon_\alpha + U$ e ϵ_β estão desdobrados. Os desdobramentos para o nível $\epsilon_\alpha + U$ é $\approx 2\delta_\alpha$ para um potencial de porta $V_g \approx 1.4$, enquanto que o desdobramento do nível ϵ_β é $\approx 2\delta_\beta$ para $V_g \approx 2.0$. Para esses valores de potencial de porta os níveis em $\epsilon_\alpha + U$ e ϵ_β estão localizados sobre o nível de Fermi, ϵ_F . Os desdobramentos são claramente manifestados na condutância como função do potencial de porta V_g (veja Fig. 3.6a).

No caso da segunda condição de ressonância, $\hbar\omega_0 = 1.0$, existem dois pares de níveis envolvidos ϵ_α , ϵ_β , $\epsilon_\alpha + U$ e $\epsilon_\beta + U$. Uma análise das Eqs. (3.30), (3.34) e (3.35) mostra que quando o nível ϵ_α coincide com ϵ_F o desdobramento $\approx 2\delta_\alpha$ se torna pequeno. Isso pode ser entendido em termos da ocupação eletrônica do nível ϵ_β , que nessas condições permanece aproximadamente zero (fica claro quando verificamos que a $\text{Re}\Sigma_\alpha$ se aproxima de zero). Uma análise similar revela que quando o nível ϵ_β cruza ϵ_F o desdobramento $2\delta_\beta$ também é pequeno, uma vez que $\text{Re}\Sigma_\beta \approx 0$. Isto é uma consequência do nível ϵ_α e $\epsilon_\alpha + U$ estarem muito abaixo de ϵ_F , ($n_\alpha \approx 1$). O efeito dessas condições sobre a condutância é menos importante do que no caso anterior. Finalmente, para a última condição de ressonância, $\hbar\omega_0 = 1.4$, os níveis envolvidos são ϵ_α e $\epsilon_\beta + U$. Esses níveis estão consideravelmente afastados um do outro, uma vez que a separação mútua entre eles é da ordem de $\Delta\epsilon + U$. Como consequência o desdobramento na DOS é praticamente nulo. Note que para as duas últimas condições de ressonância o desdobramento de Rabi é menos importante. A razão é que para grandes valores de $\hbar\omega_0$ os níveis originais participantes nos processos fonônicos ficam distantes entre si, diminuindo δ_α e δ_β . Isso pode visto nas respectivas figuras para a condutância, onde o desdobramento remanescente é minúsculo.

Na Ref. [4] estudamos o caso de interação coulombiana fraca, $U < \Delta\epsilon$, como é o caso da primeira condição de ressonância. As funções de Green que utilizamos naquele trabalho foram obtidas por uma aproximação

$$U \langle \langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \approx U \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (3.49)$$

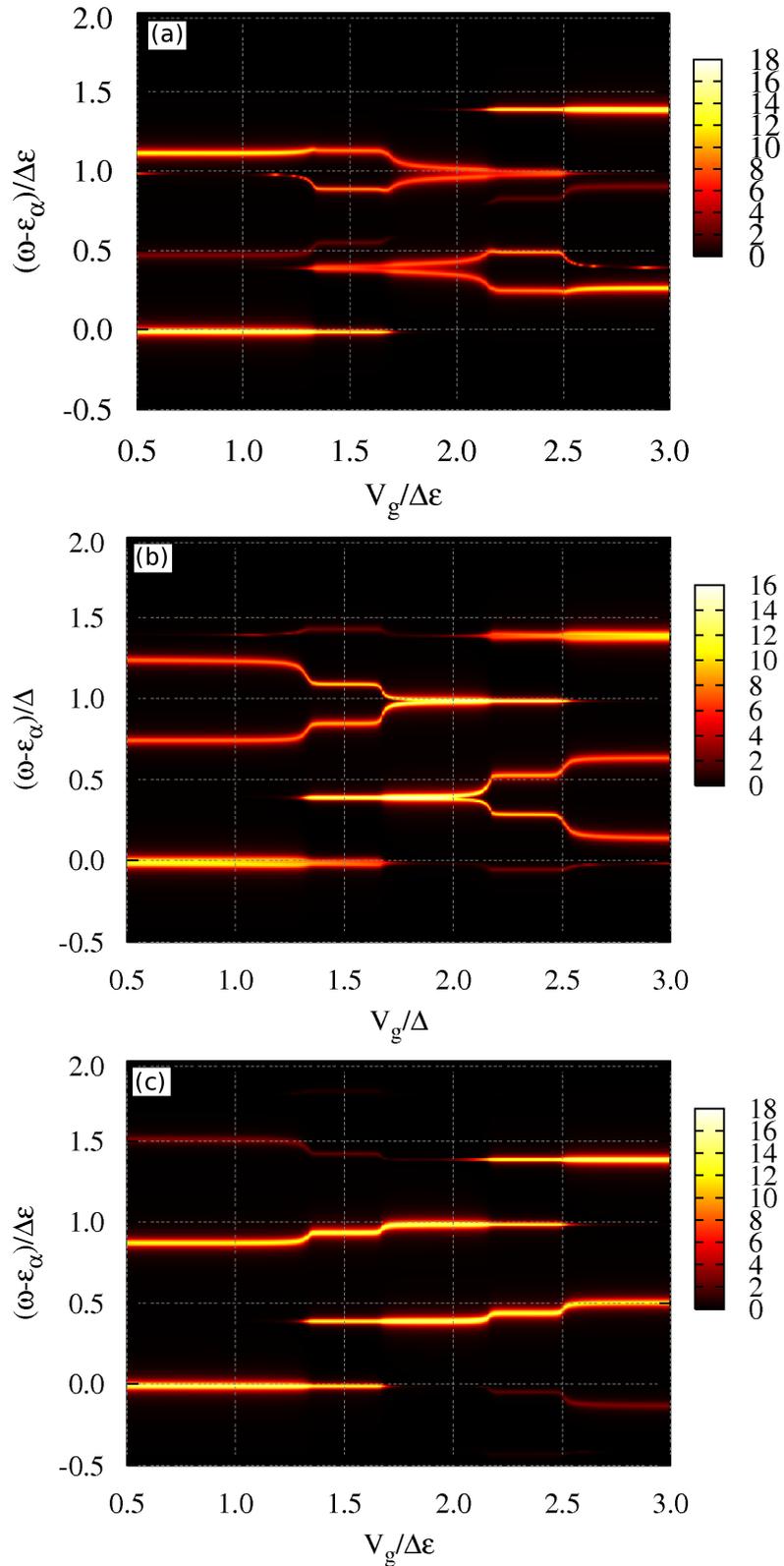


Figura 3.5: Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e do potencial de porta V_g (eixo horizontal). Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$ (a), $\hbar\omega_0 = 1.00$ (b) e $\hbar\omega_0 = 1.40$ (c). $U = 0.40$, $\lambda = 0.2$ e $T = 0.0025$ para todas as figuras. No eixo vertical os valores estão deslocados por ϵ_α de modo que o nível ϵ_α apareça sempre em zero.

na Eq. 3.19, obtendo as funções de Green

$$G_{ii}(\omega) = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_i)(\epsilon - \epsilon_i - U)}{\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_i \rangle)} - \frac{\Sigma_i(\omega)(\omega - \epsilon_\alpha - U)}{\epsilon - \epsilon_i - U(1 - \langle n_i \rangle)} - i\Gamma(\omega)}, \quad (3.50)$$

com as auto-energia definidas por

$$\Sigma_\alpha(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_\beta \rangle]}{\omega - \epsilon_\beta - U\langle n_\beta \rangle + \hbar\omega_0 + i\Gamma(\omega + \hbar\omega_0)} \quad (3.51)$$

$$\Sigma_\beta(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle b^\dagger b \rangle + 1 - \langle n_\alpha \rangle]}{\omega - \epsilon_\alpha - U\langle n_\alpha \rangle - \hbar\omega_0 + i\Gamma(\omega - \hbar\omega_0)}. \quad (3.52)$$

Essa aproximação pode ser aplicada ao caso de $U \sim \lambda$ de modo que $\lambda U \sim \lambda^2$, que foi o regime estudado naquele trabalho. No entanto podemos observar que o denominador das auto-energias dependem das ocupações eletrônicas, o que implica que as posições dos picos na DOS devem depender fortemente dessas ocupações. A densidade de estados nessa aproximação está mostrada na figura 3.7 para os mesmos valores dos parâmetros da figura 3.5. Note que a figura apresenta uma forte dependência na posição dos picos da densidade de estados com a ocupação eletrônica (controlada pelo potencial de porta), veja as estruturas de degraus na densidade de estados na figura 3.7. Cada degrau na posição dos picos corresponde à entrada de um elétron na molécula. Do mesmo modo, as condições de ressonância também dependem da ocupação, o que está refletido no fato de haver apenas um desdobramento de Rabi na Fig.3.7 (compare com a figura 3.5).

No presente cálculo, estudamos também a dependência desses resultados com a temperatura. A figura 3.6a mostra a condutância em função do potencial de porta para três diferentes temperaturas $T = 0.0025$, $T = 0.025$ e $T = 0.1$. Observa-se uma dependência fraca com a temperatura, refletindo o fato de que as condições de ressonância encontradas são independentes das ocupações eletrônicas. A fraca dependência se deve à dependência de δ_α e δ_β com as ocupações eletrônicas, provocando o deslocamento de nível dependente das ocupações através da parte real das auto-energias. A carga dos níveis são mostradas para os três valores da temperatura acima na figura 3.8.

A fim de que o sistema passe por todas as condições de ressonância podemos fixar $\hbar\omega_0$ e U e controlar o espaçamento energético $\Delta\epsilon$, aplicando um potencial de porta a apenas um dos níveis localizados. Na figura 3.9 mostramos uma representação colorida da densidade de estados em função da energia.

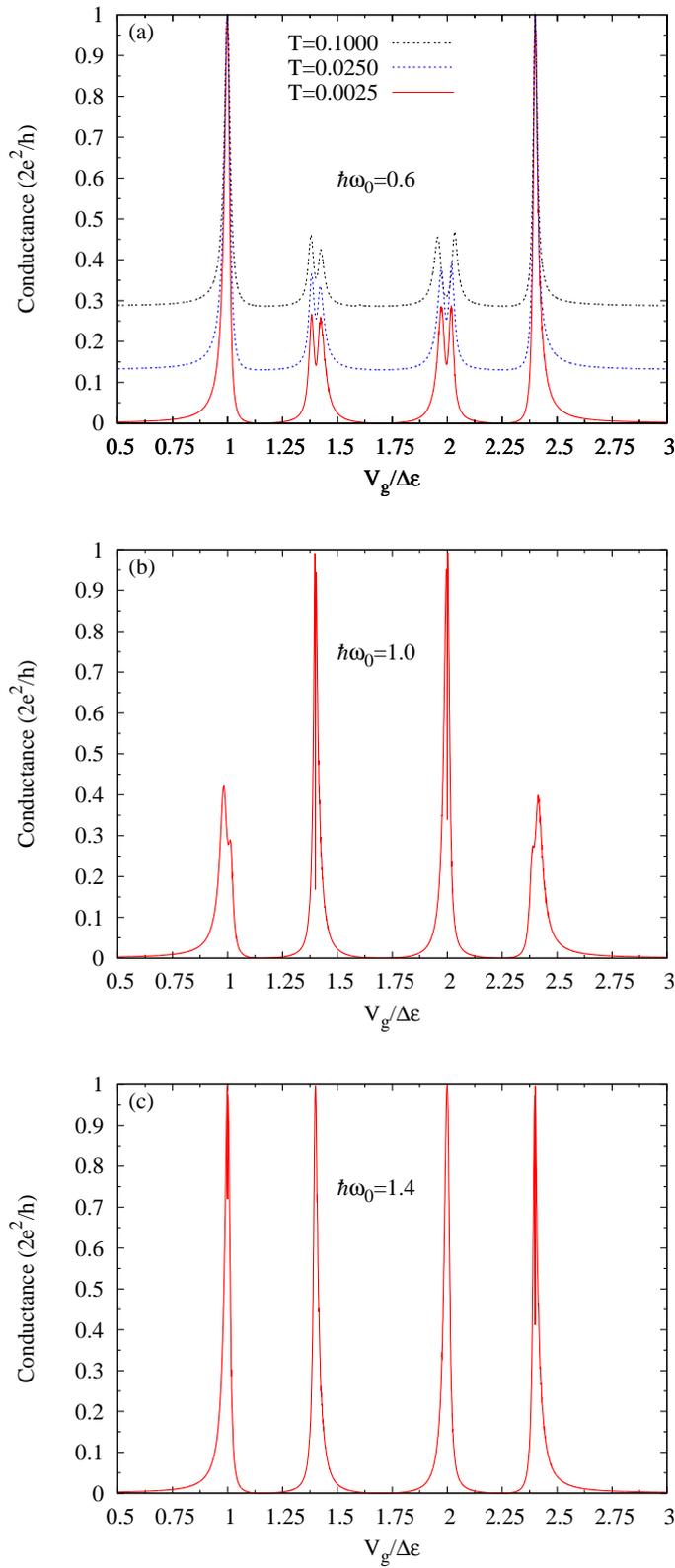


Figura 3.6: Condutância em função do potencial de porta V_g . Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$ (a), $\hbar\omega_0 = 1.00$ (b) e $\hbar\omega_0 = 1.40$ (c). $U = 0.40$ e $T = 0.0025$ para as figuras b e c. Na fig. (a) as curvas para as diversas temperaturas se encontram deslocadas no eixo vertical, por questão de clareza no gráfico..

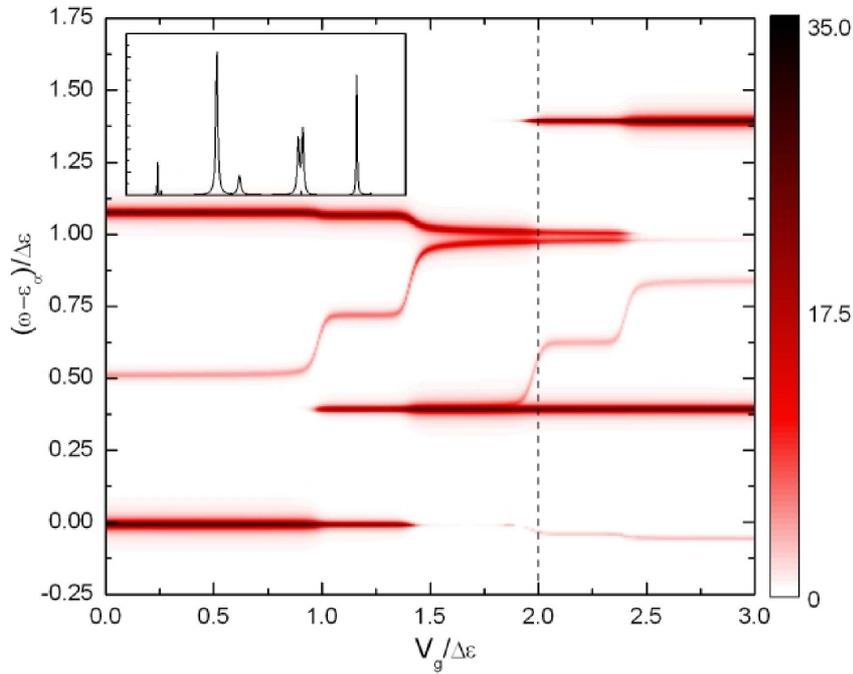


Figura 3.7: Densidade de estados em função da energia do potencial de porta V_g . Resultado obtido na aproximação feita na ref. [4]. Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$, $U = 0.40$ e $T = 0.0025$. No eixo vertical os valores estão deslocados por ϵ_α de modo que o nível α apareça sempre em zero (mesmos parâmetros da figura 3.5a).

Nesse gráfico ϵ_α é fixo no nível de Fermi ϵ_F e ϵ_β é deslocado de cima para baixo de ϵ_F à medida em que aumenta V_g . Uma vez que aqui o espaçamento energético $\Delta\epsilon$ não permanece constante tomamos $\Delta = D/8$ como unidade de energia, onde D é a largura da banda de condução. Analizemos em detalhe a figura. Seguindo uma linha vertical, digamos $\epsilon_\beta = 2.25\Delta$, os picos são ϵ_α , $\epsilon_\alpha + \hbar\omega_0$ e $\epsilon_\alpha + U$, respectivamente. Existe mais um pico $\epsilon_\alpha + U + \hbar\omega_0$ que está fora do limite do eixo vertical. Note que tanto ϵ_α quanto $\epsilon_\alpha + U$ aparecem uma vez que o sítio α está no regime de valência intermediária. Agora, seguindo uma linha horizontal, digamos $\omega = -\Delta$, encontramos os picos correspondentes aos níveis $\epsilon_\beta - \hbar\omega_0$, ϵ_β , $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$ e $\epsilon_\beta + U$, respectivamente. Pode-se notar anti-cruzamentos de níveis sempre que um dos níveis envolve a energia de um fônon (réplicas de fônon), e cruzamentos quando os níveis são puramente eletrônicos. Os anti-cruzamentos refletem uma interação direta entre os níveis eletrônicos mediada por fônons. Os cruzamentos aparecem porque os níveis interagem indiretamente através dos reservatórios, uma interação que depende da energia. Na figura 3.9b mostramos a condutância do sistema. Note o surgimento de anti-ressonâncias na condutância sempre que um cruzamento ou um anti-cruzamento coincide com o nível de Fermi. As anti-ressonâncias localizadas

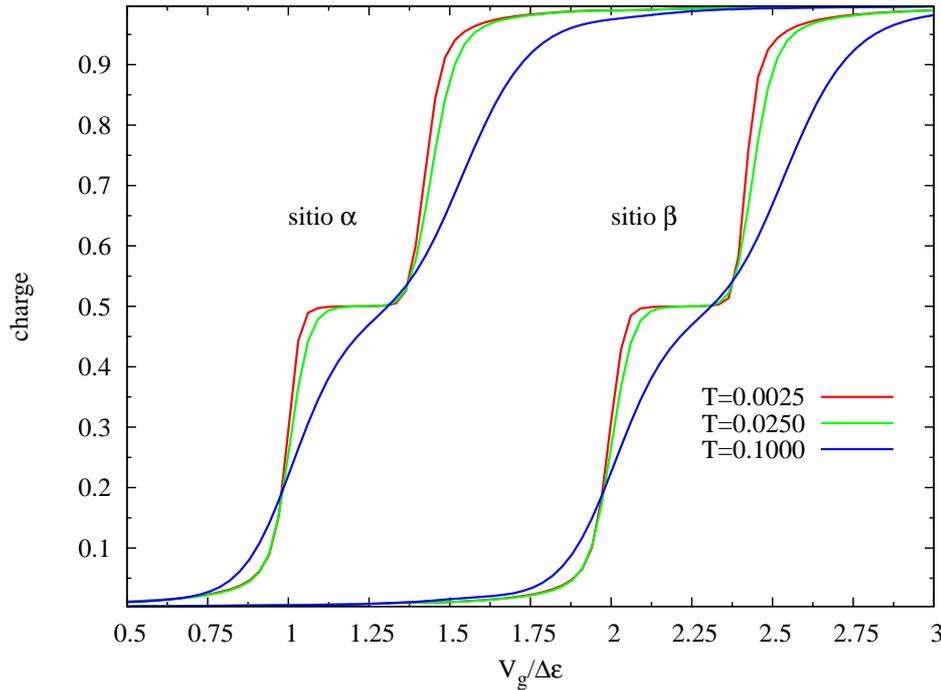


Figura 3.8: Carga em função do potencial de porta V_g para diversas temperaturas. Em unidades de $\Delta\epsilon$ os parâmetros são: $\hbar\omega_0 = 0.60$, $U = 0.40$.

próximas a 1 e -0.4 são devidas aos anti-cruzamentos na DOS discutidos acima. Elas resultam da ausência de estados no nível de Fermi. Por outro lado os valores próximos a -1.4 e 0 são devidos aos cruzamentos. Nesse caso embora haja estados no nível de Fermi a condutância diminui, como consequência dos efeitos de interferência de elétrons que viajam através de ambos os ramos do circuito. A figura 3.10 mostra um gráfico similar ao anterior. Nesse caso o nível ϵ_α se encontra ligeiramente deslocado para baixo do nível de Fermi (veja Fig. 3.10a) de modo que não contribui para a condutância. À medida que aplicamos o potencial de porta para variar ϵ_β observamos uma estrutura constituída de três picos. Dois deles, localizados próximo a $\epsilon_\beta = 0$ e $\epsilon_\beta = -1.4\Delta$ são os picos de bloqueamento de Coulomb e não são afetados pela interação EF. O efeito dessa interação no entanto se manifesta no pico adicional próximo a $\epsilon_\beta = -0.5\Delta$, que é o pico assistido por fônons. Esse pico é devido ao anti-cruzamento dos níveis ϵ_α e $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$ e abre um canal para o transporte de elétrons.

Em resumo, estudamos com detalhe um modelo de molécula diatômica na presença de interação EE e EF. Através do estudo das funções de Green do sistema no regime de bloqueamento de Coulomb, apresentamos uma descrição detalhada do fenômeno de tunelamento assistido por Rabi. Obtivemos com isso condições de ressonância bem definidas para o sistema. A análise detalhada das

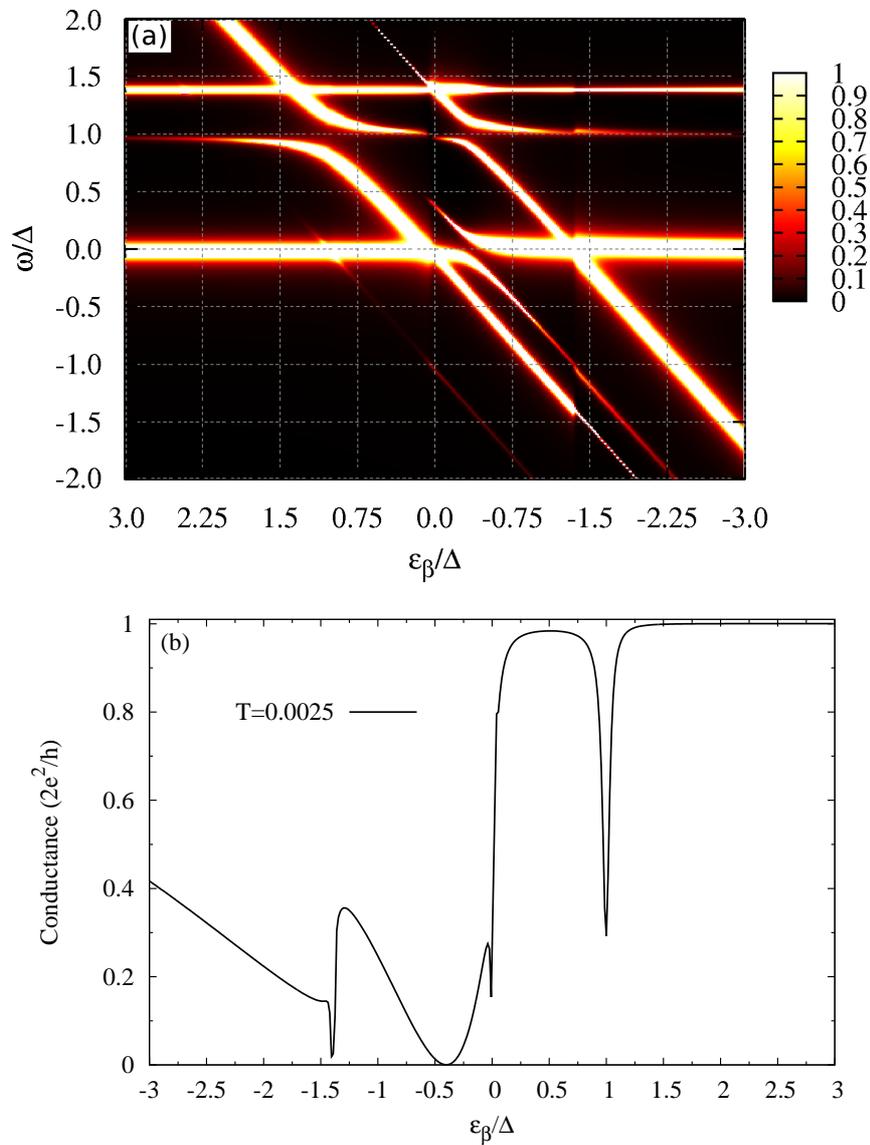


Figura 3.9: a) Demonstração colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível β (eixo horizontal). b) Condutância em função de ϵ_β . Em unidades de $\Delta = D/8$ os parâmetros são $\hbar\omega_0 = 1.0$, $U = 0.40$ e $U = 1.4$.

