



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS)

Departamento de Física e Química (DFQ)

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
(PPGCM)**

**Espalhamento e interferência eletrônica entre
estados induzidos por impurezas em semimetais de
Dirac e Weyl**

Yuri Policei Marques

Doutorado

15 de julho de 2019

Ilha Solteira, São Paulo, Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ESPALHAMENTO E INTERFERÊNCIA ELETRÔNICA
ENTRE ESTADOS INDUZIDOS POR IMPUREZAS EM
SEMIMETAIS DE DIRAC E WEYL**

YURI POLICEI MARQUES

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP - Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira - SP

julho/2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M389e Marques, Yuri Policei.
Espalhamento e interferência eletrônica entre estados induzidos por impurezas em semimetais de Dirac e Weyl / Yuri Policei Marques. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
119 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio
Inclui bibliografia

1. Semimetal de Weyl. 2. Semimetal de Dirac. 3. Interferência entre impurezas. 4. Espalhamento eletrônico.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Espalhamento e interferência eletrônica entre estados induzidos por impurezas em semimetais de Dirac e Weyl

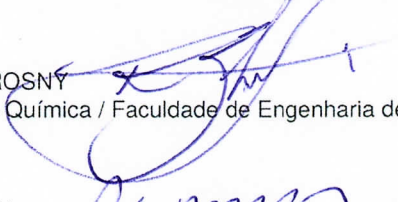
AUTOR: YURI POLICEI MARQUES

ORIENTADOR: ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. GEORGE BALSTER MARTINS
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia


Prof. Dr. FABRICIO MACEDO DE SOUZA
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Ilha Solteira, 03 de julho de 2019

© 2018 Yuri Policei Marques

All rights reserved

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Evandro (in memoriam) e Tereza por todo o amor incondicional e suporte ao longo da minha vida. Cuja generosidade, altruísmo e confiança foram fonte de inspiração em todos os momentos. É um privilégio único fazer parte de suas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que fizeram parte do processo de construção desta pesquisa, em especial:

- Ao meu orientador, professor Antonio Carlos Ferreira Seridonio, pela sabedoria, incentivo, motivação e paciência em me orientar, que possibilitaram o aprendizado de todo o processo de produção de artigos científicos, possibilitando uma enorme evolução dentro da carreira acadêmica.
- Ao professor Ivan A. Shelykh pela hospitalidade durante minha estadia na ITMO University em São Petersburgo, possibilitando grandes discussões e desenvolvimento pessoal e profissional.
- Aos meus amigos de pós graduação, Luciano Ricco, William Mizobata, Renan de Oliveira e José Eduardo, membros do *Strongly Correlated System Group*, pela contribuição direta e indireta na produção da presente tese.
- À minha mãe, Maria Tereza, que mesmo nos momentos mais difíceis foi capaz, através do seu amor, paciência e delicadeza, ensinar os principais valores da vida. Suas longas horas de trabalho madrugada a dentro, com períodos de sono menores que quatro horas, sempre serão minha fonte de inspiração.
- Ao meu pai, *Evandro (in memoriam)*, por ter sido grande companheiro e amigo durante minha vida. E que mesmo nos momentos mais difíceis, lutando contra sua doença, não perdeu a paixão pela vida, seu humor sagaz, e sua força e resistência frente a qualquer dificuldade, as quais sempre admirei.
- À minha irmã, Natasha Policei, que tem dividido todos os altos e baixos da nossa existência desde a minha infância. Seu carinho e generosidade tem sido vitais durante minha vida.
- À minha esposa, Janaina Mendes, por repartir comigo todos os momentos nos últimos 10 anos. Tem sido um grande privilégio fazer parte da sua vida e conviver com uma pessoa tão cheia de vitalidade e paixão. Seu amor e carinho são cruciais na minha vida.
- Aos meus amigos, Anderson, Bruno, Diego, Eduardo, Eric, Felipe, Jean, Júlio, Leandro, Márcio, Paulo e Rafael, que durante toda minha jornada acadêmica estiveram por perto auxiliando nas escolhas pessoais e profissionais, contribuindo muito para meu desenvolvimento.
- À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo suporte financeiro, sem o qual seria extremamente difícil a realização desta pesquisa.

Muito Obrigado!

Yuri Policei Marques

Prefiro os que me criticam, porque me corrigem, aos que me elogiam, porque me corrompem.

[Santo Agostinho]

Orientador

Antonio C. F. Seridonio

Autor

Yuri P. Marques

Espalhamento e interferência eletrônica entre estados induzidos por impurezas em semimetais de Dirac e Weyl

Resumo

Embora o estado fundamental de moléculas covalentes diatômicas na natureza seja inevitavelmente ligante com primeiro estado excitado antiligante, foi demonstrado teoricamente que um par de impurezas, colocadas dentro de um semimetal de Dirac tridimensional, pode exibir um estado fundamental antiligante. Esse contraste com a natureza de moléculas isoladas surge devido a emergência de uma inesperada interação de longo alcance mediada pelos elétrons de condução com comportamento relativístico inerente ao semimetal de Dirac. Os perfis dos orbitais moleculares ligante e antiligante desse estado molecular são obtidos por meio da determinação teórica da densidade local de estados na superfície, cuja medida experimental pode ser realizada com auxílio da microscopia de corrente de tunelamento. Para o semimetal de Weyl, foi evidenciado que a quebra de simetria de reversão temporal é responsável por uma transição energética de *s*- para *p-wave* nos orbitais individuais das impurezas. Como consequência dessa transição e da característica direcional dos orbitais *p-wave*, a interferência entre as impurezas produz orbitais do tipo σ_p quando frontais e do tipo π quando paralelas. Além disso, foi verificado que o surgimento do efeito magneto quiral, devido a separação dos nós de Weyl com quiralidades opostas, produz polarização nos orbitais moleculares via oscilações de Friedel. Por fim, foi analisado o efeito dos graus de liberdade de vibração da rede, presentes em qualquer sistema realístico, na formação dos estados moleculares (anti)ligante, revelando uma transição suave da natureza do estado fundamental de antiligante para ligante em função do aumento da temperatura do sistema.

Palavras-chaves: Semimetal de Weyl, Semimetal de Dirac, Interferência entre impurezas, Espalhamento eletrônico.

Advisor

Antonio C. F. Seridonio

Author

Yuri P. Marques

Electronic scattering and interference between impurities induced states in Dirac and Weyl semimetals

Abstract

Although the ground state of the diatomic molecules in nature is inevitably bonding with its first excited state is antibonding, it was demonstrate theoretically that a pair of impurities, placed buried in three-dimensional Dirac semimetals, may exhibit an antibonding ground state. This contrast with the nature of isolated molecules emerges due to an unexpected long-range interaction mediated by the conduction electrons with relativist behavior inherent to Dirac semimetal. The bonding and antibonding molecular profiles were obtained by theoretical determination of the local density states on the system surface, whose experimental measurement can be performed with the help of tunneling current microscopy. For the Weyl semimetal, it was evidenced that the time reversal symmetry break is responsible for an energy transition from s- to p-wave in the individual orbitals of the impurities. As a consequence of this transition and the directional characteristic of the p-wave orbitals, the interference between the impurities produces σ_p -type orbitals when frontal and π -type orbitals when parallel. In addition, it was found that the appearance of the chiral magneto effect, due to the separation of the Weyl nodes with opposite chiralities, produces polarization in the molecular orbitals via Friedel oscillations. Lastly, it was addressed the effect of vibrational degrees of freedom, which are present in any realistic system, in the formation and features of (anti)bonding molecular state, in order to shed light on how these results can be tested experimentally via local probing, namely, inelastic electron tunneling spectroscopy curve obtained in STM measurements.

Keywords: Weyl semimetal, Dirac semimetal, Impurities interference, Electronic scattering.

Nomenclatura

ARPES	Angle-resolved photoemission spectroscopy - Espectroscopia de fotoemissão com resolução de ângulo
EOM	Equation of Motion - Equação de Movimento
IS	Inversion symmetry - Simetria de inversão
LDOS	Local density of states - Densidade local de estados
QED	Quantum Electrodynamics - Eletrodinâmica Quântica
SIAM	Single Impurity Anderson Model - Modelo de Anderson de uma impureza
STM	Scanning tunneling microscopy - Microscopia de corrente de tunelamento
TRS	Time reversal symmetry - Simetria de reversão temporal

Lista de Figuras

1.1	Representação da rede cristalina do grafeno no espaço real divididas em duas sub-redes (à esquerda) e sua estrutura de bandas no espaço recíproco (à direita). Observa-se que nos limites da primeira zona de Brillouin existem seis pontos onde a banda superior (condução) tange a banda inferior (valência). Em torno de cada um desses pontos, onde se encontra a energia de Fermi, a dispersão é linear como mostra região destacada na figura à esquerda [3].	2
1.2	Níveis de energia do Hamiltoniano de Dirac em duas dimensões para vários valores de m	3
1.3	Estrutura de bandas do semimetal de Dirac Cd_3As_2 (a) e Weyl TaAs (c) obtidas teoricamente através da teoria do funcional da densidade. (b) Densidade superficial de estados do Cd_3As_2 , obtida por meio do ARPES, exibindo o encontro de uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia. (d) Estados de superfície do TaAs, também obtidos por meio do ARPES, mostrando os arcos de Fermi como esquematizados no painel (e) [23, 27]. . . .	5
1.4	Esquema dos autovalores para os três sistemas de interesse: (a) semimetal de Dirac, (b) IS-broken Weyl, e (c) TRS-broken Weyl.	8
1.5	(a) Aumento da resistividade a baixas temperaturas. Pontos e cruzes são resultados experimentais para impurezas de ferro no ouro, enquanto as linhas são previsões teóricas de Kondo [33].	9
1.6	(a) Esquema do modelo de Anderson com banda de condução de um metal com nível de Fermi ε_F acoplado a uma impureza magnética com níveis ε_σ e $\varepsilon_\sigma + U$ apresentando semi-largura Γ . (b) Regime de ocupação nula, em que os níveis ε_σ e $\varepsilon_\sigma + U$ estão desocupados. (c) Regime de dupla ocupação com momento magnético total nulo. (d) Regime de valência intermediária. (e) Regime Kondo com $T \ll T_K$: formação de uma ressonância estreita e aguda no nível de Fermi como consequência do alto grau de localização dos estados que formam a nuvem Kondo.	12
2.1	Modelo de duas impurezas hibridizadas com amplitudes t	17

2.2	(a) Densidade de estados das impurezas idênticas não conectadas ($t = 0$) para vários valores de hibridização $\mathcal{V}$, revelando a relação entre a semi-largura dos picos de Hubbard com a amplitude de hibridização. (b) Impurezas conectadas com amplitude de tunelamento t desdobrando os níveis da impureza entre estados ligante e antiligante separados por $2t$	22
3.1	(a) Esquema do modelo teórico constituído por um duas impurezas no interior do <i>bulk</i> do semimetal relativístico e uma ponta de STM considerada perturbativa. (b) e (c) Esquema no espaço recíproco dos cones de Dirac e Weyl com quebra de TRS, respectivamente, com o nível das impurezas representado por ε_d	25
4.1	(a) e (d) Densidade de estados da impureza 1 (curva sólida verde) e impureza 2 (curva laranja tracejada). (b) e (e) Perfis das densidades de estados induzida $\delta\rho_{jl}$ em $\mathbf{r}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$ e $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ respectivamente, descrito pela Eq. (4.2), para $l = j$ (curva sólida vermelha) e $l = \bar{j}$ (curva azul tracejada). (c) e (f) LDOS total revelando ponto de interferência construtiva e destrutiva. As linhas verticais tracejadas indicam as posições energéticas em que as interferências destrutivas ocorrem.	44
4.2	Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac [$\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$] para duas energias de relevância correspondendo aos estados (a) ligante (<i>bonding</i>) com $\varepsilon \approx -5.7 \times 10^{-2}D$ e (b) antiligante (<i>anti-bonding</i>) para $\varepsilon \approx -7.0 \times 10^{-2}D$. (c) Ilustração esquemática da hierarquia dos estados moleculares associados aos quatro níveis da molécula.	45
4.3	Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac [$\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$] ilustrando os efeitos do desbalanceamento energético entre os níveis das impureza $\varepsilon_{1\sigma} = -0.07D + \Delta\varepsilon$ e $\varepsilon_{2\sigma} = -0.07D - \Delta\varepsilon$. Os painéis (a) e (b) apresentam os perfis ligante e antiligante para $\Delta\varepsilon = 0.5 \times 10^{-2}D$, enquanto os painéis (c) e (d) mostram os mesmos estados para um desbalanceamento de $\Delta\varepsilon = 1.0 \times 10^{-2}D$, respectivamente.	46
4.4	Mapa topográfico da LDOS para o caso de apenas uma impureza centrada na origem do sistema. Os painéis apresentam a transição de orbitais do tipo <i>s-wave</i> para orbitais do tipo <i>p-wave</i> na direção em que Q aumenta. Enquanto $Q = 0$ representa o semimetal de Dirac, $Q \neq 0$ corresponde ao Weyl.	47

- 4.5 LDOS para o par de impurezas posicionadas em $\mathbf{r}_{1,2} = (0, \mp 1, 0)\text{nm}$. Os painéis (a),(b),(e),(f) correspondem ao caso do semimetal de Dirac ($\mathbf{Q} = 0$), e os painéis (c),(d),(g),(h) ao caso do semimetal de Weyl com quebra de TRS ($\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{i}}$). Painéis (a) e (c) apresentam as contribuições diagonais ($\delta\rho_{jj}$) e mistas ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) para a LDOS. A LDOS total apresentada nos painéis (b) e (d) são obtidas na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$, em que a energia de Fermi é ajustada em $\varepsilon_F = 0$. A LDOS total topográfica na superfície $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ para as energias correspondentes aos estados ligantes ($\varepsilon = -0.059D$) e antiligantes ($\varepsilon = -0.067D$) são mostradas nos painéis (e),(f),(g),(h). Painéis (i) e (j) ilustram os perfis dos orbitais moleculares. 48
- 4.6 LDOS para o semimetais de Weyl com Quebra de TRS paralela ao vetor que conecta as impurezas ($\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{j}}$) obtidas na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$. O painel (a) apresenta as contribuições diagonais ($\delta\rho_{jj}$) e mistas ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) das impurezas para a LDOS total mostrada no painel (b). Painel (c) revela a LDOS por spin. A densidade de estados superficial em $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ apresenta os quatro estados spin resolvidos para as correspondentes energias dos estados moleculares nos painéis (d-g). O painel (h) ilustra como os orbitais moleculares apresentados nos painéis (d-g) se formam. 49
- 4.7 (a) Parte imaginária da *self-energy* $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj})$ revelando polarização perto dos limites da banda ($D \approx 1$) tanto para orientação paralela $\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{j}}$ (curvas verde e amarela para spin up e down respectivamente), quanto para perpendicular $\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{i}}$ (curvas azul e vermelha para spin up e down respectivamente). (a) Parte imaginária da *self-energy* $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$ mostrando polarização apenas para $\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{j}}$ 50
- 4.8 (a) Polarização total das impurezas em função do parâmetro Q_y com $\mathbf{Q} = Q_y\hat{\mathbf{j}}$. (b) e (c) LDOS superficial em $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ para energias correspondentes aos estados ligante de antiligante com $Q_y = 0.157$ presentes na banda de valência mostradas no painel (d) marcadas como (1) e (2) respectivamente. (d) LDOS por spin obtida em $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ mostrando polarização nula com $Q_y = 0.157$, máxima para $Q_y = 0.015$ e mínima com $Q_y = 0.142$. O painel (e) ilustra os orbitais associados aos painéis (b) e (c). 52
- 4.9 (a) e (d) Densidade de estados das impurezas idênticas revelando os múltiplos estados polarônicos e eletrônicos. (b) e (e) Perfis das densidades de estados induzida $\delta\rho_{jl}$ em $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$, descrito pela Eq. (4.2), para $l = j$ (curva sólida verde) e $l = \bar{j}$ (curva vermelha tracejada) identificando os estados puramente eletrônico nas posições de interferência destrutiva e construtiva e os polarônicos com ausência de interferência. (c) e (f) LDOS total do sistema medida na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ 55

- 4.10 Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac ($\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$) ilustrando os efeitos do aumento da temperatura no perfil do orbital de mais baixa energia. Os painéis (a) e (c) apresentam os perfis antiligante do mesmo estado com energias $\varepsilon = -0.10D$ e $\varepsilon = -0.10D$ respectivamente para $T = 10K$. Os painéis (b) e (d) mostram a evolução do perfil do orbital em função do aumento da temperatura de $40K$ e $30K$, respectivamente.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Semimetais de Dirac e Weyl	4
1.2	Modelo de Anderson de uma impureza	9
2	FORMALISMO MATEMÁTICO	13
2.1	Funções de Green	14
2.2	Equação de Movimento (EOM)	15
2.3	Modelo de Anderson de duas impurezas	17
3	MODELO TEÓRICO	25
3.1	Hamiltoniano	25
3.2	Densidade local de estados	28
3.2.1	<i>Self-energy</i> local	30
3.2.2	<i>Self-energy</i> não local	32
3.3	Funções de Green das impurezas	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Formação de estados moleculares no semimetal de Dirac ($Q = 0$)	43
4.2	Formação de estados moleculares quirais no semimetal de Weyl ($Q \neq 0$)	46
4.3	Influência dos graus de vibração fonônicos no perfil dos orbitais moleculares formados no semimetal de Dirac	52
5	CONCLUSÕES	58
6	PUBLICAÇÕES	59
A	Cálculo completo da densidade local de estados	88
A.1	Cálculo da função de Green dos elétrons de condução	88
A.1.1	Cálculo de $\mathcal{G}_{c_{k\gamma\chi} c_{k'\sigma\chi'}}^R$	89
A.1.2	Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{k'\sigma\chi}}^R$	90
A.1.3	Sumário dos resultados parciais	92

B	Cálculo completo das funções de Green das impurezas	95
B.1	Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{l\sigma}^\dagger}^R$	95
B.2	Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}^\dagger}$	97
B.3	Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}} d_{l\sigma}^\dagger}$	99
B.4	Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{l\sigma}^\dagger}$	103
B.5	Sumário dos resultados parciais	108
C	Cálculos envolvidos na sistema elétron-fônon	110
C.1	Transformação de Lang-Firsov no Hamiltoniano e operadores do sistema	110
C.2	Cálculo de $\langle \hat{X}_{a_j}(t)\hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}}$	114
C.3	Cálculo de $\langle \hat{X}_{a_j}(t)\hat{X}_{a_{\bar{j}}}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}}$	117

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Com intuito de descrever a interação entre luz e matéria, a eletrodinâmica quântica (abreviada por QED, do inglês *Quantum Electrodynamics*) foi a primeira teoria que, com sucesso, encontrou concordância entre a mecânica quântica e a relatividade especial [1]. Embora esse domínio seja uma fonte abundante de ideias e conceitos que formam a base da ciência moderna, a predição experimental direta de muitos desses efeitos dificilmente pode ser realizada, pois requer a obtenção de energias que, até os dias de hoje, não podem ser alcançadas em configurações experimentais. Surpreendentemente, no domínio da física da matéria condensada existem análogos de baixa energia que simulam uma gama de efeitos preditos pela QED [2]. O material mais representativo nesse contexto é o grafeno, um material bidimensional que apresenta uma rede cristalina hexagonal formada por átomos de carbono [ver Fig. 1.1]. Após sua primeira sintetização em 2004, esse semimetal se tornou o santo graal da física da matéria condensada devido às suas propriedades físicas que surgem, em grande parte, por conta da sua dimensionalidade e estrutura cristalina [3, 4, 5]. A propriedade mais importante, no que tange a QED, surge nos limites da zona de Brillouin [ver Fig. 1.1], onde os elétrons de condução se comportam como férmions relativísticos sem massa à temperatura ambiente, ou seja, mesmo para energias muito distantes daquelas esperadas para efeitos relativísticos, esses elétrons podem ser descritos pela equação de Dirac.

O Hamiltoniano de férmions relativísticos é dado por

$$\mathcal{H} = p_x \alpha_x + p_y \alpha_y + p_z \alpha_z + m \beta, \quad (1.1)$$

em que p_x , p_y e p_z são as componentes do momento, m a massa do férmion e os coeficientes α_x , α_y , α_z e β são matrizes 4×4 que permitem linearizar a equação de Klein-Gordon, ou seja, a equação de uma partícula livre relativística,

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \Psi. \quad (1.2)$$

Desse modo, existe um conjunto de soluções possíveis para os coeficientes α_x , α_y , α_z e β que

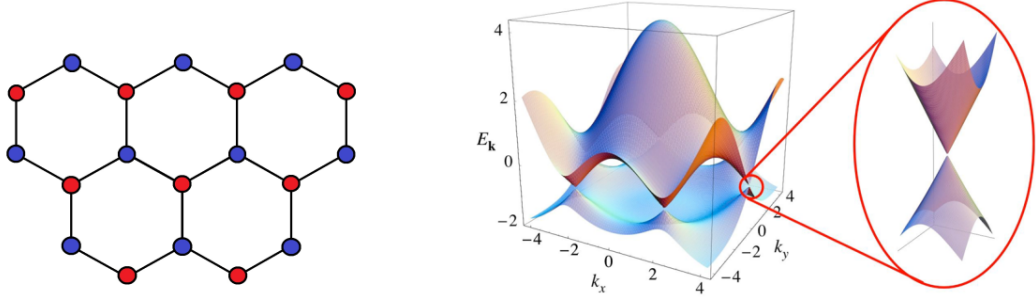


Figura 1.1: Representação da rede cristalina do grafeno no espaço real divididas em duas sub-redes (à esquerda) e sua estrutura de bandas no espaço recíproco (à direita). Observa-se que nos limites da primeira zona de Brillouin existem seis pontos onde a banda superior (condução) tange a banda inferior (valência). Em torno de cada um desses pontos, onde se encontra a energia de Fermi, a dispersão é linear como mostra região destacada na figura à esquerda [3].

satisfazem a Eq. (1.2). A primeira delas foi descrita por Paul Dirac em 1928 [6, 7], considera

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

onde $\mathbb{I}$ é a matriz identidade e σ_i são as matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Uma segunda solução foi apresentada por Hermann Weyl em 1929 [6, 8], que propõe

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I} \\ -\mathbb{I} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Embora não seja o escopo desse trabalho, existe uma terceira solução de grande interesse da comunidade científica prevista por Ettore Majorana em 1937 que se baseia na solução real da equação de Dirac que descreve uma partícula neutra que constitui sua própria antipartícula [6, 9]. Note que cada uma dessas soluções descreve um tipo específico de férmion que, a princípio, pode ser encontrado como partícula fundamental na natureza.

Com base na representação matricial, a estrutura de bandas do grafeno, nos limites da zona de Brillouin pode ser descrita pela versão bidimensional da solução proposta por Dirac. Seu Hamiltoniano e respectivos autovalores são dados por

$$\mathcal{H}_{\text{grafeno}} = v_F (p_x \sigma_x + p_y \sigma_y), \quad E_{\text{grafeno}} = \pm v_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2}, \quad (1.6)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi efetiva ($\sim c/300$). Seus autovalores indicam que as duas direções no plano do grafeno no espaço recíproco apresentam relação de dispersão linear. Entretanto, ainda existe uma matriz de Pauli σ_z na solução de Dirac que anticomuta com σ_x e

σ_y , de modo que pequenas perturbações no sistema, como desordem ou um campo magnético externo perpendicular ao plano fazem com que o sistema se acople à componente σ_z . Como consequência, seu Hamiltoniano e autovalores se tornam, respectivamente,

$$\mathcal{H} = v_F p_x \sigma_x + v_F p_y \sigma_y + m \sigma_z \quad , \quad E = \pm \sqrt{v_F^2 p_x^2 + v_F^2 p_y^2 + m^2} \quad (1.7)$$

evidenciando que a componente σ_z faz o papel de um termo de massa responsável pelo aparecimento de um *gap* na estrutura de bandas, como mostrado na Fig. 1.2. Isso significa que diante de certos tipos de perturbações, o grafeno deixa de ser uma plataforma favorável ao aparecimento de efeitos que surgem impreterivelmente devido à relação de dispersão relativística. Esta ausência de proteção topológica se torna sua maior desvantagem no que diz respeito a fenômenos de transporte eletrônico. Extraordinariamente, há uma classe de materiais tridimensionais que apresentam dispersão relativística nas três direções do espaço recíproco e que podem ser essencialmente descritas pelas equações Weyl.

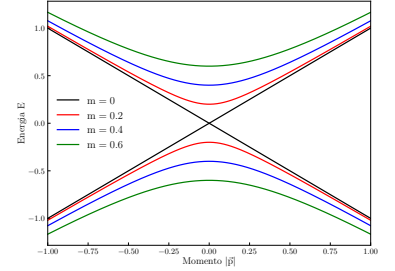


Figura 1.2: Níveis de energia do Hamiltoniano de Dirac em duas dimensões para vários valores de m .

A primeira predição desse comportamento, pelo menos no campo teórico, foi feita por Herring em 1937 [10]. Seu estudo mostrou que mesmo na ausência de qualquer simetria, um sólido em três dimensões pode apresentar um par de bandas duplamente degeneradas que se tocam em um único ponto por meio de uma dispersão linear, cuja descrição se assemelha à solução proposta por Weyl [11]. Essa semelhança manifesta-se devido à simplificação na solução de Dirac proposta por Weyl, que considera que um par de férmions necessariamente sem massa e com quiralidades opostas podem se combinar para formar um férmion de Dirac regular. Ou seja, enquanto a solução de Dirac descreve férmions relativísticos de forma geral, a simplificação de Weyl os considera sem massa e aos pares, mostrando-se ser uma ferramenta adequada para a representação das bandas duplamente degeneradas encontradas por Herring. Embora houvesse uma possibilidade teórica remota, não existia nenhum material candidato a esse tipo de comportamento tampouco interesse. Por muitos anos, a busca por férmions de Weyl se concentrava no campo da QED, principalmente na busca de evidências de que o neutrino se encaixava nessa classe de partículas. Entretanto, mostrou-se que em determinadas circunstâncias a massa do neutrino não evanesce, contrastando com a natureza do férmion de Weyl [11, 12]. Assim, nos dias atuais, não há nenhuma partícula fundamental que seja classificada como férmion de Weyl.

Na matéria condensada, descrições de quasipartículas com comportamento análogo começaram a surgir nos superfluidos, semicondutores e principalmente no campo dos isolantes topológicos, que foi o grande responsável pela difusão do interesse no estudo de aspectos topológicos da estrutura de bandas [11]. Nesse contexto, a terminologia semimetal de Weyl surgiu para des-

crever uma fase em que o nível de Fermi está próxima aos nós de Weyl - pontos onde as bandas se tocam por meio de dispersão linear - encontrada teoricamente nos iridatos de pirocloro e obtida experimentalmente no arseneto de tântalo ($TaAs$) [27]. A partir de então, diversos estudos surgiram, e ainda surgem, na busca por materiais que exibem a assinatura mais contundente de um semimetal de Weyl: os arcos de Fermi. Esses estados de superfície, originados no espaço recíproco e acessados por meio de espectroscopia ARPES (do inglês, *Angle-resolved photoemission spectroscopy*), emergem devido à textura de spin formada por dois nós de Weyl com quiralidades opostas separados no espaço dos momentos. Esse e outros aspectos do semimetal de Weyl estão detalhados na seção seguinte.

Então, para além da dispersão relativística nas três direções do espaço, os semimetais de Weyl apresentam estados de superfície topológicos. Isoladamente, as características do *bulk* são responsáveis por efeitos como magneto-resistência negativa [13, 14], gigante [15] e linear [16] devido à anomalia quiral. Porém, quando combinado com os efeitos topológicos dos arcos de Fermi, observa-se a formação de órbitas de Weyl [17, 18] e efeito Hall quântico em três dimensões [19]. De modo geral, os semimetais de Weyl puros apresentam características de grande interesse para a comunidade científica. Porém, existe uma outra classe de fenômenos, tais como Kondo e Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [20], que ganham novas interpretações à luz dessa nova classe de semimetal [21, 22]. Nesse sentido, o objetivo dessa tese é analisar o comportamento do espalhamento e da interferência eletrônica entre estados induzidos entre impurezas em semimetais de Dirac e Weyl e explorar a influência do comportamento relativístico dos elétrons de condução na correlação eletrônica. Para tanto, far-se-á uma breve introdução aos semimetais de Dirac e Weyl tridimensionais.