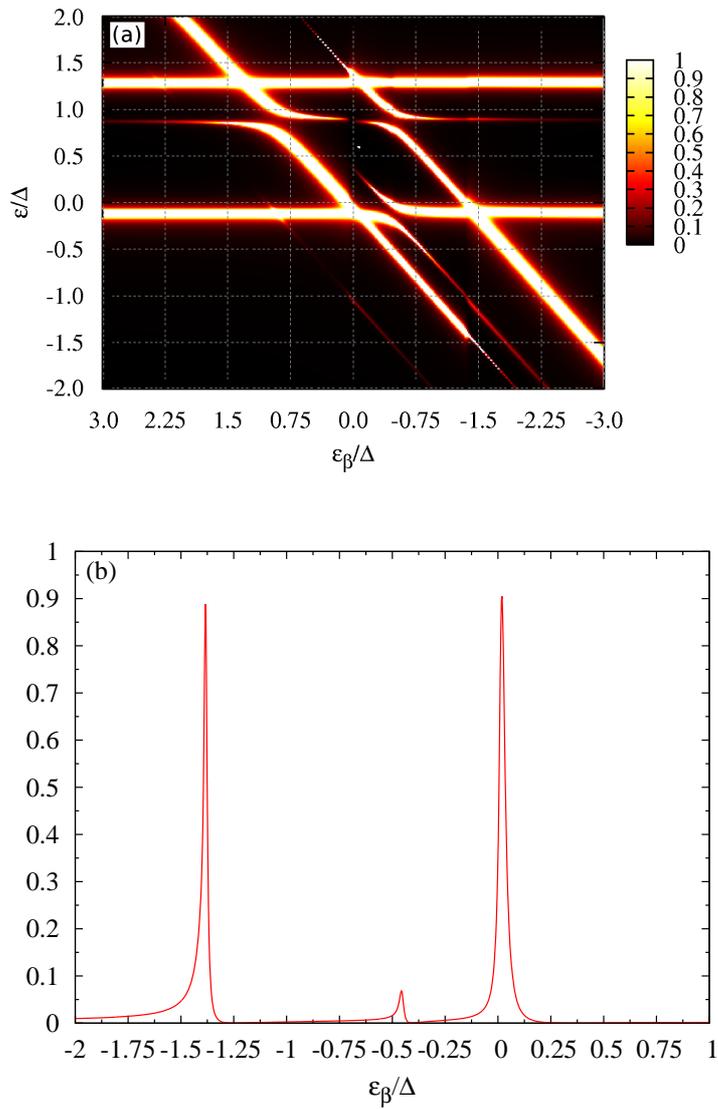


Figura 3.10: a) Representação colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível β (eixo horizontal). b) Condutância como função de ϵ_β . Os parâmetros são os mesmos da figura anterior. Neste caso o nível ϵ_α está um pouco abaixo do nível de Fermi.

diversas condições de ressonância e regimes de interação mostra que o regime de interação mais importante para o sistema é o de interação EE fraca ($U < \Delta\epsilon$), uma vez que a interação EF se manifesta com mais importância quando os níveis eletrônicos envolvidos na emissão e absorção de fônons estão próximos. Esses resultados reforçam ainda mais a riqueza da física envolvida no fenômeno assistido por Rabi, que acreditamos ser acessível em experimentos. O fato de as condições de ressonância serem independentes da temperatura é uma boa notícia, uma vez que as características de um sistema real permanece por uma larga faixa de temperatura, no que diz respeito ao tunelamento assistido por Rabi.

4

Efeito Kondo em pontos quânticos

Nesse capítulo vamos nos dedicar ao estudo do efeito Kondo em PQ's. Trataremos primeiramente um sistema de um único PQ acoplado a reservatórios metálicos no regime de forte interação coulombiana, onde aplicaremos o método dos bosons escravos para U infinito e o método dos operadores de projeção Hubbard, e faremos uma discussão dos dois métodos. Estudaremos também o sistema constituído de dois pontos quânticos arranjados em série e em paralelo entre dois reservatórios eletrônicos. Aplicaremos o método dos bósons escravos para U finito para estudar o transporte eletrônico através do sistema. Como introdução ao método dos bosons escravos para U finito vamos discutí-lo no contexto de uma única impureza.

4.1

Ponto quântico simples – U infinito

Nesta seção vamos tratar do efeito Kondo em uma impureza simples acoplada a um reservatório de elétrons livres. Embora este assunto tenha sido estudado extensivamente nos últimos anos, vamos tratá-lo aqui, a fim de aplicar um pouco da teoria que temos utilizado no caso da interação elétron-fônon. O sistema no qual vamos nos concentrar aqui é constituído por um PQ colocado em contato com um reservatório de elétrons livres. Vamos considerar um PQ muito pequeno tal que o espaçamento entre os níveis de energia seja muito grande devido ao forte confinamento, de modo que podemos considerar apenas um desses níveis. Tipicamente o tamanho de um ponto quântico varia de 100 a 500 nanômetros e o espaçamento típico é de aproximadamente 30 meV[84]. Devido ao forte confinamento, a interação coulombiana U na dupla ocupação desse nível é muito forte de tal modo que podemos considerá-la como sendo infinita ($U = \infty$). Para tratar desse problema vamos utilizar o método dos bosons escravos para U infinito, introduzido por Coleman[85]. É sabido que ele é capaz de capturar a física do efeito Kondo para este sistema. A idéia inicial foi tentar explorar a semelhança existente entre o Hamiltoniano para este sistema escrito em termos dos bosons escravos e o Hamiltoniano que descreve

o problema da interação elétron-fônon no capítulo anterior.

4.1.1

O Hamiltoniano bosonizado

A idéia principal na utilização dos bosons escravos para U infinito, foi inicialmente introduzida por Newns e Read. Ela consiste em introduzir operadores auxiliares aos operadores fermiônicos e tratá-los de maneira que as informações importantes sobre a física envolvida no efeito Kondo estejam de certa forma levadas em conta através deles.

Seja um sistema composto por uma impureza acoplada a um reservatório de elétrons livres. Considerando um único nível, os estados da impureza são: $|0\rangle$, $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$ e $|\uparrow\downarrow\rangle$. Obviamente esses não podem ser auto-estados do sistema, uma vez que esses estados devem hibridizar-se com estados dos elétrons livres, por estarem em contato com o reservatório. No limite em que $U = \infty$, o estado duplamente ocupado está proibido, uma vez que é necessário uma energia infinita para que a impureza esteja duplamente ocupada. Portanto, é conveniente introduzir novos operadores bosônicos no Hamiltoniano do sistema que garantam que a impureza nunca será duplamente ocupada, eliminando o estado duplamente ocupado do espaço de Hilbert. A introdução desses novos operadores, chamados de “bosons escravos”, consiste em fazer as substituições

$$c_{d\sigma}|\sigma\rangle \rightarrow b^\dagger c_{d\sigma}|\sigma\rangle \quad (4.1)$$

$$c_{d\sigma}^\dagger|0\rangle \rightarrow c_{d\sigma}^\dagger b|vac\rangle \quad (4.2)$$

Os operadores bosônicos b^\dagger e b podem ser vistos como operadores que criam e aniquilam um estado do vazio, respectivamente. Sobre esse estado criado por b^\dagger atua o operador fermiônico, criando nele um quase-elétron, uma vez que esse férmion agora interage com um outro que eventualmente “tenta” entrar na impureza, onde $|vac\rangle$ denota o vácuo. Apenas as substituições acima não são suficientes para eliminar a dupla ocupação, pois em princípio podemos atuar consecutivamente os produtos $c_{d\uparrow}^\dagger b^\dagger$ e $c_{d\downarrow}^\dagger b^\dagger$ sobre o vácuo, e criar um estado duplamente ocupado. Introduz-se então a restrição:

$$b^\dagger b + c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} + c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow} = 1. \quad (4.3)$$

A expressão acima estabelece uma condição de vínculo de forma que se a impureza estiver vazia $\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} = 0$ então $b^\dagger b = 1$ e se $\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} = 1$ então $b^\dagger b = 0$. Isso deixa claro que operador bosônico $b^\dagger b$ denota o número

de estados vazios, que podem ser, obviamente, somente 0 ou 1. Ademais, sendo também 0 ou 1 os possíveis valores de $\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma}$ está garantida a exclusão do estado duplamente ocupado do espaço de Hilbert. A restrição 4.3 imposta sobre os bosons explicam a razão pela qual eles são chamados de escravos. Esse vínculo é introduzido no Hamiltoniano do sistema por meio de um multiplicador de Lagrange. O Hamiltoniano então pode ser escrito como [85],

$$H = \sum_{\sigma} \tilde{\epsilon}_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} \left[c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} b^\dagger + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} b \right] + \lambda [b^\dagger b - 1], \quad (4.4)$$

onde $c_{d\sigma}^\dagger (c_{d\sigma})$ cria(aniquila) um quase-elétron na impureza, $c_{k\sigma}^\dagger (c_{k\sigma})$ cria(aniquila) um elétron livre no reservatório e $\tilde{\epsilon}_d = \epsilon_d + \lambda$ é a energia do estado localizado, renormalizada pelo multiplicador de Lagrange λ . Finalmente, V é a constante de acoplamento entre os elétrons na impureza e os elétrons livres. A aproximação de campo médio para os bosons escravos consiste em tomar os operadores b^\dagger e b por seus respectivos valores esperados $\langle b^\dagger \rangle = \langle b \rangle \equiv z^{1/2}$, de modo que o Hamiltoniano torna-se um Hamiltoniano efetivo de partícula independente dado por,

$$H = \sum_{\sigma} \tilde{\epsilon}_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \tilde{V} \sum_{k\sigma} \left[c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \right] + \lambda [z - 1], \quad (4.5)$$

onde $\tilde{V} = V\sqrt{z}$. Em princípio, os parâmetros $\langle b^\dagger \rangle$ e $\langle b \rangle$ não têm significado físico bem definido, entretanto z está associado à ausência de elétrons na impureza. O Hamiltoniano acima é efetivamente de partícula independente, que depende dos parâmetros z e λ . Estes parâmetros são determinados pela minimização da energia livre do sistema $\langle H \rangle$ dada por

$$\langle H \rangle = \sum_{\sigma} \tilde{\epsilon}_d \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle + \tilde{V} \sum_{k\sigma} \left[\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle + \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \right] + \lambda [z - 1], \quad (4.6)$$

em relação aos parâmetros. A condição de mínimo na energia requer que

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda} = 0 \quad (4.7a)$$

e

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial z} = 0. \quad (4.7b)$$

Utilizando o teorema de Hellman-Feynman

$$\frac{\partial \langle H(x) \rangle}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial H(x)}{\partial x} \right\rangle \quad (4.8)$$

as Eq. (4.7a) e (4.7b) fornecem, respectivamente,

$$z = 1 - n_d \quad (4.9)$$

e

$$\lambda = -z^{-1/2} V \sum_{k\sigma} \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle, \quad (4.10)$$

onde consideramos $\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle$. Para calcular esses valores esperados, vamos utilizar as funções de Green, cujas expressões podem ser obtidas com as técnicas das equações de movimento, descritas no apêndice A. A função de Green local para a impureza pode ser escrita como,

$$G_{dd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d + i\eta - \Sigma(\omega)}, \quad (4.11)$$

onde

$$\Sigma(\omega) = zV^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta}. \quad (4.12)$$

Por simplicidade, vamos considerar uma densidade de estados constante para os elétrons de condução dada por:

$$\rho_c(\omega) = \frac{1}{2D} \theta(D - \omega) \theta(D + \omega), \quad (4.13)$$

onde D é a largura da banda de condução. Com isso podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_c(\omega)}{\omega - \epsilon + i\eta} d\epsilon \\ &= \frac{1}{2D} \int_{-D}^D \frac{1}{\omega - \epsilon + i\eta} d\epsilon \\ &= \frac{1}{2D} \left\{ \ln \left[\frac{(D - \omega)^2 + \eta^2}{(D + \omega)^2 + \eta^2} \right]^{1/2} - i\pi \theta(D + \omega) \theta(D - \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Assim,

$$\Sigma(\omega) = zV^2 \frac{1}{2D} \left\{ \ln \left[\frac{(D - \omega)^2 + \eta^2}{(D + \omega)^2 + \eta^2} \right]^{1/2} - i\pi\theta(D + \omega)\theta(D - \omega) \right\}. \quad (4.15)$$

A densidade de estados da impureza, $\rho_d(\omega) = (-1/\pi)\text{Im}G_{dd}(\omega)$, é uma lorentziana de largura $\tilde{\Gamma} = \pi zV^2/2D = z\Gamma$, onde $\Gamma = \pi V^2/2D$ é a largura do pico no caso do sistema não interagente. Considerando $V \ll D$, o pico da densidade de estados é muito estreito e portanto, se considerarmos ϵ_d longe das bordas da banda podemos desprezar o logaritmo na Eq. (4.15). A Função de Green local pode ser escrita como

$$G_{dd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d + i\tilde{\Gamma}}. \quad (4.16)$$

A função de Green não diagonal $G_{kd}(\omega)$ pode ser escrita,

$$G_{kd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} \sqrt{z}V G_{dd}(\omega), \quad (4.17)$$

a partir da qual podemos calcular

$$\sum_k \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \sum_k G_{kd}(\omega) f(\omega) d\omega. \quad (4.18)$$

Em $T = 0$ podemos escrever,

$$\begin{aligned} \sum_k \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle &= \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sum_k \text{Im} G_{kd}(\omega) d\omega \\ &\approx \frac{\sqrt{z}V}{2D} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \theta(D + \omega)\theta(D - \omega) \text{Re} G_{dd}(\omega) d\omega \\ &\approx \frac{\sqrt{z}V}{2D} \int_{-D}^{\epsilon_F} \frac{\omega - \tilde{\epsilon}_d}{(\omega - \tilde{\epsilon}_d) + \tilde{\Gamma}^2} d\omega \\ &\approx \frac{\sqrt{z}V}{2D} \ln \left[\frac{(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_d)^2 + \tilde{\Gamma}^2}{(D + \tilde{\epsilon}_d)^2 + \tilde{\Gamma}^2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Considerando $D \gg \tilde{\epsilon}_d$ temos que,

$$\sum_k \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = \frac{\sqrt{z}V}{2D} \ln \left\{ \frac{[(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_d)^2 + \tilde{\Gamma}^2]^{1/2}}{D} \right\}. \quad (4.20)$$

Fazendo $\epsilon_F = 0$, pela Eq. (4.10) podemos escrever

$$\lambda = -\frac{V^2}{2D} \ln \left[\frac{(\tilde{\epsilon}_d^2 + \tilde{\Gamma}^2)^{1/2}}{D} \right] \quad (4.21)$$

ou ainda

$$\epsilon_d - \tilde{\epsilon}_d = \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left[\frac{(\tilde{\epsilon}_d^2 + \tilde{\Gamma}^2)^{1/2}}{D} \right]. \quad (4.22)$$

Para ϵ_d abaixo do nível de Fermi a equação acima tem uma solução para $\tilde{\epsilon}_d \approx 0$, que corresponde ao regime Kondo. Assim podemos desprezar $\tilde{\epsilon}_d$ do lado esquerdo da equação acima. Define-se a temperatura Kondo T_k por¹

$$(\tilde{\epsilon}_d^2 + \tilde{\Gamma}^2)^{1/2} \equiv T_K = D e^{\frac{\pi \epsilon_d}{\Gamma}}. \quad (4.23)$$

A carga por sua vez pode ser calculada a partir de,

$$\begin{aligned} n_d &= \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \text{Im} G_{dd}(\omega) d\omega = \frac{\tilde{\Gamma}}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{(\omega - \tilde{\epsilon}_d)^2 + \tilde{\Gamma}^2} d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{\pi}{2} - \arctg \left(\frac{\tilde{\epsilon}_d}{\tilde{\Gamma}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

As equações (4.10), (4.19) e (4.24) constituem um conjunto de equações auto-consistentes que precisam ser resolvidas numericamente. É notável o fato de que embora o sistema tenha sido reduzido a um sistema efetivo de uma única partícula algumas informações sobre a física de Kondo, que é intrinsecamente um efeito de muitos corpos, estejam contidas nos parâmetros auto-consistentes. A densidade de estados da impureza tem, de fato, um único pico em $\tilde{\epsilon}_d$, que é deslocado na direção do nível de Fermi como resultado da autoconsistência em λ , quando ϵ_d avança para baixo do nível de Fermi. Portanto, a renormalização do estado localizado ϵ_d produz na densidade de estados um pico no nível de Fermi. Esse corresponde ao pico Kondo.

4.2

Além de campo médio

Um tratamento além da aproximação de campo médio no contexto dos bósons escravos deveria levar em conta as flutuações desprezadas na aproximação de campo médio. Um maneira de incluí-las é levar em conta a

¹Existe uma arbitrariedade na definição da temperatura que depende do modelo. No entanto todas elas têm as mesmas interpretação físicas. Esta expressão coincide com a obtida no capítulo 2.

dinâmica dos operadores bosônicos b^\dagger e b . Nosso objetivo agora é calcular as funções de Green, utilizando o Hamiltoniano bosonizado na sua forma original. Para tratar o sistema em campo médio introduziu-se o vínculo no Hamiltoniano utilizando os multiplicadores de Lagrange. Aqui vamos impor a restrição a cada etapa do processo das equações de movimento. A forma do Hamiltoniano que vamos utilizar é

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} \left[c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} b^\dagger + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} b \right]. \quad (4.25)$$

Esse Hamiltoniano juntamente com o vínculo

$$b^\dagger b + \sum_{\sigma} n_{d\sigma} = I, \quad (4.26)$$

contém a física na qual estamos interessados. A função de Green que descreve a dinâmica dos elétrons na impureza é definida como

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) \equiv \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \quad (4.27)$$

Aplicando a receita das equações de movimento, podemos escrever

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= \langle b^\dagger b \rangle + \langle n_{d\sigma} \rangle + V \sum_k \langle\langle b^\dagger b c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k\sigma'} \langle\langle c_{d\sigma'}^\dagger c_{d\sigma} c_{k\sigma'}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Substituindo o produto $b^\dagger b$, impondo o vínculo (4.26), podemos escrever

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= 1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle + V \sum_k \langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &- V \sum_{k\sigma'} \langle\langle c_{d\sigma'}^\dagger c_{d\sigma} c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k\sigma'} \langle\langle c_{d\sigma'}^\dagger c_{d\sigma} c_{k\sigma'}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Somando os índices de spin nos dois últimos termos da equação acima obtemos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= 1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle + V \sum_k \langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &- V \sum_k \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \sum_k \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma} c_{k\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.30)$$

É interessante notar que os dois últimos termos da expressão acima envolvem correlações de elétrons com diferentes projeções de spin na impureza e nos elétrons de condução. Esses termos contêm a essência do efeito Kondo; uma correlação antiferromagnética entre elétrons localizados e itinerantes. As equações de movimento para as funções de Green do lado direito da Eq. 4.30 são:

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle = V \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle, \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= V \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k'} \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}} c_{k\sigma} b; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &- V \sum_{k'} \langle\langle c_{k'\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{k\sigma} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (4.32)$$

e

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{k\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= -\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} b \rangle + V \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma} c_{d\bar{\sigma}} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k'} \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}} c_{k\bar{\sigma}} b; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &V \sum_{k'} \langle\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}} c_{k\bar{\sigma}} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.33)$$

A fim de truncar a hierarquia gerada pelas equações de movimento vamos desacoplar as equações fazendo aproximações. As aproximações são essencialmente de dois tipos. Uma consiste em contrair produtos de dois operadores na função de Green e tirá-los para fora da função de Green como valores esperados. Esse tipo de desacoplamento, obviamente, envolve perda de correlação, mas, como veremos, ainda conseguimos reter informações importantes da física de Kondo. O outro tipo de aproximação consiste em desprezar termos de ordem superior a V^2 que contribuiriam na auto-energia.

Na Eq. (4.31) nenhuma aproximação precisa ser feita. Os últimos dois termos da Eq. (4.32) contribuiriam com termos de ordem superior, uma vez que eles contêm correlações entre elétrons de condução com diferentes projeções de spin. O primeiro termo envolve a aniquilação de dois elétrons com diferentes projeções de spin na impureza. Uma vez que não pode haver 2 elétrons na impureza no limite $U \rightarrow \infty$, esse termo de fato deve se anular. Assim podemos escrever:

$$\langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\bar{\sigma}} c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \approx 0. \quad (4.34)$$

Similarmente, na Eq. (4.33) podemos notar que o segundo e terceiro termos são zero e de ordem superior, respectivamente. Fazendo as contrações temos,

$$\langle\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \approx \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{d\sigma}^\dagger b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \delta_{k'k}. \quad (4.35)$$

Usando os argumentos acima podemos escrever a Eq. (4.32) como

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma} c_{k\bar{\sigma}}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= -\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} b \rangle + V \langle\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{d\sigma} c_{d\bar{\sigma}} b^\dagger; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle \\ &+ V \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Substituindo as Eqs. (4.34), (4.32) and (4.36) na (4.30) obtemos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle &= 1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle + V^2 \sum_k \frac{\langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle}{\omega - \epsilon_k} - V \sum_k \frac{\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} b \rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &+ V^2 \sum_k \frac{\langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.37)$$

ou mais explicitamente,

$$\langle\langle b^\dagger c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle\rangle = \frac{1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle - V \sum_k \frac{\langle c_{d\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} b \rangle}{\omega - \epsilon_k}}{\omega - \epsilon_d - V^2 \sum_k \frac{1 + \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k}}. \quad (4.38)$$

Essa expressão é análoga à expressão 2.43, obtida pela primeira vez por Lacroix[70] para a função de Green da impureza.