1.1 Semimetais de Dirac e Weyl

Os férmions de Weyl são partículas fundamentais que apresentam spin semi-inteiro, quiralidade bem definida e não possuem massa. No modelo padrão da física de partículas, esses férmions quirais são conhecidos por serem os blocos fundamentais que constituem os férmions usuais. De modo que, um par de férmions de Weyl com quiralidades opostas descreve um férmion de Dirac [11].

Notavelmente, esses férmions surgem em sistemas de matéria condensada como quasipartículas. Os primeiros materiais reportados a revelar esse comportamento em três dimensões foram o Arseneto de cádmio (Cd_3As_2) [23, 24, 25] e o composto Na_3Bi_2 [26]. A complexa estrutura de bandas do Cd_3As_2 , apresentada na Fig. 1.3(a, b), revela o encontro das bandas de valência (completa) e condução (vazia) por meio de uma relação de dispersão linear, caracterizando-o assim, como um semimetal de Dirac em três dimensões. Surpreendentemente, apenas um ano mais tarde, em 2015, surge o primeiro material que suporta quasipartículas fermiônicas que, além das mesmas propriedades relativísticas, apresentam quiralidades distintas. A estrutura de bandas desse novo material, o arseneto de tântalo ($TaAs$) [27], apresenta dois nós de Weyl —

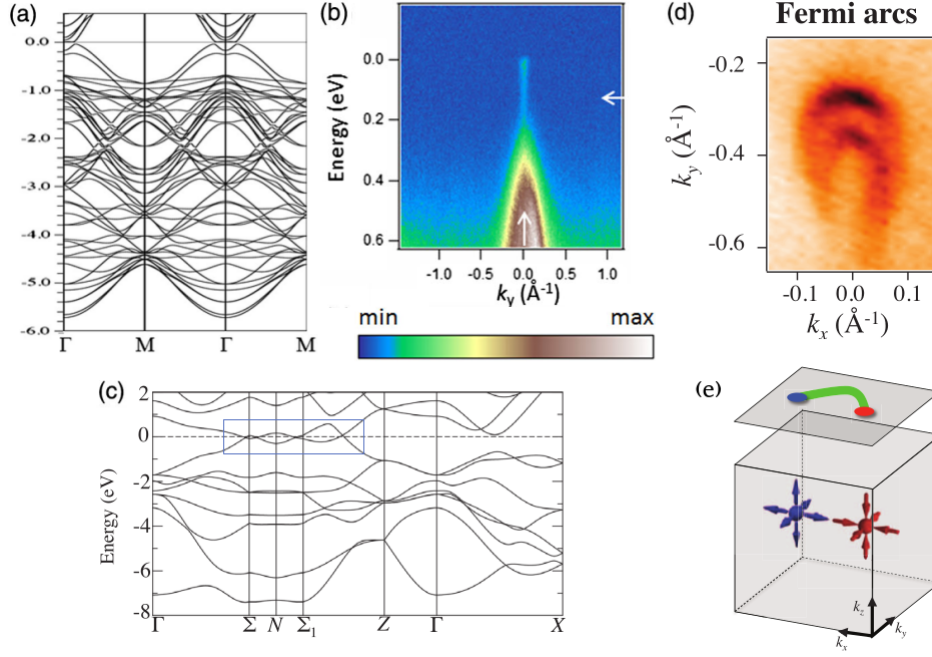


Figura 1.3: Estrutura de bandas do semimetal de Dirac Cd₃As₂ (a) e Weyl TaAs (c) obtidas teoricamente através da teoria do funcional da densidade. (b) Densidade superficial de estados do Cd₃As₂, obtida por meio do ARPES, exibindo o encontro de uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia. (d) Estados de superfície do TaAs, também obtidos por meio do ARPES, mostrando os arcos de Fermi como esquematizados no painel (e) [23, 27].

ponto onde as bandas de valência e condução se encontram — com quiralidades opostas, como mostra a Fig. 1.3(c). Essa quiralidade, ou helicidade, é definida como a projeção do vetor de spin s na direção do momento p do elétron

$$\chi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s}}{|\mathbf{p}| |\mathbf{s}|}. \quad (1.8)$$

Assim, enquanto os elétrons de um nó de Weyl tem o momento linear com orientação paralela à projeção de spin ($\chi = 1$), os elétrons do outro nó apresentam uma projeção antiparalela ($\chi = -1$). Essa configuração leva ao aparecimento de monopolos magnéticos no espaço recíproco, onde as bandas com $\chi = 1$ comportam-se como sorvedouro de campo magnético e as bandas com $\chi = -1$ revelam-se sumidouro de campo, gerando arcos de Fermi como consequência [ver Fig. 1.3(d, e)] [11]. Ou seja, assim como dois férmions de Weyl formam um férmion de Dirac no modelo padrão de física de altas energias, duas bandas com quiralidades opostas podem unir-se para formar uma única banda sem propriedade quiral que descreve a física dos semimetais de Dirac. Existe ainda outro tipo de Weyl em que a quebra da degenerescência de quiralidade ocorre na energia ao invés do momento, mas antes de explorar os tipos de Weyl e suas características, far-se-á um detalhamento dos Hamiltonianos desses semimetais.

Como a principal característica dos semimetais relativísticos é possuir o nível de Fermi exatamente no ponto onde duas bandas com dispersão relativística se tocam, podemos descrevê-

los por Hamiltonianos de baixas energias que retratam muito bem a física em torno do nível de Fermi. Nesse sentido, o Hamiltoniano de um semimetal de Dirac pode ser expresso por

$$\mathcal{H}_D = h_+(\mathbf{k}) \oplus h_-(\mathbf{k}) \quad \text{com} \quad h_\chi(\mathbf{k}) = \hbar\nu_F\chi\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}. \quad (1.9)$$

Seus autovalores, esquematizados na Fig. 1.4(a), mostram dois pares de bandas degeneradas. Esse efeito é conhecido por degenerescência de Kramers, uma vez que sempre haverá pelo menos um estado duplamente degenerado quando o sistema físico preservar simetria de reversão temporal (do inglês, *TRS: time reversal symmetry*) e descrever partículas de spin semi-inteiro [28]. Fundamentalmente, a TRS implica na conservação da entropia, uma vez que pela segunda lei da termodinâmica, a entropia sempre aumenta à medida em que o tempo avança. Embora o mundo macroscópico não apresente nenhuma violação da TRS, essa violação é observada em sistemas quânticos na presença, em sua maioria, de campos magnéticos. Notavelmente, o semimetal de Dirac na presença de qualquer perturbação que quebre a TRS torna-se um semimetal de Weyl, com Hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H}_W = h_+(\mathbf{k}) \oplus h_-(\mathbf{k}) \quad \text{com} \quad h_\chi(\mathbf{k}) = \hbar\nu_F\chi\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{k} - \chi\mathbf{Q}). \quad (1.10)$$

Em geral, a natureza de $\mathbf{Q}$ é a presença de um campo magnético externo ou da própria rede cristalina do material. Além disso, o termo $(\mathbf{k} - \chi\mathbf{Q})$ é uma representação de acoplamento mínimo semelhante àquela encontrada na descrição de partículas carregadas na presença de um campo magnético ($\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}$), em que o campo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ é gerado pelo potencial vetor $\mathbf{A}$. Até o momento, ambos Hamiltonianos preservam simetria de inversão (do inglês, *IS: inversion symmetry*), ou seja, são centrossimétricos em relação ao eixo da energia como apresentado na Fig. 1.4(a, b). Um outro tipo de Weyl surge quando essa simetria é destruída, tal Hamiltoniano é escrito por

$$\mathcal{H}_W = h_+(\mathbf{k}) \oplus h_-(\mathbf{k}) \quad \text{com} \quad h_\chi(\mathbf{k}) = \hbar\nu_F\chi\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} + \chi\sigma_0Q_0. \quad (1.11)$$

Seus autovalores, representados na Fig. 1.4(c), revelam uma assimetria entre bandas de quiralidades opostas no eixo das energias. Na literatura, esse segundo Weyl é conhecido como *IS-broken Weyl*, ou metal de Weyl, enquanto o primeiro é denominado *TRS-broken Weyl*. De forma geral, podemos apresentar um Hamiltoniano que descreve a física presente nos três sistemas de interesse,

$$\mathcal{H}_W = h_+(\mathbf{k}) \oplus h_-(\mathbf{k}) \quad \text{com} \quad h_\chi(\mathbf{k}) = \chi [\hbar\nu_F\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{k} - \chi\mathbf{Q}) + \sigma_0Q_0], \quad (1.12)$$

onde a condição $\mathbf{Q} = 0$ e $Q_0 = 0$ representa o semimetal de Dirac, $\mathbf{Q} \neq 0$ e $Q_0 = 0$ retrata o *TRS-broken Weyl*, e $\mathbf{Q} = 0$ e $Q_0 \neq 0$ reproduz o *IS-broken Weyl*. Na forma matricial, o

Hamiltoniano completo fica escrito como

$$\mathcal{H}_W(\mathbf{k}) = \hbar\nu_F \begin{pmatrix} k_z^+ + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ & 0 & 0 \\ k_x^+ + ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_z^- - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- \\ 0 & 0 & -k_x^- - ik_y^- & k_z^- - Q_0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

em que $k_i^x = k_i + \chi Q_i$ com $i = x, y, z$. A conservação da TRS ocorre se quando a condição $\mathcal{H}_W(-\mathbf{k}) = \hat{\sigma}_y \mathcal{H}_W^*(\mathbf{k}) \hat{\sigma}_y$ é satisfeita, assim

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_y \mathcal{H}_W^*(\mathbf{k}) \hat{\sigma}_y &= \hbar\nu_F \hat{\sigma}_y \begin{pmatrix} k_z^+ + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ & 0 & 0 \\ k_x^+ + ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_z^- - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- \\ 0 & 0 & -k_x^- - ik_y^- & k_z^- - Q_0 \end{pmatrix}^* \hat{\sigma}_y \\ &= \hbar\nu_F \hat{\sigma}_y \begin{pmatrix} k_z^+ + Q_0 & k_x^+ + ik_y^+ & 0 & 0 \\ k_x^+ - ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_z^- - Q_0 & -k_x^- - ik_y^- \\ 0 & 0 & -k_x^- + ik_y^- & k_z^- - Q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \\ &= \hbar\nu_F \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i(k_x^+ + ik_y^+) & -i(k_z^+ + Q_0) & 0 & 0 \\ i(-k_z^+ + Q_0) & -i(k_x^+ - ik_y^+) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i(-k_x^- - ik_y^-) & -i(-k_z^- - Q_0) \\ 0 & 0 & i(k_z^- - Q_0) & -i(-k_x^- + ik_y^-) \end{pmatrix} \\ &= \hbar\nu_F \begin{pmatrix} -k_z^+ + Q_0 & -k_x^+ + ik_y^+ & 0 & 0 \\ -k_x^+ - ik_y^+ & k_z^+ + Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_z^- - Q_0 & k_x^- - ik_y^- \\ 0 & 0 & k_x^- + ik_y^- & -k_z^- - Q_0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Dessa forma, nota-se que $\hat{\sigma}_y \mathcal{H}_W^*(\mathbf{k}) \hat{\sigma}_y$ só é igual a $\mathcal{H}_W(-\mathbf{k})$ quando $k_i^x = k_i$, e isso só acontece quando Q_i é nulo. Fica demonstrado portanto, que Q destrói a TRS.

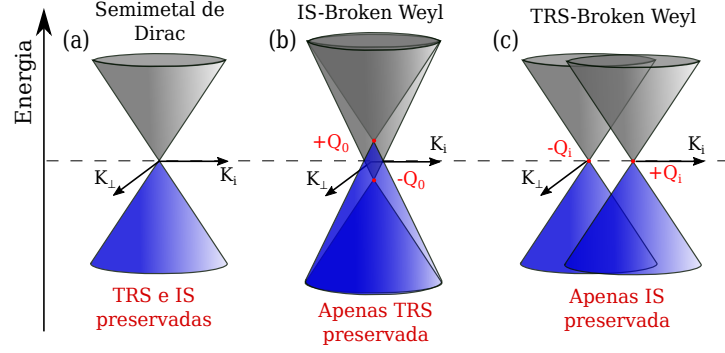


Figura 1.4: Esquema dos autovalores para os três sistemas de interesse: (a) semimetal de Dirac, (b) IS-broken Weyl, e (c) TRS-broken Weyl.

A IS é preservada se $\mathcal{H}_W(-\mathbf{k}) = \hat{\sigma}_x \mathcal{H}_W(\mathbf{k}) \hat{\sigma}_x$, logo

$$\begin{aligned}
 \hat{\sigma}_x \mathcal{H}_W(\mathbf{k}) \hat{\sigma}_x &= \hbar \nu_F \hat{\sigma}_x \begin{pmatrix} k_z^+ + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ & 0 & 0 \\ k_x^+ + ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_z^- - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- \\ 0 & 0 & -k_x^- - ik_y^- & k_z^- - Q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \hbar \nu_F \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & k_z^+ + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ \\ 0 & 0 & k_x^+ + ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 \\ -k_z^- - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- & 0 & 0 \\ -k_x^- - ik_y^- & k_z^- - Q_0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \hbar \nu_F \begin{pmatrix} -k_z^- - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- & 0 & 0 \\ -k_x^- - ik_y^- & k_z^- - Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_z^+ + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ \\ 0 & 0 & k_x^+ + ik_y^+ & -k_z^+ + Q_0 \end{pmatrix} \\
 &= \hbar \nu_F \begin{pmatrix} -(k_z - Q_z) - Q_0 & -k_x^- + ik_y^- & 0 & 0 \\ -k_x^- - ik_y^- & (k_z - Q_z) - Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (k_z + Q_z) + Q_0 & k_x^+ - ik_y^+ \\ 0 & 0 & k_x^+ + ik_y^+ & -(k_z + Q_z) + Q_0 \end{pmatrix}. \tag{1.15}
 \end{aligned}$$

Fazendo $Q_0 = 0$, a expressão acima reduz-se a $\mathcal{H}_W(-\mathbf{k})$. Assim, nota-se que para $\mathbf{Q} \neq 0$ e $Q_0 = 0$ há conservação da IS e violação da TRS, enquanto que para $\mathbf{Q} = 0$ e $Q_0 \neq 0$ apenas a IS é quebrada.

As diferenças entre esses semimetais podem ser observadas de diversas formas, que vão desde uma análise da estrutura de bandas proporcionada por cálculos *ab-initio* com auxílio da teoria do funcional da densidade, que apontam candidatos a semimetais de Weyl e Dirac, até uma análise espectroscópica da superfície do material realizada através do ARPES, como mostra a Fig. 1.3 para o caso do Dirac e *TRS-broken* Weyl. Para o primeiro semimetal, a observância do cruzamento linear entre as bandas é a assinatura categórica para determiná-lo. Para o segundo entretanto, a evidência ocorre pela verificação do aparecimento dos chamados Arcos de Fermi, que emergem como níveis de Landau de ordem zero que conectam os nós de

Weyl no espaço recíproco.

Extraordinariamente, níveis de Landau com energia nula são reportados no grafeno na presença de campos magnéticos intensos, sendo responsáveis por peculiaridades no efeito Hall quântico [29, 30]. Ainda assim, esses níveis estão bem localizados nas sub-redes do grafeno e não podem ser deslocados por meio de perturbações externas. No Weyl porém, a tridimensionalidade permite que o deslocamento dos níveis de Landau leve à manifestação da chamada anomalia quiral [1]. O análogo da anomalia Adler-Bell-Jackiw, ou anomalia quiral, no campo da matéria condensada emerge quando a aplicação de campos magnético e elétrico leva à violação da conservação de carga quiral [31]. Resumidamente, enquanto o campo magnético afasta os dois cones pela quebra da TRS, o campo elétrico elimina a IS fazendo com que as bandas de quiralidades opostas fiquem com números de portadores diferentes, violando assim a conservação de carga quiral. Nota-se portanto, que o surgimento dessa nova classe de materiais despertou um desenvolvimento frutífero dentro da física da matéria condensada tanto no contexto dos semimetais puros quanto na presença de perturbações. Dentre tantas perturbações estudadas nesses semimetais, uma delas motiva a elaboração da presente tese: o espalhamento eletrônico gerado por impurezas. Portanto, se faz necessária uma análise pormenorizada de um dos principais modelos teóricos na descrição de impurezas.

1.2 Modelo de Anderson de uma impureza

De modo geral, as propriedades físicas e químicas dos materiais são afetadas pela presença de impurezas. O avanço da tecnologia permitiu o crescimento de amostras que apresentem baixos níveis de concentração de impurezas, possibilitando a mitigação de alguns efeitos indesejáveis e, além disso, tornando factível o controle, a nível atômico, da posição dessas impurezas a fim de reforçar algumas propriedades e descrever com detalhes efeitos quânticos de interesse, como efeito Kondo [33, 34, 35], interferência Fano [36], RKKY [20, 38, 39], oscilações de Friedel no aparecimento de miragens quânticas [40, 41, 42], dentre outros.

No âmbito dos metais a baixas energias, a contribuição dominante para a resistividade elétrica surge do espalhamento dos elétrons de condução causado pela vibração dos íons da rede. Os graus de liberdade de vibração fonônica, acessados essencialmente via energia térmica, são determinantes na intensidade desse espalhamento, de modo que quando a temperatura cresce, as vibrações da rede tendem a desaparecer e espera-se que defeitos como impurezas e vacâncias sejam as únicas res-

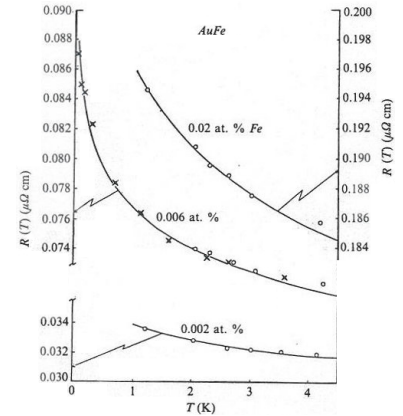


Figura 1.5: (a) Aumento da resistividade a baixas temperaturas. Pontos e cruzes são resultados experimentais para impurezas de ferro no ouro, enquanto as linhas são predições teóricas de Kondo [33].

ponsáveis por uma resistividade residual que independe da temperatura. Em 1934 porém, de Haas, de Boer e van der Berg reportaram uma resistividade que aumenta logarithmicamente com o decréscimo da temperatura nos limites em que os graus de liberdade dos íons estão praticamente congelados [ver Fig. 1.5], apontando assim a existência de mecanismos de espalhamento adicionais [43]. A solução satisfatória para esse fenômeno foi dada apenas em 1964, pelo físico Jun Kondo [33], que descreveu em detalhes a origem do processo de espalhamento eletrônico proveniente de impurezas magnéticas (orbitais d ou f incompletos). Esse efeito emerge porque, para temperaturas suficientemente baixas, os momentos magnéticos de spin dos elétrons que estão na vizinhança do nível de Fermi se acoplam de forma antiferromagnética com o momento magnético da impureza formando uma nuvem eletrônica, chamada nuvem Kondo. Assim, o espalhamento eletrônico nas proximidades é intensificado e consequentemente um aumento da resistividade é observado. Em linhas gerais, na tentativa de blindar o momento magnético da impureza, os elétrons mais energéticos da banda de condução formam uma nuvem Kondo criando um grande centro de espalhamento. A assinatura desse fenômeno pode ser observada através de uma ressonância estreita e aguda próxima ao nível de Fermi na curva da densidade local de estados, como mostrado na Fig. 1.6(e).

Embora o modelo Kondo tenha explicado com excelência o problema da resistividade logarithmica [33], o modelo proposto pelo físico Philip W. Anderson se tornou mais atraente para sistemas com impurezas por ser mais geral [44]. Esse modelo permite acessar regimes da física de impurezas que não são possíveis no modelo de Kondo, uma vez que enquanto o último considera o sítio da impureza sempre com um spin desemparelhado, o primeiro considera limites em que os sítios podem estar vazios ou duplamente ocupados.

O modelo de Anderson de uma impureza (do inglês, *SIAM: Single Impurity Anderson Model*) propõe o seguinte Hamiltoniano em segunda quantização

$$\mathcal{H}_{SIAM} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(\mathcal{V} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + H.c. \right), \quad (1.16)$$

em que o primeiro termo representa a banda de condução do hospedeiro, um metal descrito como gás de elétrons não interagente, com operadores $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) que criam (aniquilam) elétrons com spin σ , número de onda $\mathbf{k}$ e energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. A impureza, representada pelo segundo termo, é descrita por um único sítio que pode ser ocupado por elétrons com energia ε_{σ} e spins opostos. O termo de quatro operadores refere-se à repulsão de Coulomb U entre os dois estados de spins opostos da impureza. O último termo é responsável por hibridizar com amplitude $\mathcal{V}$ a banda do hospedeiro com o sítio da impureza.

Os regimes do modelo de Anderson podem ser acessados pela escolha dos seguintes parâmetros: energia do sítio ε_{σ} , parâmetro de Anderson $\Gamma = \pi \rho \mathcal{V}^2$ (onde ρ denota a densidade de estados do hospedeiro), repulsão de Coulomb U e temperatura T .

O caso mais simples com $\Gamma \rightarrow 0$, chamado de modelo atômico, representa a situação em que a impureza está desacoplada do metal, impossibilitando qualquer taxa de troca de elétrons

entre impureza e metal. Assim, os autovalores da impureza são facilmente obtidos $E_0 = 0$, $E_1 = \varepsilon_\sigma$ e $E_2 = 2\varepsilon_\sigma + U$.

Para o caso com $\mathcal{V} \neq 0$ e $U \neq 0$ existem quatro regimes de interesse, representados em sequência na Fig. 1.6, para o sistema impureza-hospedeiro:

1. Quando a energia do sítio da impureza está acima do nível de Fermi $\varepsilon_\sigma > \varepsilon_F$, os elétrons da banda de condução não possuem energia suficiente para ocupar os níveis ε_σ e $\varepsilon_\sigma + U$. Desta forma, os estados energéticos da impureza permanecerão vazios, não resultando no aparecimento de momento magnético local, como ilustrado na Fig. 1.6(b).
2. No segundo regime, os dois níveis da impureza estão ocupados, ou seja, $|\varepsilon_\sigma| \ll \Gamma$ e $U \approx \Gamma$ com $\varepsilon_\sigma + U < 0$ e $\varepsilon_\sigma < 0$. Nesse cenário, a dupla ocupação leva a um momento magnético resultante nulo [ver Fig. 1.6(c)].
3. A terceira situação, representada na Fig. 1.6(d), é chamada de regime de valência intermediária, que ocorre quando apenas ε_σ está ocupado, $|\varepsilon_\sigma| \ll \Gamma$ e $\varepsilon_\sigma \sim \varepsilon_F$. Nesse cenário, a taxa de troca de elétrons com a banda de condução é intensa, gerando uma flutuação de carga no estado que impossibilita o aparecimento de momento magnético local resultante.
4. O regime que prediz o aparecimento de momentos magnéticos locais ocorre quando $\varepsilon_\sigma < 0$ e $\varepsilon_\sigma + U > 0$, de modo que a flutuação de carga não acontece com tanta intensidade, permitindo formação de um momento magnético proveniente do desemparelhamento de spin no nível da impureza. Ainda assim, para o efeito Kondo emergir, é necessário que a temperatura do sistema esteja próxima de zero, mais precisamente, ser menor que uma temperatura característica T_K que depende das propriedades do hospedeiro e das impurezas [ver Fig. 1.6(e)].

É importante ressaltar ainda, que o grande progresso desses modelos está na simplificação dos níveis atômicos da impureza, descrevendo-a como apenas um único nível energético, inferindo que apenas os orbitais mais externos de um átomo participam de processos de transporte de carga. Enquanto Kondo assume o sistema físico como uma impureza (operador de spin semi-inteiro S) acoplado à banda através de uma interação de troca antiferromagnética J , Anderson considera a repulsão de Coulomb U entre os elétrons de spins opostos de um único orbital, permitindo assim a representação dos vários regimes. Ainda que essencialmente diferentes, é possível obter o Hamiltoniano de Kondo através de uma transformação de Schrieffer–Wolff no Hamiltoniano de Anderson [45].

No sentido de investigar a física de impurezas no hospedeiro semimetálico, a presente tese aborda os seguintes tópicos de interesse:

- O Capítulo 2 traz o formalismo de funções de Green com auxílio do método da equação de movimento empregados na solução de Hamiltonianos em segunda quantização, assim como a solução do modelo de Anderson de duas impurezas.

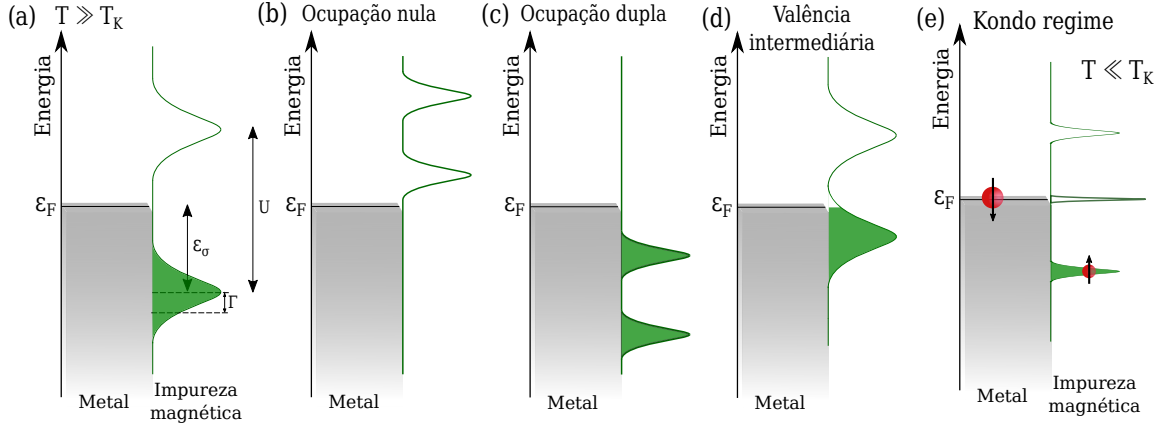


Figura 1.6: (a) Esquema do modelo de Anderson com banda de condução de um metal com nível de Fermi ε_F acoplado a uma impureza magnética com níveis ε_σ e $\varepsilon_\sigma + U$ apresentando semi-largura Γ . (b) Regime de ocupação nula, em que os níveis ε_σ e $\varepsilon_\sigma + U$ estão desocupados. (c) Regime de dupla ocupação com momento magnético total nulo. (d) Regime de valência intermediária. (e) Regime Kondo com $T \ll T_K$: formação de uma ressonância estreita e aguda no nível de Fermi como consequência do alto grau de localização dos estados que formam a nuvem Kondo.

- O Capítulo 3 é destinado a apresentação do Hamiltoniano do problema proposto e demonstração de parte da sua solução, envolvendo os cálculos da densidade local de estados e das *self-energies* do sistema.
- No Capítulo 4 são apresentados os resultados para três regimes distintos: semimetal de Dirac ($Q = 0$) e semimetal de Weyl ($Q \neq 0$) ambos na ausência de vibração de rede e o semimetal de Dirac na presença de modos fonônicos acoplados às impurezas.
- E no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os efeitos encontrados e novas perspectivas para futuros projetos.

Capítulo 2

FORMALISMO MATEMÁTICO

Dentre os diversos métodos destinados a resolver esses Hamiltonianos, existem aqueles que detectam o efeito Kondo e a densidade espectral do sistema através da condutância diferencial (dI/dV), que pode ser verificada experimentalmente por meio de uma microscopia de corrente de tunelamento (do inglês, *STM*: scanning tunneling microscopy). Para sistemas nanoscópicos, a condutância diferencial pode ser obtida teoricamente a partir do formalismo de Kubo de resposta linear [46], que parte do princípio de que a condutância de um sistema nanoscópico é dada pela soma de todas as probabilidades de transmissão $\mathcal{T}$ de um elétron propagando-se com energia ε .

No sistema proposto por Anderson na presença de uma ponta de STM, tanto o hospedeiro quanto a ponta de STM são descritos como reservatórios, gases de elétrons não interagentes, com distribuição dada pela estatística de Fermi-Dirac (n_F) e com potenciais químicos μ_{host} e μ_{tip} respectivamente, com $\Delta\mu = \mu_{host} - \mu_{tip} = eV$ em que eV representa uma diferença de potencial. Segundo o formalismo de Landauer-Büttiker, a condutância desse tipo de sistema está em unidades de $2e^2/h$, de modo que sua expressão fica dada por

$$G(\Delta\mu, \mathbf{r}) = \frac{2e^2}{h} \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{T}(\varepsilon, \mathbf{r}) \left[-\frac{\partial}{\partial \varepsilon} n_F(\varepsilon - \Delta\mu) \right], \quad (2.1)$$

com $\mathcal{T}(\varepsilon, \mathbf{r}) = -\Gamma_{tip} \text{Im} [\mathcal{G}^R(\varepsilon, \mathbf{r})]$ em que $\mathcal{G}^R(\varepsilon, \mathbf{r})$ é a função de Green retardada que descreve a propagação dos elétrons. Em função da densidade local de estados (do inglês, *LDOS*: local density of states) $\rho_{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\mathcal{G}^R(\varepsilon, \mathbf{r})]$, a condutância fica escrita por

$$G(\Delta\mu, \mathbf{r}) = \frac{2e^2}{h} \pi \Gamma_{tip} \int_0^\infty d\varepsilon \rho_{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} n_F(\varepsilon - \Delta\mu) \right]. \quad (2.2)$$

Para temperaturas próximas a zero, a distribuição de Fermi-Dirac pode ser aproximada para uma função degrau, de modo que $\frac{\partial}{\partial \varepsilon} n_F(\varepsilon - \Delta\mu) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \delta(\varepsilon - \Delta\mu)$, onde $\delta(\varepsilon - \Delta\mu)$ representa

uma delta de Dirac. Assim, a condutância se reduz a

$$G(\Delta\mu, \mathbf{r}) = \frac{2e^2}{h} \pi \Gamma \rho_{\text{LDOS}}(\Delta\mu, \mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Portanto, a menos das contantes, o perfil da condutância pode ser obtido através do cálculo teórico da LDOS com auxílio de funções de Green retardadas. Nesse sentido, as seções seguintes abordam alguns formalismos adequados para a determinação da LDOS.

2.1 Funções de Green

Fundamentalmente, o formalismo das funções de Green é um método muito eficaz na solução de equações diferenciais ordinárias e parciais com distintas aplicações em diversos campos da matemática e da física. Nesse último, mais especificamente na física clássica, o método é amplamente utilizado na obtenção de potenciais elétricos por meio da solução das equações de Poisson. No âmbito da mecânica quântica, as funções de Green assumem um papel de resolvente da equação de Schrödinger do tipo $[H_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$, permitindo que os autovalores de H_0 , na presença de um potencial externo $V(\mathbf{r})$, sejam obtidos através da definição clássica da função de Green como resposta a uma função delta. A solução desse tipo de sistema é bem difundida na literatura e não se faz necessária aqui, uma vez que as de funções de Green de muitos corpos, amplamente utilizadas nessa tese, não deixam evidente a conexão com as soluções presentes nas equações diferenciais de Schrödinger [46].

Dentre suas variadas formas no campo da física de muitos corpos, apenas a função de Green retardada é imprescindível na obtenção da LDOS no equilíbrio, sua definição no domínio do tempo é da forma [46, 47],

$$\mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - \tau') \langle \{ \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau), \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \} \rangle_{\mathcal{H}}, \quad (2.4)$$

na qual $\theta(\tau - \tau')$ denota a função degrau (ou função de Heaviside), $\{\dots, \dots\}$ representa a relação de anticomutação apropriada para a descrição de férmions e $\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}}$ representa a média térmica da correlação eletrônica dos operadores de campo de criação $\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}', \tau')$ e destruição $\psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau)$ avaliada com respeito ao Hamiltoniano $\mathcal{H}$. Ou seja,

$$\langle \{ \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau), \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \} \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \{ e^{-\beta\mathcal{H}} \{ \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau), \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \} \}, \quad (2.5)$$

com $Z = \text{Tr} \{ e^{-\beta\mathcal{H}} \}$ sendo a função de partição com $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Definindo um autoket $|n\rangle$ como autoestado do Hamiltoniano $\mathcal{H}$ com níveis de energia ε_n ($\mathcal{H}|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$), a função de Green retardada torna-se

$$\mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - \tau') \sum_n Z^{-1} e^{-\beta E_n} \langle n | \{ \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau), \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \} | n \rangle. \quad (2.6)$$

Como a LDOS é obtida através da parte imaginária da função de Green no domínio da energia,

$$\rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\mathcal{G}_{\psi_\sigma | \psi_\sigma^\dagger}^R(\varepsilon, \mathbf{r}) \right], \quad (2.7)$$

é preciso realizar uma transformada de Fourier na Eq. (2.6) utilizando a técnica da equação de movimento (do inglês, *EOM: Equation of Motion*).

2.2 Equação de Movimento (EOM)

A técnica da EOM é essencialmente uma transformada Fourier que decompõe funções de Green temporais em funções de Green no domínio das frequências [46]. Por simplicidade, uma função de Green retardada envolvendo dois operadores fermiônicos $\hat{\mathcal{A}}$ e $\hat{\mathcal{B}}$ na representação de Heisenberg é escrita por

$$\mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle, \quad (2.8)$$

onde a dependência espacial foi omitida e $\tau' = 0$ foi adotado apenas por simplicidade. Aplicando a derivada na expressão anterior, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \theta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Utilizando a equação de Heisenberg $\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\mathcal{A}}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{A}}, \mathcal{H}]$, assim

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \theta(\tau - 0) \langle n | \left\{ -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{A}}(\tau), \mathcal{H}], \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \left\{ -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - 0) \langle n | \left\{ [\hat{\mathcal{A}}(\tau), \mathcal{H}], \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Reconhecendo o segundo termo como função de Green semelhante à Eq. 2.8, a derivada da função de Green $\mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R$ pode ser reescrita como

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) = -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau - 0) \langle n | \left[\hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right]_+ | n \rangle - \frac{i}{\hbar} \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]|\mathcal{B}}^R(\tau, 0). \quad (2.11)$$

Com base na definição da transformada de Fourier, dada por

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau}, \quad (2.12)$$

em que η é um infinitesimal utilizado para garantir convergência, é possível reconhecer a transformada ao multiplicar a Eq.(2.11) por $e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau}$ e aplicar uma integração em todo o domínio do tempo, fazendo com que a expressão se torne

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left[\delta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \right] \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left\{ \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \right\} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

O lado esquerdo da equação pode ser resolvido utilizando integral por partes ($\int_{\alpha}^{\beta} u dv = [uv]_{\alpha}^{\beta} - \int_{\alpha}^{\beta} v du$), em que

$$\begin{cases} u = e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} \\ v = \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \end{cases} \quad \begin{cases} du = \frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} d\tau \\ dv = \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) d\tau \end{cases} \quad (2.14)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} &= \left[e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} \cdot \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot \frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} d\tau \\ &= \left[e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} e^{-\frac{\eta}{\hbar}\tau} \cdot \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \right]_{-\infty}^{+\infty} - \frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} \\ &= -\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

no qual $\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$. Portanto, a equação (2.13) se reduz a

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathcal{G}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left[\delta(\tau - 0) \langle n | \left\{ \hat{\mathcal{A}}(\tau), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} | n \rangle \right] \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau} \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left\{ \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]|\mathcal{B}}^R(\tau, 0) \right\} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+\tau}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Aplicando a propriedade da integral da delta de Dirac e reconhecendo a definição da transformada de Fourier (2.12), encontra-se

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\varepsilon) = \left\{ \hat{\mathcal{A}}(0), \hat{\mathcal{B}}^\dagger(0) \right\} + \tilde{\mathcal{G}}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]|\mathcal{B}}^R(\varepsilon). \quad (2.17)$$

Portanto, a EOM desenvolve uma hierarquia entre funções de Green, em que o cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}|\mathcal{B}}^R(\varepsilon)$ dá origem a, no mínimo, uma nova função de Green do tipo $\tilde{\mathcal{G}}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]|\mathcal{B}}^R(\varepsilon)$. De modo que, o cálculo desta última geraria o aparecimento de uma nova função de Green, e assim por

diante, até que um conjunto de n equações e n funções de Green seja obtido. Entretanto, na maioria dos casos esta hierarquia é infinita, e faz-se necessária o uso de aproximações.

Como o objetivo dessa tese é analisar o comportamento do espalhamento e da interferência eletrônica entre estados induzidos por impurezas, a seção seguinte é destinada à determinação da densidade espectral via LDOS utilizando a EOM em um modelo *tight-binding* para duas impurezas de Anderson, bem como a discussão sobre a formação molecular que surge devido ao acoplamento entre elas.

2.3 Modelo de Anderson de duas impurezas

O Hamiltoniano do sistema composto por duas impurezas acopladas adsorvidas em um hospedeiro metálico é escrito pela soma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \left(\mathcal{V}_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + H.c. \right) \\ & - t \sum_j d_{j\sigma}^\dagger d_{j+1\sigma}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

em que os quatro primeiros termos representam o mesmo Hamiltoniano descrito na seção de Anderson de uma impureza. Entretanto, agora existe uma soma discreta sobre o índice $j = 1, 2$ que representa as duas impurezas e um termo de *tight-binding* que as conecta com amplitude de hibridização t . Em sistemas em que o espalhamento eletrônico ao longo do hospedeiro é de interesse, o acoplamento $\mathcal{V}_{j\mathbf{k}}$ é descrito por uma onda plana. A expressão da densidade de estados é, por definição, dada por

$$\rho_j^\sigma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \right], \quad (2.19)$$

em que a função de Green das impurezas $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$ é determinada através da aplicação da EOM na sua definição no domínio do tempo, escrita por

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}}. \quad (2.20)$$

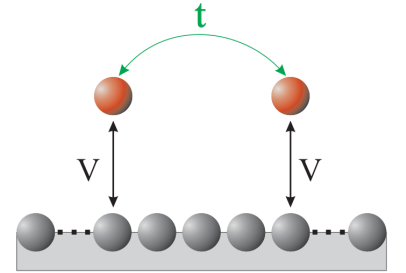


Figura 2.1: Modelo de duas impurezas hibridizadas com amplitudes t .

De acordo com a solução obtida na Eq.(2.17) é preciso determinar $[d_{j\sigma}, \mathcal{H}]$ da seguinte forma

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}, \mathcal{H}] &= \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] \\ &+ \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \left(\mathcal{V}_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + H.c. \right) - t \sum_j d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Reconhecendo os termos nulo, a expressão é reduzida a

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}, \mathcal{H}] &= \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] \\ &+ \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - t \sum_j d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde as seguintes relações de anti-comutação para férmions foram empregadas

$$\begin{cases} \left\{ d_{j\sigma}, d_{j'\sigma'}^\dagger \right\} = \left\{ d_{j'\sigma'}^\dagger, d_{j\sigma} \right\} = \delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ \left\{ c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \right\} = \left\{ c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma} \right\} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\sigma'} \end{cases} \quad \begin{cases} \left\{ d_{j\sigma}, d_{j'\sigma'} \right\} = \left\{ d_{j'\sigma'}, d_{j\sigma} \right\} = 0 \\ \left\{ d_{j\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma} \right\} = \left\{ d_{j\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right\} = 0 \\ \left\{ d_{j\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right\} = \left\{ d_{j\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma} \right\} = 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Calculando cada termo separadamente

$$\begin{aligned} \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} \left[d_{j'\sigma'}, d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] &= \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} \left(d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} \left((\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'}) d_{j\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} \left[d_{j'\sigma'}, d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right] &= \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} \left(d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} \left((\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'}) c_{\mathbf{k}\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}j\sigma} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} d_{j'\sigma'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}
\left[d_{j'\sigma}, -t \sum_j d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] &= -t \sum_j \left[d_{j'\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma} \right] \\
&= -t \sum_j \left[(\delta_{jj'} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'}) d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= -t \sum_j \left[\delta_{jj'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= -t d_{j\bar{\sigma}}, \tag{2.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_j U_j \left[d_{j'\sigma'}, d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] &= \sum_j U_j \left[d_{j'\sigma'} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[(\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j'\sigma'}) d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} (\delta_{jj'} \delta_{\downarrow\sigma'} - d_{j\downarrow}^\dagger d_{j'\sigma'}) d_{j\downarrow} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[-d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} \delta_{jj'} \delta_{\downarrow\sigma'} d_{j\downarrow} \right] \\
&+ \sum_j U_j \left[d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} - d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \delta_{jj'} \delta_{\downarrow\sigma'} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow} \right] \\
&= \sum_j U_j \left[\delta_{jj'} \delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \delta_{jj'} \delta_{\downarrow\sigma'} d_{j\downarrow} n_{j\uparrow} \right] \\
&= U_j \left[\delta_{\uparrow\sigma'} d_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \delta_{\downarrow\sigma'} d_{j\downarrow} n_{j\uparrow} \right] \\
&= \sum_\sigma U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, \tag{2.27}
\end{aligned}$$

com $n_{j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ representando o operador número, e $\bar{\sigma}$ sendo o oposto de σ . Tem-se,

$$[d_{j\sigma}, \mathcal{H}] = \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} - t d_{j\bar{\sigma}} + \sum_\sigma U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}. \tag{2.28}$$

A solução do comutador $[d_{j\sigma}, \mathcal{H}]$ dá origem a três novas funções de Green. Assim, a EOM da Eq.(2.20) dá origem a

$$(\varepsilon - \varepsilon_{j\sigma} + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = 1 + \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) - t \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) + \sum_\sigma U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon). \tag{2.29}$$

Em seguida, é preciso determinar todas funções de Green até que nenhuma nova função apareça.

Entretanto, a partir de agora, todos os cálculos envolvidos são omitidos do texto principal.

É importante ressaltar que, a função de Green da impureza $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$ depende de uma função de Green de segunda ordem, nomeadamente $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$. Sua obtenção leva a uma série hierárquica de infinitas funções de Green que tornam o sistema com impurezas, na presença de correlação Coulombiana, não exatamente solúvel. Assim, a qualidade da aproximação utilizada nesse processo de truncagem das funções de Green é crucial para a descrição da física presente nesses sistemas. Dentre as várias aproximações presentes na literatura, três delas são relevantes dentro do formalismo das funções de Green: Hartree-Fock [46], Hubbard-I [48] e Lacroix [49, 50]. A primeira delas, de Hartree-Fock, consiste em realizar a seguinte transformação no Hamiltoniano

$$Un_{j\uparrow}n_{j\downarrow} \approx U\langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} + U\langle n_{\downarrow} \rangle n_{\uparrow} - U\langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (2.30)$$

fazendo com que o Hamiltoniano tenha apenas termos de segunda ordem facilitando sua solução. Embora simples, esse método produz resultados relevantes, como por exemplo na teoria de supercondutores de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [53]. Em sistemas de impurezas onde a correlação de Coulomb é peça fundamental, essa técnica apresenta limitações severas que impossibilitam a descrição mais detalhada da interação de spin dentro do hospedeiro. A técnica de Hubbard-I baseia-se em evoluir $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$ como mostra o diagrama 2.31 (a restrição $t = 0$ foi imposta no diagrama apenas por simplicidade)

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger} \xrightarrow{EOM} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}(\varepsilon) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}(\varepsilon) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma} n_{j\bar{\sigma}} d_{l\sigma'}} \xrightarrow{EOM} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger} \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger} \end{cases} \end{cases} \quad (2.31)$$

produzindo resultados confiáveis fora do regime Kondo ($T \gg T_K$) por descrever com boa precisão o papel da correlação eletrônica na densidade espectral das impurezas. Por esse motivo, as ressonâncias presentes na Fig. 1.6 são chamadas na literatura de picos de Hubbard. O método mais preciso, de Lacroix, introduz apenas uma pequena correção quantitativa nos picos de Hubbard, mas é capaz de descrever, pelo menos qualitativamente, a física Kondo através da evolução das funções de Green $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}$ e $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}$ truncadas no método anterior. Como o objetivo dessa tese não é a física Kondo, o método de Hubbard-I se torna mais adequado. É importante ressaltar que, dentre os vários métodos teóricos destinados à solução do problema de Kondo, o único capaz de produzir soluções exatas é o grupo de renormalização numérico.

Dentro da aproximação de Hubbard-I, a solução da Eq.(2.29) é obtida por

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_0 - \Sigma_{jj}^\sigma + i\eta} \quad (2.32)$$

em que

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle U_j}{(\varepsilon - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_0 + i\eta)} \quad (2.33)$$

representa o peso espectral criado pela presença da correlação eletrônica na impureza. A solução desse tipo de sistema tem como característica a produção de resultados que facilitam a identificação da contribuição energética de cada constituinte do sistema. Ou seja, a *self-energy* local Σ_0 representa uma correção energética no nível da impureza pelo hospedeiro. Se o hospedeiro for alterado por exemplo, apenas a *self-energy* local Σ_0 será alterada e as Eqs. (2.32) e (2.33) manter-se-ão as mesmas. Assim, sua expressão para o metal descrito como gás de elétrons não interagentes $\Sigma_0 = -i\pi\mathcal{V}^2\rho_0$ fica em função da densidade de estados $\rho_0 = \frac{1}{2D}$ com D sendo a semi-largura de banda do metal. A *self-energy* da hibridização entre as impurezas Σ_{jj}^σ emerge como o termo que as conecta. Assim, é fácil notar que sua expressão, dada por

$$\Sigma_{jj}^\sigma = \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{|t|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_0 + i\eta}, \quad (2.34)$$

torna-se nula quando as impurezas não estão hibridizadas ($t = 0$). A informação da temperatura está presente apenas na ocupação eletrônica

$$\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon n_F(\varepsilon) \text{Im} \left\{ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R(\varepsilon) \right\} \quad (2.35)$$

através da função de Fermi $n_F(\varepsilon)$.

Notavelmente, a densidade de estados da impureza obtida pela expressão (2.32) é uma grandeza estritamente teórica e não pode ser obtida experimentalmente de forma direta. Embora a LDOS seja a grandeza de interesse para uma direta relação entre teoria e experimento, a densidade local de estados da impureza, apresentada na Fig. 2.2 para diferentes regimes, é uma ferramenta teórica muito eficaz na identificação dos efeitos presentes no sistema. A Fig. 2.2(a) apresenta a densidade de estados para o sistema impurezas desconectadas ($t = 0$) com $\varepsilon_{1\sigma} = -0.2D$ e $U_1 = 0.4D$ para vários valores de hibridização $\mathcal{V}$, evidenciando que a largura dos picos de Hubbard é proporcional à amplitude de hibridização e inversamente proporcional ao tempo de vida dos elétrons no estado. Essa relação é obtida pela regra de ouro de Fermi [47]

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{|\mathcal{V}|^2 \rho_0}{\hbar} \equiv \frac{2\Gamma}{\hbar}, \quad (2.36)$$

em que τ é o tempo de vida do elétron num dado nível energético, ρ_0 é a densidade de estados do hospedeiro, e $\Gamma = \pi|\mathcal{V}|^2\rho_0$ é o parâmetro de Anderson, responsável pela semi-largura dos

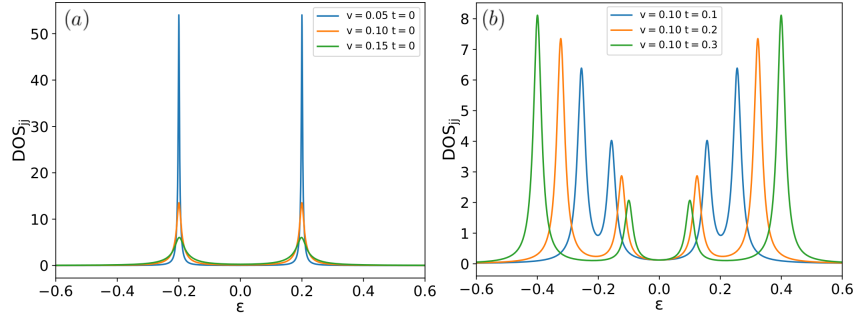


Figura 2.2: (a) Densidade de estados das impurezas idênticas não conectadas ($t = 0$) para vários valores de hibridização V , revelando a relação entre a semi-largura dos picos de Hubbard com a amplitude de hibridização. (b) Impurezas conectadas com amplitude de tunelamento t desdobrando os níveis da impureza entre estados ligante e antiligante separados por $2t$.

picos de Hubbard.

Levando em conta a segunda impureza com amplitude de hibridização t , é possível notar na Fig. 2.2(b) que a interferência entre ambas desdobra os picos de Hubbard com distância dada exatamente por $2t$. Esses pares de ressonâncias nas bandas de valência e condução representam os estados ligante e antiligante presentes em uma molécula covalente tradicional.

De modo a traçar o paralelo entre o resultado obtido via EOM e a física de autovalores de uma molécula covalente isolada, considera-se o seguinte Hamiltoniano

$$H = K + V_1 + V_2 \quad (2.37)$$

em que K denota a energia cinética do elétron compartilhado por dois átomos com potenciais V_1 e V_2 . Pelo princípio variacional, os autoestados desse sistema são obtidos através da combinação linear dos estados fundamentais $|i\rangle$ dos dois átomos,

$$|\psi\rangle = \phi_1 |1\rangle + \phi_2 |2\rangle, \quad (2.38)$$

com $(K + V_i) |i\rangle = \epsilon_0 |i\rangle$ representando as energias dos estados fundamentais ϵ_0 consideradas idênticas para os dois átomos apenas por simplicidade. Assim, a energia do sistema pode ser encontrada por

$$\begin{aligned} E \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\ E (\phi_1^* \langle 1 | + \phi_2^* \langle 2 |) (\phi_1 | 1 \rangle + \phi_2 | 2 \rangle) &= (\phi_1^* \langle 1 | + \phi_2^* \langle 2 |) H (\phi_1 | 1 \rangle + \phi_2 | 2 \rangle) \\ E (\phi_1^* \phi_1 + \phi_2^* \phi_2) &= \phi_1^* \phi_1 \langle 1 | H | 1 \rangle + \phi_2^* \phi_1 \langle 2 | H | 1 \rangle \\ &+ \phi_1^* \phi_2 \langle 1 | H | 2 \rangle + \phi_2^* \phi_2 \langle 2 | H | 2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Separando em duas soluções com $\bar{i}$ sendo oposto de i , obtém-se

$$\begin{aligned}
E\phi_i &= \phi_i \langle i | H | i \rangle + \phi_{\bar{i}} \langle i | H | \bar{i} \rangle \\
&= \phi_i \langle i | K + V_i + V_{\bar{i}} | i \rangle + \phi_{\bar{i}} \langle i | K + V_i + V_{\bar{i}} | \bar{i} \rangle \\
&= \phi_i \langle i | K + V_i | i \rangle + \phi_i \langle i | V_{\bar{i}} | i \rangle + \phi_{\bar{i}} \langle i | K + V_i | \bar{i} \rangle + \phi_{\bar{i}} \langle i | V_i | \bar{i} \rangle \\
&= \phi_i \varepsilon_0 \langle i | i \rangle + \phi_i \langle i | V_{\bar{i}} | i \rangle + \phi_{\bar{i}} \varepsilon_0 \langle i | \bar{i} \rangle + \phi_{\bar{i}} \langle i | V_i | \bar{i} \rangle \\
&\approx \varepsilon_0 \phi_i - t \phi_{\bar{i}}
\end{aligned} \tag{2.40}$$

com $\langle i | V_i | \bar{i} \rangle = -t$ sendo a hibridização entre ambas e $\langle i | V_{\bar{i}} | i \rangle = 0$, pois a correção do autoestado $|i\rangle$ de um átomo pelo potencial do outro $V_{\bar{i}}$ é praticamente nula. Portanto, na forma matricial, tem-se

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 & -t \\ -t^* & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \tag{2.41}$$

com autovalores $E_{\pm} = \varepsilon_0 \pm |t|$ e autoestados

$$\begin{cases} |\psi_{\text{ligante}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) & \text{com } E = \varepsilon_0 - |t| \\ |\psi_{\text{antiligante}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) & \text{com } E = \varepsilon_0 + |t| \end{cases} \tag{2.42}$$

Assim, enquanto o estado ligante é caracterizado por uma interferência construtiva, o estado antiligante é obtido por uma interferência destrutiva. Além disso, o estado fundamental dessa molécula covalente diatômica é sempre ligante independente da natureza da hibridização t . Note ainda, que a separação energética entre os estados ligante e antiligante $2t$ é a mesma encontrada pela solução do Hamiltoniano (2.18) disposta na Fig. 2.2(b). Portanto, além do alargamento provocado pelo mar de Fermi do gás de elétrons do hospedeiro, a solução via EOM obtém a física fundamental da molécula covalente e ainda leva em conta a repulsão de Coulomb dentro do orbital molecular, deixando evidente uma relação direta e fundamental entre os autoestados e a densidade de estados da impureza.

Por outro lado, a LDOS, quantidade medida experimentalmente através da condutância diferencial, apresenta uma dependência espacial que descreve a indução desses estados locais da impureza nas bandas do hospedeiro. Sua expressão, geralmente obtida a partir da Eq. (2.7), fica para duas impurezas na forma

$$\rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}_j) = \rho_0(\varepsilon) + \sum_{jj'} \delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_j) \tag{2.43}$$

com $\rho_0(\varepsilon)$ sendo a densidade de estados do hospedeiro e

$$\delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_j) = -\frac{1}{\pi\mathcal{V}^2} \sum_{\sigma} \text{Im} \left\{ \Sigma(\varepsilon, \mathbf{r}_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j'\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon, \mathbf{r}_j) \Sigma(\varepsilon, -\mathbf{r}_j) \right\} \tag{2.44}$$

descrevendo as perturbações que emergem devido a presença das impurezas posicionadas em $\mathbf{r}_j$. Dessa forma, os estados localizados da impureza geram perturbações no gás de Fermi que são descritas por oscilações com decaimento exponencial obtidas através da *self-energy* não local $\Sigma(\varepsilon, \mathbf{r}_j)$. Assim, o perfil dessas oscilações, conhecidas por oscilações de Friedel [40], revela os aspectos do espalhamento eletrônico provocado pelos estados da impureza.

Portanto, a motivação da presente tese surge dos seguintes questionamentos: Qual a influência da relação de dispersão relativística no espalhamento dos elétrons da impureza visualizados via oscilações de Friedel? E qual o papel da anisotropia quiral que emerge no espaço recíproco na interferência e espalhamento dos estados da impureza? Com base nisso, o capítulo seguinte apresenta o modelo de duas impurezas no semimetais de Dirac e Weyl e sua solução.

Capítulo 3

MODELO TEÓRICO

O sistema teórico proposto é composto pelo hospedeiro tridimensional com relação de dispersão relativística, Dirac ou Weyl, na presença de duas impurezas paramagnéticas enterradas em seu *bulk* como esquematizado na Fig. 3.1. Embora faz-se necessária a presença de um STM para que a condutância diferencial seja determinada, seu tratamento teórico pode ser de forma perturbativa, uma vez que o objetivo da ponta é apenas medir a LDOS do sistema e não afetá-lo com sua densidade de carga. Do ponto de vista experimental, o efeito da ponta de STM é apenas quantitativo não sendo determinante nos efeitos físicos fundamentais presentes no sistema.

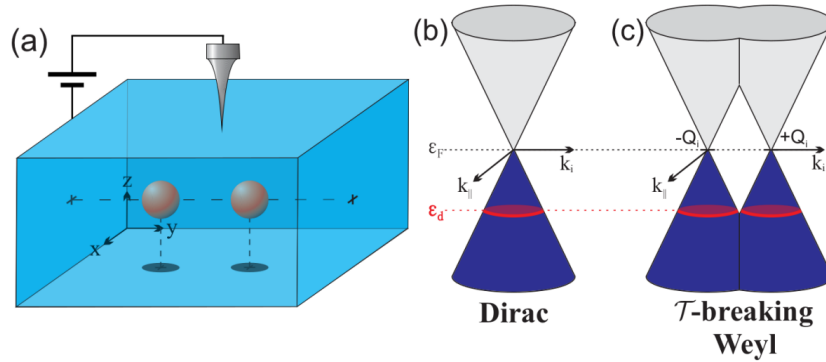


Figura 3.1: (a) Esquema do modelo teórico constituído por um duas impurezas no interior do *bulk* do semimetal relativístico e uma ponta de STM considerada perturbativa. (b) e (c) Esquema no espaço recíproco dos cones de Dirac e Weyl com quebra de TRS, respectivamente, com o nível das impurezas representado por ε_d .