Note que na Eq. (4.38) as funções de Green dependem da ocupação dos quase-elétrons $\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle$, grandeza que precisa, portanto, ser calculada autoconsistentemente. Vamos mostrar que as ocupações dos quase-elétrons e dos elétrons reais são idênticas. Para tanto escrevamos

$$\begin{aligned} \langle c_{d\sigma}^\dagger b b^\dagger c_{d\sigma} \rangle &= \langle (1 + b^\dagger b) n_{d\sigma} \rangle \\ &= \langle n_{d\sigma} (1 - n_{d\bar{\sigma}}) \rangle = \langle n_{d\sigma} \rangle - \langle n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} \rangle. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Desde que $U = \infty$, o último termo dessa equação é nulo. Assim mostramos que

$$\langle c_{d\sigma}^\dagger b b^\dagger c_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d\sigma} \rangle. \quad (4.40)$$

A ocupação pode ser calculada por

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_d(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (4.41)$$

onde

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{dd}(\omega) \quad (4.42)$$

é a densidade de estados da impureza. De acordo com a equação (A.13) podemos escrever

$$\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} b \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \langle \langle c_{k\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger b \rangle \rangle f(\omega) d\omega. \quad (4.43)$$

A expressão 4.43 mostra que essa maneira de introduzir as flutuações nos bosons escravos é equivalente ao tratamento usual com as equações de movimento para o Hamiltoniano de Anderson no limite $U \rightarrow \infty$. Vamos calcular novamente a função de Green local utilizando os operadores de projeção de Hubbard. A utilização desses operadores evita os tediosos cálculos envolvidos na obtenção dessa expressão no capítulo 2.

4.3 Operadores de Hubbard

No caso de U finito, os possíveis estados de ocupação da impureza são: vazio ($|0\rangle$) com energia zero, ocupado com um elétron ($|1 \uparrow\rangle$ ou $|1 \downarrow\rangle$), com energia ϵ_d (estados que são degenerados no caso não magnético) e duplamente ocupado $|2 \uparrow\downarrow\rangle$, com energia $2\epsilon_d + U$. No limite $U \rightarrow \infty$ este último estado não pode ser acessado pelo sistema, portanto vamos eliminá-lo do espaço de Hilbert. Definimos os operadores de Hubbard (projetores) como

$$X_{p;q} \equiv |p\rangle\langle q|, \quad (4.44)$$

onde $|p\rangle$ e $|q\rangle$ são estados de ocupação da impureza, excluindo a dupla ocupação. Sendo ortogonais e formando um conjunto completo, eles devem obedecer as relações

$$X_{p;q} X_{p';q'} = X_{p;q} \delta_{p'q} \quad (4.45)$$

e

$$\sum_p X_{p;p} = I. \quad (4.46)$$

Os operadores X assim definidos são projetores sobre os estados $|p\rangle$. De fato, pela Eq (4.45) temos

$$X_{p;p}^2 = X_{p;p}. \quad (4.47)$$

Notação: Vamos definir a seguinte notação para os operadores X . O operador $X_{n,\sigma;m,\sigma'}$ equivale a levar o sistema de um estado da impureza com m elétrons e spin σ' a um estado de n elétrons com spin σ . Mais explicitamente, $X_{1,\sigma;0,0}$ e $X_{0,0;1,\sigma}$ equivalem a criar e aniquilar um elétron, respectivamente. Como consequência, já que o operador $X_{1\sigma;1\sigma'}$ satisfaz $X_{1,\sigma;1,\sigma'} = X_{1,\sigma;0,0}X_{0,0;1,\sigma'}$, ele pode ser identificado como $c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma'}$. A contração $X_{0,0;1,\sigma}X_{1,\sigma;0,0} = X_{0,0;0,0}$, ao contrário do que possa parecer, é de grande importância pois permite reter os efeitos dos processos virtuais que ocorrem entre os estados de ocupação simples e o estado vazio, como veremos adiante.

Com esses operadores o Hamiltoniano de Anderson pode ser escrito como

$$H = \epsilon_d X_{1,\sigma;1,\sigma} + \sum_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V \sum_k \left(X_{1,\sigma;0,0} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^\dagger X_{0,0;1,\sigma} \right). \quad (4.48)$$

A função de Green local, na qual estamos interessados, pode ser escrita como.

$$G_{dd}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \quad (4.49)$$

Aplicando as equações de movimento juntamente com as relações de contração que os operadores de Hubbard obedecem podemos escrever:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle &= \langle X_{0,0;0,0} \rangle + \langle X_{1,\sigma;1,\sigma} \rangle \\ &+ V \sum_k \langle\langle X_{0,0;0,0} c_{k\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k\sigma'} \langle\langle X_{1,\sigma';1,\sigma} c_{k\sigma'}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.50)$$

e

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle X_{0,0;0,0}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle &= \langle X_{1,\sigma;0,0} c_{k\sigma} \rangle \\ &+ V \sum_{k'\sigma'} \langle\langle X_{1,\sigma';1,\sigma} c_{k'\sigma'} c_{k\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \\ &- V \sum_{k'\sigma'} \langle\langle X_{0,0;1,\sigma'} c_{k'\sigma'}^\dagger c_{k\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \\ &+ V \langle\langle X_{0,0;0,0}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Desprezando a primeira função de Green do lado direito da última equação, por dar uma contribuição de order superior na auto-energia, e fazendo o

desacoplamento,

$$\langle\langle X_{0,0;1,\sigma'} c_{k'\sigma'}^\dagger c_{k\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle = \langle n_{k\sigma} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma'}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \delta_{k'k} \delta_{\sigma'\sigma}, \quad (4.52)$$

podemos escrever a Eq. (4.51) como

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle X_{0,0;0,0}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle &= \langle X_{1,\sigma;0,0} c_{k\sigma} \rangle - V \langle n_{k\sigma} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \\ &+ V \langle\langle X_{0,0;0,0}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Para o último termo na Eq. (4.50) temos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle X_{1,\sigma',1,\sigma} c_{k\sigma'}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle &= -\langle X_{1,\sigma;0,0} \rangle \\ &+ V \sum_{k'} \langle\langle X_{1,\sigma',0,0} c_{k'\sigma} c_{k\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \\ &+ V \sum_{k'} \langle\langle X_{0,0;1,\sigma} c_{k'\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Fazendo aproximações similares às anteriores obtemos

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle X_{1,\sigma',1,\sigma} c_{k\sigma'}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle = -\langle X_{1,\sigma;0,0} \rangle + V \langle n_{k\sigma'} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle. \quad (4.55)$$

Substituindo as Eqs. (4.53) e (4.54) na Eq. (4.50) temos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d) \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle &= 1 - \langle X_{1,\bar{\sigma};1,\bar{\sigma}} \rangle + V \sum_k \frac{\langle X_{1,\sigma;0,0} c_{k\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &+ V^2 \sum_k \frac{\langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &- V^2 \sum_k \frac{\langle n_{k\sigma} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &- V \sum_k \frac{\langle X_{1,\sigma;0,0} c_{k\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &+ V^2 \sum_k \frac{\langle n_{k\sigma} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &- V \sum_k \frac{\langle X_{1,\bar{\sigma};0,0} c_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k} \\ &+ V^2 \sum_k \frac{\langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle}{\omega - \epsilon_k}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Somando cuidadosamente os índices de spin obtemos finalmente

$$\langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle = \frac{1 - \langle X_{1,\bar{\sigma};1,\bar{\sigma}} \rangle - V \sum_k \frac{\langle X_{1,\bar{\sigma};00} c_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k}}{\omega - \epsilon_d - V^2 \sum_k \frac{1 + \langle n_{k\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_k}}. \quad (4.57)$$

A expressão (4.57) tem a mesma informação física contida na Eq. (4.38). Os valores esperados podem ser calculados autoconsistentemente por,

$$\langle X_{1\sigma;1\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (4.58)$$

onde

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle X_{0,0;1,\sigma}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle \quad (4.59)$$

e $f(\omega)$ é a distribuição de Fermi. Finalmente,

$$\langle X_{1\bar{\sigma};00} c_{k\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \langle\langle c_{k\bar{\sigma}}; X_{1,\sigma;0,0} \rangle\rangle f(\omega) d\omega. \quad (4.60)$$

O cálculo das funções de Green usando os operadores de Hubbard mostra-se ser muito mais simples no caso de $U = \infty$ do que fazer equações de movimento para o Hamiltoniano de Anderson original.

Comparando esses resultados com os resultados obtidos na seção anterior, vemos que introduzir flutuações no método dos bosons escravos é equivalente a tratar o problema via equação de movimento. A relação entre os bosons escravos e os operadores de Hubbard são ainda mais estreitas. Eles satisfazem

$$X_{1,\sigma;0,0} \Leftrightarrow c_{d\sigma}^\dagger b \quad (4.61)$$

e

$$X_{0,0;1,\sigma} \Leftrightarrow b^\dagger c_{d\sigma}. \quad (4.62)$$

Como vimos, os operadores $X_{0,0;1,\sigma} X_{1,\sigma;0,0} = X_{0,0;0,0}$ e $X_{1,\sigma;0,0} X_{0,0;1,\sigma} = X_{1,\sigma;1,\sigma}$ são projetores sobre os estados vazio e de ocupação simples. Similarmente, com os bosons escravos obtemos o mesmo resultado. De fato, usando a restrição (4.26) encontramos

$$b^\dagger c_{d\sigma} c_{d\sigma}^\dagger b = b^\dagger b (1 - n_{d\sigma}) = (1 - n_{d\sigma}) (1 - n_{d\bar{\sigma}}) \quad (4.63)$$

e

$$c_{d\sigma}^\dagger b b^\dagger c_{d\sigma} = n_{d\sigma} (1 + b^\dagger b) = n_{d\sigma} (1 - n_{d\bar{\sigma}}), \quad (4.64)$$

o que mostra que eles são projetores sobre os estados vazio e de ocupação simples, respectivamente.

4.4

Bosons escravos para U finito: única impureza

O método de bosons escravos na aproximação de campo médio tem sido usado não somente para o caso de U infinito, onde está proibida a dupla ocupação, mas também para U finito onde esta está permitida. A fim de dar uma breve introdução ao método de bosons escravos para U finito, consideremos primeiramente o caso de uma única impureza acoplada a um reservatório através de contatos pontuais metálicos. O sistema é descrito pelo Hamiltoniano de Anderson²

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \right), \quad (4.65)$$

onde $c_{d\sigma}^\dagger$ ($c_{d\sigma}$) cria (aniquila) uma partícula fermiônica na impureza. Por simplicidade, consideramos que o acoplamento entre a impureza e o reservatório seja independente de k , isto é, $V_k = V$.

Para o caso de U finito o espaço de Hilbert é aumentado pela introdução de novos operadores bosônicos e^\dagger (e), p_σ^\dagger (p_σ) e d^\dagger (d), onde esses operadores, junto com os operadores fermiônicos, criam (aniquilam) na impureza um estado vazio, ocupado com uma única partícula com spin “up” ($\sigma = \uparrow$), ocupado com uma única partícula com spin “down” ($\sigma = \downarrow$) e duplamente ocupado, respectivamente. Denotemos esses estados, respectivamente, por $|0\rangle$, $|\sigma\rangle$ e $|d\rangle$. A partir do vácuo, esses estados são criados como segue:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= e^\dagger |vac\rangle \\ |\sigma\rangle &= c_{d\sigma}^\dagger p_\sigma^\dagger |vac\rangle \\ |d\rangle &= c_{d\sigma}^\dagger c_{d\bar{\sigma}}^\dagger d_\sigma^\dagger |vac\rangle. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Observe que omitimos o subíndice d nos operadores bosônicos pois supomos que eles atuam exclusivamente na impureza, ao contrário dos fermiônicos que atuam tanto na impureza quanto no reservatório. A idéia agora é escrever o Hamiltoniano com o auxílio dos novos operadores. A fim

²A extensão para o caso de mais de uma impureza é imediata e será mostrada em um caso concreto mais adiante.

de restringir o espaço de Hilbert total ao espaço de significado físico devemos impor as seguintes condições a serem respeitadas,

$$P \equiv e^\dagger e + \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{\dagger} p_{\sigma} + d^{\dagger} d - 1 = 0 \quad (4.67)$$

e

$$Q_{\sigma} \equiv c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - p_{\sigma}^{\dagger} p_{\sigma} - d^{\dagger} d = 0. \quad (4.68)$$

A primeira condição garante que a impureza estará, vazia, com um férmion ou duplamente ocupada com dois férmions. A segunda garante que se existir um férmion com spin σ na impureza ela está ocupada com um férmion ou duplamente ocupada. Esta última também estabelece uma relação entre os operadores bosônicos e fermiônicos. É importante notar que o espaço de Hilbert assim restrito constitui um espaço completo. Isto é garantido pois $[P, H]_{-} = [Q_{\sigma}, H]_{-} = 0$, e significa que uma vez estando no espaço restrito permanecemos nele. Em outras palavras, os auto estados do Hamiltoniano servem de base para os operadores P e Q_{σ} . Além disso, uma vez que esses operadores comutam com o Hamiltoniano, os auto-estados do Hamiltoniano também são auto-estados desses operadores.

Antes devemos observar que ao aniquilarmos um férmion com spin σ estamos na verdade deixando a impureza com zero férmion (caso haja inicialmente apenas um fermion com spin σ) ou com um elétron com spin $\bar{\sigma}$ (caso a impureza esteja inicialmente duplamente ocupada). Portanto precisamos levar em conta os dois casos. Para tanto os operadores fermiônicos da impureza deverão ser substituídos por

$$\begin{aligned} c_{d\sigma}^{\dagger} &\rightarrow c_{d\sigma}^{\dagger} z_{\sigma}^{\dagger} \\ c_{d\sigma} &\rightarrow z_{\sigma} c_{d\sigma}, \end{aligned} \quad (4.69)$$

onde definimos o operador z como

$$z_{\sigma} = [1 - d^{\dagger} d - p_{\sigma}^{\dagger} p_{\sigma}]^{-1/2} (e^{\dagger} p_{\sigma} + p_{\sigma}^{\dagger} d) [1 - e^{\dagger} e - p_{\bar{\sigma}}^{\dagger} p_{\bar{\sigma}}]^{-1/2}. \quad (4.70)$$

Esse operador assim definido com os dois fatores de raiz quadrada de combinações de operadores reproduz o limite não interagente ($U \rightarrow 0$). Assim

podemos reescrever o Hamiltoniano como

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + U d^{\dagger} d + \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} \left(c_{d\sigma}^{\dagger} z_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^{\dagger} z_{\sigma} c_{d\sigma} \right) \\
 & + \lambda_1 P + \lambda_{2\sigma} Q_{\sigma}.
 \end{aligned} \tag{4.71}$$

Os vínculos P e Q_{σ} foram adicionados ao Hamiltoniano por meio de multiplicadores de Lagrange λ_1 e $\lambda_{2\sigma}$. A aproximação de campo médio consiste em substituir os operadores por seus valores esperados, de modo que

$$\begin{aligned}
 e & \rightarrow \langle e \rangle \\
 p_{\sigma} & \rightarrow \langle p_{\sigma} \rangle \\
 d & \rightarrow \langle d \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.72}$$

Também considera-se $\langle x^{\dagger} \rangle = \langle x \rangle$, onde x denota qualquer operador bosônico. Similarmente ao caso de U infinito, os valores esperados desses operadores não têm uma interpretação física bem definida, entretanto o quadrado deles está associado à ausência, à presença de um e de dois elétrons na impureza. Adotando esta aproximação podemos escrever um Hamiltoniano efetivo como

$$\begin{aligned}
 H_{CM} = & \sum_{\sigma} \tilde{\epsilon}_{d\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + U \langle d \rangle^2 + \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \tilde{V}_{\sigma} \left(c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \right) \\
 & + \lambda_1 \left(\sum_{\sigma} \langle p_{\sigma} \rangle^2 + \langle e \rangle^2 + \langle d \rangle^2 - 1 \right) - \lambda_{2\sigma} \left(\langle p_{\sigma} \rangle^2 + \langle d \rangle^2 \right),
 \end{aligned} \tag{4.73}$$

onde, por questão de notação definimos, $\tilde{\epsilon}_{d\sigma} = \epsilon_d + \lambda_{2\sigma}$ e $\tilde{V}_{\sigma} = V \bar{z}_{\sigma}$, com $\bar{z}_{\sigma} = (1 - \langle d \rangle^2 - \langle p_{\sigma} \rangle^2)^{-1/2} [\langle c \rangle \langle p_{\sigma} \rangle + \langle p_{\bar{\sigma}} \rangle \langle d \rangle] (1 - \langle e \rangle^2 - \langle p_{\bar{\sigma}} \rangle^2)^{-1/2}$. Obtivemos portanto um Hamiltoniano efetivo para um quasi-elétron não interagente. O Hamiltoniano contém agora um conjunto de 7 parâmetros desconhecidos, a saber, os quatro valores esperados dos operadores bosônicos e os três multiplicadores de Lagrange. Essas quantidades são determinadas pela minimização da energia do sistema com relação a esses parâmetros. A energia é definida como.

$$E = \langle H_{CM} \rangle. \tag{4.74}$$

A condição necessária para que E seja mínima é dada por

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0, \tag{4.75}$$

Usando o teorema de Hellman-Feynman podemos escrever,

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial \langle H_{CM} \rangle}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial H_{CM}}{\partial x} \right\rangle = 0, \quad (4.76)$$

onde x denota todos os parâmetros com relação aos quais E deve ser mínima. A equação acima constitui um sistema não linear de sete equações através das quais podemos determinar numericamente os parâmetros. Escrevendo explicitamente as equações temos:

$$\sum_{k\sigma} \frac{\partial \tilde{V}_\sigma}{\partial \langle e \rangle} \left(\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle \right) + 2\lambda_1 \langle e \rangle = 0 \quad (4.77a)$$

$$\sum_{k\sigma} \frac{\partial \tilde{V}_\sigma}{\partial \langle p_\uparrow \rangle} \left(\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle \right) + 2(\lambda_1 - \lambda_{2\uparrow}) \langle p_\uparrow \rangle = 0 \quad (4.77b)$$

$$\sum_{k\sigma} \frac{\partial \tilde{V}_\sigma}{\partial \langle p_\downarrow \rangle} \left(\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle \right) + 2(\lambda_1 - \lambda_{2\downarrow}) \langle p_\downarrow \rangle = 0 \quad (4.77c)$$

$$\sum_{k\sigma} \frac{\partial \tilde{V}_\sigma}{\partial \langle d \rangle} \left(\langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle \right) + 2\langle d \rangle (\lambda_1 - \lambda_{2\uparrow} - \lambda_{2\downarrow}) + 2U \langle d \rangle = 0 \quad (4.77d)$$

$$\langle e \rangle^2 + \langle p_\uparrow \rangle^2 + \langle p_\downarrow \rangle^2 + \langle d \rangle^2 - 1 = 0 \quad (4.77e)$$

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle p_\uparrow \rangle^2 - \langle d \rangle^2 = 0 \quad (4.77f)$$

$$\langle n_{d\downarrow} \rangle - \langle p_\downarrow \rangle^2 - \langle d \rangle^2 = 0 \quad (4.77g)$$

Os valores esperados $\sum_k \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle$, $\sum_k \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle$ e a ocupação $\langle n_{d\sigma} \rangle$ são dados por

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{dd}^\sigma(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (4.78)$$

$$\sum_k \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = \sum_k \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_k G_{kd}^\sigma(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (4.79)$$

onde $f(\omega)$ é a função de Fermi. As funções de Green retardadas $G_{dd}^\sigma(\omega)$ e $G_{kd}^\sigma(\omega)$ são facilmente determinadas usando o Hamiltoniano efetivo e as equações de movimento. Elas podem ser escritas,

$$G_{dd}^\sigma = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_d + i\eta - \tilde{V}_\sigma^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta}} \quad (4.80)$$

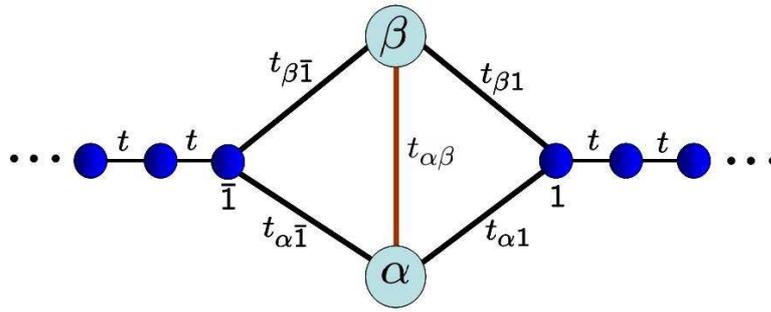


Figura 4.1: Representação esquemática de dois pontos quânticos conectados a dois reservatórios de elétrons.

e

$$G_{kd}^{\sigma}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} \tilde{V} G_{dd}^{\sigma}(\omega). \quad (4.81)$$

Todos os valores esperados devem ser calculados autoconsistentemente. No que segue vamos aplicar essa teoria ao caso de dois pontos quânticos acoplados a reservatórios de elétrons livres.

4.5

Regime Kondo de uma molécula de pontos quânticos: Uma abordagem via bosons escravos para U finito

Nessa seção vamos estudar os casos de dois pontos quânticos, α e β , acoplados em série e em paralelo a dois reservatórios R e L . Diversas topologias com dois pontos quânticos tem sido estudadas experimentalmente, dentre eles podemos mencionar o trabalho de van der Wiel *et al.*, Ref. [86] e de Jeong *et al.* na Ref. [14]. Embora muitos estudos teóricos têm sido apresentados para esse sistema, utilizando diversas abordagens[87, 88, 89, 90], a riqueza da física desse sistema merece mais atenção. Esse sistema, por exemplo, tem um aspecto interessante que é a possibilidade de se obter efeito Kondo com spin total $S=1$, que tem sido um assunto de bastante interesse nos últimos anos[33, 91]. Nosso objetivo principal é estudar a condutância do sistema no regime Kondo[92]. No caso da configuração em série, que é a mais estudada, nossos principais resultados surgem do estudo da condutância em função do acoplamento entre os PQs e da degenerescência destes. Na configuração em paralelo, o principal aspecto estudado é o efeito do acoplamento direto entre os PQs na condutância sistema. O modelo está esquematicamente representado na Fig. (4.1) A física

do sistema será descrita pelo Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_{i=\alpha,\beta} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\substack{i=-1 \\ \sigma}}^{-\infty} \left[t c_{i\sigma}^\dagger c_{i-1\sigma} + H.c. \right] \\
 & + \sum_{i=1}^{\infty} \left[t c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + H.c. \right] + \sum_{\sigma} \left[t_{\alpha\beta} c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + H.c. \right] \\
 & + \sum_{\substack{i=-1,1 \\ j=\alpha,\beta \\ \sigma}} \left[t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. \right], \tag{4.82}
 \end{aligned}$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) cria (aniquila) um elétron no i -ésimo sítio com projeção de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Os pontos quânticos estão indexados pelas letras gregas α e β . O primeiro termo é o termo da energia diagonal dos elétrons no ponto quântico³. A energia ϵ_i do i -ésimo nível é controlada pelo potencial de porta $V_g^{(i)}$, de modo que $\epsilon_i = \epsilon_i^{(0)} + V_g^{(i)}$. O segundo descreve a repulsão Coulombina entre dois elétrons que eventualmente ocupam o mesmo ponto quântico. O terceiro descreve os reservatórios, o quarto e o quinto termos descrevem os contatos entre os pontos quânticos e entre eles e os reservatórios, respectivamente.