3.1 Hamiltoniano

O Hamiltoniano do sistema esquematizado na Fig. 3.1 é descrito por

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{Weyl} + \mathcal{H}_{imp} + \mathcal{H}_{hib}, \quad (3.1)$$

com

$$\mathcal{H}_{Weyl} = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} [h_{+}(\mathbf{k}) \oplus h_{-}(\mathbf{k})] \psi_{\mathbf{k}} \quad (3.2)$$

sendo o Hamiltoniano que descreve os elétrons de condução através do Hamiltoniano do Weyl total apresentado na Eq. (1.12) da seção 1.1 na ausência de Q_0

$$h_{\chi}(\mathbf{k}) = \chi [\hbar\nu_F \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{k} - \chi \mathbf{Q})], \quad (3.3)$$

em que χ representa a quiralidade ($\chi = \pm 1$), $\mathbf{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j} + k_z \hat{k}$ denota o número de onda dos elétrons com velocidade de Fermi ν_F , $\mathbf{Q} = Q_x \hat{i} + Q_y \hat{j} + Q_z \hat{k}$ representa o potencial vetor, e σ_0 e $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{i} + \sigma_y \hat{j} + \sigma_z \hat{k}$ as matrizes de Pauli. Nessa representação, os espinores $\psi_{\chi}(\mathbf{k})$ e $\psi_{\chi}^{\dagger}(\mathbf{k})$ são definidos por

$$\psi(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+} \\ c_{\mathbf{k}\uparrow-} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow+} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow-} \end{pmatrix}, \quad \psi_{\chi}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+}^{\dagger} & c_{\mathbf{k}\uparrow-}^{\dagger} & c_{\mathbf{k}\downarrow+}^{\dagger} & c_{\mathbf{k}\downarrow-}^{\dagger} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

com $c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^{\dagger}$ e $c_{\mathbf{k}\sigma\chi}$ sendo os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Na forma matricial, $h_{\chi}(\mathbf{k})$ é escrito como

$$\begin{aligned} h_{\chi}(\mathbf{k}) &= \chi [\hbar\nu_F \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{k} - \chi \mathbf{Q})] \\ &= \chi\nu_F \begin{pmatrix} k_z - \chi Q_z & k_x - ik_y \\ k_x + ik_x & -k_z + \chi Q_z \end{pmatrix} \\ &= \chi\nu_F \begin{pmatrix} k_z^{\chi} & k_{-} \\ k_{+} & -k_z^{\chi} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde as definições $k_i^{\chi} = (k_i - \chi Q_i)$ e $k_{\pm}^{\chi} = (k_x^{\chi} \pm ik_y^{\chi})$ foram consideradas. Como consequência, $h_{+}(\mathbf{k}) \oplus h_{-}(\mathbf{k})$ torna-se

$$h_{+}(\mathbf{k}) \oplus h_{-}(\mathbf{k}) = \nu_F \begin{pmatrix} k_z^{+} & k_{-}^{+} & 0 & 0 \\ k_{+}^{+} & -k_z^{+} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_z^{-} & -k_{-}^{-} \\ 0 & 0 & -k_{+}^{-} & k_z^{-} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Portanto, o Hamiltoniano de Weyl (3.2), torna-se

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{Weyl} &= \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} [h_{+}(\mathbf{k}) \oplus h_{-}(\mathbf{k})] \psi_{\mathbf{k}} \\
&= \nu_F \sum_{\mathbf{k}} \left[c_{\mathbf{k}\uparrow+}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow+} k_z^{+} + c_{\mathbf{k}\uparrow+}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow+} k_z^{+} - c_{\mathbf{k}\downarrow+}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow+} k_z^{+} + c_{\mathbf{k}\downarrow+}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow+} k_z^{+} \right] \\
&\quad - \nu_F \sum_{\mathbf{k}} \left[c_{\mathbf{k}\uparrow-}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow-} k_z^{-} + c_{\mathbf{k}\uparrow-}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow-} k_z^{-} - c_{\mathbf{k}\downarrow-}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow-} k_z^{-} + c_{\mathbf{k}\downarrow-}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow-} k_z^{-} \right] \\
&= \sum_{\mathbf{k}\chi} \nu_F \chi \left[c_{\mathbf{k}\uparrow\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow\chi} k_z^{\chi} + c_{\mathbf{k}\uparrow\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow\chi} k_z^{\chi} - c_{\mathbf{k}\downarrow\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow\chi} k_z^{\chi} + c_{\mathbf{k}\downarrow\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow\chi} k_z^{\chi} \right] \\
&= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^{\chi} + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^{\chi} \right]. \tag{3.7}
\end{aligned}$$

O termo do Hamiltoniano que descreve as duas impurezas ($j = 1, 2$) é baseado no modelo de Anderson, dado por

$$\mathcal{H}_{imp} = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}. \tag{3.8}$$

Assim, a hibridização entre o semimetal de Weyl e as impurezas fica descrita por

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{hib} &= \sum_{j\mathbf{k}} \begin{pmatrix} d_{j\uparrow}^{\dagger} & d_{j\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{j\mathbf{k}} & 0 & V_{j\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & V_{j\mathbf{k}} & 0 & V_{j\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+} \\ c_{\mathbf{k}\uparrow-} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow+} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow-} \end{pmatrix} + H.C. \\
&= \sum_{j\mathbf{k}\chi} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow\chi} + V_{j\mathbf{k}} d_{j\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow\chi} \right) + H.C. \\
&= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^{*} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^{\dagger} d_{j\sigma} \right). \tag{3.9}
\end{aligned}$$

com $V_{j\mathbf{k}} = \frac{v_0}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$ representando a amplitude de hibridização entre os elétrons da banda de condução e as impurezas situadas em $\mathbf{r}_j$, assumindo assim, que os elétrons de condução do Weyl apresentam condições periódicas de contorno nas três direções do espaço. No sistema proposto porém, apresentado na Fig. 3.1, o par de impurezas está a uma distância finita da superfície onde a LDOS é determinada, de modo que a condição periódica na direção z não é a melhor possível. Embora realisticamente haja um decaimento das funções de onda à medida em que se aproximam da superfície do sólido, a densidade de estados induzida na superfície seria apenas atenuada e nenhuma generalidade seria perdida assumindo condição periódica de contorno também na direção z .

Portanto, com o Hamiltoniano total do sistema representado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_T = & \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_\sigma^\chi \right] \\ & + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

com $k_i^\chi = (k_i - \chi Q_i)$ e $k_\pm^\chi = (k_x^\chi \pm i k_y^\chi)$, é possível determinar a LDOS dos sistema.

3.2 Densidade local de estados

A densidade local de estados é, por definição, dada por

$$\rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}_m) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) \right] \quad (3.11)$$

com função de Green de propagação eletrônica definida na Eq.(2.20) da forma

$$\mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \langle \{ \psi_\sigma(\mathbf{r}_m, \tau), \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_m, 0) \} \rangle_{\mathcal{H}} \quad (3.12)$$

em que

$$\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_m, \tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow-}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

denota o operador de campo dependente da posição onde a medida é realizada $\mathbf{r}_m$. Então, a Eq.(3.12) torna-se

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \tau) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_m} \left\langle \left\{ \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+} \\ c_{\mathbf{k}\uparrow-} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow+} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow-} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \end{pmatrix} \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_m} \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

A diferença entre as dimensões das funções de Green do metal e a função de Green do Weyl é gerada pelos graus de liberdade adicionais presentes no semimetal, em que o subespaço de spin (2×2) junto ao subespaço de quiralidade (2×2) dão origem a uma função de Green 4×4 (spin $\otimes$ quiralidade). Para a solução dessa função, é utilizada o método de matriz de

espalhamento (do inglês, *T-matrix method*) [51, 52], que em linhas gerais leva em conta apenas o traço da Função de Green total como parte relevante no espalhamento eletrônico, de modo que,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \left(\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R(\tau) + \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R(\tau) \right) \\
 &+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \left(\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R(\tau) + \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R(\tau) \right) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \sum_{\chi\sigma} \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R(\tau).
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Sua solução, obtida com detalhes no apêndice A.1, é

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) &= \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \Sigma_{\sigma\chi} + \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j'm})
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

com as seguintes *self-energies* definidas

$$\Sigma_{\sigma\chi} = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}, \tag{3.17}$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}, \tag{3.18}$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\chi\nu_F k_\sigma^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}. \tag{3.19}$$

As *self-energies* ora descritas são calculadas transformando a soma discreta em uma soma contínua sobre toda a esfera de Fermi no espaço recíproco

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}} &\rightarrow \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \Omega \int d^3\mathbf{k}. \\
 &\rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{-k_F}^{+k_F} dk_x dk_y dk_z \\
 &\rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin\theta d\phi d\theta dk
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

com Ω representando o volume elementar e

$$\begin{cases} k_x = k \sin \theta \cos \phi \\ k_y = k \sin \theta \sin \phi \\ k_z = k \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} 0 \leq k \leq k_F \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{cases}, \quad (3.21)$$

Dessa forma, as *self-energies* se tornam

$$\Sigma_{\sigma\chi} = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{-k_F}^{+k_F} dk_x dk_y dk_z \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}, \quad (3.22)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{-k_F}^{+k_F} dk_x dk_y dk_z \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}, \quad (3.23)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{-k_F}^{+k_F} dk_x dk_y dk_z \frac{(\chi \nu_F \sigma k_\sigma) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}. \quad (3.24)$$

Como o limite da esfera de Fermi k_F é energeticamente muito maior do que o nível de energia da impureza, pode-se assumir, sem perda de generalidade, o deslocamento $k_i - \chi Q_i \rightarrow k_i$, de modo que

$$\Sigma_{\sigma\chi} = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k \cos \theta}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk, \quad (3.25)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk, \quad (3.26)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\chi \nu_F \sigma k_\sigma) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk, \quad (3.27)$$

com $\mathbf{r}_{mj} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$.

3.2.1 Self-energy local

Após a transformação realizada, a *self-energy* local torna-se

$$\Sigma_{\sigma\chi} = \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k \cos \theta}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk. \quad (3.28)$$

Como essa expressão é antecedida de uma soma na quiralidade, pode-se definir $\Sigma_\sigma = \sum_\chi \Sigma_{\sigma\chi}$, logo

$$\begin{aligned} \Sigma_\sigma &= \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{\varepsilon^+ - (+1) \nu_F \sigma k \cos \theta}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk \\ &+ \frac{v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{\varepsilon^+ - (-1) \nu_F \sigma k \cos \theta}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\Sigma_\sigma &= \frac{2v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{\varepsilon + i\eta}{(\varepsilon + i\eta)^2 - v_F^2 k^2} d\phi d\theta dk \\
&= \frac{2v_0^2}{N} \frac{(2\pi)(2)\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{(\varepsilon + i\eta)k^2}{(\varepsilon + i\eta)^2 - v_F^2 k^2} dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{\varepsilon k^2}{\varepsilon^2 + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon) - \eta^2 - v_F^2 k^2} dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{\varepsilon k^2}{\varepsilon^2 + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon) - v_F^2 k^2} dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{\varepsilon k^2}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2) + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)} \frac{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2) - i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2) - i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)} dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \left[\frac{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)\varepsilon k^2}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)^2 + \eta^2} + \frac{-i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)\varepsilon k^2}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)^2 + \eta^2} \right] dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \left[\frac{\varepsilon k^2}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)} - i \frac{\eta}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)^2 + \eta^2} |\varepsilon| k^2 \right] dk. \tag{3.30}
\end{aligned}$$

Calculando a parte real separadamente

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}(\Sigma_\sigma) &= \frac{4v_0^2}{N v_F^2} \frac{\Omega \varepsilon}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{v_F^2 k^2}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)} dk \\
&= \frac{4v_0^2}{N v_F^2} \frac{\Omega \varepsilon}{(2\pi)^2} \left[\frac{\varepsilon (\ln(|v_F k + \varepsilon|) - \ln(|v_F k - \varepsilon|)) - 2v_F k}{2v_F} \right]_0^{k_F} \\
&= \frac{4v_0^2}{N v_F^2} \frac{\Omega \varepsilon}{(2\pi)^2} \left(\frac{\varepsilon (\ln(|v_F k_F + \varepsilon|) - \ln(|v_F k_F - \varepsilon|)) - 2v_F k_F}{2v_F} \right) \\
&= \frac{2v_0^2}{N v_F^3} \frac{\Omega \varepsilon}{(2\pi)^2} \left[\ln \left(\frac{|D + \varepsilon|}{|D - \varepsilon|} \right) - 2D \right], \tag{3.31}
\end{aligned}$$

com largura de banda $D = v_F k_F$. Por definição, o número de estados é dado por

$$\begin{aligned}
N &= \frac{\int d^3 k}{\Delta \Omega_k} \\
&= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \operatorname{sen}(\theta) d\phi d\theta dk \\
&= \frac{4\pi \Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{4\pi \Omega}{(2\pi)^3} \frac{k_F^3}{3} \\
&= \frac{\Omega}{6\pi^2} k_F^3. \tag{3.32}
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}(\Sigma_\sigma) &= \frac{2v_0^2}{\left(\frac{\Omega}{6\pi^2}k_F^3\right)v_F(2\pi)^2} \left[\varepsilon \ln \left(\frac{|D+\varepsilon|}{|D-\varepsilon|} \right) - 2D \right] \\ &= \frac{3v_0^2\varepsilon}{D^3} \left[\varepsilon \ln \left(\frac{|D+\varepsilon|}{|D-\varepsilon|} \right) - 2D \right].\end{aligned}\quad (3.33)$$

Calculando a parte imaginária utilizando $N = \frac{\Omega}{6\pi^2}k_F^3$, tem-se

$$\begin{aligned}\operatorname{Im}(\Sigma_\sigma) &= -\frac{4v_0^2}{\frac{\Omega}{6\pi^2}k_F^3(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \left[\frac{\eta}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)^2 + \eta^2} |\varepsilon| k^2 \right] dk \\ &= -\frac{6v_0^2}{k_F^3} \int_0^{k_F} \left[\frac{\eta}{(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)^2 + \eta^2} |\varepsilon| k^2 \right] dk \\ &= -\frac{6v_0^2|\varepsilon|}{k_F^3 v_F^2} \int_0^D \left[\frac{\eta}{(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)^2 + \eta^2} \varepsilon_k^2 \right] \left(\frac{d\varepsilon_k}{v_F} \right) \\ &= -\frac{6v_0^2|\varepsilon|}{k_F^3 v_F^3} \int_0^D \pi \delta(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2) \varepsilon_k^2 d\varepsilon_k \\ &= -\frac{6v_0^2|\varepsilon|}{k_F^3 v_F^3} \int_0^D \left\{ \frac{\pi}{2|\varepsilon|} [\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) + \delta(\varepsilon + \varepsilon_k)] \right\} \varepsilon_k^2 d\varepsilon_k \\ &= -\frac{3\pi v_0^2}{D^3} \varepsilon^2,\end{aligned}\quad (3.34)$$

em que as relações

$$\delta(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon^2 - k^2 v_F^2)^2 + \eta^2} \quad (3.35)$$

$$\delta(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2) = \frac{1}{2|\varepsilon|} [\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) + \delta(\varepsilon + \varepsilon_k)] \quad (3.36)$$

foram utilizadas. Portanto sua forma final é dada por

$$\Sigma_\sigma = \frac{3v_0^2\varepsilon}{D^3} \left[\varepsilon \ln \left(\frac{|D+\varepsilon|}{|D-\varepsilon|} \right) - 2D \right] - i \frac{3\pi v_0^2}{D^3} \varepsilon^2. \quad (3.37)$$

3.2.2 Self-energy não local

As duas self-energies não locais foram obtidas por

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk, \quad (3.38)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\chi \nu_F k_\sigma) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk. \quad (3.39)$$

em que $N = \frac{\Omega}{6\pi^2} k_F^3$ foi empregado. Calculando a *self-energy* $\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj})$, tem-se

$$\begin{aligned}\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) &= \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\chi \nu_F k \sin \theta \cos \phi) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk. \\ &- \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(i\sigma \chi \nu_F k \sin \theta \sin \phi) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk. \\ &= 0,\end{aligned}\tag{3.40}$$

pois $\int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0$. Por outro lado, a *self-energy* $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$ é calculada da seguinte forma

$$\begin{aligned}\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) &= \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k \cos \theta) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\phi d\theta dk, \\ &= \frac{3v_0^2}{4\pi k_F^3} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)} \int_0^{k_F} \int_0^\pi k^2 \sin \theta \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k \cos \theta) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj}}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} d\theta dk \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right), \\ &= \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)} \int_0^{k_F} \frac{(\varepsilon + i\eta) k^2}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} \int_0^\pi \sin \theta e^{-i|k| \cdot |\mathbf{r}_{mj}| \cos \theta} d\theta dk, \\ &- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)} \sigma \chi \nu_F \int_0^{k_F} \frac{k^3}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta e^{-i|k| \cdot |\mathbf{r}_{mj}| \cos \theta} d\theta dk,\end{aligned}\tag{3.41}$$

Por definição, a solução das partes angulares são

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp(s_j i |k| |\mathbf{r}_{mj}| \cos \theta) = \frac{1}{i |k| |\mathbf{r}_{mj}|} [e^{i|k| |\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k| |\mathbf{r}_{mj}|}], \tag{3.42}$$

e

$$\begin{aligned}\int_0^\pi e^{s_j i |k| |\mathbf{r}_{mj}| \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta &= \frac{s_j}{k^2 \mathbf{r}_{mj}^2} (e^{i|k| |\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k| |\mathbf{r}_{mj}|}) \\ &+ \frac{s_j}{i |k| |\mathbf{r}_{mj}|} (e^{i|k| |\mathbf{r}_{mj}|} + e^{-i|k| |\mathbf{r}_{mj}|})\end{aligned}\tag{3.43}$$

A constante $s_j = (-1)^{j-1}$ na expressão anterior foi introduzida porque como a origem do sistema é escolhida como o ponto médio entre as impurezas, tem-se

$$\begin{cases} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m1} = |\mathbf{k}| \cdot |\mathbf{r}_{m1}| \cdot \cos \theta = |k| |\mathbf{r}_{m1}| \cos \theta \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m2} = |\mathbf{k}| \cdot |\mathbf{r}_{m2}| \cdot \cos(\theta + \pi) = -|k| |\mathbf{r}_{m2}| \cos \theta \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mj} = (-1)^{j-1} |k| |\mathbf{r}_{m1}| \cos \theta = s_j |k| |\mathbf{r}_{m1}| \cos \theta \end{cases}\tag{3.44}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) &= \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \int_0^{k_F} \frac{(\varepsilon + i\eta) k^2}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} \left\{ \frac{1}{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} [e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|}] \right\} dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \sigma\chi\nu_F \int_0^{k_F} \frac{k^3}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} \left\{ \frac{s_j (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|})}{k^2 \mathbf{r}_{mj}^2} \right\} dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \sigma\chi\nu_F \int_0^{k_F} \frac{k^3}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} \left\{ \frac{s_j (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} + e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|})}{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} \right\} dk \\
&= \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \frac{\varepsilon}{i|\mathbf{r}_{mj}|} \int_0^{k_F} \frac{k}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|}) dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{\mathbf{r}_{mj}^2} \int_0^{k_F} \frac{k}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|}) dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{i|\mathbf{r}_{mj}|} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} + e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|}) dk \\
&= \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \left(\frac{\varepsilon}{i|\mathbf{r}_{mj}|} - s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{\mathbf{r}_{mj}^2} \right) \int_0^{k_F} \frac{k (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} - e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|})}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{i|\mathbf{r}_{mj}|} \int_0^{k_F} \frac{k^2 (e^{i|k||\mathbf{r}_{mj}|} + e^{-i|k||\mathbf{r}_{mj}|})}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} dk. \tag{3.45}
\end{aligned}$$

Reconhecendo a simetria do integrando, é possível redefinir os limites de integração para

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) &= \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \left(\frac{\varepsilon}{i|\mathbf{r}_{mj}|} - s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{\mathbf{r}_{mj}^2} \right) \int_{-k_F}^{k_F} \frac{k}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} e^{ik|\mathbf{r}_{mj}|} dk \\
&- \frac{3v_0^2}{2k_F^3} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{i|\mathbf{r}_{mj}|} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{k^2}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 k^2} e^{ik|\mathbf{r}_{mj}|} dk \\
&= -\frac{3v_0^2}{2k_F^3 \nu_F^2} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \left(\frac{\varepsilon}{i|\mathbf{r}_{mj}|} - s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{\mathbf{r}_{mj}^2} \right) \int_{-k_F}^{k_F} \frac{k}{k^2 - \frac{(\varepsilon+i\eta)^2}{\nu_F^2}} e^{ik|\mathbf{r}_{mj}|} dk \\
&+ \frac{3v_0^2}{2k_F^3 \nu_F^2} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{i|\mathbf{r}_{mj}|} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{k^2}{k^2 - \frac{(\varepsilon+i\eta)^2}{\nu_F^2}} e^{ik|\mathbf{r}_{mj}|} dk \\
&= -\frac{3v_0^2 \nu_F}{2k_F^3 \nu_F^2 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}} \left(\frac{\varepsilon}{i\nu_F} I_1 - s_j \frac{\sigma\chi}{|\mathbf{r}_{mj}|} I_1 - s_j \frac{\sigma\chi}{i} I_2 \right), \tag{3.46}
\end{aligned}$$

com as integrais definidas por

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k}{k^2 - \frac{(\varepsilon+i\eta)^2}{\nu_F^2}} \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|) dk, \tag{3.47}$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k^2}{k^2 - \frac{(\varepsilon+i\eta)^2}{\nu_F^2}} \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|) dk, \tag{3.48}$$

em que $I_2 = -i \frac{d}{d|\mathbf{r}_{mj}|} I_1$. Dessa forma, pode-se resolver I_1 aplicando o teorema dos resíduos, definido por

$$\oint_C f(z) dz = \int_{-R}^R f(k) dk + \oint_{C_R} f(z) dz, \quad (3.49)$$

com $z = ke^{i\theta}$ or $z = ke^{-i\theta}$. Aqui escolhe-se o contorno que se torna nulo quando $k \rightarrow \infty$, de modo que

$$\begin{aligned} \oint_C f(z) dz &= \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{-R}^R f(k) dk + \oint_{C_R} f(z) dz \right\} = 2\pi i \text{Res} f(k) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) dk = 2\pi i \text{Res} f(k), \end{aligned} \quad (3.50)$$

Logo, a solução da Eq. (3.47) por resíduos fica

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{k \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|)}{k^2 - \frac{(\varepsilon + i\eta)^2}{v_F^2}} = 2\pi i \text{Res} f(k). \quad (3.51)$$

com polos localizados em

$$\begin{cases} k_1 &= +\frac{(\varepsilon + i\eta)}{v_F} \\ k_2 &= -\frac{(\varepsilon + i\eta)}{v_F} \end{cases} \quad (3.52)$$

Como apenas o polo k_1 está dentro do contorno considerado,

$$\begin{aligned} \text{Res} f(k_1) &= \lim_{k \rightarrow \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F}} \left(k - \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right) \frac{k \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|)}{k^2 - \frac{(\varepsilon + i\eta)^2}{v_F^2}} \\ &= \lim_{k \rightarrow \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F}} \left(k - \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right) \frac{k \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|)}{\left(k - \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right) \left(k + \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right)} \\ &= \lim_{k \rightarrow \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F}} \frac{k \exp(ik|\mathbf{r}_{mj}|)}{\left(k + \frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right)} \\ &= \frac{\exp \left[i|\mathbf{r}_{mj}| \left(\frac{\varepsilon + i\eta}{v_F} \right) \right]}{2} \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[i|\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} + |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon \eta}{v_F} \right] \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[i|\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right] \exp \left[|\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon \eta}{v_F} \right] \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[i|\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right]. \end{aligned} \quad (3.53)$$

De volta à Eq. (3.51), tem-se

$$I_1 = 2\pi i \left[\frac{1}{2} \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right) \right]. \quad (3.54)$$

A integral I_2 fica

$$\begin{aligned} I_2 &= -i \frac{d}{d|\mathbf{r}_{mj}|} I_1 \\ &= -i \frac{d}{d|\mathbf{r}_{mj}|} \left\{ \pi i \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right) \right\} \\ &= \pi i \frac{\varepsilon}{v_F} \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right). \end{aligned} \quad (3.55)$$

Portanto, a *self-energy* (3.46) se torna

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) &= -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2k_F^3 \nu_F^2 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}} \left(\frac{\varepsilon}{\nu_F} - i s_j \frac{\sigma\chi}{|\mathbf{r}_{mj}|} - s_j \frac{\sigma\chi\varepsilon}{v_F} \right) \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right) \\ &= -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2k_F^3 \nu_F^3 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}} \left(\varepsilon - s_j \sigma\chi\varepsilon - i s_j \frac{\sigma\chi\nu_F}{|\mathbf{r}_{mj}|} \right) \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right) \\ &= -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}} \left(\varepsilon - s_j \sigma\chi\varepsilon - s_j i \frac{\sigma\chi\nu_F}{|\mathbf{r}_{mj}|} \right) \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Em resumo, a forma final das *self-energies* são

$$\Sigma_{\sigma} = \frac{3v_0^2\varepsilon}{D^3} \left[\varepsilon \ln \left(\frac{|D+\varepsilon|}{|D-\varepsilon|} \right) - 2D \right] - i \frac{3\pi v_0^2}{D^3} \varepsilon^2 \quad (3.57)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mj}} \left(\varepsilon - s_j \sigma\chi\varepsilon - s_j i \frac{\sigma\chi\nu_F}{|\mathbf{r}_{mj}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F}} \quad (3.58)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = 0 \quad (3.59)$$

Desse modo, a Eq. (3.16) torna-se apenas

$$\mathcal{G}_{\psi_{\sigma}|\psi_{\sigma}^{\dagger}}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) = \frac{1}{v_0^2} \sum_{\sigma} \Sigma_{\sigma} + \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^{\dagger}}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \quad (3.60)$$

e como consequência, a LDOS é obtida por

$$\begin{aligned} \rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}_m) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\mathcal{G}_{\psi_{\sigma}|\psi_{\sigma}^{\dagger}}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) \right] \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{1}{v_0^2} \sum_{\sigma} \Sigma_{\sigma} + \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^{\dagger}}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \right] \\ &= 2(\text{spin}) \rho_0^{\sigma}(\varepsilon) + \sum_{jj'} \delta \rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_{mj}) \end{aligned} \quad (3.61)$$

com

$$\rho_0^\sigma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \text{Im}(\Sigma_\sigma) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \left(\frac{3\pi v_0^2}{D^3} \varepsilon^2 \right) = -\frac{3}{D^3} \varepsilon^2 \quad (3.62)$$

sendo a densidade de estados do hospedeiro por spin e

$$\delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_{mj}) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \text{Im} \left[\sum_{\chi\sigma} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \right] \quad (3.63)$$

representando a densidade de estados induzida pela presença das impurezas modulada pelas *self-energies* que descrevem as oscilações de Friedel no sistema. Assim, enquanto $\delta\rho_{jj}$ descreve o espalhamento das impurezas no hospedeiro pela função de Green diagonal $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R$, $\delta\rho_{j\bar{j}}$ representa o espalhamento eletrônico entre as impurezas por meio função de Green cruzada $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R$. Em certo sentido, esses processos descrevem os mesmos efeitos de interferência de uma molécula covalente, como discutido na seção 2.3. Aqui entretanto, os processos de espalhamento eletrônico são mais complexos uma vez que a densidade espectral, obtida pela parte imaginária dessas funções de Green, passa a ser modulada pelas características do hospedeiro descritas pelas *self-energies* $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$ e $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm})$ na expressão 3.63. A determinação das funções de Green diagonal e mista das impurezas é realizada através do mesmo formalismo na seção seguinte.