Nesse caso de duas impurezas os bosons escravos introduzidos na seção anterior deverão ser utilizados para cada uma delas. Vamos então introduzir um índice $i = \alpha, \beta$ nos operadores bosônicos, os quais poderão ser escritos como e_i^\dagger (e_i), $p_{i\sigma}^\dagger$ ($p_{i\sigma}$) e d_i^\dagger (d_i), sendo interpretados de maneira análoga ao caso de uma única impureza. Analogamente os operadores fermiônicos $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ serão substituídos por $c_{i\sigma}^\dagger z_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma} z_{i\sigma}$, respectivamente, com

$$z_{i\sigma} = \left[1 - d_i^\dagger d_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} \right]^{-1/2} \left(e^\dagger p_{i\sigma} + p_{i\sigma}^\dagger d_i \right) \left[1 - e_i^\dagger e_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} \right]^{-1/2}. \tag{4.83}$$

e

$$z_{i\sigma}^\dagger = \left[1 - d_i^\dagger d_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} \right]^{-1/2} \left(p_{i\sigma}^\dagger e + d_i^\dagger p_{i\sigma} \right) \left[1 - e_i^\dagger e_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} \right]^{-1/2}. \tag{4.84}$$

Os vínculos:

$$P_i \equiv e_i^\dagger e_i + \sum_{\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i - 1 = 0 \tag{4.85}$$

e

$$Q_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} - d_i^\dagger d_i = 0. \tag{4.86}$$

³Devido aos contatos com os reservatório os elétrons no ponto quântico terão uma energia diagonal renormalizada.

serão introduzidos no Hamiltoniano por meio de multiplicadores de Lagrange $\lambda_i^{(1)}$ e $\lambda_{i\sigma}^{(2)}$. Na aproximação de campo médio, todos os operadores bosônicos serão substituídos pelos seus respectivos valores esperados. Assim o Hamiltoniano de campo médio efetivo pode ser escrito como,

$$\begin{aligned}
 H_{MF} = & \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \tilde{\epsilon}_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_{i=\alpha,\beta} \langle d_i \rangle^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ \sigma}}^{\infty} t \left[c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + c_{-i\sigma}^\dagger c_{-i-1\sigma} + H.c. \right] \\
 & + \sum_{\sigma} \left[V_{\alpha\beta}^\sigma c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + H.c. \right] + \sum_{\substack{i=-1,1 \\ j=\alpha,\beta \\ \sigma}} \left[V_{ij}^\sigma c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. \right] \\
 & + \sum_{i=\alpha\beta} \lambda_i^{(1)} \left[\sum_{\sigma} \langle p_{i\sigma} \rangle^2 + \langle e_i \rangle^2 + \langle d_i \rangle^2 - 1 \right] - \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \lambda_{i\sigma}^{(2)} \left[\langle p_{i\sigma} \rangle^2 + \langle d_i \rangle^2 \right],
 \end{aligned} \tag{4.87}$$

onde

$$V_{ij}^\sigma = \begin{cases} \bar{z}_{i\sigma} t_{ij} & \text{se } i \text{ ou } j \in \{-1, 1\} \\ \bar{z}_{i\sigma} t_{ij} \bar{z}_{j\sigma} & \text{se } i \text{ e } j \in \{\alpha, \beta\} \end{cases}.$$

Obtemos assim um conjunto de 14 parâmetros livres, os quais serão determinados pela minimização da energia livre $\langle H_{MF} \rangle$ com relação a esses parâmetros. As condições de minimização da energia livre nos fornece o sistema

de equações não-lineares

$$\sum_{\sigma} (M_{\alpha\sigma} + N_{\sigma}\bar{z}_{\beta\sigma}) \frac{\partial \bar{z}_{\alpha\sigma}}{\partial \langle e_{\alpha} \rangle} + 2\lambda_{\alpha}^{(1)} \langle e_{\alpha} \rangle = 0 \quad (4.88a)$$

$$\sum_{\sigma} (M_{\alpha\sigma} + N_{\sigma}\bar{z}_{\beta\sigma}) \frac{\partial \bar{z}_{\alpha\sigma}}{\partial \langle d_{\alpha} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\alpha}^{(1)} - \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} - \lambda_{\alpha\bar{\sigma}}^{(2)} \right) \langle d_{\alpha} \rangle = 0 \quad (4.88b)$$

$$\sum_{\sigma'} (M_{\alpha\sigma'} + N_{\sigma'}\bar{z}_{\beta\sigma'}) \frac{\partial \bar{z}_{\alpha\sigma'}}{\partial \langle p_{\alpha\sigma} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\alpha}^{(1)} - \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \right) \langle p_{\alpha\sigma} \rangle = 0 \quad (4.88c)$$

$$\sum_{\sigma'} (M_{\alpha\sigma'} + N_{\sigma'}\bar{z}_{\beta\sigma'}) \frac{\partial \bar{z}_{\alpha\sigma'}}{\partial \langle p_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\alpha}^{(1)} - \lambda_{\alpha\bar{\sigma}}^{(2)} \right) \langle p_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle = 0 \quad (4.88d)$$

$$\langle p \rangle_{\alpha\sigma}^2 + \langle p \rangle_{\alpha\bar{\sigma}}^2 + \langle e \rangle_{\alpha}^2 + \langle d \rangle_{\alpha}^2 - 1 = 0 \quad (4.88e)$$

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle - \langle p \rangle_{\alpha\sigma}^2 - \langle d \rangle_{\alpha}^2 = 0 \quad (4.88f)$$

$$\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle - \langle p \rangle_{\alpha\bar{\sigma}}^2 - \langle d \rangle_{\alpha}^2 = 0 \quad (4.88g)$$

$$\sum_{\sigma} (M_{\beta\sigma} + N_{\sigma}\bar{z}_{\alpha\sigma}) \frac{\partial \bar{z}_{\beta\sigma}}{\partial \langle e_{\beta} \rangle} + 2\lambda_{\beta}^{(1)} \langle e_{\beta} \rangle = 0 \quad (4.88h)$$

$$\sum_{\sigma} (M_{\beta\sigma} + N_{\sigma}\bar{z}_{\alpha\sigma}) \frac{\partial \bar{z}_{\beta\sigma}}{\partial \langle d_{\beta} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\beta}^{(1)} - \lambda_{\beta\sigma}^{(2)} - \lambda_{\beta\bar{\sigma}}^{(2)} \right) \langle d_{\beta} \rangle = 0 \quad (4.88i)$$

$$\sum_{\sigma'} (M_{\beta\sigma'} + N_{\sigma'}\bar{z}_{\alpha\sigma'}) \frac{\partial \bar{z}_{\beta\sigma'}}{\partial \langle p_{\beta\sigma} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\beta}^{(1)} - \lambda_{\beta\sigma}^{(2)} \right) \langle p_{\beta\sigma} \rangle = 0 \quad (4.88j)$$

$$\sum_{\sigma'} (M_{\beta\sigma'} + N_{\sigma'}\bar{z}_{\alpha\sigma'}) \frac{\partial \bar{z}_{\beta\sigma'}}{\partial \langle p_{\beta\bar{\sigma}} \rangle} + 2 \left(\lambda_{\beta}^{(1)} - \lambda_{\beta\bar{\sigma}}^{(2)} \right) \langle p_{\beta\bar{\sigma}} \rangle = 0 \quad (4.88k)$$

$$\langle p_{\beta\sigma}^2 \rangle + \langle p_{\beta\bar{\sigma}}^2 \rangle + \langle e \rangle_{\beta}^2 + \langle d_{\beta} \rangle^2 - 1 = 0 \quad (4.88l)$$

$$\langle n_{\beta\sigma} \rangle - \langle p \rangle_{\beta\sigma}^2 - \langle d \rangle_{\beta}^2 = 0 \quad (4.88m)$$

$$\langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle - \langle p \rangle_{\beta\bar{\sigma}}^2 - \langle d \rangle_{\beta}^2 = 0, \quad (4.88n)$$

onde

$$M_{i\sigma} = \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ j=1,1}} \left[t_{ji} \langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle + t_{ij} \langle c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle \right] \quad (4.89)$$

e

$$N_{\sigma} = t_{\alpha\beta} \langle c_{\beta\sigma}^{\dagger} c_{\alpha\sigma} \rangle + t_{\beta\alpha} \langle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\beta\sigma} \rangle. \quad (4.90)$$

Os valores esperados são calculados por

$$\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} [G_{ji}^{\sigma}(\omega + i\eta) - G_{ji}^{\sigma}(\omega - i\eta)] f(\omega) d\omega, \quad (4.91)$$

onde $G_{ij}^\sigma(\omega)$ é a função de única partícula definida usualmente por

$$G_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \quad (4.92)$$

e $f(\omega)$ é a função de distribuição de Fermi.

Como o Hamiltoniano efetivo de campo médio não possui termos de muitas partículas podemos obter as expressões exatas para as funções de Green. As funções de Green locais para os PQ's são dadas por.

$$G_{ii} = \frac{g_{ii}}{1 - g_{ii} \left(V_{i1} \tilde{g}_{11} \tilde{V}_{1i} + V_{i\bar{1}} \tilde{g}_{\bar{1}\bar{1}} \tilde{V}_{\bar{1}i} + V_{ij} g_{jj} \tilde{V}_{ji} \right)}, \quad (4.93)$$

onde

$$\tilde{V}_{ki} = V_{ki} + V_{kj} g_{jj} \tilde{V}_{ji}, \quad (k = \bar{1}, 1) \quad (4.94)$$

e

$$\tilde{V}_{ji} = \frac{V_{ji} + V_{j1} \tilde{g}_{11} V_{1i} + V_{j\bar{1}} \tilde{g}_{\bar{1}\bar{1}} V_{\bar{1}i}}{1 - g_{jj} V_{j1} \tilde{g}_{11} V_{1j} - g_{jj} V_{j\bar{1}} \tilde{g}_{\bar{1}\bar{1}} V_{\bar{1}j}}. \quad (4.95)$$

A função

$$\tilde{g}_{kk} = \frac{\omega - \sqrt{(\omega)^2 - 4t^2}}{2t^2}, \quad (k = \bar{1}, 1) \quad (4.96)$$

é a função de Green local do extremo de uma semicadeia⁴

Nas Eqs. (4.93), (4.94) e (4.95) i e j devem assumir os valores α e β sendo que se $i = \alpha$ então $j = \beta$ e vice-versa.

4.5.1 Condutância

As propriedades de transporte do sistema no equilíbrio termodinâmico são estudados através da condutância do sistema, que pode ser derivada do formalismo de Keldysh[81] e pode ser escrita como,

$$G = 4\pi^2 t^4 \rho_1(\epsilon_F) \rho_{\bar{1}}(\epsilon_F) |G_{\bar{1}1}(\epsilon_F)|^2. \quad (4.97)$$

A função $G_{\bar{1}1}$ pode ser escrita,

$$G_{\bar{1}1} = \tilde{g}_{\bar{1}\bar{1}} V_{\bar{1}\alpha} G_{\alpha 1} + \tilde{g}_{\bar{1}\bar{1}} V_{\bar{1}\beta} G_{\beta 1} = G_{\bar{1}1}^{(\alpha)} + G_{\bar{1}1}^{(\beta)}, \quad (4.98)$$

⁴Ver cálculo no apêndice C.

onde

$$G_{\bar{1}1}^{(i)} \equiv \tilde{g}_{\bar{1}1} V_{1i} G_{i1} = \tilde{g}_{\bar{1}1} V_{1i} G_{1i}^* \quad (i = \alpha, \beta) \quad (4.99)$$

é a contribuição do ramo i . $\rho_k(\omega) = (-1/\pi)\text{Im}\tilde{g}_{kk}(\omega)$ é a densidade de estados do sítio da semi-cadeia conectado com os pontos quânticos.

4.5.2

Resultados numéricos

A fim de calcular a condutância do sistema, resolvemos numericamente o sistema de equações (4.88-4.88n) autoconsistentemente.

Configuração em série:

Pode-se transformar o sistema da figura (4.1) numa configuração em série ao tomarmos $t_{\alpha 1} = t_{\beta \bar{1}} = 0$. Um sistema com uma configuração desse tipo foi estudado experimentalmente em [14]. Vamos considerar idênticas a duas semi-cadeias de modo que $\rho_{\bar{1}}(\omega) = \rho_1(\omega) \equiv \rho_c(\omega)$. Por simplicidade vamos fazer $t_{\alpha \bar{1}} = t_{\bar{1}\alpha} = t_{\beta 1} = t_{1\beta} = t'$ (real). No restante deste capítulo vamos tomar $\Gamma = \pi t'^2 \rho_c(\epsilon_F)$, a largura do pico na densidade de estados devido ao acoplamento com as cadeias, como unidade de energia, sendo ϵ_F o nível de Fermi ($\epsilon_F = 0$ em todo o capítulo). O resultados serão todos para temperatura $T = 0$. Na Fig.4.2 mostramos a condutância para dois pontos quânticos acoplados em série, para vários valores de $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$ e para $t_{\alpha\beta} = 1$. Para valores relativamente pequenos de $t_{\alpha\beta}$ o papel dessa interconexão entre os pontos quânticos é fornecer uma ponte entre eles por onde os elétrons podem passar. Aqui, a repulsão entre os níveis originais é essencialmente desprezível (dentro da largura dos níveis), e a condutância tem um máximo na condição de simetria partícula-buraco ($V_g = -U/2$). Para o caso degenerado, ($\Delta\epsilon = 0$, mesmo potencial de porta aplicado aos pontos quânticos), os pontos quânticos estão no regime Kondo. Nessa condição os níveis dos PQs $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta = -V_g/U$ estão abaixo do nível de Fermi e, portanto, estão ocupados com um elétron cada, produzindo o momento magnético localizado necessário para o efeito Kondo. Os picos na densidade de estados ao nível de Fermi fornecem uma condição de tunelamento ressonante com valor unitário (um quantum de condutância). Esse caso limite concorda bem com os resultados obtidos em [88]. À medida que $\Delta\epsilon$ cresce, os pontos quânticos chegam ao regime Kondo para valores de V_g ligeiramente diferentes e a condutância decresce. Valores maiores de $t_{\alpha\beta}$ resultam em uma considerável repulsão dos níveis e portanto dos picos na condutância. De fato, na figura 4.3 que mostra a condutância

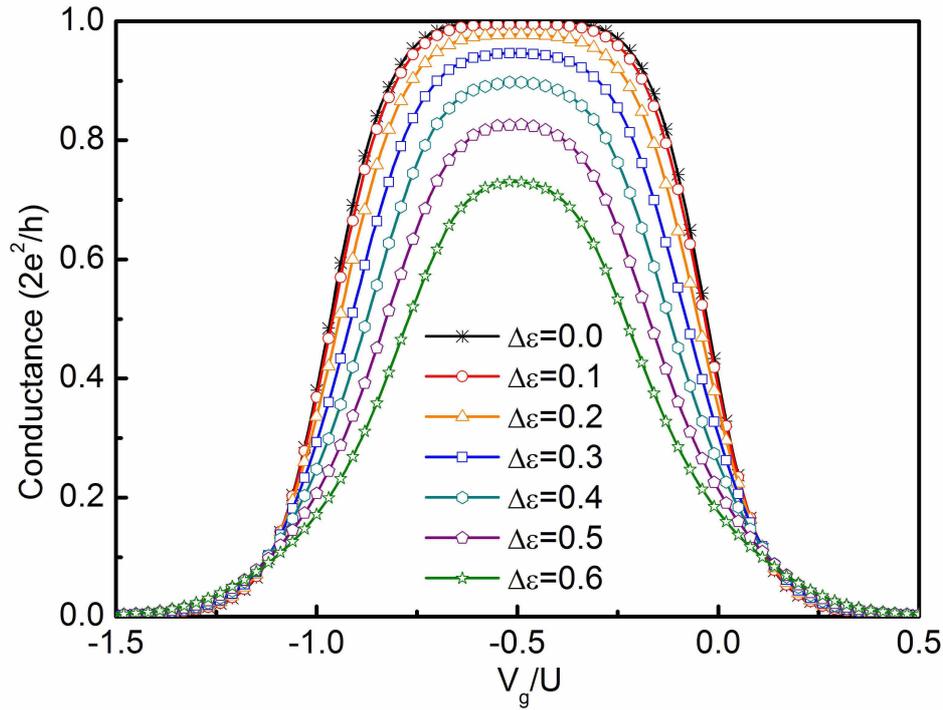


Figura 4.2: Condutância em função do potencial de porta V_g para vários valores de $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$, para os QDs em série. A unidade de energia é Γ ; os parâmetros são $U = 12.5$ e $t_{\alpha\beta} = 1$.

em função do potencial de porta para diversos valores de $t_{\alpha\beta}$ vemos que no regime de simetria partícula-buraco ($V_g = -U/2$) a condutância tem um valor máximo para um dado valor de $t_{\alpha\beta}$. Na Fig. 4.4 fixamos o potencial de porta em $-U/2$ (simetria elétron-buraco, aqui $\Delta\epsilon = 0$) e mostramos a condutância em função de $t_{\alpha\beta}$. Observemos que o máximo da condutância ocorre para $t_{\alpha\beta} = \Gamma$. Nessa figura ainda comparamos os resultados obtidos com os métodos dos bosons escravos e do aglomerado embebido⁵. Vemos que ambos os resultados “fitam” bem com a expressão $(2\Gamma/t_{\alpha\beta})^2/[1 + (\Gamma/t_{\alpha\beta})^2]^2$ derivada por Antonine e Meir na Ref. [5]. Esse resultado sugere que esse comportamento independe do método utilizado, e, portanto da aproximação. É interessante, e até surpreendente, que o método dos bosons escravos na aproximação de campo médio reproduza muitos dos aspectos do efeito Kondo, que é intrinsecamente um problema de muitos corpos. De fato, na aproximação de campo médio flutuações de carga e de spin são desprezadas e portanto no regime em que essas quantidades variam muito com determinado parâmetro, os resultados não devem ser muito acurados. Isso pode ser visto na figura 4.3. Observe que as curvas têm maior concordância para valores de V_g em torno de

⁵Gostaríamos de agradecer ao Carlos Büsser que nos forneceu os resultados do método do aglomerado embebido.

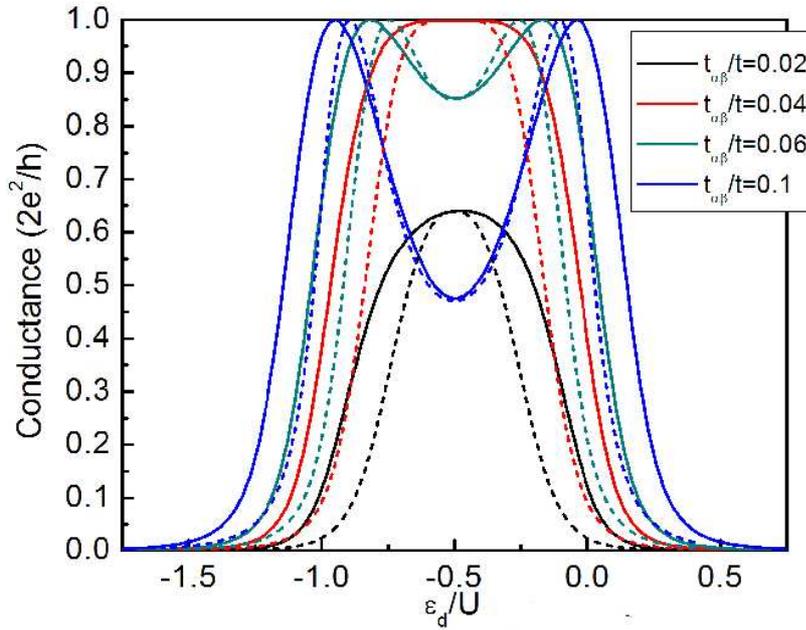


Figura 4.3: Condutância em função do potencial de porta V_g para $t_{\alpha\beta} = 0.02t < \Gamma$ (curva preta), $t_{\alpha\beta} = 0.04t = \Gamma$ (curva vermelha), $t_{\alpha\beta} = 0.06t > \Gamma$ (curva verde) e $t_{\alpha\beta} = 0.10t > \Gamma$ (curva azul) para os QDs em série e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 0.5t = 12.5\Gamma$ e $t' = 0.2t$. As linhas contínuas correspondem aos dados obtidos pelo método dos bosons escravos e as linhas tracejadas aos obtidos pelo método do aglomerado embebido.

$-U/2$. Na região onde V_g ou $V_g + U$ se aproxima do nível de Fermi observamos valores da condutância maiores quando calculados com os bosons escravos do que os obtidos pelo método do aglomerado embebido. Podemos atribuir essa discrepância às flutuações de carga que são consideráveis nessas condições de potencial de porta, e que são desprezadas na aproximação de campo médio. Portanto, nesse regime, acredita-se que o método do aglomerado embebido produz melhores resultados quando comparados com os bosons escravos.

Configuração em paralelo:

A associação em paralelo de dois pontos quânticos tem sido uma estrutura bastante estudada recentemente. Esta configuração é particularmente interessante pois constitui uma estrutura adequada para estudar efeitos de interferências devido à propagação coerente por diferentes trajetórias. Como veremos adiante, essa interferência tem grande efeito na condutância do sistema.

A Fig.4.5 mostra a condutância como função do potencial de porta para

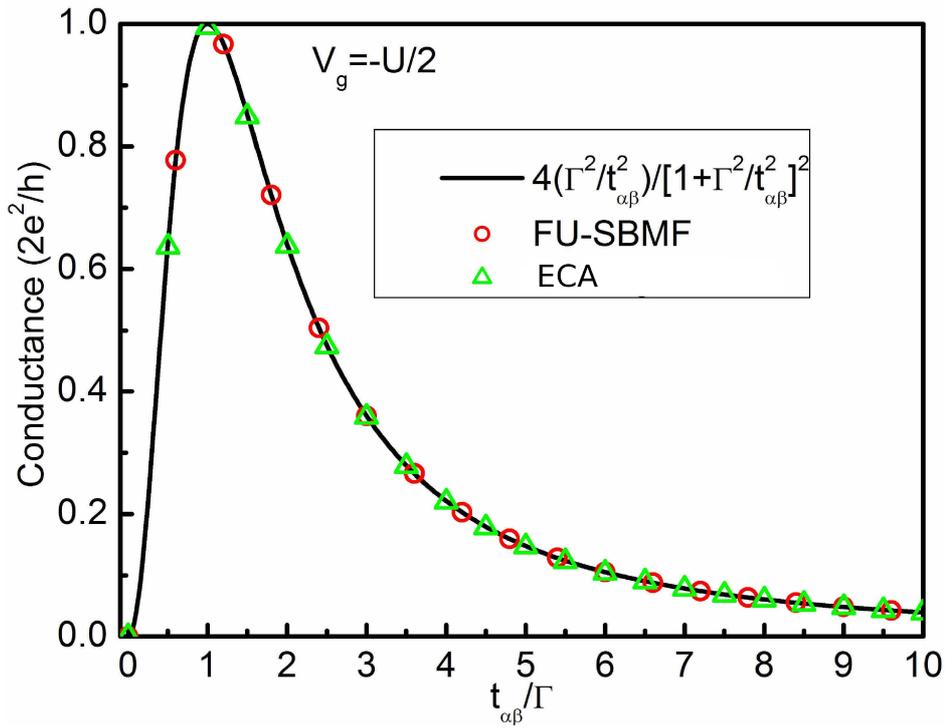


Figura 4.4: Condutância em função do acoplamento inter-dot, $t_{\alpha\beta}$, para os PQs em série e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$. A linha contínua é a função $(2\Gamma/t_{\alpha\beta})^2/[1 + (\Gamma/t_{\alpha\beta})^2]^2$ (veja Ref. [5]), os círculos (\circ) são os resultados obtidos com bosons escravos e os triângulos (Δ) com o método do aglomerado embebido.

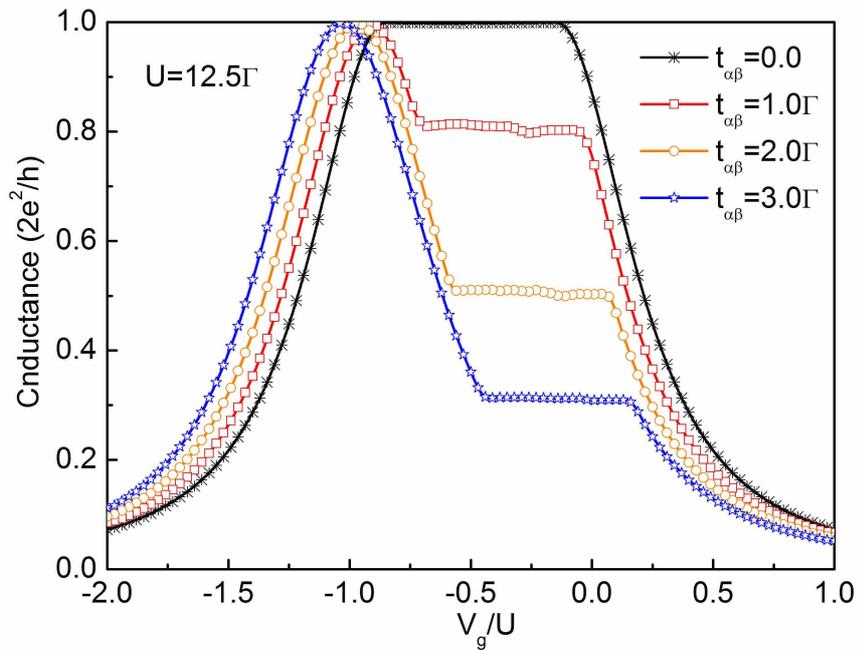


Figura 4.5: Condutância em função do potencial de porta V_g para vários valores de $t_{\alpha\beta}$, para os QDs em paralelo e degenerados ($\Delta\epsilon = 0$). Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$ e $t' = 0.25t$.

uma configuração em paralelo para $\Delta\epsilon = 0$ e diferentes valores de $t_{\alpha\beta}$. Note que essa configuração assemelha-se àquela usada na Ref.[93] para estudar corrente persistente de um PQ acoplado lateralmente a um anel. Nesse caso, no entanto, existem dois PQ's, cada um embebido em um dos ramos do anel e os resultados são muitos semelhantes aos encontrados na Ref. [94]. Para os dados mostrados na Fig.(4.5), escolhamos $U = 12.5\Gamma$ e $t_{\beta 1} = t_{\beta \bar{1}} = t_{\alpha 1} = t_{\alpha \bar{1}} = t' = 0.25t$. Para $t_{\alpha\beta} = 0$, notamos o típico valor unitário limite para a condutância na região em torno de $V_g = -U/2$. Nesse caso temos os dois PQ's no regime Kondo. O caso de meia ocupação resulta em uma projeção de spin total $S = 1$, fornecida pelos dois elétrons (um em cada ponto quântico). Pode-se distinguir dois regimes bem definidos nas curvas da condutância. O platô original em torno de $V_g = -U/2$ para $t_{\alpha\beta} = 0$ se desdobra em duas regiões para valores finitos do acoplamento $t_{\alpha\beta}$. Vamos analisar esse comportamento em detalhe.

À medida que $t_{\alpha\beta}$ cresce, surgem misturas de níveis e repulsões, criando estados *ligantes* e *anti-ligantes* no sistema. Essa mistura coerente de estados criados entre os dois pontos quânticos são estados com configurações anti-simétricas e simétricas, respectivamente, resultando em diferentes acoplamentos efetivos com os reservatórios. O estado anti-simétrico, por exemplo, contribui na densidade de estados com um pico muito estreito do tipo *delta* (veja Fig. 4.6) e não está diretamente acoplado aos reservatórios. Esse fenômeno se assemelha ao caso dos estados “subradiantes” discutidos no contexto de unidades radiantes acopladas, enquanto que aqui é mais natural chamá-los de “subtunelantes” [95, 96]. Para verificar como isso ocorre vamos analisar o que acontece com os estados simétrico e antissimétrico no Hamiltoniano original. Para tanto vamos fazer a transformação de simetria

$$c_{S\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\alpha\sigma} + c_{\beta\sigma}) \quad (4.100a)$$

$$c_{A\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\alpha\sigma} - c_{\beta\sigma}). \quad (4.100b)$$

Sendo os estados localizados degenerados ($\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta = \epsilon_d$), pode-se reescrever o Hamiltoniano (4.82) com esses novos operadores e obtemos,

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\substack{i=S,A \\ \sigma}} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sqrt{2}t_{\alpha\beta} \sum_{k\sigma} \left(c_{S\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^\dagger c_{S\sigma} \right) + \frac{U}{4} \sum_{\substack{i=S,A \\ \sigma}} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\ & + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{S\sigma} n_{A\bar{\sigma}} + \frac{U}{4} \left(c_{S\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow} c_{S\downarrow}^\dagger c_{A\downarrow} + c_{A\uparrow}^\dagger c_{S\uparrow} c_{A\downarrow}^\dagger c_{S\downarrow} \right) \\ & - \frac{U}{2} (S_S^+ S_A^- + S_A^+ S_S^-), \end{aligned} \quad (4.101)$$

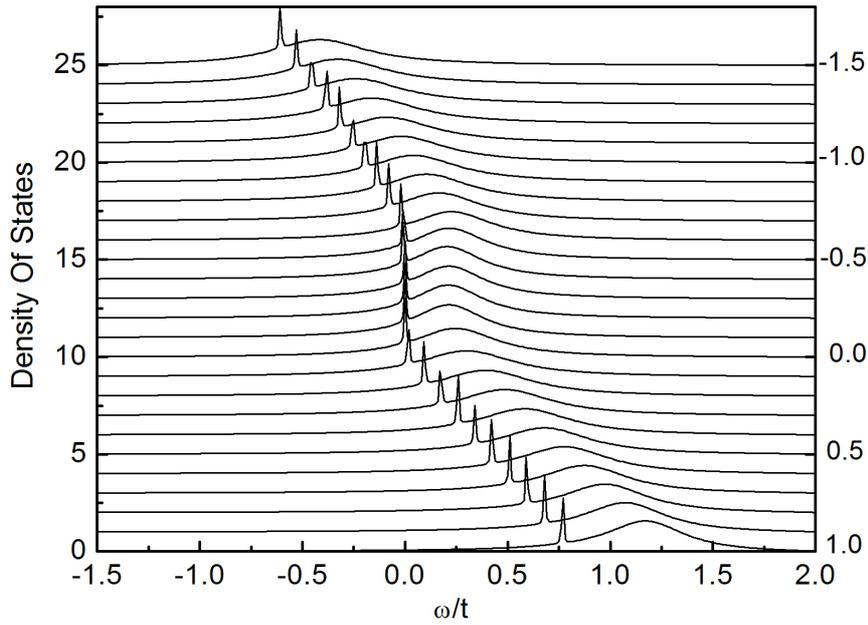


Figura 4.6: Densidade de estados (eixo da esquerda) como função da energia ω para uma configuração em paralelo. Ao longo do eixo da direita estão indicados os diversos valores de V_g/U das diferentes curvas (deslocadas verticalmente). Mesmos parâmetros da Fig. 4.5 com $t_{\alpha\beta} = 2\Gamma$.

onde $\epsilon_S = \epsilon_d + t_{\alpha\beta}$ e $\epsilon_A = \epsilon_d - t_{\alpha\beta}$. Os operadores $S_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}$ e $S_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}$ são os operadores de inversão de spin. Note na expressão acima que o estado simétrico (S) com energia $\epsilon_d + t_{\alpha\beta}$ está acoplado aos reservatórios com um acoplamento $\sqrt{2}t_{\alpha\beta}$, que é mais forte do que o acoplamento dos sítios originais α e β . Por outro lado o estado antissimétrico (A), com energia $\epsilon_d - t_{\alpha\beta}$ não está acoplado diretamente com os reservatórios. No entanto, os termos de interação U no Hamiltoniano original dão origem a termos mais complexos como pode ser visto na expressão acima. O terceiro termo no Hamiltoniano acima representa uma interação coulombiana entre elétrons no mesmo nível (A e S), o quarto refere-se a uma interação entre elétrons residindo em diferentes níveis, o quinto representa um tunelamento simultâneo de 2 elétrons de um nível para outro, atravessando uma barreira de potencial $U/4$. Finalmente o último termo representa uma interação de troca de spin entre os níveis com um acoplamento efetivo $J = -U/2$. Note ainda que embora o nível A não esteja acoplado diretamente com os reservatórios, ele depende do estado de carga e de spin do nível S, que por sua vez está acoplado com os reservatórios. Fazendo essa transformação no Hamiltoniano bosonizado, o estado antissimétrico dependerá do estado de carga do estado simétrico por intermédio dos bósons escravos. É essa complicada dependência que faz com que o nível A fique preso perto do

nível de Fermi para uma larga faixa de potencial de porta, como mostra a figura 4.6. As contribuições para a condutância, são essencialmente provenientes do estado simétrico. O estado simétrico tem um forte acoplamento com os reservatórios, assim como os estados “super radiantes”, e portanto o chamamos de estados “super tunelantes” [95, 96]. Os estados supertunelantes resultam nos picos largos na densidade de estados, como visto na Fig. 4.6 para energias mais altas.

Voltando à Fig. 4.5, na região plana apresentada para $t_{\alpha\beta} \neq 0$, o estado anti-simétrico está fixo perto do nível de Fermi para uma grande faixa de valores do potencial de porta, como podemos ver na figura 4.6. Nesse regime, a contribuição para a condutância vem da cauda do estado simétrico que está um pouco acima do nível de Fermi. Uma vez que o estado simétrico não está ressonante com o nível de Fermi, a condutância não chega à unidade, até que o estado antiligante desloca-se para baixo do nível de Fermi. Note que a diferença de energia entre os estados simétrico e anti-simétrico está determinado por $t_{\alpha\beta}$, portanto, se o estado A estiver no nível de Fermi, um aumento em $t_{\alpha\beta}$ provoca um deslocamento no estado S para além do nível de Fermi, fazendo com que a condutância diminua.

É interessante notar que, aparentemente, o estado anti-simétrico está em Kondo, o que é bastante estranho, pois este não se acopla com os reservatórios. Por outro lado, a carga do estado antissimétrico é uma mistura de cargas n_α e n_β . Estando esses estados parcialmente ocupados eles estarão em Kondo (para pequenos valores de $t_{\alpha\beta}$), esse efeito Kondo é refletido pelo estado simétrico, quando este está preso ao nível de Fermi. Podemos interpretar a supressão no platô da condutância da seguinte maneira: para $t_{\alpha\beta} = 0$ temos os dois pontos quânticos em Kondo, com spin total $S = 1$. Valores finitos $t_{\alpha\beta}$ favorecem um acoplamento antiferromagnético entre os PQ α e β , como o efeito Kondo favorece um alinhamento de spins nos PQ, existe portanto uma competição entre esses dois efeitos. Isso pode ser notado com a diminuição da largura do platô na Fig. 4.5, à medida que $t_{\alpha\beta}$ aumenta.

Quebrando a degenerescência entre os PQ, $\Delta\epsilon \neq 0$ e $t_{\alpha\beta} = 0$, a condutância do sistema muda significativamente. A condutância para caso não degenerado é mostrado na Fig. 4.7. Nesse caso escolhemos $t' = 0.1t$ e $\Delta\epsilon = 7,5\Gamma$, de modo a termos uma separação significativa entre os níveis. Obtemos um estrutura de três picos, análogos àqueles obtidos em trabalhos anteriores [89, 90], onde foi aplicado o método ECA para estudar o regime Kondo. Os três picos podem ser entendidos como: o pico perto de $V_g = 0$ é devido aos elétrons atravessando pelo PQ α . Nessa situação temos $\epsilon_\alpha < \epsilon_F$ e $\epsilon_\alpha + U, \epsilon_\beta > \epsilon_F$, de modo que apenas o PQ α possui um único elétron, portanto

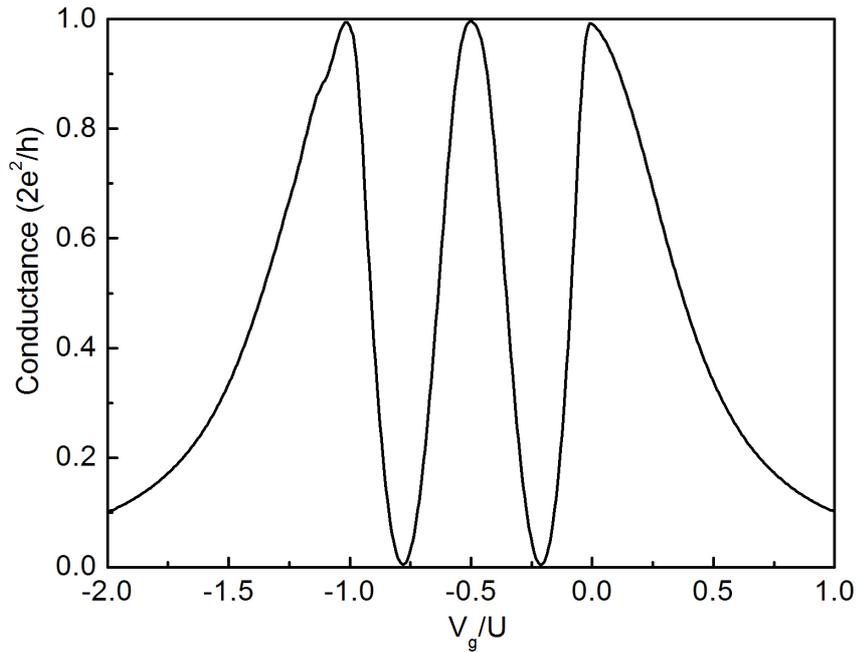


Figura 4.7: Condutância para uma configuração em paralelo para o caso não degenerado. Os parâmetros são $U = 12.5\Gamma$, $\Delta\epsilon = 0.075\Gamma$, $t' = 0.1t$ e $t_{\alpha\beta} = 0$.

temos $S=1/2$. À medida que os níveis se deslocam com o potencial de porta, o nível β com energia $V_g + \Delta\epsilon/2$, se torna acessível e a condutância começa e decrescer devido a uma interferência destrutiva de elétrons atravessando em diferentes ramos, e anulando-se completamente para $V_g \sim -0.2U$. O pico na posição de simetria partícula-buraco ($V_g/U = -0.5$) chega a unidade quando os dois pontos quânticos estão no regime Kondo, isto é $\epsilon_\alpha, \epsilon_\beta < \epsilon_F$ e $\epsilon_\alpha + U, \epsilon_\beta + U > \epsilon_F$. Estando ambos os PQs em Kondo, o elétron de cada PQ está correlacionado antiferromagneticamente com os elétrons de condução. Nesse caso a única possibilidade é que eles tenham o mesmo spin, portanto temos $S=1$. O vale seguinte tem uma interpretação similar ao primeiro (nesse caso o nível α está completamente cheio). Finalmente, no último pico (em $V_g \sim -0.8U$) o nível ϵ_α está muito abaixo do nível de Fermi e a contribuição vem do ponto quântico β que está no regime Kondo, com $S=1/2$.

5

Interação elétron-fônon e efeito Kondo com carga não inteira

Até aqui estudamos os efeitos combinados das interações EE e EF no regime de bloqueamento de Coulomb. O efeito Kondo em pontos quânticos por sua vez foi estudado na ausência da interação EF. Existem poucos estudos desenvolvidos que focalizam o efeito da interação EF no regime Kondo de um sistema físico. Isto se deve em parte à grande dificuldade em tratar esta situação. Esta dificuldade é ainda maior quando a região localizada deve ser descrita por mais de um estado local. Entretanto, achamos de grande interesse teórico o estudo do efeito Kondo num sistema de um ponto quântico com dois níveis de energia sintonizado na vizinhança de um desdobramento de Rabi. Como é sabido, o efeito Kondo está associado à existência de um estado altamente confinado e ocupado por elétrons com um saldo de spin diferente de zero, na presença de interação coulombiana forte, de forma que este spin se correlaciona anti-ferromagneticamente com os spins dos elétrons de condução. Este regime Kondo, diferentemente do regime de transição de valência de carga não inteira e flutuante, possui propriedades derivadas do estado fundamental do sistema de carga inteira com flutuação zero. As flutuações associadas a este regime estão restritas ao setor de spin do sistema. Esta descrição do efeito Kondo surge de uma visão segundo a qual cada estado pode ser ocupado por um valor inteiro de carga, já que ele é um objeto essencialmente de um corpo. Entretanto, como já foi analisado no capítulo anterior, o efeito Rabi produz um desdobramento dos níveis de muitos corpos, produzindo um fracionamento da carga máxima que cada um destes subníveis pode receber. Como consequência, no caso de um destes subníveis estiver por baixo do nível de Fermi e o outro por cima, teremos a possibilidade de que o spin da fração de elétron ocupando o estado de muitos corpos por baixo do nível de Fermi se acople antiferromagneticamente com os spins de condução, dando origem a um efeito Kondo de carga não inteira. Este regime peculiar tem propriedades especiais típicas desta situação e em princípio diferentes daquelas conhecidas para o efeito Kondo tradicional. É nosso propósito, neste capítulo, estudar esta situação resultando da conjugação das interações EE e EF. Este problema será

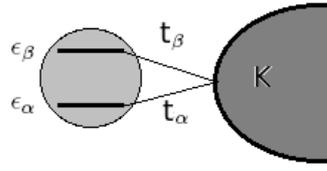


Figura 5.1: Representação esquemática de um ponto quântico com dois níveis acoplados a elétrons de condução.

analisado usando as técnicas das equações de movimento para as funções de Green. Este é um problema difícil já que, incorporando as duas interações, a hierarquia das equações que resultam são de uma extrema complexidade. Com o objetivo de resolver este problema, utilizaremos a experiência obtida no desenvolvimento dos capítulos anteriores. Para simplificar o formalismo iremos supor que a correlação coulombiana intra-nível seja infinita, suposição que é compatível com a física do efeito Kondo e do desdobramento de Rabi, os ingredientes essenciais dos estudo que propomos desenvolver. Neste limite a função de Green toma uma forma bastante simples, como aparece na Eq. (2.44). Essa forma simples sugere que seja possível encontrar também uma forma relativamente simples para um sistema com interações EE e EF atuando simultaneamente, no limite $U \rightarrow \infty$.

5.1

Ponto quântico de dois níveis

Consideremos um sistema constituído de um ponto quântico de dois níveis acoplado a um reservatório de elétrons de condução através de contatos metálicos. O sistema está representado na figura 5.1. Os níveis estão acoplados ao reservatório em princípio com diferentes constantes. O sistema pode ser descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_0 + H_D + H_I, \quad (5.1)$$

onde

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (5.2)$$

descreve os elétrons de condução no reservatório, sendo $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$) o operador que cria (aniquila) um elétron com energia ϵ_k e projeção de spin σ , $H_D =$

$H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph}$, sendo

$$H_{el} = \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{\substack{ij=\alpha\beta \\ \sigma\sigma'}} U_{ij}^{\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{j\sigma'}, \quad (5.3)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) cria (aniquila) um elétron no i -ésimo nível no PQ com projeção de spin σ e energia $\epsilon_i = \epsilon_i^0 - eV_g$ (V_g é o potencial de porta e controla o número de elétrons dentro do PQ). O primeiro termo refere à energia diagonal. O segundo descreve a interação coulombiana intra e inter-nível local $U_{ij}^{\sigma\sigma'}$. O Hamiltoniano dos fônons pode ser escrito como,

$$H_{ph} = (b^\dagger b + 1/2)\hbar\omega_0, \quad (5.4)$$

onde b^\dagger (b) cria (aniquila) um fônon com frequência ω_0 e

$$H_{el-ph} = \lambda \sum_{\sigma} (b^\dagger c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + h.c.) \quad (5.5)$$

descreve o acoplamento EF na aproximação da onda rotante (RWA) (veja Cap. 3), sendo λ a intensidade desse acoplamento. A forma dessa interação é formalmente similar à estudada no capítulo 3 e nas Ref. [56] e [92], no contexto de moléculas diatômicas. Finalmente,

$$H_I = \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ k\sigma}} t_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + h.c.) \quad (5.6)$$

estabelece o acoplamento entre elétrons localizados no PQ e itinerantes no reservatório através do elemento de matriz t_i considerado como sendo independente de k .

A interação coulombiana difere do modelo de Anderson original, uma vez que vamos supor que U dependa das projeções de spin dos elétrons envolvidos. Por simplicidade vamos também considerar que além de uma repulsão coulombiana infinita entre elétrons situados no mesmo nível no PQ ($U_{\alpha\alpha}^{\sigma\bar{\sigma}} = U_{\beta\beta}^{\sigma\bar{\sigma}} = \infty$). Consideraremos também que elétrons situados em níveis diferentes mas com as mesmas projeções de spin não interajam entre si, isto é, $U_{\beta\alpha}^{\sigma\sigma} = 0$, mas aqueles de diferentes projeções de spin o façam com uma interação infinita¹, $U_{\alpha\beta}^{\sigma\bar{\sigma}} = U_{\beta\alpha}^{\bar{\sigma}\sigma} = \infty$. Esta aproximação não é crucial para os resultados apresentados aqui. A escolha simplifica os cálculos e favorece

¹Esta última suposição é adotada com o propósito de impor a regra de Hund no ponto quântico favorecendo energeticamente a configuração de $S = 1$ quando ele possua dois elétrons. Esta suposição além de representar uma possível situação real, dá garantia de que o ponto quântico com dois elétrons pode estar acoplado em Kondo com os elétrons de condução através dos contatos, por corresponder um estado de $S = 1$.

energeticamente a correlação ferromagnética no PQ, de forma a poder supor, sem sombra de dúvida, que o estado fundamental seja de $S = 1$ e que, como consequência, o sistema possua um estado fundamental Kondo. O efeito Kondo para um sistema de dois níveis seria incompatível com uma correlação antiferromagnética que criará um estado fundamental de $S = 0$.