3.3 Funções de Green das impurezas

Por definição, a função de Green das impurezas é dada por

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}(\tau) = -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T} \quad (3.64)$$

com solução

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \left[d_{j\sigma}(0), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \delta_{jl} + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Pela relação de Heisenberg,

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T] &= \left[d_{j\sigma}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \left\{ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) \right\} \right], \end{aligned} \quad (3.66)$$

reconhecendo os termos nulos, a equação anterior é reduzida a

$$[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T] = -\frac{i}{\hbar} \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right], \quad (3.67)$$

calculando os termos separadamente

$$\begin{aligned} \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} [d_{j\sigma}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'}] &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} (d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} ((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} ((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} d_{j'\sigma'}) \\ &= \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j'} U_{j'} [d_{j\sigma}, n_{j'\uparrow} n_{j'\downarrow}] &= \sum_{j'} U_{j'} [d_{j\sigma}, d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}] \\ &= \sum_{j'} U_{j'} (d_{j\sigma} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'} U_{j'} ((\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\ &+ \sum_{j'} U_{j'} (d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j\sigma} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\ &+ \sum_{j'} U_{j'} (d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} - d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\ &+ \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\ &= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}) \\ &= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} n_{j\downarrow} d_{j\uparrow} + \delta_{\sigma\downarrow} n_{j\uparrow} d_{j\downarrow}) \\ &= U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\begin{aligned}
\sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}} \left[d_{j\sigma}, d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} \right] &= \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}} \left(d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} d_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}} \left((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} d_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}} \left(\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma'\chi} d_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}) \\
&= \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}.
\end{aligned} \tag{3.70}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + \varepsilon_{j\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R.
\end{aligned} \tag{3.71}$$

Sabendo que a solução da função de Green $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R$, obtida com detalhes no apêndice B.1, é dada por

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) &= \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R,
\end{aligned} \tag{3.72}$$

é possível escrever

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \left(\frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \right) \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \left(\frac{\sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \right).
\end{aligned} \tag{3.73}$$

Reconhecendo as *self-energies* definidas nas Eqs. (A.33) e (A.34), é possível escrever

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{jj'}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj'}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj'}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R.
\end{aligned} \tag{3.74}$$

Ou ainda

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \quad (3.75)$$

uma vez que $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) = \Sigma_\sigma$ pois $\mathbf{r}_{j\bar{j}} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j = 0$. A derivação completa das função de Green das impurezas pode ser encontrada no apêndice B.1. A solução da função de Green de segunda ordem é obtida por

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_\sigma) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \quad (3.76)$$

em que o método de Hubbard-I foi empregado. Em resumo, como parte desse método, os seguintes passos foram empregados

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \xrightarrow{EOM} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger} \xrightarrow{EOM} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \\ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \\ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \xrightarrow{EOM} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger} \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}'\chi'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}'\chi'\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \end{cases} \end{cases} \quad (3.77)$$

A limitação dessa aproximação está no *flip* de spin sendo considerado por uma média, como por exemplo em $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}$. Por esse motivo, essa truncagem impossibilita a descrição da Física Kondo, em que o *flip* de spin ocorre no acoplamento antiferromagnético. Embora o método de Hubbard-I seja válido para temperaturas muito maiores que a temperatura Kondo ($T \gg T_K$), em grande parte dos resultados $T = 0$ foi assumido porque tanto para TRS Weyl quanto para Dirac, a densidade de estados no nível de Fermi é nula, impossibilitando o aparecimento do efeito Kondo. Realisticamente, para T finito, os graus de liberdade de vibração fonônica da rede cristalina, essencialmente acessados via energia térmica, podem se acoplar ao nível da impureza e influenciar na formação dos estados molecular. Dessa forma, esse aspecto é tratado na última seção do capítulo de resultados, onde um acoplamento elétron-fônon entre o estado da impureza e os graus de liberdade fonônico da rede cristalina é considerado.

Com a função de Green de alta ordem resolvida, é possível substituir a Eq. (3.76) na Eq. (3.75), e determinar as funções de Green

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma - \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma)}} \quad (3.78)$$

para $l = j$ (diagonal) e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{\bar{j}\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_{\bar{j}}^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_{\sigma}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R \quad (3.79)$$

para $l = \bar{j}$ (mista) com $\bar{j}$ oposto a j . Em que $\lambda_{\bar{j}}^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle U_j}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_{\sigma}}$ representa o peso espectral como discutido no capítulo anterior, $\sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}) = \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj})$ é a *self-energy* obtida na Eq. (3.58) com a diferença de que anteriormente sua dependência espacial estava em função da posição onde a medida da LDOS é realizada enquanto aqui está em função da diferença das posições das impurezas ($\mathbf{r}_{j\bar{j}}$). Em linhas gerais, como toda a informação do espalhamento eletrônico está presente nas *self-energies*, tanto o espalhamento das impurezas para o ponto onde a medida é realizada ($\mathbf{r}_m$), descrito por $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$, quanto o espalhamento entre as impurezas, contido em $\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$, são descritos pela mesma expressão com diferença apenas nas posições das quantidades em questão.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo é dividido em três partes que correspondem a diferentes regimes e resultados de interesse e que resultaram em três artigos. O primeiro deles, publicado no *Physical Review B: Rapid Communications* [55], analisa a formação inesperada de uma molécula covalente no interior do semimetal de Dirac ($Q = Q_0 = 0$). O segundo, publicado no *Scientific Reports* [56], analisa o papel da anisotropia quiral inerente do semimetal de Weyl na formação dos orbitais moleculares das impurezas e no espalhamento eletrônico. O último artigo dessa série, publicado no *Physical Review B: regular article* [57], leva em conta o papel das excitações fonônicas, presentes no semimetal de Dirac, na formação dos estados moleculares das impurezas.

Em síntese, os principais resultados obtidos são:

$$\rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}_m) = 2\rho_0^\sigma(\varepsilon) + \sum_{jj'} \delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_{mj}) \quad (4.1)$$

como LDOS total com $\rho_0^\sigma(\varepsilon) = \frac{3}{D^3}\varepsilon^2$ sendo a densidade de estados do hospedeiro puro, e

$$\delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_{mj}) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \text{Im} \left[\sum_{\chi\sigma} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \right] \quad (4.2)$$

representando as contribuições diagonais ($j' = j$) e mistas ($j' = \bar{j}$) para a LDOS total pela presença das impurezas, com funções de Green direta dada por

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma - \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma)}}, \quad (4.3)$$

e mista por

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R, \quad (4.4)$$

com as notações $\Sigma_\sigma = \sum_\chi \Sigma_{\sigma\chi}$ e $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj}) = \sum_\chi \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$ empregadas, peso espectral $\lambda_j^{\bar{\sigma}} =$

$$1 + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle U_j}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_{\sigma}^z} \text{ e self-energies}$$

$$\Sigma_{\sigma} = \frac{3v_0^2\varepsilon}{D^3} \left[\varepsilon \ln \left(\frac{|D + \varepsilon|}{|D - \varepsilon|} \right) - 2D \right] - i \frac{3\pi v_0^2}{D^3} \varepsilon^2, \quad (4.5)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{mj}|} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)} \left(\varepsilon - s_j \sigma \chi \varepsilon - s_j i \frac{\sigma \chi \nu_F}{|\mathbf{r}_{mj}|} \right) \exp \left(i |\mathbf{r}_{mj}| \frac{\varepsilon}{v_F} \right), \quad (4.6)$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = 0. \quad (4.7)$$

com sinal $s_j = (-1)^{j-1}$ representando a posição das impurezas em relação a origem do sistema. Observe que, dentre todos os resultados, a única diferença entre Dirac e Weyl é determinada pelo termo $\mathbf{Q}$ presente apenas na *self-energy* $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$. Embora simples, essa pequena diferença mostrar-se-á determinante na formação e no perfil do estado molecular.

4.1 Formação de estados moleculares no semimetal de Dirac ($Q = 0$)

Na discussão a seguir foram consideradas duas impurezas idênticas localizadas nas posições $\mathbf{r}_{1,2} = (0, \mp 1, 0)\text{nm}$ (com origem do sistema escolhida como ponto médio entre elas), com níveis de energia $\varepsilon_{j\sigma} = -0.07D$ hibridizados com amplitude $v_0 = 0.14D$ com os elétrons livres do semimetal de Dirac e repulsão de Coulomb $U_j = 0.14D$ e temperatura $T = 0$. Os parâmetros $\hbar v_F = 5\text{eV}\text{\AA}$ e $D = 0.2\text{eV}$ e foram escolhidos com base nos valores experimentais obtidos para o Arseneto de Cadmio [25]. Note que o conjunto de parâmetros escolhidos para a impureza satisfaz o regime de Anderson simétrico ($2\varepsilon_{j\sigma} + U_j = 0$), em que o Hamiltoniano se torna invariante sob transformação partícula-buraco. Como consequência, as propriedades da banda de valência e condução, apresentadas em todos os painéis de resultados, são simétricas. Porém, a presença da simetria partícula-buraco não é determinante em nenhum efeito discutido ao longo da presente tese.

O Hamiltoniano que descreve o sistema, apresentado no capítulo anterior, não leva em conta o termo de tunelamento entre as impurezas como aquele apresentado na seção 2.3, assim é esperado que não haja conexão entre elas. Entretanto, note que a densidade espectral com quatro ressonâncias que surge na DOS apresentada no painéis superiores da Fig. 4.1 revela uma conexão indireta entre as impurezas (2nm). Ou seja, mesmo na ausência do tunelamento direto, que é nulo por conta da grande distância entre as impurezas, há uma interferência de longo alcance que media a formação de um estado molecular. Notavelmente, o termo $\lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj}) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_{\sigma}^z)}$ presente na função de Green das impurezas é o responsável por essa conexão indireta, revelando que a conexão se dá através da mediação dos elétrons livres do hospedeiro, ou seja, os elétrons de condução se comportam como mensageiros da informação entre as impurezas devido as oscilações de Friedel.

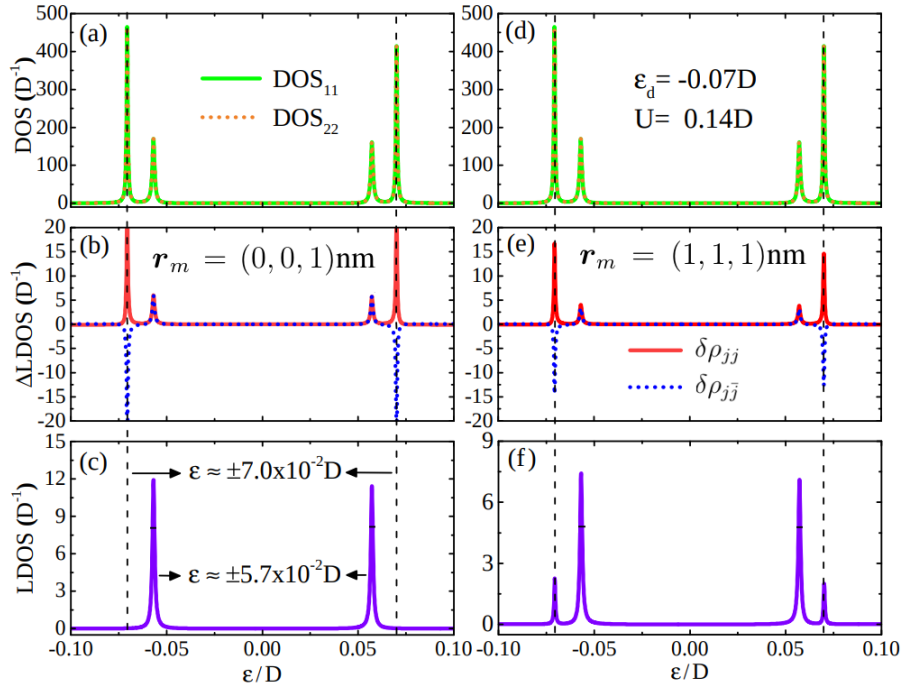


Figura 4.1: (a) e (d) Densidade de estados da impureza 1 (curva sólida verde) e impureza 2 (curva laranja tracejada). (b) e (e) Perfis das densidades de estados induzida $\delta\rho_{jl}$ em $\mathbf{r}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$ e $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ respectivamente, descrito pela Eq. (4.2), para $l = j$ (curva sólida vermelha) e $l = \bar{j}$ (curva azul tracejada). (c) e (f) LDOS total revelando ponto de interferência construtiva e destrutiva. As linhas verticais tracejadas indicam as posições energéticas em que as interferências destrutivas ocorrem.

A natureza dessa formação molecular pode ser esclarecida através da correspondente LDOS do sistema. Os painéis intermediários da Fig. 4.1, obtidos pela Eq. (4.2), apresentam as contribuições diretas ($\delta\rho_{jj}$) e mistas ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) das impurezas determinadas nas posições $\mathbf{r}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$ [Fig. 4.1(b)] e $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ [Fig. 4.1(e)]. Em ambos os painéis, os termos diagonais apresentam quatro ressonâncias centradas nas mesmas energias que as ressonâncias mostradas na DOS, enquanto os termos mistos revelam duas ressonâncias e duas antirressonâncias também nas mesmas posições. Quando a LDOS total é computada, pela soma dessas duas contribuições junto a densidade de estados do hospedeiro, nota-se apenas duas ressonâncias na Fig. 4.1(c) revelando um cancelamento perfeito entre as ressonâncias e antirressonâncias na posição $\mathbf{r}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$ e um cancelamento parcial em $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$, como mostrado na Fig. 4.1(f). Esse aspecto é o mesmo encontrado nas moléculas covalente, em que a formação dos dois orbitais ligante e antiligante se dá por meio de interferências construtiva e destrutiva, respectivamente. Como o estado formado pela interferência destrutiva (antiligante) tem energia menor que o estado formado pela interferência construtiva (ligante), pode-se afirmar que o estado antiligante é o estado fundamental da molécula, em contraste com a molécula cujo estado fundamental é sempre ligante.

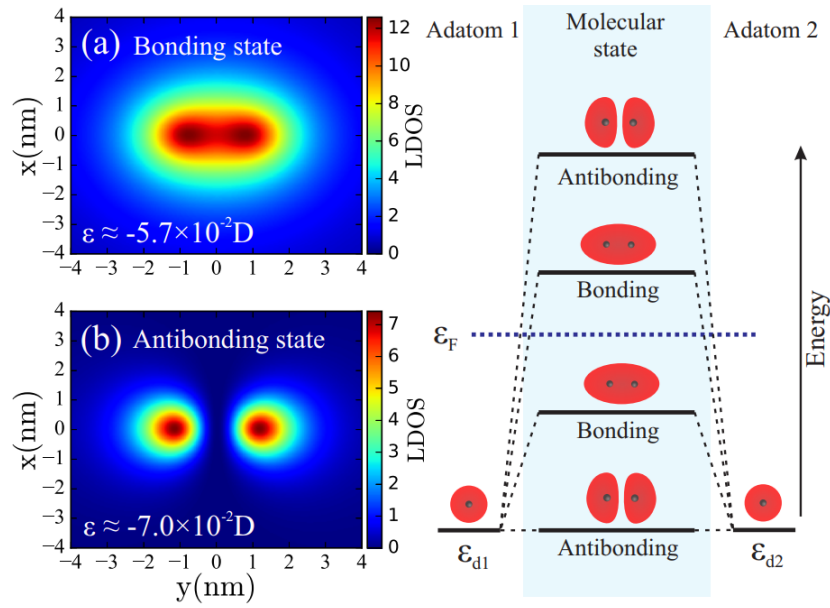


Figura 4.2: Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac [$\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$] para duas energias de relevância correspondendo aos estados (a) ligante (*bonding*) com $\varepsilon \approx -5.7 \times 10^{-2}D$ e (b) antiligante (*antibonding*) para $\varepsilon \approx -7.0 \times 10^{-2}D$. (c) Ilustração esquemática da hierarquia dos estados moleculares associados aos quatro níveis da molécula.

Esse efeito é consequência da repulsão de Coulomb U_j responsável pelo aparecimento do termo indireto que conecta as impurezas, nomeadamente $\lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_{\sigma})}$. Além disso, o perfil relativístico dos elétrons de condução é determinante no aparecimento dessa conexão, uma vez que no metal usual esse efeito não emerge. Portanto, os ingredientes necessários para que o efeito apareça são a correlação de Coulomb e a presença de elétrons de condução que se comportam como partículas sem massa.

É importante ressaltar que essa inversão do estado fundamental foi reportado na literatura em pontos quânticos na presença de um forte acoplamento spin órbita [54]. Ainda que em termos da medição local seja possível determinar a formação de estados moleculares, a medida superficial, em que a energia é mantida fixa para um dado estado de interesse e a posição varia sobre o plano do sistema $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$, é determinante na descrição do perfil do orbital molecular formado pelas impurezas.

Nesse sentido, a Fig. 4.2(a,b) apresenta a LDOS medida na superfície para duas energias fixas que correspondem às posições em que os estados antiligante e ligante são encontrados. Assim, enquanto o painel (a) apresenta um orbital *s-wave* antiligante, o painel (b) mostra um orbital *s-wave* ligante, tornando evidente a formação de um estado molecular *s-wave*. O painel (c) ilustra o tipo de orbital relacionado a cada uma das quatro energias correspondentes aos quatro estados apresentados na Fig. 4.1.

Por fim, a Fig. 4.3 apresenta os mesmos orbitais exibidos na Fig. 4.2 com a diferença de que agora existe um desbalanceamento energético $\Delta\varepsilon = 0.5 \times 10^{-2}D$ [painéis (a, b)] e $\Delta\varepsilon = 1.0 \times 10^{-2}D$ [painéis (c, d)], em que os níveis das impurezas ficam $\varepsilon_{1\sigma} = -0.07D + \Delta\varepsilon$

e $\varepsilon_{2\sigma} = -0.07D - \Delta\varepsilon$, revelando que impurezas distintas também são capazes de formar um estado molecular com a diferença de que a densidade de carga associada a cada átomo da molécula fica desbalanceada em contraste com o perfil simétrico encontrado para impurezas idênticas, conforme apresentado na Fig. 4.2.

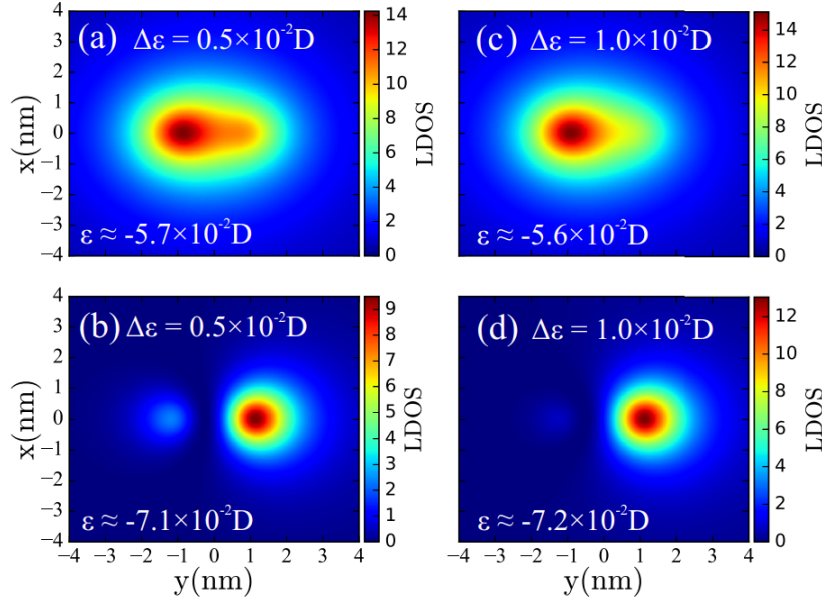


Figura 4.3: Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac [$\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$] ilustrando os efeitos do desbalanceamento energético entre os níveis das impureza $\varepsilon_{1\sigma} = -0.07D + \Delta\varepsilon$ e $\varepsilon_{2\sigma} = -0.07D - \Delta\varepsilon$. Os painéis (a) e (b) apresentam os perfis ligante e antiligante para $\Delta\varepsilon = 0.5 \times 10^{-2}D$, enquanto os painéis (c) e (d) mostram os mesmos estados para um desbalanceamento de $\Delta\varepsilon = 1.0 \times 10^{-2}D$, respectivamente.

Portanto, conclui-se que duas impurezas, mesmo que muito distantes (2nm), são capazes de formar orbitais moleculares com estado fundamental antiligante, em que a conexão se dá através da correlação Coulombiana mediada pelos elétrons de condução do semimetal de Dirac. É importante ressaltar ainda que o efeito emerge essencialmente por conta do comportamento relativístico apresentado pelos elétrons de condução desse semimetal, uma vez que no metal usual o mesmo efeito não é reportado.

4.2 Formação de estados moleculares quirais no semimetal de Weyl ($Q \neq 0$)

Para esse conjunto de resultados, os parâmetros foram praticamente os mesmos, com $\varepsilon_{j\sigma} = -0.07D$, $v_0 = 0.14D$, $U_j = 0.14D$, $\mathbf{r}_{1,2} = (0, \mp 1, 0)\text{nm}$, e temperatura $T = 0$, com diferença apenas nos parâmetros do hospedeiro $\hbar v_F = 3\text{eV}\text{\AA}$ e $D = 0.2\text{eV}$ baseados no TaAs [27].

Como primeira análise, a Fig. 4.4 apresenta o mapa topográfico da LDOS para o caso de apenas uma impureza posicionada na origem do sistema. Observa-se a existência de uma

transição gradual de um orbital *s-wave* para um orbital *p-wave*, orientado na direção de $\mathbf{Q}$, à medida em que o parâmetro $\mathbf{Q}$ aumenta. Portanto, a energia proveniente da quantidade, qualquer que seja ela, responsável por quebrar a TRS gera uma excitação eletrônica capaz de transicionar o orbital *s-wave* para *p-wave* através da anisotropia quiral do sistema presente nas oscilações de Friedel descritas pela *self-energy* $\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj})$. Essa conclusão é baseada no fato de que a única grandeza diferente para os dois sistema está nessa *self-energy* e que, além disso, é responsável por descrever o perfil do orbital (*s*- ou *p-wave*) através de $e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_m-\mathbf{r}_j)}$ que pode ser decomposto em termos de harmônicos esféricos.

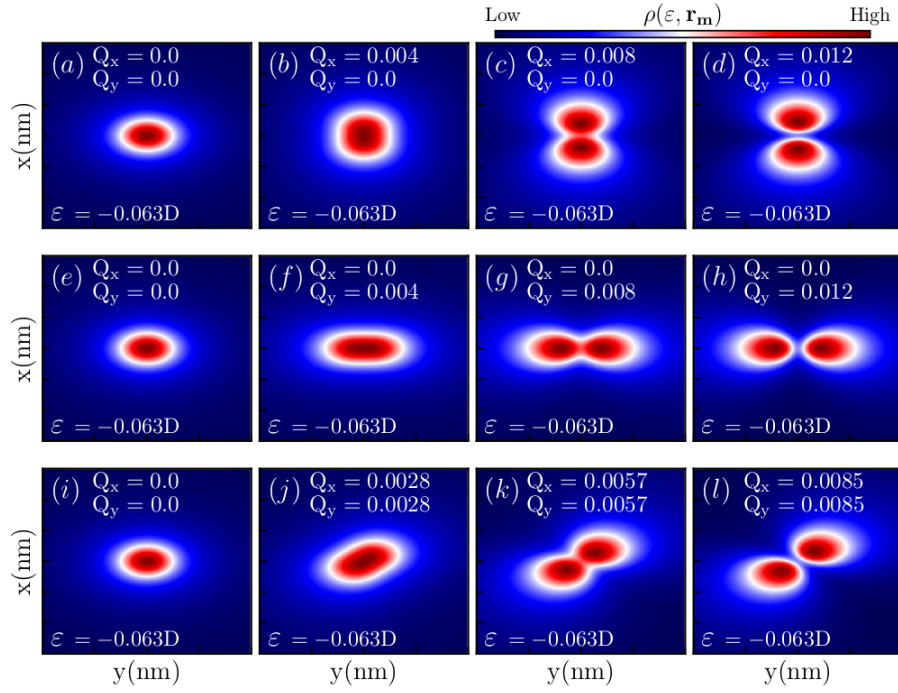


Figura 4.4: Mapa topográfico da LDOS para o caso de apenas uma impureza centrada na origem do sistema. Os painéis apresentam a transição de orbitais do tipo *s-wave* para orbitais do tipo *p-wave* na direção em que $\mathbf{Q}$ aumenta. Enquanto $\mathbf{Q} = 0$ representa o semimetal de Dirac, $\mathbf{Q} \neq 0$ corresponde ao Weyl.

Para o par de impurezas, existem dois regimes de interesse que dependem das orientações mútuas dos vetores $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$: i) orientação perpendicular com $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{12} = 0$ e ii) orientação paralela $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{12} = |\mathbf{Q}||\mathbf{r}_{12}|$. Demonstrar-se-á que enquanto o primeiro caso dá origem a orbitais spin degenerados, o segundo favorece o aparecimento de estados moleculares spin polarizados devido ao efeito magneto quiral.

Nesse sentido, a Fig. 4.5 faz uma comparação entre o caso de orientação paralela, $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{12} = 0$ com $\mathbf{Q} = 0.02\hat{z}$, e o semimetal de Dirac ($\mathbf{Q} = 0$). Note que enquanto as densidades de estados induzidas e totais, presentes na Fig. 4.5(a, b) para o Dirac e na Fig. 4.5(c, d) para o Weyl, apresentam apenas diferença qualitativa, os mapas topográficos revelam a transição de orbitais do tipo σ_s para orbitais do tipo π , como mostra a Fig. 4.5(e-h). Como existe uma transição de *s*- para *p-wave* de cada orbital individual, a interferência entre ambos também

transiciona de orbitais do tipo σ_s (que são gerados por interferência de orbitais s -wave) para π (obtidos por interferência de orbitais p -wave), como ilustra a Fig. 4.5(i, j). Ao contrário dos s -wave, os orbitais p -wave são direcionais, de modo que a direção do vetor $\mathbf{Q}$ é capaz de formar uma ligação química entre orbitais p -wave paralelos como na Fig. 4.5(j) ou frontais como na configuração disposta na Fig. 4.6(h).

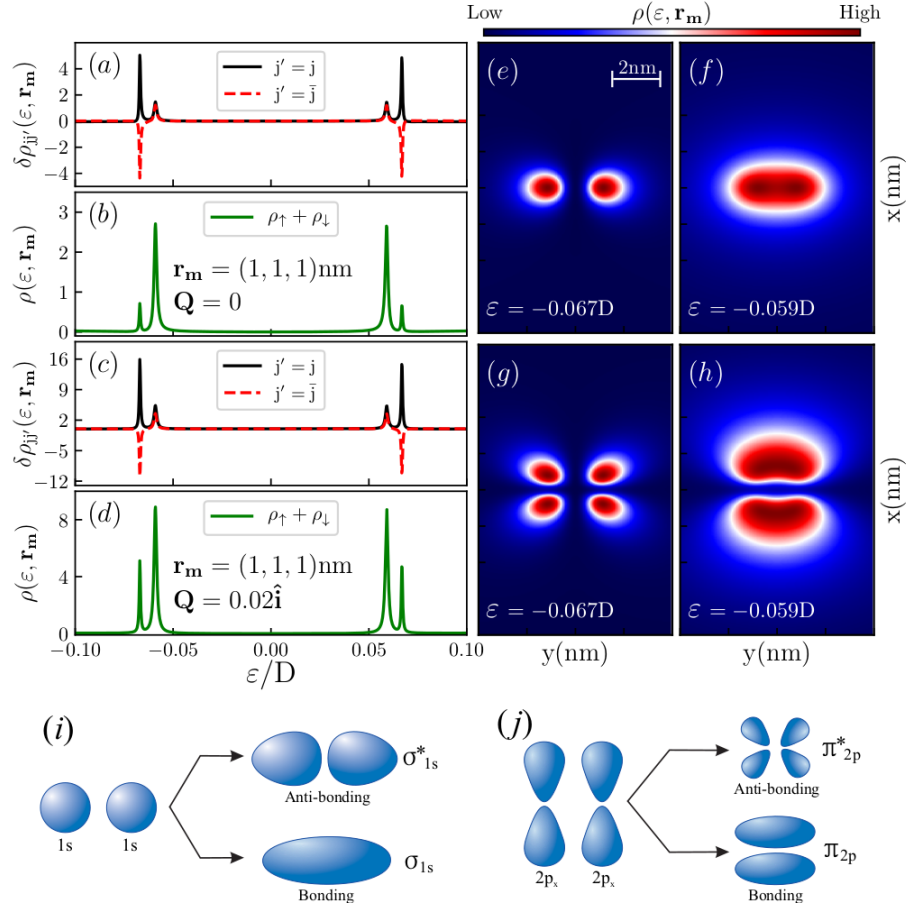


Figura 4.5: LDOS para o par de impurezas posicionadas em $\mathbf{r}_{1,2} = (0, \mp 1, 0)\text{nm}$. Os painéis (a),(b),(e),(f) correspondem ao caso do semimetal de Dirac ($\mathbf{Q} = 0$), e os painéis (c),(d),(g),(h) ao caso do semimetal de Weyl com quebra de TRS ($\mathbf{Q} = 0.02\hat{i}$). Painéis (a) e (c) apresentam as contribuições diagonais ($\delta\rho_{jj}$) e mistas ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) para a LDOS. A LDOS total apresentada nos painéis (b) e (d) são obtidas na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$, em que a energia de Fermi é ajustada em $\varepsilon_F = 0$. A LDOS total topográfica na superfície $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ para as energias correspondentes aos estados ligantes ($\varepsilon = -0.059D$) e antiligantes ($\varepsilon = -0.067D$) são mostradas nos painéis (e),(f),(g),(h). Painéis (i) e (j) ilustram os perfis dos orbitais moleculares.