5.1.1 Auto-energias

A fim de obter a função de Green local no PQ, vamos lançar mão de alguns resultados que obtivemos nos capítulos anteriores. Na ausência de interação EF e na aproximação atômica, a função de Green do nível i pode ser escrita como,

$$g_{ii}^{\sigma}(\omega) = \frac{P_{ij\sigma}}{\omega - \epsilon_i}, \quad (5.7)$$

onde

$$\begin{aligned} P_{ij\sigma} &= \langle (1 - n_{i\bar{\sigma}})(1 - n_{j\bar{\sigma}})(1 - n_{j\sigma}) \rangle \\ &= 1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{j\sigma} \rangle - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{j\bar{\sigma}} \rangle, \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Na última linha da expressão acima fizemos $\langle n_{i\bar{\sigma}} n_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} \rangle = 0$ e também $\langle n_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} \rangle = \langle n_{i\sigma} n_{j\bar{\sigma}} \rangle = 0$, uma vez que dois elétrons não podem ocupar o mesmo nível e níveis diferentes com spins opostos. O efeito da interação EF e do acoplamento com os reservatórios será incorporado através das auto-energias. Com base na Eq. (2.44) o efeito do acoplamento com o reservatório é dado pela autoenergia,

$$\Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) = \frac{t_i^2 \sum_k \frac{1+f(\epsilon_k)}{\omega - \epsilon_k}}{1 - t_j^2 \sum_k \frac{1+f(\epsilon_k)}{\omega - \epsilon_k}}, \quad (5.9)$$

onde $f(x)$ é a função de distribuição de Fermi. Essa auto-energia leva em conta o efeito da interação indireta entre os dois níveis por intermédio do reservatório. O efeito da interação EF por sua vez pode ser obtido tomando o limite $U \rightarrow \infty$ na Eq. (3.31) e (3.35). Podemos escrever,

$$\Sigma_{i(j)\sigma}^{(ph)}(\omega) = \frac{\lambda^2 A_{i(j)}}{\omega - \epsilon_{j(i)} \pm \hbar\omega_0 + t_{j(i)}^2 \sum_k \frac{1+f(\epsilon_k)}{\omega - \epsilon_k \pm \hbar\omega_0}} \quad (5.10)$$

onde

$$A_{\alpha} = (\langle b^{\dagger} b \rangle + n_{\beta\sigma}) [1 - n_{\beta\sigma}] \quad (5.11)$$

e

$$A_\beta = (\langle b^\dagger b \rangle + 1 - n_{\alpha\sigma})[1 - n_{\alpha\sigma}]. \quad (5.12)$$

Os sinais + e - no denominador da Eq. (5.10) referem aos sub-índices α e β respectivamente. Assim as funções de Green podem ser escritas como:

$$G_{ii}^\sigma(\omega) = \frac{P_{i\sigma}}{\omega - \epsilon_i - \Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) - \Sigma_{i\sigma}^{(ph)}(\omega)}. \quad (5.13)$$

Os valores esperados na Eq. (5.8) são calculados integrando auto-consistentemente a parte imaginária das funções de Green. A carga é calculada por:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} G_{ii}^\sigma(\omega) f(\omega) d\omega. \quad (5.14)$$

Para se obter uma expressão para $\langle n_{2\sigma} n_{1\sigma} \rangle$ vamos incorporar as interações através das auto-energias. Podemos escrever²

$$\begin{aligned} \langle n_{2\sigma} n_{1\sigma} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \frac{\langle n_{2\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_1 - \Sigma^{(el)}(\omega) - \Sigma^{(ph)}(\omega)} \\ &= \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} [\langle n_{2\sigma} \rangle G_{11}^\sigma(\omega) / P_{1\sigma}] f(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Os efeitos das interações EE e EF, bem como o efeito Kondo se manifestam na densidade de estados do sistema, como temos visto nos capítulos anteriores. Aqui vamos analisar como o efeito Kondo é modificado pela interação EF. Para tanto devemos graficar a densidade de estados $\rho^\sigma(\omega) = \rho_\alpha^\sigma(\omega) + \rho_\beta^\sigma(\omega)$ onde,

$$\rho_i^\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii}^\sigma(\omega) \quad (5.16)$$

Por uma questão de simplicidade vamos supor o caso não magnético ($\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle$) e os elétrons de condução serão representados por uma densidade de estados constante dada pela Eq. (2.22). Note que nesse caso teremos duas temperaturas Kondo diferentes associadas a cada nível. Elas são dadas por $T_K^{(i)} = \sqrt{D\Gamma_i} e^{\pi(\epsilon_i - \epsilon_F)/2\Gamma_i}$, onde $\Gamma_i = \pi t_i^2 / (2D)$ é o alargamento do i -ésimo nível e ϵ_F é o nível de Fermi (veja seção 2.2.2).

Uma análise cuidadosa revela que os efeitos da interação EF é mais pronunciada quando $\hbar\omega_0 = \Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$, que é a condição de ressonância para emissão e absorção de fônons no presente caso. Esse é o regime de desdobramento de Rabi descrito no capítulo 3, no atual contexto.

²Uma discussão sobre a dedução dessa expressão está mostrada no apêndice D.

Analogamente ao caso daquele capítulo, os níveis locais se desdobram nessas condições. A distância dos níveis desdobrados é proporcional a λ .

5.1.2 Resultados

A fim de analisar o que acontece com a combinação dos regimes de Kondo e desdobramento Rabi, vamos escolher os valores dos parâmetros de modo que o desdobramento de Rabi esteja próximo do nível de Fermi e do pico Kondo. Esta seria a situação mais propícia para criar a condição de regime Kondo de carga não inteira mencionado na introdução deste capítulo. Doravante vamos tomar $\Gamma = \Gamma_\beta$ como a unidade de energia. Nessa unidade, fixamos $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha = 10.0$, $\lambda = 5.0$ e $D \approx 10^3$. Esses valores foram escolhidos de acordo com os utilizados na Ref. [59], baseado num sistema realista de *InAs*, onde foi considerado $\lambda = 0.2\Delta\epsilon$ (com $\Delta\epsilon \approx 35meV$). No presente trabalho, a escolha de $\lambda = 0.5\Delta\epsilon$ é relativamente grande, a fim de que o fenômeno seja mais evidente. Vamos também supor $\Gamma_\beta = 100\Gamma_\alpha$. Com isso, sendo Γ_α muito pequeno e ϵ_α estando muito por baixo do nível de Fermi, a temperatura Kondo do nível α é praticamente nula, de modo que o efeito Kondo nesse pico não é observado. O valor da largura da banda de condução $2D \approx 2 \times 10^3$ é essencialmente irrelevante para os resultados obtidos. Primeiramente vamos tomar $\epsilon_\alpha = -15.0$ e $\epsilon_\beta = -5.0$ e $\hbar\omega_0 = 10.0$. Desta forma, de acordo com a Eq. (2.54), a temperatura Kondo $T_k^{(\beta)} \approx 0.027$ e $T_K^{(\alpha)} \sim 0$, podemos portanto fixar a temperatura do sistema em $T = 0.005$, menor do que $T_K^{(\beta)}$ e muito maior do que $T_K^{(\alpha)}$. Isso garante as condições necessárias para que a manifestação do efeito Kondo esteja associada ao nível β quase que exclusivamente. A natureza da física que surge quando os dois níveis passam a contribuir é de maior complexidade conceitual e será estudado posteriormente a esta tese, como um desdobramento dela.

A figura 5.2 mostra a densidade de estados para o PQ (curva vermelha) individualmente para cada estado (curvas preta e azul). Note que o pico próximo a ϵ_β está desdobrado devido a interação EF. Pela Eq. (5.13), a posição dos picos na densidade de estados do nível β é dado pela solução da equação $\text{Re}[\omega - \epsilon_\beta - \Sigma_\beta^{(el)}(\omega) - \Sigma_\beta^{(ph)}(\omega)] = 0$. Na condição de ressonância, $\Delta\epsilon = \hbar\omega_0$, temos duas soluções, $\epsilon_\beta^\pm \sim \epsilon_\beta \pm \lambda\sqrt{A_\beta}$. Os picos podem ser visto na Fig. 5.5. Nessa situação o nível ϵ_α está bem abaixo no nível de Fermi, ϵ_F . A largura do pico centrado em ϵ_α é essencialmente devido ao contato com os elétrons de condução, por intermédio da interação EF. O nível ϵ_β por sua vez está abaixo do nível de Fermi, mas não tanto quanto ϵ_α . Observe o pico Kondo no nível de Fermi. Na Fig. 5.3 está mostrada as cargas nos níveis e a correlação $\langle n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma} \rangle$

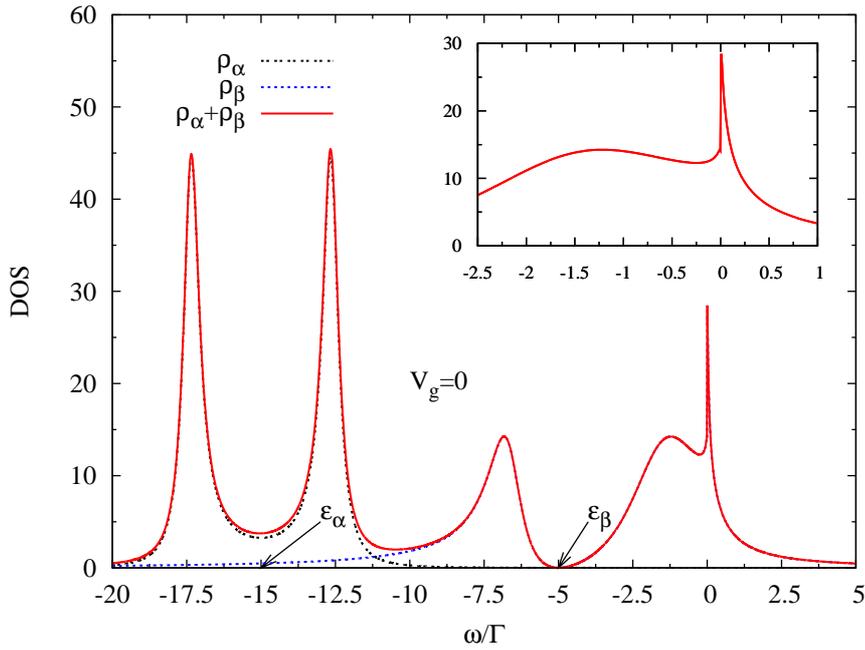


Figura 5.2: Densidade de estados em função da energia no regime Kondo. Em unidades de Γ , os valores dos parâmetros são: $V_g = 0$ níveis ϵ_α e ϵ_β são -15.0 e -5.0 respectivamente. A temperatura é $T = 0.005$. Na janela dentro da figura mostramos uma ampliação do pico Kondo. As diversas curvas estão identificadas na legenda dentro da figura.

em função do potencial de porta, V_g . Note que para $V_g = 0$, as cargas por spin nos níveis α e β são aproximadamente 0.5 e 0.35 , respectivamente.

É importante observar que $\langle n_{\beta\sigma} \rangle$ como função de V_g apresenta dois platôs. Aquele que corresponde a $\langle n_{\beta\sigma} \rangle \approx 0.05$ para $2 < V_g < 5.0$ corresponde à região na qual o sistema pode se encontrar num regime Kondo de carga não inteira.

A situação fica mais interessante quando aplicamos um potencial de porta V_g a fim de deslocar os níveis para cima, em direção ao nível de Fermi. A Fig. 5.5 mostra a densidade de estados para $V_g = 6.0$. Nesse caso, $\epsilon_\alpha = -9.0$ está ainda por baixo no nível de Fermi, ϵ_F , e quase que completamente ocupado. O nível $\epsilon_\beta = 1.0$, no entanto, está um pouco acima de ϵ_F mas como se encontra desdobrado pela interação EF, um dos sub-picos se localiza abaixo de ϵ_F (veja esquema na figura 5.4).

Observe que nesse caso a carga no nível β é $\langle n_{\beta\sigma} \rangle \approx 0.1$, que está longe do regime unitário. É interessante notar a ressonância proveniente do pico desdobrado abaixo do nível de Fermi. Nesse caso o que se observa é um efeito Kondo com carga não inteira, uma vez que o nível β não está completamente cheio. Note entretanto que, embora o nível esteja parcialmente cheio, ele não se encontra no regime de flutuação de valência. Essa situação é caracterizada por um platô no gráfico da carga do nível β (Fig. 5.3), para uma faixa de potencial de porta $2 < V_g < 5.0$. O sistema está, neste caso, no “regime

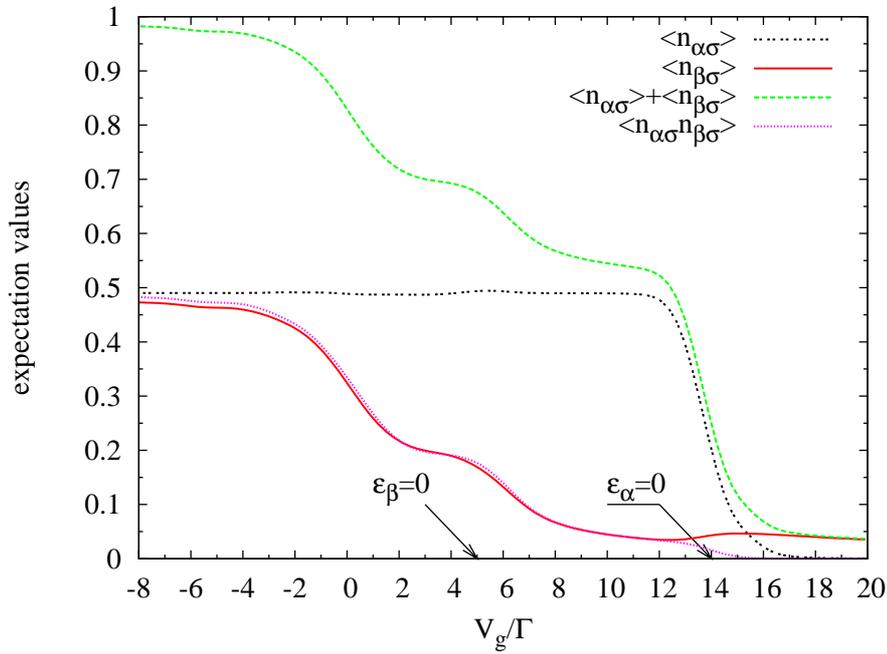


Figura 5.3: Valores esperados por spin em função do potencial de porta V_g . Em unidades de Γ , os valores dos parâmetros são $T = 0.001$ e as posições originais dos níveis são $\epsilon_{\alpha}^0 = -15.0$ e $\epsilon_{\beta}^0 = -5.0$. As diversas curvas estão identificadas na legenda dentro da figura

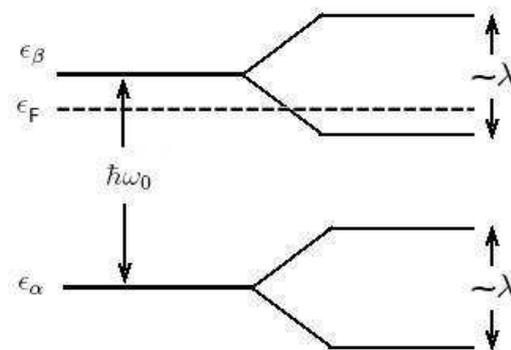


Figura 5.4: Esquema representando a posição nos níveis em relação ao nível de Fermi para o regime Kondo de carga não inteira.

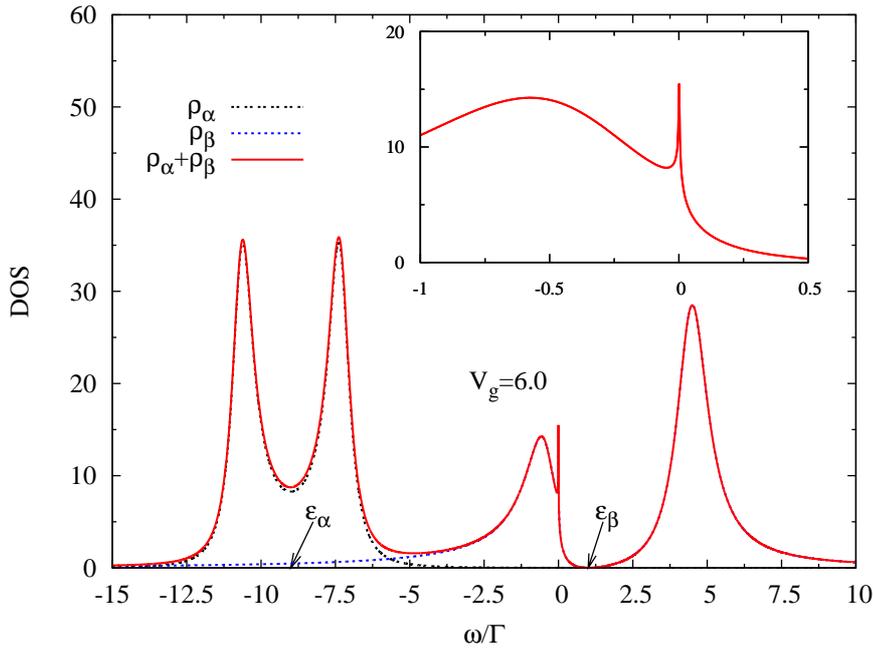


Figura 5.5: Densidade de estados em função da energia. Para $V_g = 6.0$ os níveis ϵ_α e ϵ_β tem valores -9.0 e 1.0 respectivamente. A identificação das diversas curvas está mostrada na figura. Na janela do gráfico está mostrada uma ampliação do pico Kondo. As energias são dadas em unidades de Γ

Kondo de carga não inteira”. A temperatura Kondo pode ser determinada de maneira análoga ao caso do capítulo 2, considerando a largura do pico considerado e a distância deste em relação ao nível de Fermi. Ela é dada por $T_k^{(R)} = \sqrt{D\Gamma_\beta^-} e^{\pi(\epsilon_\beta^- - \epsilon_F)/2\Gamma_\beta^-}$, onde Γ_β^- é a largura do pico “ ϵ_β^- ”. O subnível ϵ_β^- resulta de um polo de ordem 2 da função de Green local. A determinação algébrica de sua largura, Γ_β^- é muito complicada, uma vez que depende dos parâmetros e do estado de carga do sistema. Portanto a temperatura $T_K^{(R)}$ será estimado pela análise do comportamento da densidade de estados com a temperatura. A figura 5.6 mostra o comportamento do pico Kondo neste regime. Note que este pico praticamente desaparece para $T = 0.01$, o que nos permite ter uma idéia da temperatura Kondo para os parâmetros do sistemas adotados.

A figura 5.7 mostra a densidade de estados do sistema para dois diferentes valores de V_g . A Fig. 5.7a ($V_g = 7.0$) mostra a situação onde ambos os picos secundários ϵ_β^- e ϵ_β^+ estão por cima do nível de Fermi. Note que não é desenvolvido nenhum pico no nível de Fermi. Analogamente, na Fig. 5.7b ($V_g = 2.0$), quando o pico ϵ_β^- está completamente por baixo de ϵ_F e ϵ_β^+ ainda um pouco por cima de ϵ_F . Também nesse caso não se desenvolve o pico no nível de Fermi. No caso de $V_g = 7.0$ o desaparecimento do pico se deve ao fato de que os dois desdobramentos do pico original ϵ_β estão por cima do nível de Fermi, fora do regime Kondo na região de transição de valência. Na situação

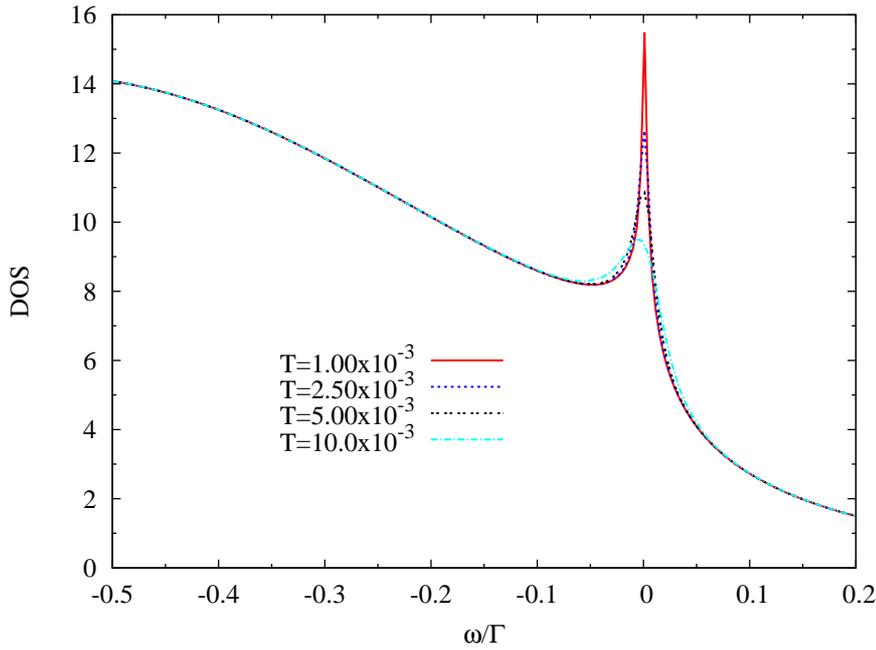


Figura 5.6: Pico Kondo no regime de Kondo de carga não inteira, para diversos valores da temperatura. Os parâmetros são os mesmos usados na Figura 5.5, Na legenda da figura, as temperaturas são dadas em unidade de Γ .

$V_g = 2.0$ o sub-pico superior se encontra no regime de transição de valência e o inferior com muito pouca carga e afastado do nível de Fermi como para constituir um estado fundamental de natureza Kondo.

Em resumo, nesse capítulo consideramos um PQ com dois níveis, na presença de interações no regime de Kondo e desdobramento de Rabi. Estudando a densidade de estados, observamos que o desdobramento de Rabi produz um efeito Kondo associado a uma carga não inteira, causado por uma ocupação parcial do estado desdobrado localizado próximo e por baixo do nível de Fermi. Ele é um regime Kondo peculiar caracterizado por duas temperaturas Kondo associadas a cada um dos dois subníveis produzidos por esse estado desdobrado.

A densidade de estados nos fornece uma pista do comportamento da condutância, quando o sistema é colocado entre dois reservatórios. Os picos Kondo na densidade de estados providencia um canal por onde elétrons podem atravessar o sistema. Nas condições de potencial de porta da figura 5.5 haveria por exemplo um platô na condutância em função do potencial de porta devido ao pico Kondo no nível de Fermi. Esses resultados fornecem um incentivo importante para estudar quais seriam as suas propriedades de transporte.

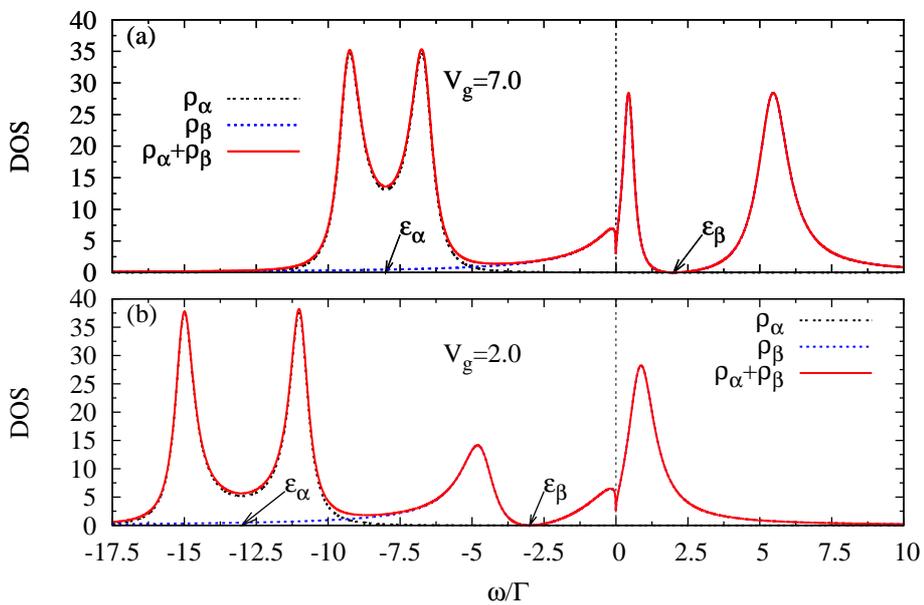


Figura 5.7: . Densidade de estados no regime de desdobramento de Rabi para diferentes potenciais de porta V_g . Para $V_g = 7.0$, painel (a), ambos os picos secundários estão por cima do nível de Fermi. Para $V_g = 2.0$, painel (b), apenas o nível secundário inferior está por baixo de ϵ_F . A linha vertical em $V_g = 0$ está sobre o nível de Fermi com um guia visual. Note que em ambos os casos não se desenvolve o pico no nível de Fermi. Os demais parâmetros são os mesmos usados na Figura 5.5, Na legenda da figura, as temperaturas são dadas em unidade de Γ .

6

Conclusão

Nesta tese estudamos o transporte eletrônico através de estruturas nanoscópicas constituídas de pontos quânticos acoplados a reservatórios no regime de interação forte e no equilíbrio termodinâmico. No capítulo 2 discutimos o modelo de Anderson utilizado para descrever a interação EE. Discutimos o bloqueamento de Coulomb e o efeito Kondo com a utilização do método das equações de movimento para as funções de Green.

No capítulo 3 tratamos do problema da interação EF numa molécula diatômica, constituída de dois sítios atômicos interagentes. O estudo do transporte eletrônico através do sistema revelou que no regime onde ambas as interações EE e EF são importantes as condições de ressonância para os processos envolvendo fônons diferem das que foram encontradas por Tasai e Eto em [63] para problema de um ponto quântico de dois níveis. Essas novas condições de ressonância levam em conta a energia necessária para que os elétrons vençam a energia da repulsão Coulombiana. Esse é a manifestação do fenômeno do bloqueamento de Coulomb nos processos envolvendo emissão e absorção de fônons. Mostramos que quando o sistema se encontra nessas condições de ressonâncias, os níveis de energia são desdobrados, um fenômeno conhecido como desdobramento de Rabi, neste caso mediado por fônons. Esse desdobramento é refletido na densidade de estados da molécula. Quando os estados originais encontram-se ressonantes com o nível de Fermi, o desdobramento de Rabi produz uma redução de estados em torno do nível de Fermi. Esse decréscimo na densidade de estados no nível de Fermi produz uma supressão na condutância do sistema, por haver menos estados disponíveis através dos quais os elétrons possam atravessar o sistema. As condições para tunelamento ressonante são satisfeitas quando esses novos picos resultantes do desdobramento de Rabi se encontram alinhados com o nível de Fermi. Esse efeito, que denominamos de *tunelamento ressonante assistido por Rabi*, foram reportados nas referências [4] e [97]. Esses resultados nos permitem entender um pouco melhor os efeitos das vibrações moleculares no fluxo de elétrons através de cadeias de átomos[56].

No capítulo 4 estudamos o transporte eletrônico num sistema de dois

PQ's associados em série e em paralelo e acoplados a dois reservatórios eletrônicos, no regime Kondo, utilizando o método dos bósons escravos na aproximação de campo médio. Discutimos as duas formulações desse método, no regime de U infinito e U finito. Para a formulação em U infinito discutimos a aproximação de campo médio no contexto de uma única impureza e propusemos uma forma de ir além dessa aproximação, considerando a dinâmica dos bósons escravos nas equações de movimento para as funções de Green. Comparando as funções de Green obtidas com essa abordagem com as obtidas com os operadores de Hubbard mostramos que levar em conta as flutuações dos bósons escravos com as equações de movimento equivale a abordar o problema com as equações de movimento para as funções de Green puramente fermiônicas.

No caso de dois PQ's utilizamos a formulação para U finito. Para o acoplamento em série comparamos os resultados obtidos com esse método com os resultados do métodos do aglomerado embebido. Mostramos que perto do regime de simetria elétron-buraco os resultados desses dois métodos estão em bastante acordo. No entanto longe desse regime os resultados diferem. Isso resulta das flutuações que não são levadas em conta quando fazemos aproximação de campo médio para os bósons escravos. Estudamos ainda o efeito da degenerescência nos níveis localizados, mostramos que há uma supressão da condutância à medida que aumenta a diferença de energia entre os níveis dos pontos quânticos. Essa supressão ocorre como resultado da destruição da ressonância Kondo, à medida que os níveis se deslocam para além do ponto de simetria elétron-buraco. No caso do acoplamento em paralelo, estudamos particularmente o efeito do acoplamento cinético direto entre os PQ's. Mostramos que nessa configuração, o aumento desse acoplamento produz uma supressão na condutância do sistema, modificando a estrutura de platô na condutância em função do potencial de porta. Analizando os resultados em termos dos estados simétricos e antissimétricos do sistema, observamos que os platôs remanescentes surgem da contribuição dos estados simétricos, no entanto o estado que parece estar "em Kondo" é o estado antissimétrico. Notamos portanto que, embora o estado antissimétrico não esteja diretamente acoplado aos reservatórios, ele é "enxergado" por intermédio dos estados simétricos.

No capítulo 5 foi analisado um PQ com dois níveis, acoplado a um reservatório, no regime Kondo. Supondo algumas aproximações de modo a simplificar o problema estudamos o efeito das interações EF na densidade de estados do PQ. Os resultados mostraram que sob certas condições de potencial de porta o desdobramento de Rabi produz um estado de muitos corpos cuja

carga líquida é não inteira, cujo spin está acoplado aos spins dos elétrons de condução, produzindo um efeito Kondo de carga não-inteira. Embora os resultados apresentados nessa tese, com relação a esse efeito, são bastante preliminares, o estudo da densidade de estados do sistemas nos permite prever que esse novo efeito terá um papel importante na condutância do sistema.

Em suma, os problemas abordados nessa tese são atuais e de grande interesse na comunidade científica. Acreditamos, portanto, que os resultados dos estudos apresentados possam contribuir para um melhor entendimento do transporte eletrônico em sistemas moleculares artificiais e estimule novos estudos teóricos e experimentais.

6.1

Possíveis avanços

Como possíveis avanços propomos:

- A aplicação dos métodos de cálculos e conceitos desenvolvidos para o estudo do transporte eletrônico em moléculas mais complexas.
- Estudar a situação em que os sistemas são colocados fora do equilíbrio termodinâmico, quando elétrons são injetados no sistema pela aplicação de uma diferença de potencial entre os reservatórios. Para isso, no contexto das funções de Green, é necessária a utilização do formalismo de Keldysh. Nesse formalismo as equações de movimento podem ser aplicadas a fim de encontrar as funções de Green do sistema. No caso de sistemas interagentes, especialmente na presença de interação EF, como no caso estudado no capítulo 3, é interessante estudar a corrente através do sistema, já que fora do equilíbrio pode existir uma contribuição inelástica dos fônons à condutância do sistema.
- Estudar o efeito Kondo de carga não inteira, discutido no capítulo 5, com outros métodos, a fim de ganhar mais entendimento sobre o fenômeno. Acreditamos que o método do aglomerado embebido pode ser conveniente no estudo desse efeito. Esse método poderá ser aplicado ao estudo da condutância desse novo regime e que deverá mostrar um novo canal para os elétrons se deslocarem.

Referências Bibliográficas

- [1] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, 40:512, 2000. (document), 1.3, 1.3, 1.6
- [2] J. Göres D. Goldhaber-Gordon and and M. A. Kastner. From the Kondo Regime to the Mixed-Valence Regime in a Single-Electron Transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5225, 1998. (document), 1.8
- [3] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. The Kondo Effect in the Unitary Limit. *Science*, 289:2105, 2000. (document), 1.3, 1.10
- [4] E. Vernek, E. V. Anda, S. E. Ulloa, and N. Sandler. Phonon Rabi-assisted tunneling in diatomic molecules. *Phys. Rev. B*, 72:121405, 2005. (document), 3.1.2, 3.2, 3.7, 6
- [5] Antoine Georges and Y. Meir. Electronic Correlations in Transport through Coupled Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3508, 1999. (document), 1, 4.5.2, 4.4
- [6] M. Reed. Quantum dots. *Scientific American*, 268:118, 1993. 1
- [7] L. Kouwenhoven and C. Marcus. Quantum Dots. *Physics World*, 11:35, 1998. 1
- [8] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995. 1
- [9] A. Mitra, I. Aleiner, and A. J. Millis. Phonon effects in molecular transistors: Quantal and classical treatment. *Phys. Rev. B*, 69(24):245302, 2004. 1, 1.4
- [10] L. Kouwenhoven and L. Glazman. Revival of the Kondo effect. 33, 2001. 1
- [11] Y. Meir, N. S Wingreen, and P. Lee. Low-temperature transport through a quantum dot - the Anderson model out of equilibrium. 70:2601, 1993. 1

- [12] A. C. Hewson. *The Kondo problem to heavy fermions*. Cambridge University Press, 1993. 1, 1.3, 1.3, 2.1, 2.2.1, B, B
- [13] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391:156, 1998. 1
- [14] H. Jeong, A. M. Chang, and M. R. Melloch. The Kondo effect in an artificial quantum dot molecule. *Science*, 293:2221, 2001. 1, 1.3, 4.5, 4.5.2
- [15] C. A. Büsser, E. V. Anda, A. L. Lima, M. A. Davidovich, and G. Chiappe. Transport in coupled quantum dots: Kondo effect versus antiferromagnetic correlation. *Phys. Rev. B*, 62:9907, 2000. 1
- [16] T. Aono and M. Eto. Kondo resonant spectra in coupled quantum dots. *Phys. Rev. B*, 63:125327, 2001. 1
- [17] J. Maddox. Towards the Quantum Computer. *Nature*, 316:573, 1985. 1
- [18] C. H. Bennett and D. P. Divicenzo. Quantum Computing - Towards an Engeneering Era. *Nature*, 377:389, 1995. 1
- [19] I. L. Chuang and Y. Yamamoto. Simple Quantum Computer. *Phys. Rev. A*, 52:3489, 1995. 1
- [20] J. I. Heiblum, M. Yang, and H. Shtrikman. Transmission Phase of a Quantum Dot with Kondo Correlation near the Unitary Limit. 88:076601, 2002. 1
- [21] A. Yacoby, M. Heiblum, D. Mahalu, and H. Shtrikman. Coherence and Phase Sensitive Measurements in a Quantum Dot. 74:4047, 1995. 1
- [22] V. Ferrari, G. Chiappe, and E. V. Anda. Kondo Resonance Effect on Persistent Currents through a Quantum Dot in a Mesoscopic Ring. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5088, 1999. 1, 1.3
- [23] R. Landauer and M. Büttiker. Resistance of Small Metallic Loops. 54:2052, 1985. 1
- [24] M. A. Castner J. H. F Scot-Thomas, S. B. Field. Conductance oscilations periodic in density of states of a one-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 62:583, 1989. 1.2
- [25] U. Meirav, M. A. Castner, and S. J. Wind. Single-electron charging and periodic conductance resonances in GaAs nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 65:771, 1990. 1.2

- [26] Y. Meir, N. S. Wingreen, and P. Lee. Transport through a strong interacting electron system: Theory of periodic conductance oscillations. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3048, 1991. 1.2
- [27] P. W. Anderson. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.*, 124(1):41–53, 1961. 1.2, 3.1
- [28] N. Y. Morgana, D. Abusch-Magder, and M. A. Kastner. Evidence for activated conduction in a single electron transistor. *J. of App. Phys.*, 89:410, 2001. 1.2
- [29] T. H. Chang, K. A. Chen, and C. H. Yang. Fabrication technique for nanometer-scale InAs quantum devices: Observation of quantum interference in Aharonov-Bohm rings and Coulomb blockade in quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18:3493, 2000. 1.2
- [30] J. Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. of Theor. Phys.*, 32:37, 1964. 1.3, 2.2.2
- [31] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, and L. D. Longinotti. Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re Alloys Containing 1% Fe. *Phys. Rev.*, 135:A 1041, 1964. 1.3
- [32] G. A. Fiete and E. J. Heller. Colloquium: Theory of quantum corrals and quantum mirages. 75:933–948, 2003. 1.3, 2
- [33] S. Sasaki, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, S. Tarucha M. Eto, and L. P. Kouwenhoven. Kondo effect in an integer-spin quantum dot. *Nature*, 405:764, 2000. 1.3, 4.5
- [34] T. Inoshita. Condensed matter physics - Kondo effect in quantum dots. *Science*, 281:526–527, 1998. 1.3
- [35] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science*, 281:540–544, 1998. 1.3
- [36] W. Izumida, O. Sakai, and Y. Shimizu. Kondo effects in quantum dots systems. *Physica B*, 261:215–216, 1999. 1.3
- [37] M. Pustilnik and L. I. Glazman. Kondo effect in real quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 87:216601, 2001. 1.3
- [38] K. Kikoin and Y. Avishai. Kondo Tunneling through Real and Artificial Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 86(10):2090–2093, 2001. 1.3
- [39] W. J. Liang, M. P. Shores, and M. Bockrath. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417:725–729, 2002. 1.3

- [40] T. Kuzmenko, K. Kikoin, and Y. Avishai. Kondo effect in molecules with strong correlations. *Physica B-Cond. Matt.*, 359:1460–1462, 2005. 1.3
- [41] J. Park et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistor. *Nature*, 417(6890):722, 2002. 1.3, 1.4
- [42] R. Franco, M.S. Figueira, and E. V. Anda. Lateral Fano resonances and Kondo effect in the strong coupling regime of a T-coupled quantum dot. *Phys. Rev. B*, 73:195305, 2006. 1.3
- [43] V. M. Apel. *Correlação Eletrônica em Sistemas de Pontos Quânticos*. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. 1.3
- [44] S. R. White. Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2863, 1992. 1.3, 1.3
- [45] E. V. Anda. In Preparation. 1.3
- [46] K. G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47:773, 1975. 1.3
- [47] M. A. Cazalilla and J. B. Marston. Time-Dependent Density-Matrix Renormalization Group: A Systematic Method for the Study of Quantum Many-Body Out-of-Equilibrium Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 88:256403, 2002. 1.3
- [48] S. R. White and A. E. Feiguin. Real-Time Evolution Using the Density Matrix Renormalization Group. *Phys. Rev. Lett.*, 93:076401, 2004. 1.3
- [49] A. J. Daley, C. Kollath, and U. Cshollwöck. Time-dependent density-matrix renormalization-group using adaptive effective Hilbert spaces. *J. Stat. Mech.*, P04005, 2004. 1.3
- [50] S; W. Hwang J. H. Oh, D. Ahn D. Optically driven qubits in artificial molecules. *Phys. Rev. A*, 62:052306, 2000. 1.4
- [51] Ned S. Wingreen, Karsten W. Jacobsen, and John W. Wilkins. Inelastic scattering in resonant tunneling. *Phys. Rev. B*, 40(17):11834, 1989. 1.4, 1.4
- [52] Y. García, J. J. Palacios, E. San Fabián, J. A. Vergés, A. J. Pérez-Jiménez, and E. Louis. Electronic transport and vibrational modes in a small molecular bridge: H₂ in Pt nanocontacts. *Phys. Rev. B*, 69(041402(R)), 2004. 1.4

- [53] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Single Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science*, 280:1732–1735, 1998. 1.4
- [54] T. Stauber, R. Zimmermann, and H. Castella. Electron-phonon interaction in quantum dots: A solvable model. *Phys. Rev. B*, 62(11):7336–7343, 2000. 1.4
- [55] David M.-T. Kuo and Y. C. Chang. Tunneling current through a quantum dot with strong electron-phonon interaction. 66:085311, 2002. 1.4
- [56] E. Vernek, E. V. Anda, S. Ulloa, and N. Sandler. Rattling chains. *Nature (Research Highlights)*, 437:430, 2005. 1.4, 5.1, 6
- [57] 7H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, and P. L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-C₆₀ transistor p57. *Nature*, 407(6800):57, 2000. 1.4
- [58] K. Flensberg. Tunneling broadening of vibrational sidebands in molecular transistors. *Phys. Rev. B*, 68(20):205323, 2003. 1.4
- [59] M. I. Vasilevskiy, E. V. Anda, and S. S. Makler. Electron-phonon interaction effects in semiconductor quantum dots: A nonperturbative approach. *Physical Review B*, 70:035318, 2004. 1.4, 3, 3.1, 5.1.2
- [60] P. Orellana, E. Anda, and F. Claro. Dynamic Instabilities in Resonant Tunneling Induced by a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.*, 79(6):1118–1121, 1997. 1.4
- [61] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek. Measurement of the conductance of a hydrogen molecule. *Nature*, 419(6910):906, 2002. 1.4, 3
- [62] E. V. Anda and F. Flores. The role of inelastic scattering in resonant tunneling heterostructures. *Journal of Phys. Cond. Matt.*, 3:9087, 1991. 1.4
- [63] T. Tasai and M. Eto. Transport properties of quantum dots with strong electron-phonon. *Physica E*, 17:139, 2003. 1.4, 3.1.2, 6
- [64] J. W. Gadzuk and M. Plihal. Quantum mirages in scanning tunneling spectroscopy of Kondo adsorbates: Vibrational signatures. 68:235413, 2003. 2

- [65] M. A. Schneider, L. Vitali, and P. Wahl. Kondo state of Co impurities at noble metal surfaces. *App. Phys. A - Materials Science and Processing*, 80:937–941, 2005. 2
- [66] L. Limot and R. Berndt. Kondo effect and surface-state electrons. *App. Surface Science*, 237:576–580, 2004. 2
- [67] A. Lobos and A. A. Aligia. One- and many-body effects on mirages in quantum corrals. 68:035411, 2003. 2
- [68] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1965. 2.1, 2.1
- [69] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Phys. Rev.*, 149:491, 1966. 2.2.2, B
- [70] C. Lacroix. Density of states for the Anderson model. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 11:2389–2397, 1981. 2.2.2, 2.2.2, 2.2.2, 4.2
- [71] F. D. M. Haldane. Scaling Theory of the Asymmetric Anderson Model. *Phys. Rev. Lett.*, 40:416, 1978. 2.2.2
- [72] V. M. Apel. *Correlação Eletrônica em sistemas de pontos quânticos*. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. 2.2.2
- [73] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, M. C. Van Hermet, and J. M. Van Ruitenbeek. Measurement of the conductance of a hydrogen molecule. *Nature*, 419:906, 2002. 3
- [74] D. Djukic, K. S. Thygesen, and C. Untiedt. Stretching dependence of the vibration modes of a single-molecule Pt-H₂-Pt bridge. *Phys. Rev. B*, 71(16):161402(R), 2005. 3
- [75] H. Fröhlich, H. Pelzer, and S. Zireau. *Phylos. Mag.*, 41:221, 1950. 3.1
- [76] D. G. Mahan. *Many-Particle Physics*. McGraw-Hill, 1990. 3.1, A
- [77] G. D. Mahan. *Many-particle physics*. Kluwer Academic, New York, 2000. 3.1
- [78] P. Meystre and M. Sargent III. *Elements of Quantum Optics*. Springer-Verlag, Berlin, 1998. 3.1
- [79] D. N. Zubarev. Double-time Green functions in statistical physics. *Phys. Uspekhi*, 71(3):71–116, 1960. 3.1, A

- [80] L. P. Kadanoff and G. Baym. *Quantum Statistical Mechanics*. Benjamin, New York, 1962. 3.1.1, A
- [81] L. V. Keldysh. Diagram Technique for Nonequilibrium Processes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 47:1515, 1964. 3.1.1, 4.5.1
- [82] J. H. Davies, S. Hershfield, and P. Hyldgaard. Time-Dependent Transport in Interacting and Non-Interacting Resonant Tunneling Systems. *Phys. Rev. B*, 50:5528, 1993. 3.1.1
- [83] S. Jorda. Theory of Rabi splitting in cavity-embedded quantum wells. *Phys. Rev. B*, 50:18960, 1994. 3.1.2
- [84] E. Leobandung, L. J. Guo, and S. Y. Choua. Single hole quantum dot transistors in silicon. *App. Phys. Lett.*, 67:2338, 1995. 4.1
- [85] Piers Coleman. $1/N$ expansion for the Kondo lattice. *Phys. Rev. B*, 28(8):5255, 1983. 4.1, 4.1.1
- [86] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron transport through double quantum dots. *Review of Modern Physics*, 75:1, 2003. 4.5
- [87] P. S. Cornaglia and D. R. Grempel. Strongly correlated regimes in a double quantum dot device. *Phys. Rev. B*, 71:075305, 2005. 4.5
- [88] Bing Dong and X. L. Lei. Kondo effect and antiferromagnetic correlation in transport through tunneling-coupled double quantum dots. *Phys. Rev. B*, 65:241304(R), 2002. 4.5, 4.5.2
- [89] C. A. Büsser, G. B. Martins, and K. A. Al-Hassanieh. Interference effects in the conductance of multilevel quantum dots. *70:245303*, 2004. 4.5, 4.5.2
- [90] V. M. Apel, Maria A. Davidovich, and G. Chiappe. Phase effects on the conductance through parallel double dots. *Phys. Rev. B*, 72(12):125302, 2005. 4.5, 4.5.2
- [91] Myung-Hoon Chung. Triplet-singlet transition in a quantum dot with disorder. *Phys. Rev. B*, 70:113302, 2004. 4.5
- [92] E. Vernek, N. Sandler, S.E. Ulloa, and E.V. Anda. Kondo regime of a quantum dot molecule: A finite-U slave boson approach. *Physica E*, In Press, 2006. 4.5, 5.1
- [93] Guo-Hui Ding and Bing Dong. Persistent current in a mesoscopic ring coupled with a quantum dot. *Phys. Rev. B*, 67:195327, 2003. 4.5.2

- [94] Chul Koo Kim Guo-Hui Ding and Kyun Nahm. Fano resonance in electron transport through parallel double quantum dots in the Kondo regime. *Phys. Rev. B*, 71(20):205313, 2005. 4.5.2
- [95] A. L. Chudnovskiy and S. E. Ulloa. Kondo and mixed-valence regimes in multilevel quantum dots. *Phys. Rev. B*, 63(16):165316, 2001. 4.5.2, 4.5.2
- [96] T. V. Shahbazyan and S. E. Ulloa. Localized states in a strong magnetic field: Resonant scattering and the Dicke effect. *Phys. Rev. B*, 57(11):6642–6653, 1998. 4.5.2, 4.5.2
- [97] E. Vernek, E. V. Anda, S. E. Ulloa, and N. Sandler. Phonon Rabi-assisted tunneling regimes in diatomic molecules. *cond-mat/0701356 submitted to Phys. Rev. B*. 6
- [98] C. Zener. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. *Phys. Rev.*, 81:440, 1951. B
- [99] E. V. Anda. Green function solution for two hybridized electronic bands. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14:1037, 1981. D, D

A

Método das funções de Green em sistemas de muitos corpos.

As funções de Green na Mecânica Estatística é uma generalização do conceito de funções de correlação. Elas permitem o cálculo dos valores esperados dos observáveis de um sistema físico. As funções de Green são de grande utilidade quando for possível formular e resolver as suas equações de movimento, tarefa essa que em geral não pode ser resolvida em forma exata. Na prática, os sistemas físicos de interesse constituídos de partículas interagentes não têm solução exata, o que nos restringe a resolver os problemas de maneira aproximada. Isso pode à primeira vista nos causar uma certa frustração, mas o fato é que podemos fazer aproximações de modo a simplificar o problema e ainda descrever razoavelmente bem alguns sistemas. Nesse capítulo vamos introduzir as funções de Green e o método das equações de movimento[79, 80, 76].

Podemos considerar em e Mecânica Estatística diferentes tipos de funções de Green. Aqui introduziremos três tipos, a função de Green causal, a retardada e a avançada. Elas são definidas respectivamente como:

$$G_c(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^c = -i\langle TA(t)B(t') \rangle, \quad (\text{A.1})$$

$$G_r(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^r = -i\theta(t - t')\langle[A(t), B(t')]_\eta\rangle, \quad (\text{A.2})$$

$$G_a(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^a = i\theta(t' - t)\langle[A(t), B(t')]_\eta\rangle, \quad (\text{A.3})$$

onde T é o operador de ordenação temporal.