Entretanto, na configuração em que $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{12} = |\mathbf{Q}||\mathbf{r}_{12}|$ onde os orbitais tem alinhamento frontal, uma polarização surge nos níveis das impurezas, como é possível observar na Fig. 4.6(a-c). Além disso, o desdobramento dos níveis não é regular como no caso do efeito Zeeman produzido pela aplicação de campos magnéticos externos. Em outras palavras, enquanto no Zeeman a distância entre duas ressonâncias desdobradas é proporcional ao campo aplicado, na Fig. 4.6(a-c) nota-se um desdobramento maior para o estado ligante [picos (1) e (2)] do que para

o estado antiligante [picos (3) e (4)], revelando portanto que a origem desse desdobramento não é de natureza Zeeman usual. Vale ressaltar ainda que o estado fundamental, dado pelo pico (1) na Fig. 4.6(c), não é de natureza antiligante como nos casos anteriores. Então, a associação entre a direção frontal dos orbitais p -wave, ilustrados na Fig. 4.6(h), e a polarização dos níveis produz os orbitais do tipo σ_p spin polarizados apresentados na Fig. 4.6(d-g). Embora os orbitais do tipo σ tenham a mesma nomenclatura, os orbitais do tipo σ_s formados por orbitais s -wave, ilustrados na Fig. 4.5(i) são essencialmente diferentes dos orbitais do tipo σ_p formados por orbitais p -wave, esquematizados na Fig. 4.6(h).

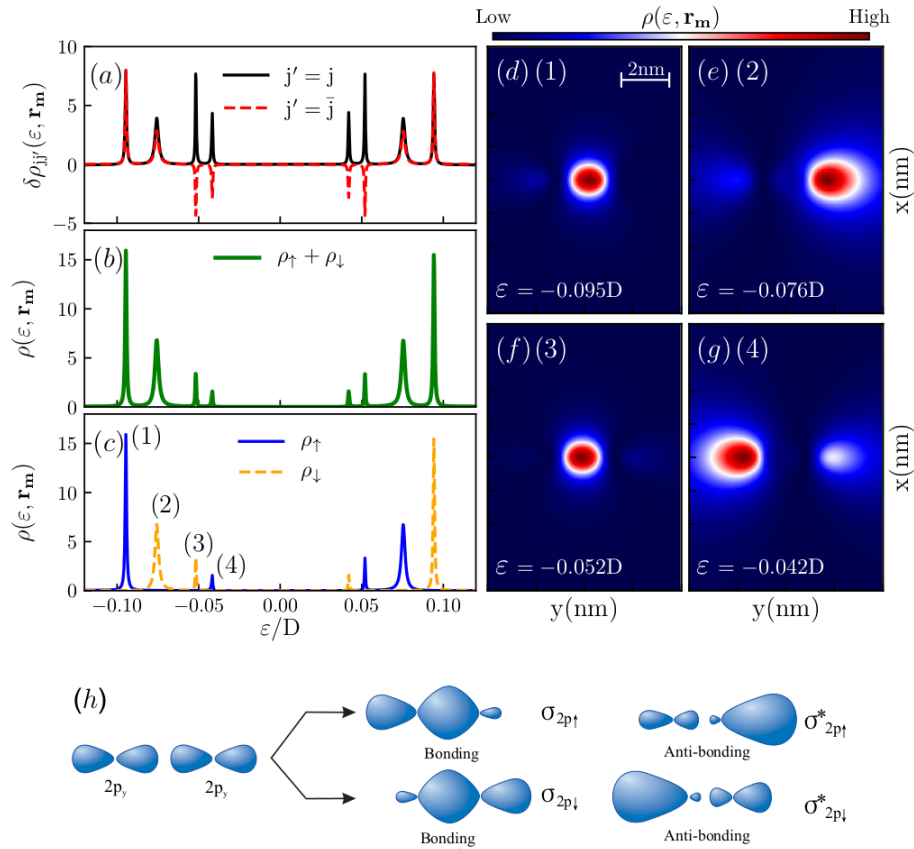


Figura 4.6: LDOS para o semimetais de Weyl com Quebra de TRS paralela ao vetor que conecta as impurezas ($\mathbf{Q} = 0.02\hat{\mathbf{j}}$) obtidas na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$. O painel (a) apresenta as contribuições diagonais ($\delta\rho_{jj}$) e mistas ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) das impurezas para a LDOS total mostrada no painel (b). Painel (c) revela a LDOS por spin. A densidade de estados superficial em $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ apresenta os quatro estados spin resolvidos para as correspondentes energias dos estados moleculares nos painéis (d-g). O painel (h) ilustra como os orbitais moleculares apresentados nos painéis (d-g) se formam.

A natureza da grandeza $\mathbf{Q}$ está geralmente associada a campos magnéticos, sejam eles externos ou da própria rede cristalina, de modo que uma polarização das impurezas deveria ser observada para qualquer configuração do semimetal de Weyl. Entretanto, pôde-se notar que na configuração perpendicular não houve magnetização dos níveis das impurezas [ver Fig. 4.5(c-d)]. Esse efeito pode ser esclarecido pelo perfil do espalhamento eletrônico descrito pelas *self-*

energies não locais $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj})$ e $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$, que embora sejam descritas pela mesma expressão e apresentem o mesmo perfil, são quantidade de naturezas diferentes. Assim, enquanto $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj})$ descreve o espalhamento dos estados das impurezas ao longo do hospedeiro, $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$ descreve o espalhamento entre as impurezas, sendo responsável pela formação das quatro ressonâncias presentes em todos os regimes analisados. Além disso, as partes real e imaginária dessas *self-energies* representam quantidades físicas diferentes, ou seja, a parte imaginária descreve a densidade de estados do hospedeiro, como é bem sabido do modelo de Anderson [44], e a parte real desdobra os polos das funções de Green, responsáveis pelas posições das ressonâncias.

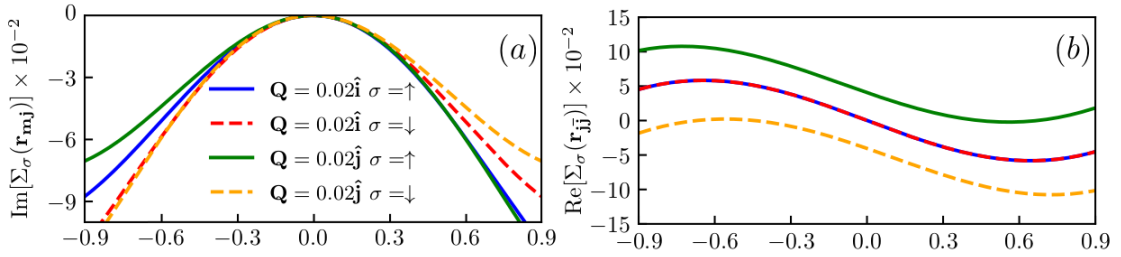


Figura 4.7: (a) Parte imaginária da *self-energy* $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj})$ revelando polarização perto dos limites da banda ($D \approx 1$) tanto para orientação paralela $\mathbf{Q} = 0.02\hat{j}$ (curvas verde e amarela para spin up e down respectivamente), quanto para perpendicular $\mathbf{Q} = 0.02\hat{i}$ (curvas azul e vermelha para spin up e down respectivamente). (b) Parte real da *self-energy* $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$ mostrando polarização apenas para $\mathbf{Q} = 0.02\hat{j}$.

A Fig. 4.7(a) apresenta a parte imaginária da $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{mj})$, revelando que, independente da direção de $\mathbf{Q}$, existe polarização na densidade de estados do hospedeiro como esperado, pois a natureza de $\mathbf{Q}$ se assemelha muito a de um potencial vetor como discutido na seção 1.1. Entretanto, essa polarização se dá apenas perto das bordas da banda ($D \approx 1$) muito distante dos níveis energéticos das impurezas ($\varepsilon_{j\sigma} = -0.07D$), não sendo intenso o suficiente para produzir polarização. Portanto, conclui-se que o magnetismo presente na rede do semimetal de Weyl não é suficiente para produzir polarização nos níveis das impurezas. Por outro lado, a parte real de $\Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})$ apresentada na 4.7(b) evidencia uma degenerescência para $\mathbf{Q} = 0.02\hat{i}$ (curvas azul e vermelha) e uma polarização de spin para $\mathbf{Q} = 0.02\hat{j}$ (curvas verde e amarela). Por esse motivo, a configuração perpendicular apresentada na Fig. 4.5 com $\mathbf{Q} = 0.02\hat{i}$ não apresenta polarização e a configuração paralela com $\mathbf{Q} = 0.02\hat{j}$ mostra os orbitais spin polarizados da Fig. 4.6. Em linhas gerais, as oscilações de Friedel se tornam spin polarizadas quando o argumento da exponencial $e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{\bar{j}})}$ é finito na *self-energy* 4.6. A partir da expressão geral, dada por

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) = -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{\bar{j}})} \left(\varepsilon - s_j \sigma \chi \varepsilon - s_j i \frac{\sigma \chi \nu_F}{|\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}}, \quad (4.8)$$

pode-se considerar $e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{\bar{j}})} = 1$ tanto para Dirac quanto para o Weyl perpendicular ($\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{12} =$

0), assim

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) = -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \left(\varepsilon - s_j \sigma \chi \varepsilon - s_j i \frac{\sigma \chi \nu_F}{|\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}}. \quad (4.9)$$

Fazendo a soma sobre a quiralidade ($\Sigma_\sigma^z = \sum_\chi \Sigma_{\sigma\chi}^z$)

$$\begin{aligned} \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) &= \sum_\chi \left\{ -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \left(\varepsilon - s_j \sigma \chi \varepsilon - s_j i \frac{\sigma \chi \nu_F}{|\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}} \right\}, \\ &= -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \left(\varepsilon - s_j \sigma (+1) \varepsilon - s_j i \frac{\sigma (+1) \nu_F}{|\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}} \\ &\quad - \frac{3\pi v_0^2 \nu_F}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \left(\varepsilon - s_j \sigma (-1) \varepsilon - s_j i \frac{\sigma (-1) \nu_F}{|\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} \right) e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}} \\ \Sigma_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) &= -\frac{3\pi v_0^2 \nu_F \varepsilon}{2D^3 |\mathbf{r}_{j\bar{j}}|} e^{i|\mathbf{r}_{j\bar{j}}| \frac{\varepsilon}{v_F}}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ou seja, os termos com mistura de spin e quiralidade associada a $\sigma\chi$ evanescem quando a exponencial $e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\bar{j}})} = 1$. Quando o argumento da exponencial é finito porém, note que $e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\bar{j}})}$ e $e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{\bar{j}} - \mathbf{r}_j)}$ apresentam amplitudes diferentes, de modo que quando a soma da quiralidade for feita, como no caso anterior, as quantidades $\sigma\chi$ não se anulariam mais. Portanto, essa mistura de spin e quiralidade $\sigma\chi$, chamada de efeito magneto quiral, é a origem da polarização encontrada no Weyl com orientação paralela.

Explorando o aspecto da exponencial $e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\bar{j}})}$ e sua conexão com a polarização, a Fig. 4.8(a) traz o perfil da polarização, definida como $p = \frac{\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle}{\langle n_{j\uparrow} \rangle + \langle n_{j\downarrow} \rangle}$, em função da amplitude $\mathbf{Q} = Q_y \hat{j}$. O comportamento oscilatório, característico de exponenciais complexas revela que existem pontos onde a polarização pode ser nula. Dessa forma, o perfil da LDOS total presente na Fig. 4.8(d) para os três valores de Q_y marcados por linhas tracejadas no painel (a) mostra que para $Q_y = 0.157$ a polarização é nula [picos (1) e (2)]. Como consequência, os orbitais correspondentes apresentados nas Figs. 4.8(b, c) ficam spin degenerados, tornando assim claro o perfil dos orbitais do tipo σ_p ilustrado na Fig. 4.8(e). Além disso, a Fig. 4.8(b) apresenta a LDOS para valores de polarização máximo ($Q_y = 0.015$) e mínimo ($Q_y = 0.142$) apenas com característica de inversão entre picos de spin up e down.

Em resumo, conclui-se que existe uma transição de orbitais individuais das impurezas de *s-wave* para *p-wave* mediada pelo desdobramento das bandas do semimetal de Weyl descritas por $\mathbf{Q}$. Adicionalmente a direção de $\mathbf{Q}$ em relação ao vetor que conecta as impurezas, nomeadamente $\mathbf{r}_{12}$, revelou-se determinante para a polarização dos orbitais das impurezas por conta do efeito magneto quiral presente nas oscilações de Friedel, muito bem descritas pelas *self-energies* não locais. Por fim, como o orbital *p-wave* é direcional, existem duas configurações possíveis de interferência, a frontal gerando orbitais do tipo σ_p e a perpendicular criando orbitais do tipo π .

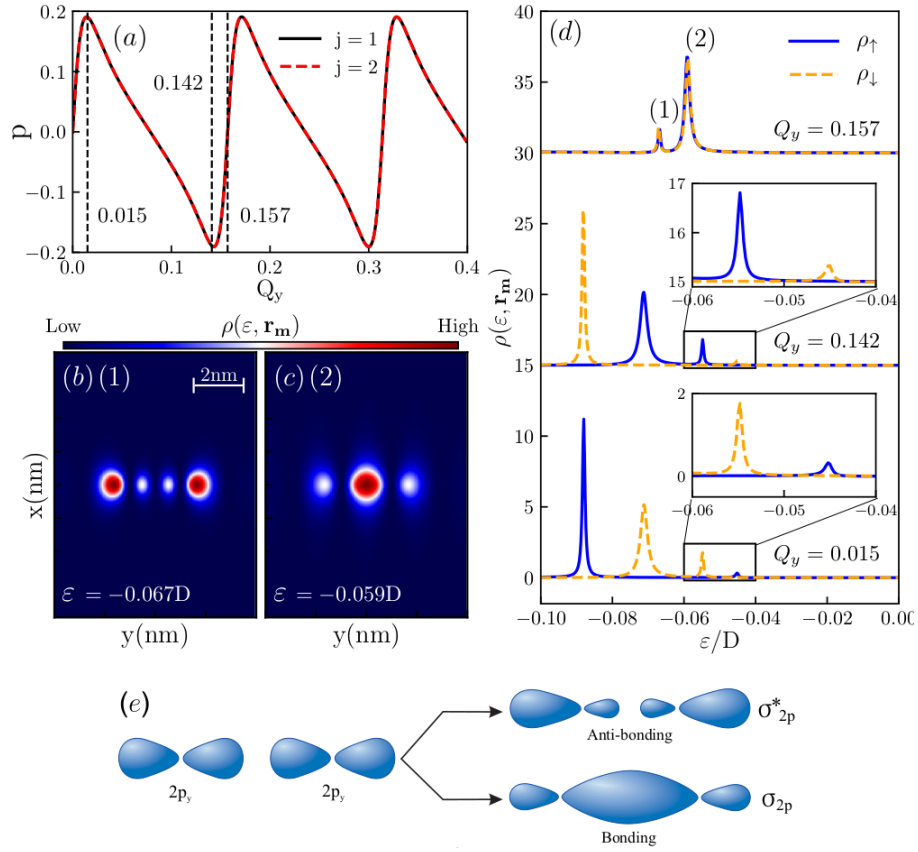


Figura 4.8: (a) Polarização total das impurezas em função do parâmetro Q_y com $\mathbf{Q} = Q_y \hat{\mathbf{j}}$. (b) e (c) LDOS superficial em $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ para energias correspondentes aos estados ligante de antiligante com $Q_y = 0.157$ presentes na banda de valência mostradas no painel (d) marcadas como (1) e (2) respectivamente. (d) LDOS por spin obtida em $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ mostrando polarização nula com $Q_y = 0.157$, máxima para $Q_y = 0.015$ e mínima com $Q_y = 0.142$. O painel (e) ilustra os orbitais associados aos painéis (b) e (c).

4.3 Influência dos graus de vibração fonônicos no perfil dos orbitais moleculares formados no semimetal de Dirac

A fim de obter uma melhor descrição do papel da temperatura na formação dos estados moleculares no semimetal de Weyl, um par de modos de vibrações fonônicos são levados em conta no sistema. Assim, o Hamiltoniano do sistema, baseado no modelo de Anderson-Holstein, é descrito por

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_T = & \sum_{\mathbf{k}\sigma\chi} \chi v_F (\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}) c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \\
 & + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) + \lambda \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (a_j^\dagger + a_j) + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j, \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

em que $a_j^\dagger$ (a_j) representa o operador de criação (aniquilação) para o fônon j acoplado à impureza j com amplitude de hibridização λ e energia ω_0 . No regime de interação elétron-fônon, a transformação de Lang-Firsov [58, 59] é adequada para o tratamento do problema com $\tilde{\mathcal{H}}_T = S\mathcal{H}_T S^{-1}$ e S dado por

$$S = \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \quad (4.12)$$

Dessa forma, os operadores transformados ficam (ver apêndice C.1)

$$\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma\chi} = c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \quad \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger = c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger \quad (4.13)$$

$$\tilde{d}_{j\sigma} = d_{j\sigma} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] \quad \tilde{d}_{j\sigma}^\dagger = d_{j\sigma}^\dagger \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] \quad (4.14)$$

$$\tilde{a}_j = a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad \tilde{a}_j^\dagger = a_j^\dagger - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad (4.15)$$

e, como consequência, o Hamiltoniano torna-se

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_T = & \sum_{\mathbf{k}\sigma\chi} \chi v_F(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}) c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + \sum_{j\sigma} \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j \tilde{U} n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \\ & + \sum_{j\mathbf{k}\sigma\chi} V_{j\mathbf{k}} (d_{j\sigma}^\dagger \hat{X}_{a_j}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + h.c.) + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j \end{aligned} \quad (4.16)$$

em que $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0}$, $\tilde{U} = U - \frac{2\lambda^2}{\omega_0}$ e $\hat{X}_{a_j}^\dagger = \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right]$. Além disso, a solução da função de Green das impurezas $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j'\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}}^R(\varepsilon)$ presente na solução da LDOS total, também é transformada, de modo que

$$\rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{r}_m) = 2\rho_0^\sigma(\varepsilon) - \frac{1}{\pi v_0^2} \text{Im} \left[\sum_{\chi\sigma} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j'\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \right] \quad (4.17)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\tilde{d}_{j'\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}}^R &= -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ \tilde{d}_{j\sigma}(\tau), \tilde{d}_{j\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T} \\ &= -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau) \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right], d_{j\sigma}^\dagger(0) \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T} \\ &= -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau) \hat{X}_{a_j}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T} \end{aligned} \quad (4.18)$$

uma vez que $\hat{X}_{a_j}^\dagger = \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right]$. A seguir, a dinâmica de elétron fônon é truncada com base na teoria de Born-Oppenheimer

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}(\tau) &= -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau) \hat{X}_{a_j}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T} \\ &\approx -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\tilde{H}_{el}} \left\langle \hat{X}_{a_j}(\tau) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\rangle_{\tilde{H}_{ph}} \\ &\approx \tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j'\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R \left\langle \hat{X}_{a_j}(\tau) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\rangle_{\tilde{H}_{ph}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

em que $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j'\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R$ representam as mesmas funções de Green puramente eletrônicas calculadas previamente com soluções nas Eqs. (4.3) e (4.4). Por outro lado média $\left\langle \hat{X}_{a_j}(\tau) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\rangle_{\tilde{H}_{ph}}$ é calculada no apêndice C.2, com solução

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l (2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon - \omega_0 l) \quad (4.20)$$

com $N = \frac{1}{e^{\beta\omega_0} - 1}$, $g = \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} e$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon - \omega_0 l) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon^+ - \omega_0 l - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_\sigma - \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\tilde{\Sigma}_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\Sigma}_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{(\varepsilon^+ - \omega_0 l - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma)}}, \quad (4.21)$$

para a diagonal e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = e^{-g(2N+1)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon). \quad (4.22)$$

com

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \tilde{\Sigma}_\sigma^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R, \quad (4.23)$$

para as mistas. Adicionalmente, as *self-energies* são renormalizadas por

$$\tilde{\Sigma}_\chi^z(\mathbf{r}_{mj}) = e^{-g(2N+1)} \Sigma_\chi^z(\mathbf{r}_{mj}) \quad \text{e} \quad \tilde{\Sigma}_\sigma = e^{-g(2N+1)} \Sigma_\sigma. \quad (4.24)$$

Note que a presença dos modos normais de vibração emergem exclusivamente na função de Green diagonal, criando uma série infinita de estados polarônicos com energia $\varepsilon - \omega_0 l$ modulados pela taxa $\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}$ e sensível à temperatura T do sistema. Esse resultado sugere que à medida em que a temperatura é aumentada, mais estados polarônicos emergem.

Nesse problema, foram modeladas duas impurezas posicionadas em $\mathbf{r}_{1,2} = (0, \mp 1.5, 0)\text{nm}$, com níveis de energia $\varepsilon_{j\sigma} = -0.1D$ hibridizados com amplitude $v_0 = 0.2D$ com os elétrons livres do semimetal de Dirac e repulsão de Coulomb $U_j = 0.2D$. Adicionalmente, a energia dos modos fonônicos foram consideradas $\omega_0 = 0.01D$ com amplitude de acoplamento $\lambda =$

$0.7\omega_0$. Os parâmetros $\hbar v_F = 5\text{eV}\text{\AA}$ e $D = 0.2\text{eV}$ e foram escolhidos com base nos valores experimentais obtidos para o Arseneto de Cádmio [25].

A componente diagonal das funções de Green das impurezas $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$ gera uma coleção de estados polarônicos com energia $\varepsilon - \omega_0 l$ devido aos polos em $\omega_0 l$ descritos na Eq. (4.20). Assim, fônons mais energéticos ($\omega_0 \sim v_0$) podem dar origem a estados polarônicos próximos às bordas da banda. No entanto, a aproximação de Born-Oppenheimer, empregada na derivação do presente resultado, é adequada na descrição de estados em torno do nível de Fermi correspondente ao regime de acoplamento fraco λ , $\omega_0 \ll v_0$ [60]. Por outro lado, no caso de acoplamento forte λ , $\omega_0 \gg v_0$, a renormalização da função de Green diagonal seria apenas $e^{-g(2N+1)}$ ao invés da série infinita encontrada na expressão (4.20) para acoplamento fraco. Como resultado, nenhuma transição no estado fundamental da molécula seria encontrada tornando o regime de acoplamento forte trivial.

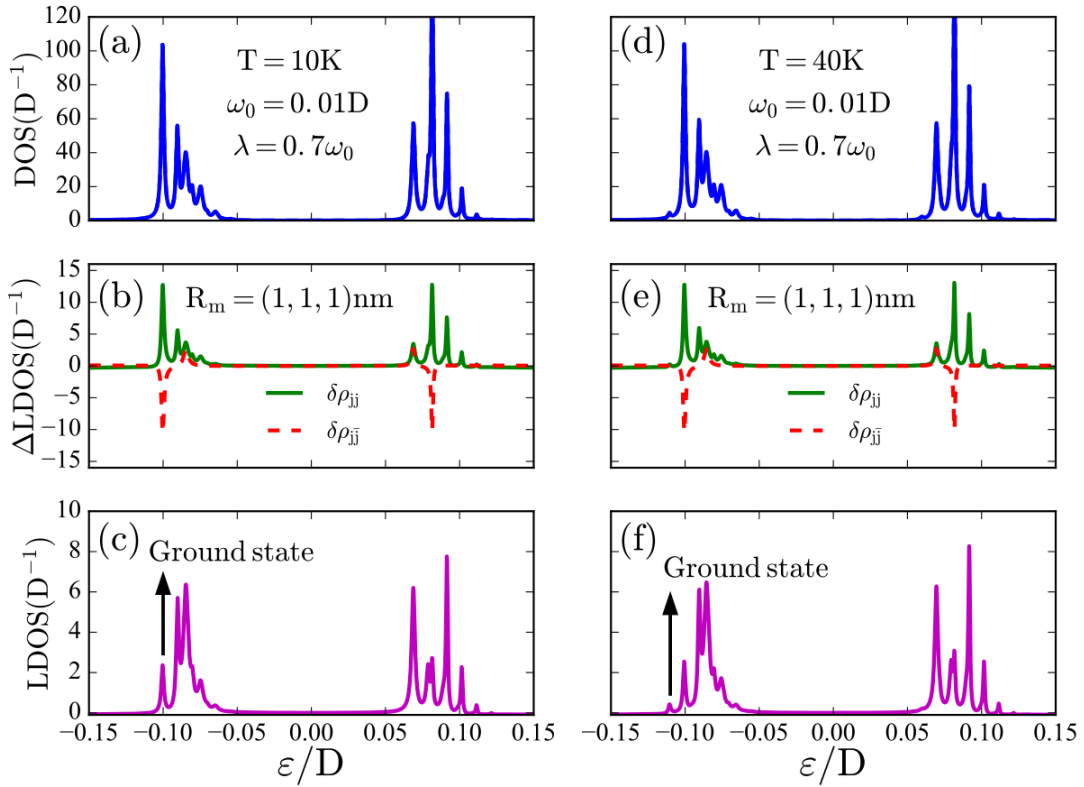


Figura 4.9: (a) e (d) Densidade de estados das impurezas idênticas revelando os múltiplos estados polarônicos e eletrônicos. (b) e (e) Perfis das densidades de estados induzida $\delta\rho_{jl}$ em $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$, descrito pela Eq. (4.2), para $l = j$ (curva sólida verde) e $l = \bar{j}$ (curva vermelha tracejada) identificando os estados puramente eletrônico nas posições de interferência destrutiva e construtiva e os polarônicos com ausência de interferência. (c) e (f) LDOS total do sistema medida na posição $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$.

As densidades de estados presentes na Fig. 4.9(a) para $T = 10K$ revelam uma coleção de estados energéticos representados pelas múltiplas ressonâncias. Dentre eles, existem estados puramente eletrônicos e estados polarônicos que são distinguíveis apenas pelo seguinte aspecto.

Enquanto a função de Green diagonal $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$, descrita na Eq. (4.20), contém toda a coleção de estados apresentados no painel (a), a função de Green mista $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$ apresenta apenas uma renormalização do campo fonônico [ver Eq.(4.22)]. Como consequência, a LDOS induzida presente na Fig. 4.9(b) revela múltiplos estados para a parte diagonal (curva verde) e apenas dois estados mistos (curva vermelha) com natureza apenas eletrônica dada a forma de $\tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{d}_{j\sigma}|\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon)$. Portanto, os dois estados formados pela interferência entre a parte diagonal (descritos pelo termo $l = 0$ da série) e mista representam estados puramente eletrônicos, enquanto os demais (provenientes apenas da parte diagonal) são polarônicos. Ou seja, na ausência do acoplamento com os fônons, a LDOS total apresentaria apenas esse par de estados, como no caso das seções anteriores. Vale ressaltar ainda, os estados polarônicos também formados pela interferência entre porções diagonais, nomeadamente $\delta\rho_{11} + \delta\rho_{22}$.

Note que para $T = 10K$ o estado fundamental é antiligante, devido a interferência destrutiva encontrada mostrada na 4.9(b), e puramente eletrônico. Para $T = 40K$ no entanto, mais fônons são termicamente acessados pelo processo de espalhamento eletrônico e observa-se o surgimento de um estado polarônico de mais baixa energia com comportamento ligante, devido à interferência $\delta\rho_{11} + \delta\rho_{22}$. Portanto, o aumento da temperatura causa uma inversão do estado fundamental eletrônico e antiligante para ligante e polarônico.

A fim de entender melhor a transição de estado fundamental, um mapa topográfico LDOS obtido na superfície $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$ é apresentado na Fig. 4.10. O painel (a) mostra o estado fundamental antiligante com energia correspondente à ressonância de mais baixa energia mais baixo ($\varepsilon = -0.10D$) apresentado na Fig. 4.9(c). Como esse estado da impureza é representado por uma ressonância com largura associada ao tempo de vida dos elétrons no estado, ele também pode ser observado com energia menor ($\varepsilon = -0.11D$) como mostra a Fig. 4.10(c). Ou seja, o estado antiligante é encontrado para todas energias (embora com amplitude atenuada) ao redor do ponto central da ressonância em $\varepsilon = -0.10D$. Quando a temperatura é aumentada para $T = 30K$ [ver Fig. 4.10(d)], o estado começa a deixar de apresentar a característica antiligante e já revela indícios de um perfil ligante emergente. Para $T = 40K$, o estado já é caracterizado pelo perfil ligante como ilustra a Fig. 4.10(d), tornando evidente uma transição suave da natureza do estado fundamental em função da temperatura.