A.1

Equação de movimento para as funções de Green

Na maior parte dessa tese utilizaremos a função de Green retardada, portanto vamos desenvolver suas equações de movimento. A fim de simplificar a notação vamos omitir o subíndice r na função retardada. Sempre que nos referirmos a outro tipo de função de Green vamos indica-la com seu respectivo

subíndice. Derivando ambos os membros da Eq. (A.3) temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}G(t, t') &= \frac{d}{dt}\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i\frac{d}{dt}\theta(t-t')\langle[A(t), B(t')]_{\eta}\rangle \\ &+ \langle\langle \frac{d}{dt}A(t); B(t') \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde utilizamos a equação de movimento do operador A ,

$$\frac{dA}{dt} = -i[A, H]_{-}. \quad (\text{A.5})$$

observando que a função $\theta(t)$ pode ser definida como

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t) dt \quad (\text{A.6})$$

temos

$$\frac{d}{dt}\theta(t) = \delta(t) \quad (\text{A.7})$$

Assim podemos escrever,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle &= -i\delta(t-t')\langle[A(t), B(t')]_{\eta}\rangle \\ &-i\theta(t-t')\langle[-i[A(t), H]_{-}; B(t')]\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

portanto,

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \delta(t-t')\langle[A(t), B(t')]_{\eta}\rangle + \langle\langle [A(t), H]_{-}; B(t') \rangle\rangle. \quad (\text{A.9})$$

Essa é a equação de movimento para a função de Green dependente do tempo. Como as funções de Green dependem, apenas de $t - t'$ podemos tomar a transformada de Fourier em ambos os membros da Eq. A.9, fazendo $t' = 0$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}\left\{i\frac{d}{dt}\langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle\right\} &= \mathfrak{F}\left\{\delta(t-t')\langle[A(t), B(t')]_{\eta}\rangle\right\} \\ &+ \mathfrak{F}\left\{\langle\langle [A(t), H]_{-}; B(t') \rangle\rangle\right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

obtendo

$$\boxed{\omega\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \langle[A, B]_{\eta}\rangle + \langle\langle [A, H]_{-}; B \rangle\rangle_{\omega}}, \quad (\text{A.11})$$

onde definimos a transformada de Fourier como

$$\mathfrak{F}\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(k)e^{-ikx} dk. \quad (\text{A.12})$$

A expressão (A.11) é equação de movimento para as funções de Green no espaços das energias é a expressão fundamental para nossos cálculos. O subíndice ω indica que as funções de Green estão no espaço das energias.

Na expressão (A.11) a energia ω deve ser entendida com uma continuação analítica no espaço complexo. Para efeitos de cumprir com as definições (A.2) e (A.3) $\omega \rightarrow \omega + i\eta$ para as funções de Green retardadas e $\omega \rightarrow \omega - i\eta$ para as avançadas, sendo η um infinitesimal. Isso permite a convergência das integrais de Fourier acima.

O segundo termo da equação de movimento (Eq. A.11) gera uma serie de novas funções de Green, para as quais precisamos calcular iterativamente as equações de movimento, o que gera um hierarquia de funções de Green. A dificuldade em manusear as equações de movimento é que as funções de Green assim geradas são cada vez mais complicadas, quando o Hamiltoniano do sistema possui termos de muitos corpos. Nesse caso precisamos fazer certas aproximações a fim de truncar a hierarquia, obtendo um sistema fechado de equações. Na maior parte dos cálculos desta tese vamos utilizar as equações de movimento para determinar as funções de Green de interesse. As aproximações a serem feitas serão discutidas com cuidado, à medida em que forem sendo feitas.

A.2 Valores esperados

Uma vez determinadas uma expressão para a função de Green desejada, podemos calcular diversas quantidades físicas de interesse. Elas, em geral envolvem valores esperados de produtos de operadores, por exemplo, a carga eletrônica $\langle c^\dagger c \rangle$, o número médio de bósons $\langle b^\dagger b \rangle$, etc. Tais valores podem, em geral, ser calculados a partir das funções de Green. Sendo A e B dois operadores quaisquer podemos calcular o valor esperado do produto AB por

$$\langle AB \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (\text{A.13})$$

onde

$$J(\omega) = \frac{i}{2\pi} [G(\omega + i\eta) - G(\omega - i\eta)] \quad (\text{A.14})$$

é chamada de densidade espectral, $G(\omega) = \langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega$ com η sendo um infinitesimal e $f(\omega)$ é a função de distribuição fermiônica ou bosônica.

Dependendo da natureza dos operadores A e B ela é dada por,

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\omega-\mu)} \mp 1}, \quad (\text{A.15})$$

onde $\beta = 1/(k_B T)$, sendo T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann e μ o potencial químico. O sinal $+$ ($-$) corresponde a férmion (boson).

A.3

A partícula livre

A título de exemplo vamos aplicar as técnicas da equação de movimento para encontrar a função de Green de uma partícula livre. Como sabemos, devido à simetria de translação espacial, para a partícula livre o momento linear \vec{k} é um bom número quântico. Em segunda quantização podemos escrever o Hamiltoniano para um tal sistema como

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad (\text{A.16})$$

onde o operador $c_k^\dagger(c_k)$ cria(aniquila) um férmion com momento k e energia ϵ_k . De acordo com a Eq. (A.11) podemos escrever

$$G_{kk'} \equiv \langle \langle c_k; c_{k'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{k'k}}{\omega - \epsilon_k + i\eta}. \quad (\text{A.17})$$

A função delta no numerador garante que a função de Green é não nula somente se $k' = k$, o que impõe a conservação do momento linear. Com a expressão acima podemos determinar valor esperado $n_k \equiv \langle c_k^\dagger c_k \rangle$. Pela Eq. (A.13) temos

$$n_k = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (\text{A.18})$$

onde

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} - \frac{1}{\omega - \epsilon_k - i\eta} \right] \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \eta^2} \\ &= \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{G_{kk}(\omega)\} \\ &= \delta(\omega - \epsilon_k). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A última linha da equação acima segue do fato que podemos escrever a função delta de Dirac como

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{(x - x_0)^2 + \epsilon^2}. \quad (\text{A.20})$$

Voltando à Eq. (A.18) podemos escrever

$$n_k = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \epsilon_F)} + 1} \quad (\text{A.21})$$

onde ϵ_F é o nível de Fermi, expressão idêntica à (A.15) como corresponde.

B

Acoplamento antiferromagnético no modelo de Anderson interagente: Transformação de Schrieffer-Wolff

Neste apêndice vamos mostrar de maneira breve como surge a correlação antiferromagnética entre spins localizados e spin de condução no Hamiltoniano de Anderson interagente, Eq. (2.29). Apresentaremos com mais detalhes os cálculos desenvolvido por Hewson na Ref. [12].

Suponhamos que o sistema se encontra numa situação em que seu estado fundamental constitui de um único elétron na impureza. Vamos derivar um Hamiltoniano efetivo que leva em conta os processos virtuais envolvendo os estados excitados. Esses estados excitados necessariamente envolverão estados de zero e dois elétrons na impureza. Vamos decompor a função de onda do sistema em funções de ondas correspondentes a essas ocupações,

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

Onde, Ψ_n correspondem à componente da função de onda total projetada no espaço de Hilbert correspondente a n elétrons na impureza. Pode-se projetar também o Hamiltoniano sobre esse espaço. O Hamiltoniano projetado pode ser escrito por:

$$H = \begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.2})$$

onde

$$H_{mn} = P_m H P_n. \quad (\text{B.3})$$

Aqui, P_n é o operador de projeção sobre o respectivo espaço de Hilbert contendo n elétrons na impureza e H é o Hamiltoniano de Anderson dado

pela Eq. (2.29). Explicitamente esses operadores podem ser escritos como:

$$P_0 = (1 - n_{d\uparrow})(1 - n_{d\downarrow}) \quad (\text{B.4a})$$

$$P_1 = n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow} - 2n_{d\uparrow}n_{d\downarrow} \quad (\text{B.4b})$$

$$P_2 = n_{d\uparrow}n_{d\downarrow}. \quad (\text{B.4c})$$

A Equação de Shřrodinger, $H\Psi = E\Psi$, se escreve entãõ:

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & 0 \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ 0 & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Onde já tomamos o fato de que o Hamiltoniano não conecta subspaços contendo diferença de mais de um eletrons, ($H_{02} = H_{20} = 0$), além disso como o Hamiltoniano deve ser hermitiano temos necessariamente $H_{10} = H_{01}^\dagger$ e $H_{21} = H_{12}^\dagger$. Usando a Eq.B.5 podemos escrever

$$H_{00}\Psi_0 + H_{01}\Psi_1 = E\Psi_0, \quad (\text{B.6a})$$

$$H_{10}\Psi_0 + H_{11}\Psi_1 + H_{12}\Psi_2 = E\Psi_1, \quad (\text{B.6b})$$

$$H_{21}\Psi_1 + H_{22}\Psi_2 = E\Psi_2. \quad (\text{B.6c})$$

Resolvendo o sistema acima para Ψ_1 temos:

$$[H_{10}(E - H_{00})^{-1}H_{01} + H_{11} + H_{12}(E - H_{22})^{-1}H_{21}] \Psi_1 = E\Psi_1. \quad (\text{B.7})$$

Até agora nenhuma aproximação foi feita, e obtemos um Hamiltoniano efetivo que atua apenas no subspaço de Ψ_1 . Da equação acima o identificamos por

$$\tilde{H}_{11} = H_{10}(E - H_{00})^{-1}H_{01} + H_{11} + H_{12}(E - H_{22})^{-1}H_{21}. \quad (\text{B.8})$$

Note que é necessário determinar explicitamente H_{10} , H_{00} , H_{01} , H_{11} , H_{12} , H_{22} e H_{21} . De acordo com a Eq. (B.3) e pelas Eqs. (B.4a-B.4c) e (2.29), depois de

alguma algebra de operadores um pouco tediosa podemos escrever:

$$H_{00} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = H_0, \quad (\text{B.9a})$$

$$H_{11} = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \quad (\text{B.9b})$$

$$H_{10} = \sum_{k\sigma} V_k c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} (1 - n_{d\bar{\sigma}}) \quad (\text{B.9c})$$

$$H_{01} = \sum_{k\sigma} V_k^* c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} (1 - n_{d\bar{\sigma}}) \quad (\text{B.9d})$$

$$H_{22} = (2\epsilon_d + U + H_0) n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (\text{B.9e})$$

$$H_{21} = \sum_{k\sigma} V_k c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} n_{d\bar{\sigma}} \quad (\text{B.9f})$$

$$H_{12} = \sum_{k\sigma} V_k^* c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}}. \quad (\text{B.9g})$$

Podemos calcular então, por exemplo o último termo da Eq. (B.7). Antes de utilizar a expressão acima, vamos expandir esse termo em série de Taylor,

$$H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} = H_{12} \frac{1}{E} \left[1 + \frac{H_{22}}{E} + \left(\frac{H_{22}}{E} \right)^2 + \dots \right] H_{21}, \quad (\text{B.10})$$

Agora, substituindo a Eq. (B.9g) e (B.9f) podemos escrever:

$$\begin{aligned} H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} &= \sum_{\substack{kk' \\ \sigma\sigma'}} V_k^* c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} \frac{1}{E} \left[1 + \frac{H_{22}}{E} + \left(\frac{H_{22}}{E} \right)^2 + \dots \right] \\ &\quad \times V_{k'} c_{d\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} n_{d\bar{\sigma}'}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Observando que

$$\begin{aligned} c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} H_{22} &= c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} (2\epsilon_d + U + H_0) n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \\ &= (2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0) c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \\ &= (2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0) c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

com isso podemos escrever a (B.11) como

$$\begin{aligned} H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} &= \sum_{\substack{kk' \\ \sigma\sigma'}} V_k^* V_{k'} \frac{1}{E} \left[1 + \frac{2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0}{E} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0)^2}{E^2} + \dots \right] \\ &\quad \times c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} n_{d\bar{\sigma}'}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Podemos agora reorganizando a expansão entre colchetes acima, para tanto escrevamos:

$$\frac{1}{E} \left[1 + \frac{2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0}{E} + \frac{(2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0)^2}{E^2} + \dots \right] = [E - 2\epsilon_d + U - \epsilon_k + H_0]^{-1} = \frac{-1}{\epsilon_d - U - \epsilon_k} \left[1 - \frac{E - \epsilon_d - H_0}{\epsilon_d - U - \epsilon_k} \right]. \quad (\text{B.14})$$

Substituindo esta última na (B.13) e rearranjando os operadores podemos escrever

$$H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} = \sum_{\substack{kk' \\ \sigma\sigma'}} \frac{-V_k^* V_{k'}}{\epsilon_d - U - \epsilon_k} \left[1 - \frac{E - \epsilon_d - H_0}{\epsilon_d - U - \epsilon_k} \right]^{-1} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d\sigma'}^\dagger n_{d\bar{\sigma}}. \quad (\text{B.15})$$

Note que até agora nenhuma aproximação foi feita. Vamos agora desprezar o segundo termo entre colchetes da expressão acima. Isso significa que os efeitos dos processos virtuais do subspaço $n = 2$ sobre o subspaço $n = 1$ está sendo tomado em ordem zero no segundo termo entre colchetes. A fim de verificar o acoplamento antiferromagnético na expressão acima vamos fazer explicitamente a soma em σ e σ' na Eq. B.15. Tomando $\sigma = \downarrow$ e $\sigma' = \uparrow$.

$$H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} = \sum_{kk'} \frac{-V_k^* V_{k'}}{\epsilon_d + U - \epsilon_k} \left[c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow} c_{d\downarrow} c_{d\uparrow}^\dagger + c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^\dagger + c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} c_{d\uparrow} c_{d\uparrow}^\dagger n_{d\downarrow} + c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow} c_{d\downarrow} c_{d\downarrow}^\dagger n_{d\uparrow} \right]. \quad (\text{B.16})$$

No subspaço $n_d = 1$ podemos escrever $S^+ = c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\downarrow}$, $S^- = c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\uparrow}$, $n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow} = 1$, $S_z = \frac{1}{2}(n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow})$ e $n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} = 0$. Com isso obtemos

$$H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} = \sum_{kk'} \frac{V_k^* V_{k'}}{\epsilon_d + U - \epsilon_k} \cdot \left[S^+ c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow} + S^- c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} + 2S_z \left(c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow} \right) - \sum_{\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} n_{d\sigma} \right] \quad (\text{B.17})$$

onde definimos Observe que os dois primeiros termos entre parênteses da expressão acima envolve “*spin flip*”, que é a essência do efeito Kondo. Esses dois termos com terceiro corresponde ao modelo s-d proposto primeiramente por Zener em 1951, (Ref. [98]). O último termo por sua vez é um potencial espalhador não magnético. Procedendo de maneira semelhante para o primeiro termo da Eq. (B.7) e juntamente com essa última expressão obteremos um

Hamiltoniano efetivo com um acoplamento efetivo

$$J_{kk'} = V_k^* V_{k'} \left[\frac{1}{\epsilon_d + U - \epsilon_k} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right]. \quad (\text{B.18})$$

mais um termo de potencial espalhador, (veja seção 1.6 e 1.7 da Ref. [12]). Essas aproximações são válidas quando o elétron localizado não tem energia suficiente para sair da impureza, isto é $|\epsilon_F - \epsilon_d| \gg |\epsilon_k|$. O regime Kondo é atingido quando $\epsilon_d < \epsilon_F$ e $\epsilon_d + U > \epsilon_F$, veja figura 1.7. Nessas condições $J_{kk'} > 0$, o que favorece um acoplamento antiferromagnético. Schrieffer e Wolff Ref. [69] foram os primeiros a derivar o Hamiltoniano de Kondo a partir do Hamiltoniano de Anderson interagente, onde utilizaram uma transformação canônica.

C Funções de Green para uma cadeia linear semi-infinita

Para deduzir uma expressão para uma cadeia linear infinita no modelo tight-binding vamos usar as idéias do grupo de renormalização. Nesse modelo o Hailotoniano do sistema pode ser escrito como

$$H_{TB} = \sum_{i=1}^{\infty} t c_i^\dagger c_{i+1}, \quad (C.1)$$

onde, por conveniência consideramos a energia diagonal como sendo zero. Esse sistema pode ser representado como na figura C.1. A figura C.2 representa de renormalização. Para determinar a função de Green do sítio da extremidade sítio 1 da figura C.1 vamos representar a cadeia por um único sítio 1 efetivo, vestido com o restante da cadeia, como mostra a Fig. C.2a. Denotemos a função

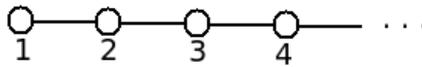


Figura C.1: Representação de uma cadeia linear semi-infinita no modelo tight-binding.

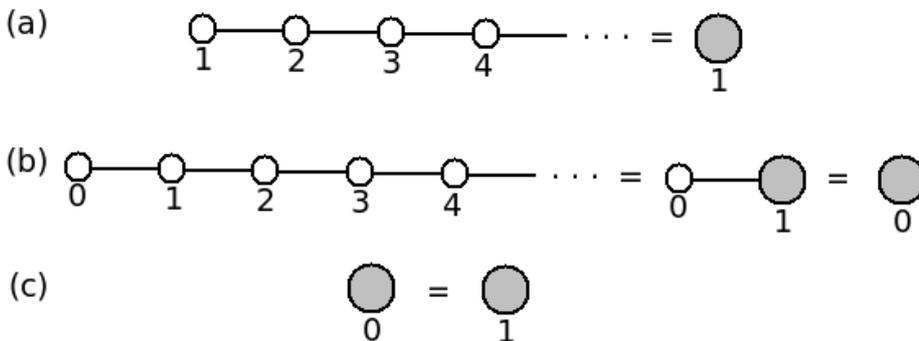


Figura C.2: Diagrama de renormalização da cadeia linear semi-infinita.

de Green despida de cada sítio da cadeia por

$$g_0(\omega) = \frac{1}{\omega} \quad (\text{C.2})$$

e do sítio renormalizado por $\tilde{g}(\omega)$, esse último a ser determinado. Da Fig. C.2b, usando as equações de movimento, podemos escrever (omitindo por instantes a dependência em ω por simplicidade de notação):

$$G_{00} = g_0 + \tilde{g}tG_{10} \quad (\text{C.3})$$

e

$$G_{10} = g_0tG_{00}. \quad (\text{C.4})$$

Resolvendo essas duas últimas para G_{00} temos:

$$G_{00} = \frac{g_0}{1 - \tilde{g}t^2g_0}. \quad (\text{C.5})$$

Pela figura C.2c podemos escrever $G_{00} = \tilde{g}$ ou

$$\tilde{g} = \frac{g_0}{1 - \tilde{g}t^2g_0} \Rightarrow -t^2g_0\tilde{g}^2 + \tilde{g} - g_0 = 0. \quad (\text{C.6})$$

A solução para a equação do segundo grau acima é:

$$\tilde{g} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4g_0^2t^2}}{-2g_0t^2}. \quad (\text{C.7})$$

substituindo a Eq. C.2 obtemos finalmente

$$\tilde{g}(\omega) = \frac{\omega - \sqrt{\omega^2 - 4t^2}}{2t^2}. \quad (\text{C.8})$$

O sinal da Eq C.7 foi escolhido a fim de garantir que $\tilde{g} \sim 1/\omega$ quando $\omega \rightarrow \infty$. A parte imaginária de \tilde{g} só é não nula para $|\omega| < 2t$ e tem a forma de uma semicircunferência de raio $2t$. A densidade de estados é dada por $\tilde{\rho}(\omega) = -1/\pi \text{Im}\tilde{g}(\omega) = \frac{1}{2\pi t^2} \sqrt{\omega^2 - 4t^2} \theta(2t - \omega) \theta(2t + \omega)$. Note que a densidade de estados já está normalizada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi t^2} \int_{-2t}^{2t} \sqrt{\omega^2 - 4t^2} d\omega = \frac{1}{2\pi t^2} \left[\frac{1}{2} \pi (2t)^2 \right] = 1. \quad (\text{C.9})$$

D

Funções de Green de um ponto quântico com dois níveis interagentes

Nesse apêndice vamos deduzir uma expressão exata para a função de Green local de um ponto quântico com dois níveis interagentes. O sistema a ser considerado pode ser descrito pelo Hamiltoniano,

$$H = \sum_{i=\alpha,\beta} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + U' \sum_{\sigma\sigma'} n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma'} \quad (\text{D.1})$$

Vamos utilizar as funções de Green definidas como[99],

$$G_{xyz}^{i\sigma}(\omega) = \langle \langle n_{j\sigma}^x n_{j\bar{\sigma}}^y n_{i\bar{\sigma}}^z c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (\text{D.2})$$

Na expressão acima, os índices i e j deve ser tais que se $i = \alpha$ então $j = \beta$ e vice-versa e x, y e z assumem valores 1 ou 2, de sendo $n_{i\sigma}^{(1)} = n_{i\sigma}$ e $n_{i\sigma}^{(2)} = 1 - n_{i\sigma}$. Na ausência da interação EF e dos acoplamentos com os reservatórios essa função de Green tem forma exata,

$$G_{xyz}^{i\sigma}(\omega) = \frac{\langle n_{j\sigma}^x n_{j\bar{\sigma}}^y n_{i\bar{\sigma}}^z \rangle}{\omega - E_i^{xyz}}, \quad (i \neq j) \quad (\text{D.3})$$

onde[99]

$$E_i^{xyz} = \epsilon_i + (2 - x)U_i + (4 - y - z)U'. \quad (\text{D.4})$$

A função de Green local é obtida por,

$$G_{i\sigma}(\omega) = \sum_{x,y,z} G_{xyz}^{i\sigma}(\omega) = \sum_{x,y,z} \frac{\langle n_{i\sigma}^x n_{j\sigma}^y n_{j\bar{\sigma}}^z \rangle}{\omega - E_i^{xyz}}. \quad (\text{D.5})$$

A fim de considerar o caso estudado no capítulo 5 vamos supor inicialmente que $U_i = U' = \infty$. Assim,

$$G_{i\sigma}(\omega) = \frac{P_{i\sigma}}{\omega - \epsilon_i}, \quad (\text{D.6})$$

onde

$$\begin{aligned}
 P_{i\sigma} &= \langle (1 - n_{i\bar{\sigma}})(1 - n_{j\sigma})(1 - n_{j\bar{\sigma}}) \rangle \\
 &= 1 - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{j\sigma} \rangle - \langle n_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}}n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}}n_{j\sigma} \rangle \\
 &\quad + \langle n_{i\bar{\sigma}}n_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}} \rangle
 \end{aligned} \tag{D.7}$$

Em princípio, todas as combinações que possuem mais de um elétron no PQ deve se anular, no entanto vamos preservar as combinações em que contenham 2 elétrons no PQ, sendo que eles residam em níveis diferentes e possuam mesmas projeções de spin. Assim, dessas combinações apenas o sexto termo da expressão acima deve ser preservado, obtendo portanto,

$$P_{i\sigma} = 1 - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{j\sigma} \rangle - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}}n_{j\bar{\sigma}} \rangle. \tag{D.8}$$

Note que a correlação $\langle n_{i\bar{\sigma}}n_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}n_{i\sigma} \rangle$ pode ser calculado como,

$$\langle n_{i\bar{\sigma}}^{(x)}n_{j\sigma}^{(y)}n_{j\bar{\sigma}}^{(z)}n_{i\sigma} \rangle = \frac{-1}{\pi} \int \text{Im}G_{xyz}^{i\sigma}(\omega)f(\omega)d\omega, \tag{D.9}$$

onde $f(\omega)$ é a distribuição de Fermi. É fácil notar que

$$\langle n_{j\sigma}n_{i\sigma} \rangle = \frac{-1}{\pi} \int \text{Im} \sum_{x,z} G_{x1z}^{i\sigma}(\omega)f(\omega)d\omega. \tag{D.10}$$

Efetuando a soma acima e negligenciando os termos que correspondam a uma interação infinita obtemos,

$$\langle n_{j\sigma}n_{i\sigma} \rangle = \frac{-1}{\pi} \int \text{Im} \frac{\langle n_{j\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_i} f(\omega)d\omega. \tag{D.11}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)