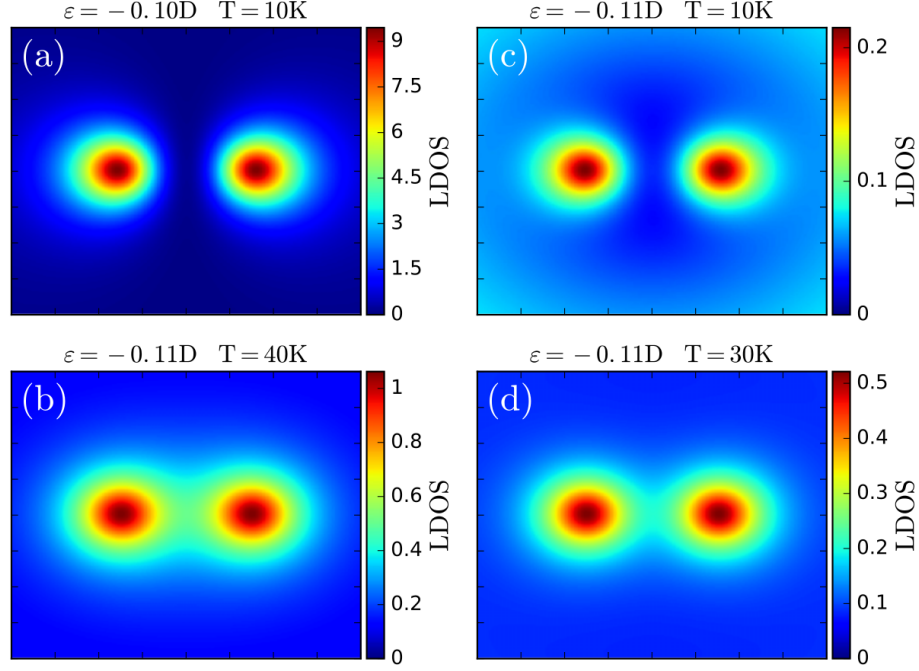


Figura 4.10: Topografia da densidade de estados induzida na superfície do semimetal de Dirac ($\mathbf{r}_m = (x, y, 1)\text{nm}$) ilustrando os efeitos do aumento da temperatura no perfil do orbital de mais baixa energia. Os painéis (a) e (c) apresentam os perfis antiligante do mesmo estado com energias $\varepsilon = -0.10D$ e $\varepsilon = -0.11D$ respectivamente para $T = 10K$. Os painéis (b) e (d) mostram a evolução do perfil do orbital em função do aumento da temperatura de $40K$ e $30K$, respectivamente.

Assim, conclui-se que o aumento da temperatura favorece a emergência de modos polarônicos de mais baixa energia em comparação com os estados puramente eletrônicos responsáveis pelo estado fundamental antiligante. Como consequência, o perfil do estado fundamental passa a ter uma característica ligante por meio de uma transição suave mediada pela temperatura.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Em síntese, por meio da determinação de densidade local de estados na superfície dos semimetais de Dirac e Weyl tridimensionais foi observada a formação inesperada de um estado molecular gerado por um par de impurezas afastadas. Além dessa interação indireta de longo alcance produzida pela repulsão de Coulomb mediada pelos elétrons livres com comportamento relativístico, foi observado que o estado fundamental dessa molécula apresenta perfil antiligante em contraste com moléculas covalentes isoladas. Adicionalmente, no caso do semimetal de Weyl com quebra de simetria de reversão temporal, foi observada uma transição do perfil dos orbitais das impurezas de *s-wave* para *p-wave* em função da separação dos nós de Weyl no espaço recíproco representado por Q . Como consequência, os estados moleculares, antes formados pela interferência de orbitais *s-wave* não direcionais, passam a ser formados por interferência entre orbitais *p-wave* (direcionais por natureza) gerando estados do tipo σ_p quando a interferência é frontal e π quando a interferência é paralela. Além disso, foi demonstrado o aparecimento de um efeito magneto quirral nas oscilações de Friedel responsáveis pela conexão entre as impurezas, criando como consequência uma polarização em seus orbitais quando existe projeção do vetor Q sobre o vetor de distância entre as impurezas $r_{j\bar{j}}$. Por fim, o papel da temperatura foi levado em conta por meio da descrição de um acoplamento elétron-fônon no semimetal de Dirac. Foi demonstrado que o aumento da temperatura favorece o aparecimento de estados polarônicos com energias mais baixas em relação ao estado fundamental puramente eletrônico previamente reportado. Como resultado, a natureza do estado fundamental experimenta uma transição suave de antiligante para ligante.

Capítulo 6

PUBLICAÇÕES

Esse capítulo contém os três principais artigos publicados relacionados aos resultados da presente tese:

- Antibonding Ground state of Adatom Molecules in Bulk Dirac Semimetals, publicado no *Physical Review B: Rapid Communications* em 2017. ([10.1103/PhysRevB.96.041112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041112))
- Resonant electron tunneling spectroscopy of antibonding states in a Dirac semimetal, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2018. ([10.1103/PhysRevB.97.235121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235121))
- Chiral magnetic chemical bonds in molecular states of impurities in Weyl semimetals publicado no *Scientific Reports* em 2019. ([10.1038/s41598-019-44842-8](https://doi.org/10.1038/s41598-019-44842-8))

Vale ressaltar que o presente autor participou da proposição da ideia, obtenção de dados, discussão e escrita da versão original desses três artigos. E que além disso, esteve envolvido, apenas no âmbito de análise de dados e discussão, nos seguintes artigos:

- Catching the Bound States in the Continuum of a Phantom Atom in Graphene, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2015 ([10.1103/PhysRevB.92.045409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045409)).
- Quantum phase transition triggering magnetic BICs in graphene, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2015 ([10.1103/PhysRevB.92.245107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.245107)).
- Fano fingerprints of Majoranas in Kitaev dimers of superconducting adatoms, publicado no *Physica E* em 2015 ([10.1016/j.physe.2016.05.002](https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.05.002)).
- Realization of anomalous multiferroicity in free-standing graphene with magnetic adatoms, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2016 ([10.1103/PhysRevB.94.205119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.205119)).
- Effect of Interdots Electronic Repulsion in the Majorana Signature for a Double Dot Interferometer, publicado no *Physica E* em 2016 ([10.1016/j.physe.2015.11.025](https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.11.025)).
- Decay of bound states in the continuum of Majorana fermions induced by vacuum fluctuations: Proposal of qubit technology, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2016. ([10.1103/PhysRevB.93.165116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165116)).

- Unveiling Majorana Quasiparticles by a Quantum Phase Transition: Proposal of a Current Switch, publicado no *Physical Review B: regular article* em 2016. ([10.1103/PhysRevB.94.125426](#)).
- Encrypting Majorana Fermions-qubits as Bound States in the Continuum, publicado no *Physical Review B: Rapid Communications* em 2017 ([10.1103/PhysRevB.96.041114](#))

Antibonding Ground state of Adatom Molecules in Bulk Dirac Semimetals

Y. Marques¹, A. E. Obispo^{2,3}, L. S. Ricco¹, M. de Souza², I. A. Shelykh^{4,5}, and A. C. Seridonio^{1,2}

¹Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil

²IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil

³Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão, 65080-805, São Luís, MA, Brazil

⁴Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland

⁵ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia

The ground state of the diatomic molecules in nature is inevitably bonding and its first excited state is antibonding. We demonstrate theoretically that for a pair of distant adatoms placed buried in 3D-Dirac semimetals, this natural order of the states can be reversed and antibonding ground state occurs at the lowest energy of the so-called bound states in the continuum. We propose experimental protocol with use of STM-tip to visualize the topographic map of the local density of states on the surface of the system to reveal the emerging Physics.

Introduction.—Three-dimensional Dirac semimetals (3D-DSMs) such as Cd_3As_2 and Na_3Bi [1–5] represent novel class of functional materials constituting 3D analogous of gapless graphene[6–8]. The band structure of 3D semimetals contains the set of the so-called Dirac points in which conduction and valence bands touch and effective mass becomes zero. Around these points the dispersion of quasiparticles corresponds to those of massless relativistic Dirac particles which result in series of unusual properties of these materials such as linear magnetoresistance, unprecedented Shubnikov-de Haas oscillations and ultrahigh carrier mobility[9–11].

In this work, we predict one more interesting feature of such materials. Namely, if we consider buried pair of distant adatoms in the bulk of a 3D-DSM as depicted at Fig.1, the ground state of this molecular system formed from bound states in the continuum (BICs) of the adatoms[12–14] will be characterized by antibonding-type orbital. This differs from the natural order in diatomic molecules where the ground state is of bonding-type in vast majority of cases and formation of antibonding ground state till now was reported only in systems of artificially fabricated InAs and Ge/Si *p*-type quantum dots for certain values of the inter-dot separations[15, 16]. The behavior we report is a unique effect arising from long-range correlations between distant adatoms mediated by bulk fermions in 3D-DSMs. To detect the predicted effect, we propose to use the experimental approach developed in Ref.[17] for imaging isodensity contours of molecular states by scanning tunneling microscope (STM)-tip, as outlined at Fig.1.

The Model.—For theoretical analysis of two adatoms buried inside 3D-DSM, as depicted at Fig.1, we employ an Anderson-like Hamiltonian[18–20]

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_V, \quad (1)$$

in which the effective low energy term describing the 3D-DSM is given by

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \tau} \psi_{\tau}^{\dagger}(\mathbf{k}) h_{\tau}(\mathbf{k}) \psi_{\tau}(\mathbf{k}), \quad (2)$$

where $\psi_{\tau}^{\dagger}(\mathbf{k}) = (c_{\mathbf{k}\tau\uparrow}^{\dagger} \ c_{\mathbf{k}\tau\downarrow}^{\dagger})$ is a spinor with fermionic

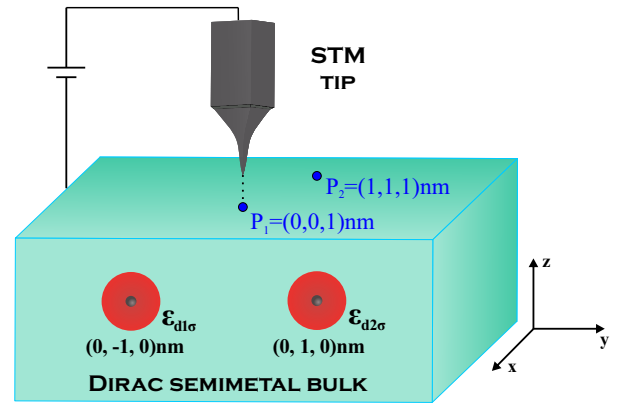


Figure 1. (Color online) Sketch of the setup proposed: two adatoms with energy levels $\varepsilon_{d1\sigma}$ and $\varepsilon_{d2\sigma}$, buried in a 3D-DSM, at the positions $\mathbf{R}_1 = (0, -1, 0)\text{nm}$ and $\mathbf{R}_2 = (0, 1, 0)\text{nm}$, respectively. P1 and P2 on top of the host represent sites in which the LDOS are probed by an STM-tip.

operators $c_{\mathbf{k}\tau\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\tau\sigma}$) for creation (annihilation) of electrons in quantum states labeled by the wave vector $\mathbf{k}$, spin σ and chirality $\tau = \pm$, and

$$h_{\tau}(\mathbf{k}) = v_F \tau (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y + k_z \sigma_z), \quad (3)$$

where σ_i accounts for the Pauli matrices and v_F is the Fermi velocity.

The term

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{d_{j\sigma}} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{d_{j\uparrow}} n_{d_{j\downarrow}} \quad (4)$$

describes the buried adatoms ($j = 1, 2$), where $n_{d_{j\sigma}} = d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma}$, $d_{j\sigma}^{\dagger}$ ($d_{j\sigma}$) creates (annihilates) an electron with spin σ in the state $\varepsilon_{d_{j\sigma}}$, and U_j is the on-site Coulomb repulsion.

$\mathcal{H}_V$ accounts for the hybridization between the adatoms and the host,

$$\mathcal{H}_V = \sum_{j\mathbf{k}\tau} \tilde{d}_j^{\dagger} \hat{V}_{j\mathbf{k}} \psi_{\tau}(\mathbf{k}) + \text{H.c.}, \quad (5)$$

where $\hat{d}_j^\dagger = (d_{j\uparrow}^\dagger \ d_{j\downarrow}^\dagger)$ and

$$\hat{V}_{j\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} V_{j\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & V_{j\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (6)$$

is hybridization matrix. We assume that both adatoms are equally coupled to the 3D-DSM in such a way that $V_{j\mathbf{k}} = \frac{v_0}{\sqrt{\mathcal{N}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$, in which $\mathcal{N}$ gives the total number of states in the band-structure and $\mathbf{R}_j$ corresponds to the positions of the buried adatoms.

To explore the effects induced by the adatoms, we focus on the local density of states of the system (LDOS) given by

$$\text{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}_m) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon, \mathbf{R}_m)], \quad (7)$$

where

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon, \mathbf{R}_m) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \sum_{\tau\tau'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\tau\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}} \quad (8)$$

is system's Green function in energy domain ε at the STM-tip position $\mathbf{R}_m$. By applying the equation-of-motion (EOM) procedure[13, 21] for the previous equation, we find

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\tau\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}} &= \frac{(\varepsilon \pm \hbar v_F \tau k_z) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\tau\tau'}}{\varepsilon^2 - (\tau \hbar v_F k)^2} \\ &+ \frac{(\varepsilon \pm \hbar v_F \tau k_z) \sum_j V_{j\mathbf{k}}}{\varepsilon^2 - (\tau \hbar v_F k)^2} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}} \\ &+ \frac{(\hbar v_F \tau k_-) \sum_j V_{j\mathbf{k}}}{\varepsilon^2 - (\tau \hbar v_F k)^2} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}}, \end{aligned} \quad (9)$$

where $\pm$ stands for $\sigma = \uparrow, \downarrow$, respectively with $\bar{\sigma} = -\sigma$ and $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$. To finish the LDOS evaluation, we first perform the summation over τ and τ' , which gives:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{q}\sigma}}^{\text{full}} = \frac{2\varepsilon \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{\varepsilon^2 - (\hbar v_F k)^2} + \frac{2\varepsilon \sum_j V_{j\mathbf{k}}}{\varepsilon^2 - (\hbar v_F k)^2} \sum_{\tau'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}}, \quad (10)$$

where we defined $\tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\text{full}} \equiv \sum_{\tau\tau'} \tilde{\mathcal{G}}_{AB}$. By applying the EOM method for the mixed Green function $\sum_{\tau'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}}$, we determine

$$\sum_{\tau'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\mathbf{q}\tau'\sigma}} = \frac{2\varepsilon \sum_l V_{l\mathbf{q}}^*}{\varepsilon^2 - (\hbar v_F q)^2} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} \quad (11)$$

and consequently,

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon, \mathbf{R}_m) &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \frac{2\varepsilon \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{\varepsilon^2 - (\hbar v_F k)^2} + \frac{1}{v_0^2} \sum_{jl} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} \\ &\times \Sigma(\mathbf{R}_{mj}) \Sigma(\mathbf{R}_{lm}), \end{aligned} \quad (12)$$

in which $\mathbf{R}_{mj} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j$, $\mathbf{R}_{lj} = -\mathbf{R}_{jm}$ and

$$\Sigma(\mathbf{R}_{mj}) = \frac{2v_0^2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{mj}}}{\varepsilon^2 - (\hbar v_F k)^2} \quad (13)$$

gives the non-interacting self-energy. After performing the sum over $\mathbf{k}$ and introducing the energy cutoff D as the band-half width of the 3D-DSM, we get:

$$\Sigma(\mathbf{R}_{mj}) = -\frac{3\pi v_0^2 \varepsilon}{D^3} \frac{\hbar v_F}{|\mathbf{R}_{mj}|} \exp\left(\frac{i|\mathbf{R}_{mj}|\varepsilon}{\hbar v_F}\right). \quad (14)$$

This equation holds in the domain $\frac{|\mathbf{R}_{mj}|\varepsilon}{\hbar v_F} \gg 1$, i.e., for long-range positions. Particularly at the adatom site, the self-energy reads

$$\Sigma(0) = -\frac{6\varepsilon v_0^2}{D^2} \left(1 - \frac{\varepsilon}{2D} \ln \left| \frac{D + \varepsilon}{D - \varepsilon} \right| \right) - i\pi \mathcal{D}_0 v_0^2, \quad (15)$$

with 3D-DSM density of states (DOS) determined by $\mathcal{D}_0 = \frac{\Omega}{\pi^2 \hbar^3 v_F^3 \mathcal{N}} \varepsilon^2 = \frac{3\varepsilon^2}{D^3}$, which exhibits quadratic scaling on energy in agreement with Ref.[22].

As a result the LDOS of the system is given by

$$\text{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}_m) = 2\mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}_m), \quad (16)$$

where

$$\Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}_m) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \sum_{\sigma} \text{Im}\{\Sigma(\mathbf{R}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} \Sigma(\mathbf{R}_{lm})\}, \quad (17)$$

stands for the term induced by the presence of the buried adatoms. Diagonal terms in it with $j = l$ describe the electronic waves scattered by individual adatoms, while mixing terms with $j \neq l$ correspond to the waves that travel back and forth between two adatoms. The aforementioned quantities are of major importance for the appearance of the so-called BICs, which emerge when ΔLDOS_{jl} , for $j \neq l$, contribute with Fano antiresonance[23, 24] phase shifted by π with respect to the resonance arising from ΔLDOS_{jj} . Noteworthy, both quantities depend on the DOS of the adatoms

$$\text{DOS}_{jl} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}). \quad (18)$$

To evaluate functions $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}$, we start employing the EOM approach which gives:

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - \Sigma(0)) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} &= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}} d_{l\sigma}} \\ &+ \Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (19)$$

where $\bar{j} = 1, 2$ when $j = 2, 1$. In this expression, $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}} d_{l\sigma}}$ stands for two-particle Green function, which yields

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}} d_{l\sigma}} &= \delta_{jl} \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\tau} V_{j\mathbf{k}} [\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\tau\bar{\sigma}} d_{j\sigma}, d_{l\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\tau\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}} \\ &- V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\tau\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\sigma}, d_{l\sigma}}], \end{aligned} \quad (20)$$

where the occupation number is

$$\langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^0 \text{Im}(\tilde{G}_{d_{j\bar{\sigma}}d_{j\bar{\sigma}}}) d\varepsilon. \quad (21)$$

We employ the Hubbard I approximation[13, 25] in order to close this dynamic set of the equations for Green functions. Thereby, we find for the diagonal adatom Green functions

$$\tilde{G}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - \tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma}}, \quad (22)$$

where $\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle U_j}{\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - U_j - \Sigma(0)}$ and $\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} = \Sigma(0) + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\sigma} \frac{\Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}})\Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}})}{\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - \Sigma(0)} = \Sigma(0) + \Sigma_{jj}^{\sigma}$. The mixed Green functions are:

$$\tilde{G}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}})}{\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - \Sigma(0)} \tilde{G}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}. \quad (23)$$

Results and Discussion.— In the following discussion we consider the case of two identical adatoms placed at $\mathbf{R}_{1,2} = (0, \mp 1, 0)\text{nm}$ (the surface of the system corresponds to $(x, y, 1)\text{nm}$ plane), with energy levels $\varepsilon_{d_{j\sigma}} = -0.07D$, which are hybridized to the free electrons of 3D-DSM with strength $v_0 = 0.14D$ and on-site Coulomb repulsion $U_j = 0.14D$. We point out that the change of v_0 just shifts rigidly the profile of the adatom DOS. Additionally, we have chosen $\hbar v_F \approx 5\text{eV}\text{\AA}$ and $D \approx 0.2\text{eV}$, which are experimental parameters for Cadmium Arsenide (Cd_3As_2)[3, 5]. The set of parameters we use corresponds to symmetric Anderson regime ($2\varepsilon_{d_{j\sigma}} + U_j = 0$). For such conditions the Hamiltonian becomes invariant under particle-hole transformation as can be seen in Fig.2. The presence of the particle-hole symmetry is no way necessary for the appearance of the phenomena discussed below.

The four-peak structure in DOS visible in the upper panels of Fig.2 emerges from the contributions provided by Coulomb repulsion U_j and interacting self-energy $\Sigma_{jj}^{\sigma} = \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\sigma} \frac{\Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}})\Sigma(\mathbf{R}_{j\bar{j}})}{\varepsilon - \varepsilon_{d_{j\sigma}} - \Sigma(0)}$ in Eq.(22) for the adatoms Green functions. The former leads to the formation of the pair of peaks at $\varepsilon_{d_{j\sigma}}$ and $\varepsilon_{d_{j\sigma}} + U_j$ as expected, the latter is responsible for the splitting of both of them. Noteworthy, this self-energy provides effective tunneling between the adatoms mediated by the bulk states of the 3D-DSM, even in the absence of the direct tunneling term $t(\mathbf{R}_{12})d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + \text{H.c.}$. This indirect tunneling becomes specially important when adatoms are well separated from each other. This four-peak structure corresponds to the formation of molecular states with remarkable property: the ground-state corresponds to the antibonding configuration. This is consequence of the particular scaling of 3D-DSM DOS with energy $\mathcal{D}_0 \propto \varepsilon^2$ entering into expression for $\Sigma(\mathbf{R}_{mj})$ as a result. If we replace this DOS by the one corresponding to the normal metal the reported effect disappears. Additionally,

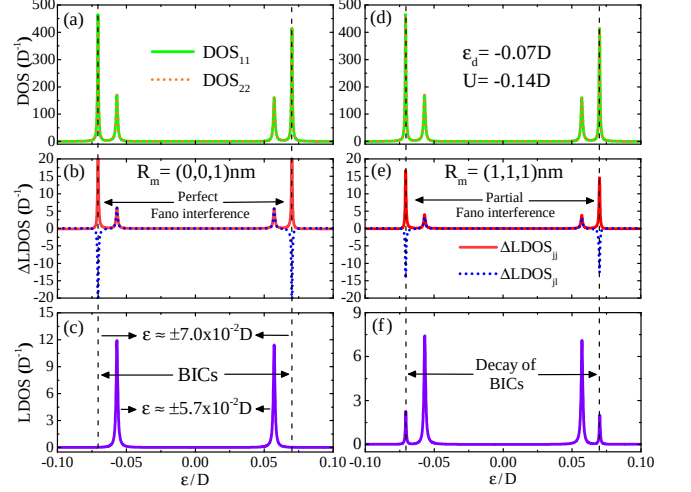


Figure 2. (Color online) (a) and (d) DOS_{11} (solid green curve) and DOS_{22} (dashed orange curve) of the adatoms. (b) ΔLDOS_{jl} profiles at $\mathbf{R}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$, described by Eq.(17), for $j = l$ (solid red curve) and $j \neq l$ (dashed blue curve), where the resonances are perfectly canceled by Fano antiresonances around $\varepsilon \approx \pm 7.0 \times 10^{-2}D$. (c) Total LDOS revealing BICs on the surface of the 3D-DSM host. (e) ΔLDOS_{jl} profiles at $\mathbf{R}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ where the destructive interference is not perfect. (f) Total LDOS revealing the decay of BICs at the same energetic positions where BICs are found. The vertical dashed lines crossing panels indicate the positions where the Fano destructive interference processes occur.

following Ref.[26] and looking at the poles of the adatom Green function, we recognize $t_{\text{eff}} = \text{Re}(\Sigma(0) + \Sigma_{jj}^{\sigma})$ as the effective hopping term between the adatoms, which is negative as we have checked it, thus ensuring the antibonding ground state. However, distinctly from Ref.[26] where the negative tunneling term comes from the spin-orbit coupling, here it emerges from Friedel-like oscillations inside the relativistic 3D-DSM environment encoded by the self-energy Σ_{jj}^{σ} .

The nature of the four molecular states can be clarified if one analysis the corresponding LDOS of the whole system. Note that, this quantity is position dependent and its profile on the surface of the system can be visualized experimentally using an STM-tip. Middle panels at Fig.2 illustrate the contribution of the adatoms on the surface LDOS evaluated at $\mathbf{R}_m = (0, 0, 1)\text{nm}$ (Fig.2(b)) and $\mathbf{R}_m = (1, 1, 1)\text{nm}$ (Fig.2(e)). In both panels diagonal terms ($j = l$) present pronounced peaks at the same energies as those of the DOS (upper panels of Fig.2). The mixed terms ($j \neq l$) show resonances around $\varepsilon \approx \pm 5.7 \times 10^{-2}D$ and antiresonances nearby $\varepsilon \approx \pm 7.0 \times 10^{-2}D$. When one computes the total LDOS as sum of all contributions from ΔLDOS_{jl} the interference between diagonal and mixed terms can be constructive or destructive. For the latter case the peaks in total LDOS become attenuated and can even totally vanish as it happens at Fig.2(c), where only two peaks out of four survive. In this case two peaks disappear

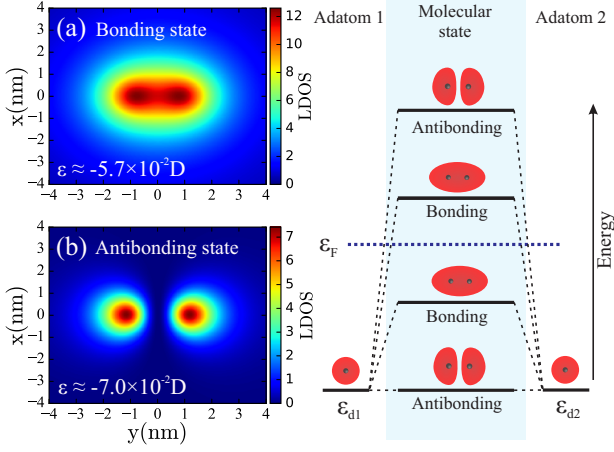


Figure 3. (Color online) Topography of Δ LDOS on the surface of 3D-DSM ($\mathbf{R}_m = (x, y, 1)$ nm plane) for two relevant energy values: (a) $\varepsilon \approx -5.7 \times 10^{-2}D$ corresponding to the constructive interference of the diagonal and mixed terms in Δ LDOS. One can clearly see the bonding character of the density profile. (b) $\varepsilon \approx -7.0 \times 10^{-2}D$ corresponding to the destructive interference of the diagonal and mixed terms in Δ LDOS for which an antibonding molecular state emerges. Note that, this state corresponds to the ground state of the system (c) A scheme of the hierarchy of the molecular states.

ing due to Fano destructive interferences[23, 24] around $\varepsilon \approx \pm 7.0 \times 10^{-2}D$, correspond to the BICs. Note that, full annihilation of the peaks takes place only for certain values of $\mathbf{R}_m$ as one can clearly see at the Figs.2(e) and (f). In this case the destructive interference is not perfect and thus BICs inevitably experience decay into the host continuum.

The profiles of the total LDOS on 3D-DSM surface ($\mathbf{R}_m = (x, y, 1)$ nm plane) are shown in Fig.3. We considered two distinct values of the energies corresponding to the cases of constructive and destructive Fano interference in Δ LDOS, (i) $\varepsilon \approx -5.7 \times 10^{-2}D$, (ii) $\varepsilon \approx -7.0 \times 10^{-2}D$ respectively. For the case of constructive interference shown at Fig.3(a) density profile reveals nodeless covalent molecular state, i.e., bonding state. On the contrary, when the energy corresponds to destructive Fano interference and formation of BIC, the density profile has pronounced node between the adatoms and thus corresponds to the antibonding state. Note that, this latter case corresponds to the peak in DOS with minimal energy. Thus, differently from the case of the real molecules the ground molecular state is antibonding, which is quite remarkable[15]. It is worth mentioning that another pair of bonding and antibonding states exist above the Fermi

energy ($\varepsilon_F = 0$) due to the particle-hole symmetry of the original Hamiltonian (Fig.3(c)).

The molecular states discussed above are robust with respect to the detuning $\Delta\varepsilon$ of the energy levels of two adatoms. The corresponding profiles of LDOS for bonding and antibonding states are shown in the Fig.4 for

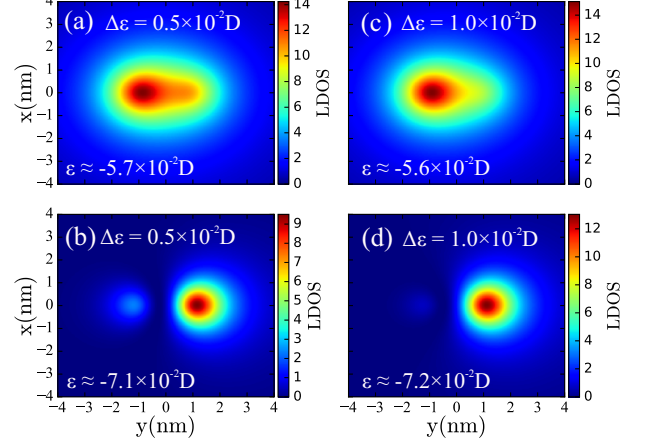


Figure 4. (Color online) Topography of Δ LDOS on the surface of 3D-DSM ($\mathbf{R}_m = (x, y, 1)$ nm plane) illustrating the effects of energy detuning between the adatom levels. Panels (a) and (b) show bonding and antibonding profiles for $\Delta\varepsilon = 0.5 \times 10^{-2}D$ corresponding to the energies $\varepsilon \approx -5.7 \times 10^{-2}D$ and $\varepsilon \approx -7.0 \times 10^{-2}D$, respectively. Panels (c) and (d) show bonding and antibonding profiles for $\Delta\varepsilon = 1.0 \times 10^{-2}D$ corresponding to the energies $\varepsilon \approx -5.6 \times 10^{-2}D$ and $\varepsilon \approx -7.2 \times 10^{-2}D$ respectively.

two different values of $\Delta\varepsilon$. Naturally, profiles become asymmetric, but nodal line between the adatoms revealing the antibonding nature of the ground-state remains clearly visible.

Conclusions.—To summarize, we evaluated the LDOS on the surface of 3D-DSM hosting two distant buried adatoms and found that the ground state of this molecular system has density profile with node between the atoms and thus corresponds to the antibonding state. This is in contrast with natural molecules for which the ground state is always bonding. The predicted effect appears due to the indirect tunneling between the adatoms mediated by quasi-relativistic free electrons of 3D-DSM.

Acknowledgments.—This work was supported by the agencies CNPq (307573/2015-0), CAPES, São Paulo Research Foundation (FAPESP) - grant: 2015/23539-8. I.A.S. acknowledges the support from Horizon2020 RISE project CoExAN and RSF(17-12-01581). A.E.O. thanks to CNPq (grant: 312838/2016-6) and Secti/FAPEMA (DCR 02853/16).

[1] Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai,

Z. Hussain, and Y. L. Chen, Science **343**, 864 (2014).

[2] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H.

- M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain, and Y. L. Chen, *Nat. Mater.* **13**, 677 (2014).
- [3] M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, and M. Z. Hasan, *Nat. Commun.* **5**, 3786 (2014).
- [4] S.-Y. Xu, C. Liu, S. K. Kushwaha, R. Sankar, J.W. Krizan, I. Belopolski, M. Neupane, G. Bian, N. Alidoust, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, C.-Y. Huang, W.-F. Tsai, H. Lin, P. P. Shibayev, F.-C. Chou, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Science* **347**, 294 (2015).
- [5] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027603 (2014).
- [6] K.S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011).
- [7] N.M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
- [8] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [9] J. Feng, Y. Pang, D. Wu, Z. Wang, H. Weng, J. Li, X. Dai, Z. Fang, Y. Shi, and L. Lu, *Phys. Rev. B* **92**, 081306(R) (2015).
- [10] P.J.W. Moll, N. L. Nair, T. Helm, A. C. Potter, I. Kimchi, A. Vishwanath, and J. G. Analytis, *Nature (London)* **535**, 266 (2016).
- [11] T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nat. Mater.* **14**, 280 (2014).
- [12] C.W. Hsu, B. Zhen, A.D. Stone, J.D. Joannopoulos, and M. Soljacic, *Nature Review Materials*, **1**, 16048 (2016).
- [13] L.H. Guessi, R.S. Machado, Y. Marques, L.S. Ricco, K. Kristinsson, M. Yoshida, I.A. Shelykh, M. de Souza, and A.C. Seridonio, *Phys. Rev. B* **92**, 045409 (2015).
- [14] L.H. Guessi, Y. Marques, R.S. Machado, L.S. Ricco, K. Kristinsson, M.S. Figueira, I.A. Shelykh, M. de Souza, and A.C. Seridonio, *Phys. Rev. B* **92**, 245107 (2015).
- [15] M.F. Doty, J.I. Climente, M. Korkusinski, M. Scheibner, A.S. Bracker, P. Hawrylak, and D. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047401 (2009).
- [16] A.I. Yakimov, V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, and A.V. Dvurechenskii, *JETP Letters* **94**, 744 (2011).
- [17] G. Reecht, B. Heinrich, H. Bulou, F. Scheurer, L. Limot, and G. Schull, *arXiv:1703.05622v2* (2017).
- [18] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [19] H.-R. Chang, J. Zhou, S.-X. Wang, W.-Y. Shan, and D. Xiao, *Phys. Rev. B* **92**, 241103(R) (2015).
- [20] M.V. Hosseini and M. Askari, *Phys. Rev. B* **92**, 224435 (2015).
- [21] H. Haug and A.P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences 123 (Springer, New York, 1996).
- [22] A. Principi, G. Vignale, and E. Rossi, *Phys. Rev. B* **92**, 041107(R) (2015).
- [23] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [24] A.E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y.S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- [25] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **281**, 401 (1964).
- [26] J.I. Climente, M. Korkusinski, G. Goldoni, and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **78**, 115323 (2008).

Resonant electron tunneling spectroscopy of antibonding states in a Dirac semimetal

Y. Marques¹, D. Yudin², I. A. Shelykh^{2,3}, and A. C. Seridonio^{1,4}

¹*Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

²*ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia*

³*Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

⁴*IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

Recently, it was shown both theoretically and experimentally that certain three-dimensional (3D) materials have Dirac points in the Brillouin zone, thus being 3D analogs of graphene. Moreover, it was suggested that under specific conditions a pair of localized impurities placed inside a three-dimensional Dirac semimetal may lead to the formation of an unusual antibonding state. In the meantime, the effect of vibrational degrees of freedom which are present in any realistic system has avoided attention. In this work, we address the influence of phonons on characteristic features of (anti)bonding state, and discuss how these results can be tested experimentally via local probing, namely, inelastic electron tunneling spectroscopy curve obtained in STM measurements.

I. INTRODUCTION

Quantum electrodynamics (QED) is an abundant source of ideas and concepts that form a basis of the modern science¹. However, direct experimental observation of many effects predicted by QED can hardly be accomplished as it requires achievement of the energies which can not be reached in up-to-date experimental setups. Fortunately, in the domain of condensed matter physics there exist low-energy analogs of a plethora of QED phenomena. One of the most striking examples is Weyl fermions originally proposed as massless chiral particles mathematically described by Dirac equation² and recently shown to emerge in a certain class of semimetals with non-trivial topology³⁻⁹.

In most of the cases the spectrum of the electrons and the holes in metals and semiconductors can be well approximated by parabolic dispersion relation for both conduction and valence bands (so-called effective mass approximation). In certain class of materials, known as topological insulators, conduction and valence bands become inverted. Transition between topological and trivial phases proceeds via a gapless phase which is characterized by three-dimensional Dirac dispersion in the presence of both time-reversal and inversion symmetry¹⁰. Interestingly, in the systems with a lack of inversion symmetry the presence of such critical point results in the formation of gapless Weyl nodes, distributed over the Brillouin zone and annihilating with partners of opposite chirality, leading thus to the change in topology¹¹ and appearance of the exotic surface states in the form of Fermi arcs¹². For the materials with the chemical potential positioned quite close to the Weyl nodes the term Weyl semimetal has been coined, in which electronic structure is characterized by bulk band crossings.

In three-dimensional (3D) materials, dispersion in the form of massless Dirac equation with four-fold degenerate Dirac points was predicted in Refs. 13–15. In contrast to Weyl nodes, this degeneracy is not topologically protected owing to the fact that the net Chern number is zero. In certain cases, however, the space

group of a crystalline solid prevents this mixing to happen, and symmetry-protected nodes appear. This corresponds to the case of three-dimensional Dirac semimetals (3D-DSM)^{12,15,16} existing in the vicinity of the transition point between topological and normal phases and stabilized by crystalline symmetry. In these materials, valence and conduction bands touch at discrete Dirac points, emerging due to the overlap of the Weyl nodes in momentum space and characterized by linear electronic dispersion in all three directions. The latter makes such structures extremely robust with respect to external perturbations, e.g., spin-orbit coupling. The existence of three-dimensional Dirac points has been predicted and experimentally verified in Na₃Bi^{17,18} and Cd₃As₂^{19,20}.

Recently, it was shown that for a pair of distant localized impurities embedded inside the 3D-DSM one can expect the formation of antibonding ground state²¹. In this paper, we generalize our previous study²¹ to explore the effect of vibrational modes on the ground-state formation. We expect that the peculiarities associated with the presence of phonons can be detected by means of inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) with the help of local probing technique, e.g., scanning tunneling microscopy (STM). In fact, when the energy of the tunneling electron exceeds the energy required to excite the local vibrations, the new scattering channel related to inelastic excitation of the local mode opens²²⁻²⁴.

This paper is organized as follows: In Sec. II we present a microscopic Hamiltonian and provide a brief description of the methods used in our study. The results of the numerical simulations are presented in Sec. III. Finally, we summarize our findings in Sec. IV.

II. ANALYTICAL RESULTS

In this section we provide the microscopic Hamiltonian and introduce the analytical technique used throughout the paper. For simplicity, we consider the coupling to a single-phonon mode present in the system and treat electron-phonon interaction by means of Lang-Firsov transformation. We further utilize the equation-

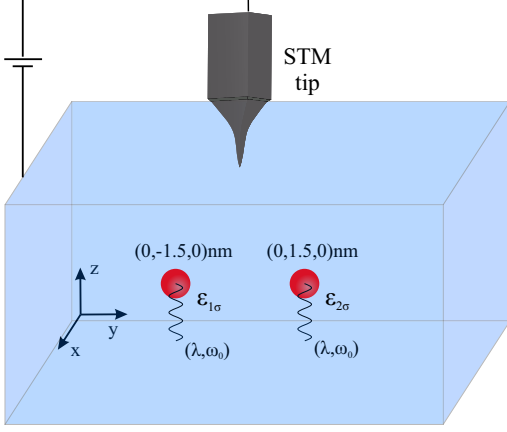


Figure 1. (Color online) Schematic representation of the model system: two impurities, positioned at $\mathbf{R}_1$ and $\mathbf{R}_2$ with energy levels $\varepsilon_{1\sigma}$ and $\varepsilon_{2\sigma}$, are embedded into a three-dimensional Dirac semimetal. We account for the vibrational degrees by coupling a phonon mode of the coupling strength λ and energy ω_0 to each of the impurities.

of-motion (EOM) approach^{21,25} to evaluate the local density of states (LDOS) and see how the presence of the vibrational degrees of freedom affects the formation of antibonding state (we put $\hbar = 1$ throughout the calculations).

A. Model Hamiltonian

Consider the geometry schematically shown in the Fig. 1: two localized impurities are embedded into 3D-DSM, and each of them is supposed to possess vibrational degree of freedom. The Hamiltonian of such a system may be represented as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{\text{hyb}} + \mathcal{H}_{\text{e-ph}} + \mathcal{H}_{\text{ph}}. \quad (1)$$

In Eq. (1) the first term corresponds to the low energy effective Hamiltonian of 3D-DSM,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\tau=\pm} \tau v_F (\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}) c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau}, \quad (2)$$

where the three-dimensional wave vector $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ specifies electronic states, $\boldsymbol{\sigma}$ stands for a vector of Pauli matrices, and v_F is the Fermi velocity at the Dirac point. Moreover, $c_{\mathbf{k}\sigma\tau}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger$) stands for the annihilation (creation) operator of an electron with spin σ and chirality τ . The second term in (1) describes a pair of impurities, modeled by the Hubbard-type Hamiltonian

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}, \quad (3)$$

with single-particle energy $\varepsilon_{j\sigma}$ and on-site Coulomb repulsion U_j , whereas $d_{j\sigma}^\dagger$ and $d_{j\sigma}$ label creation and annihilation operators respectively, $n_{j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ counts the

number of electrons with spin projection σ at site j , and $n_j = n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow}$. The third term in (1),

$$\mathcal{H}_{\text{hyb}} = \sum_{j\mathbf{k}\sigma} \sum_{\tau=\pm} (V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger d_{j\sigma}), \quad (4)$$

represents the hybridization between the electronic states of impurities and conduction electrons with the tunneling matrix element $V_{j\mathbf{k}} = v_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} / \sqrt{N}$, the amplitude v_0 is chosen the same for both impurities positioned at $\mathbf{R}_j$ ($j = 1, 2$), N is the normalization factor yielding the total number of states. This element well describes the electronic scattering by impurities and neglects the exponential decay towards the STM tip. It means that our findings would be just attenuated at the surface, without loss of generality. The fourth term in (1) corresponds to the electron-phonon interaction, thus accounting for the possibility of impurity vibrations

$$\mathcal{H}_{\text{e-ph}} = \lambda \sum_j n_j (a_j^\dagger + a_j), \quad (5)$$

where λ is the electron-phonon coupling strength, while a_j ($a_j^\dagger$) stands for annihilation (creation) operator of bosonic mode at j th site. The last term in (1),

$$\mathcal{H}_{\text{ph}} = \omega_0 \sum_j a_j^\dagger a_j, \quad (6)$$

corresponds to the free phonons. We restrict our analysis to a single mode with the frequency ω_0 .

B. Lang-Firsov transformation

The Hamiltonian (1) resembles that of two-site Anderson-Holstein model, interacting with a single vibron mode, that can be rigorously approached using Lang-Firsov canonical transformation^{26,27}. The latter eliminates the electron-phonon coupling ($\mathcal{H}_{\text{e-ph}}$) and leads to the renormalization of impurity elements ($\mathcal{H}_d, \mathcal{H}_{\text{hyb}}$). The transformed Hamiltonian $\tilde{\mathcal{H}} = S \mathcal{H} S^{-1}$ reads as

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \tilde{\mathcal{H}}_d + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}} + \mathcal{H}_{\text{ph}}, \quad (7a)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_d = \sum_{j\sigma} \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} n_{j\sigma} + \sum_j \tilde{U}_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}, \quad (7b)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}} = \sum_{j\mathbf{k}\sigma} \sum_{\tau=\pm} (V_{j\mathbf{k}} \tilde{d}_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger \tilde{d}_{j\sigma}), \quad (7c)$$

where $S = \exp[\sum_j x_j n_j]$ is anti-Hermitian generator with $x_j = \lambda(a_j - a_j^\dagger)/\omega_0$, while $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0}$ and $\tilde{U}_j = U_j - \frac{2\lambda^2}{\omega_0}$ represent the renormalization of the particle energy and on-site Coulomb repulsion due to their

coupling with the j -th phonon. The absence of an explicit electron-phonon coupling term in Eq. (7a) is justified by the renormalization $\tilde{d}_{j\sigma} = d_{j\sigma}\hat{X}_j$ in the hybridization term by the phonon shift generator $\hat{X}_j = e^{x_j}$. The price one has to pay for that type of transformation is the necessity to work with polaron-type quasiparticles, i.e., electrons surrounded by phonon clouds. The effects of the polaronic interactions in the molecule ground state can be analyzed via probing LDOS of the system, e.g., with the application of STM, defined as

$$\text{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}_m) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im} [G_{\sigma}^R(\varepsilon, \mathbf{R}_m)], \quad (8)$$

where

$$G_{\sigma}^R(\varepsilon, \mathbf{R}_m) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\tau\tau'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_m} G_{\mathbf{k}\sigma\tau|\mathbf{k}'\sigma\tau'}^R(\varepsilon), \quad (9)$$

is the retarded Green's function of the system in the energy domain at the STM tip position $\mathbf{R}_m$. We further proceed our analysis with EOM approach to the Green's functions of conduction electrons in time domain

$$G_{\mathbf{k}\sigma\tau|\mathbf{k}'\sigma\tau'}^R(t) = -i\theta(t) \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma\tau}(t), c_{\mathbf{k}'\sigma\tau'}^{\dagger}(0)\} \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}}, \quad (10)$$

where the angular brackets $\langle \dots \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}}$ denote the thermal averaging with respect to the transformed Hamiltonian (7a). In a similar way, we define Green's functions of d electrons

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{j\sigma|j'\sigma}^R(t) &= -i\theta(t) \langle \{ \tilde{d}_{j\sigma}(t), \tilde{d}_{j'\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}} \\ &= -i\theta(t) \langle \{ d_{j\sigma}(t), d_{j'\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle_{\mathcal{H}}. \end{aligned} \quad (11)$$

C. Equation-of-motion approach

In general, the EOM formalism implies calculation of time derivatives of the Green's functions of the system. If the system Hamiltonian contains the interaction terms, these derivatives lead to higher-order Green's functions which at some point should be truncated to close the system of differential equations.

Applying standard EOM techniques to $G_{\mathbf{k}\sigma\tau|\mathbf{k}'\sigma\tau'}^R(\varepsilon)$ and performing summation over τ and τ' described in Eq. (9), we derive

$$\begin{aligned} &\sum_{\tau\tau'} G_{\mathbf{k}\sigma\tau|\mathbf{k}'\sigma\tau'}^R(\varepsilon) \\ &= f_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} \sum_{jj'} V_{j\mathbf{k}}^* \mathcal{G}_{j\sigma|j'\sigma}^R(\varepsilon) V_{j'\mathbf{k}'}, \end{aligned} \quad (12)$$

where $f_{\mathbf{k}} = 2\varepsilon/(\varepsilon^2 - v_F^2 k^2)$. Thereby, Eq. (8) gives

$$\text{LDOS}(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon) + \sum_{\sigma} \sum_{jj'} \delta\rho_{jj'}^{\sigma}(\varepsilon), \quad (13)$$

where $\rho_0(\varepsilon) \equiv -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \{ \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \} = V\varepsilon^2/(N\pi^2\hbar^3 v_F^3) = 3\varepsilon^2/D^3$ stands for the bare 3D-DSM density of states

(here, V is the volume occupied by the system and we defined the half-bandwidth of the system D), while the contribution stemming from the scattering of conduction electrons off localized impurities may be represented as

$$\delta\rho_{jj'}^{\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \text{Im} \left[\Sigma_{mj}(\varepsilon) \mathcal{G}_{j\sigma|j'\sigma}^R(\varepsilon) \Sigma_{j'm}(\varepsilon) \right]. \quad (14)$$

Note that Eq. (14) corresponds to the electronic waves scattered by the localized impurities directly into the host semimetal for $j' = j$ and the waves scattered between the impurities via host if j' is opposite to j , i.e., $j' = \bar{j}$. Remarkably, the self-energy determined in (14),

$$\Sigma_{mj}(\varepsilon) = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j)}, \quad (15)$$

is not affected by the vibrations given that just localized phonon modes are considered in our model. However, the Green's function of the localized levels (11) is renormalized by the phonon shift generator, thus being responsible for the coupling between the electron and phonon subsystems.

To get a further analytical insight, we decouple the electron Green's function of Eq. (11) using analog of the Born-Oppenheimer approximation^{24,27}, thus treating electron and phonon degrees of freedom separately,

$$\mathcal{G}_{j\sigma|j'\sigma}^R(t) \approx g_{j\sigma|j'\sigma}^R(t) \langle \hat{X}_j(t) \hat{X}_{j'}^{\dagger}(0) \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}}}, \quad (16a)$$

$$g_{j\sigma|j'\sigma}^R(t) = -i\theta(t) \langle \{ d_{j\sigma}(t), d_{j'\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{el}}}, \quad (16b)$$

where $\hat{X}_j(t) = e^{i\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}} t} \hat{X}_j e^{-i\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}} t}$. Interestingly, averaging of phonon shift operators dresses diagonal ($j' = j$) and off-diagonal ($j' \neq j$) components of Eq. (16a) in a different way, namely,

$$\begin{aligned} &\mathcal{G}_{j\sigma|j\sigma}^R(\varepsilon) = e^{-\beta \coth z} \\ &\times \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_{j\sigma|j\sigma}^R(\varepsilon - n\omega_0) I_n(2\beta \text{csch } z) e^{nz}, \end{aligned} \quad (17)$$

and another for $j' = \bar{j} \neq j$,

$$\mathcal{G}_{j\sigma|\bar{j}\sigma}^R(\varepsilon) = g_{j\sigma|\bar{j}\sigma}^R(\varepsilon) e^{-\beta \coth z}, \quad (18)$$

$z = \omega_0/(2kT)$, $\beta = \lambda^2/\omega_0^2$, while $I_n(y)$ stands for the modified n th-order Bessel function for complex arguments, $\coth y = (e^y + e^{-y})/(e^y - e^{-y})$ and $\text{csch } y = 2/(e^y - e^{-y})$ denote hyperbolic cotangent and hyperbolic cosecant, respectively. The pure electronic Green's function $g_{j\sigma|j'\sigma}^R(\varepsilon)$ is evaluated by means of its EOM with respect only to the electronic part of the Hamiltonian described in Eq. (7a), leading to

$$\begin{aligned} &[\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}(\varepsilon)] g_{j\sigma|j'\sigma}^R(\varepsilon) = \delta_{jj'} \\ &+ \tilde{U}_j \mathcal{G}_{j\sigma\bar{\sigma}|j'\sigma}^{(4)}(\varepsilon) + \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\varepsilon) g_{j\sigma|\bar{j}\sigma}^R(\varepsilon), \end{aligned} \quad (19)$$

where renormalized self-energies $\tilde{\Sigma}_{jj} = \langle \hat{X}_j \hat{X}_j^\dagger \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \Sigma_{jj}$ and $\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} = \langle \hat{X}_j \hat{X}_{\bar{j}}^\dagger \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \Sigma_{j\bar{j}}$. In Eq. (19) we have also introduced the two-particle Green's function $\mathcal{G}_{j\sigma\bar{\sigma}|j'\sigma}^{(4)}(t) = -\theta(t) \langle \{d_{j\sigma}(t)n_{j\bar{\sigma}}(t), d_{j'\sigma}^\dagger(0)\} \rangle$ with $\bar{\sigma} = -\sigma$ that is known to be responsible for generating an infinite set of high-order Green's functions. To truncate the infinite hierarchy of such obtained equations, we make use of the Hubbard I decoupling scheme^{21,28}. This approach provides a reliable description of impurities away from the Kondo regime in metals. Such a phenomenon appears as a sharp peak at the Fermi level in the impurities density of states for low-temperatures regimes ($T \ll T_K$, where T_K is the Kondo temperature of the system). Accounting for the fact that in 3D-DSM $\rho_0(\varepsilon_F) = 0$, we can safely apply the Hubbard I framework in the current system even with $T \ll T_K$. After straightforward algebra, we derive

$$\begin{aligned} & [\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \tilde{U}_j - \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} |V_{j\mathbf{k}}|^2 \langle \hat{X}_j \hat{X}_j^\dagger \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \mathcal{G}_{j\sigma\bar{\sigma}|j'\sigma}^{(4)}(\varepsilon) \\ & = \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle [\delta_{jj'} + \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}}^* V_{j\mathbf{k}} \langle \hat{X}_j \hat{X}_j^\dagger \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} g_{j\sigma|j'\sigma}^R(\varepsilon)]. \end{aligned} \quad (20)$$

The expression (20) can be closed upon identifying the fermionic occupation number according to

$$\langle n_{j\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^D n_F(\varepsilon) \text{Im}[g_{j\sigma|j\sigma}^R(\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (21)$$

with $n_F(\varepsilon) = 1/(e^{\varepsilon/kT} + 1)$ being the Fermi-Dirac distribution. Finally, combining Eqs. (17)–(20), we find the diagonal components of Green's function as

$$\mathcal{G}_{j\sigma|j\sigma}^R(\varepsilon) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} I_n(2\beta \text{csch } z) e^{nz - \beta \coth z}}{\varepsilon - n\omega_0 - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \Lambda_{jj}^{\sigma}(\varepsilon - n\omega_0)}, \quad (22)$$

whereas off-diagonal components of Green's function may be determined from

$$\mathcal{G}_{j\sigma|\bar{j}\sigma}^R(\varepsilon) = \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\varepsilon)}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}(\varepsilon)} \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_{\bar{j}}^{\sigma} e^{-\beta \coth z}}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \Lambda_{jj}^{\sigma}(\varepsilon)}, \quad (23)$$

provided that

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\tilde{U}_j \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \tilde{U}_j - \tilde{\Sigma}_0(\varepsilon)}, \quad (24)$$

and

$$\Lambda_{jj}^{\sigma}(\varepsilon) = \tilde{\Sigma}_0(\varepsilon) + \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\varepsilon) \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\varepsilon)}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_0(\varepsilon)}. \quad (25)$$

It should be pointed out that although the Born-Oppenheimer decoupling apparently disregards any correlation between electron and phonon degrees of freedom, both local (Σ_0) and non-local ($\Sigma_{j\bar{j}}$) electronic self-energies, defined in Eq. (15), are renormalized by

the phonon field, so that $\tilde{\Sigma}_0(\varepsilon) = \Sigma_0(\varepsilon) e^{-\beta \coth z}$ and $\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\varepsilon) = \Sigma_{j\bar{j}}(\varepsilon) e^{-\beta \coth z}$, respectively. After summing over all available states in the $\mathbf{k}$ space and introducing the energy cutoff D as the half-bandwidth of the 3D-DSM, the bare self-energy may be written as follows:

$$\Sigma_0^R(\varepsilon) = \frac{3v_0^2}{D^3} \left(\varepsilon^2 \ln \left| \frac{D + \varepsilon}{D - \varepsilon} \right| - 2D^2 - i\pi\varepsilon^2 \right), \quad (26)$$

for $\mathbf{R}_{jj} = 0$ and

$$\Sigma_{j\bar{j}}^R(\varepsilon) = -\frac{3\pi v_0^2}{D^3} \frac{\varepsilon \hbar v_F}{|\mathbf{R}_{j\bar{j}}|} \exp \left(i \frac{\varepsilon |\mathbf{R}_{j\bar{j}}|}{\hbar v_F} \right), \quad (27)$$

for $\mathbf{R}_{j\bar{j}} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{\bar{j}}$. We have also established that the presence of vibrations results in the diagonal components of the Green's function of the system (11) being dressed, thus creating an infinite set of polaronic states. This entire set of states is modulated by the exponential factor which depends on the ratio λ/ω_0 and is quite sensitive to the temperature T . The latter suggests that tuning these quantities determines how many polaronic states are involved in the formation of the ground state.

III. NUMERICAL RESULTS

In order to explore the role of polaronic interactions in the formation of the molecular state of two identical impurities placed at $R_{1,2} = (0, \pm 1.5, 0)$ nm with energy levels $\varepsilon_{j\sigma} = -0.1D$, on-site Coulomb repulsion $U_j = 0.2D$ and hybridization strength $v_0 = 0.2D$, we consider a phonon mode with energy $\omega_0 = 0.01D$ coupled to each impurity as sketched in Fig. (1). Noteworthy, it was already shown in Ref.²¹ that in the absence of vibrations, the emergence of antibonding ground state is independent on the choice of the electronic parameters ($\varepsilon_{j\sigma}, U_j, v_0$) as long as these quantities do not create resonant levels very far from the Dirac point, where the linear dispersion relation approximation does not hold anymore. For sake of feasibility, we follow $D \approx 0.2$ eV with $\hbar v_F \approx 5$ eVÅ for Cd₃As₂^{29,30}. The diagonal components of Green's function described in Eq. (22) generates an ensemble of polaronic sidebands with energies $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma}$ owing to the presence of the poles at $\varepsilon = n\omega_0$, so that high phonon energies may give rise to the resonance levels near the band threshold. Meanwhile, within Born-Oppenheimer approximation, these levels appear only around the Fermi energy which, according to Ref.³¹, represents a suitable description for local polaronic interactions in the weak coupling limit ($\omega_0, \lambda \ll v_0$). Furthermore, if we consider ω_0 in a strong coupling limit ($\omega_0, \lambda \gg v_0$), for instance, the diagonal Green's function should be renormalized just by $e^{-g \coth z}$ instead of the summation found in Eq. (22)³¹. However, no qualitative change in the nature of the ground state shows up in this scenario.

As a pair of identical impurities is considered, their densities of states, defined by LDOS_{jj}(ε) = $-\frac{1}{\pi} \text{Im}[\sum_{\sigma} \mathcal{G}_{j\sigma|j\sigma}^R(\varepsilon)]$, exhibit exactly the same behavior.

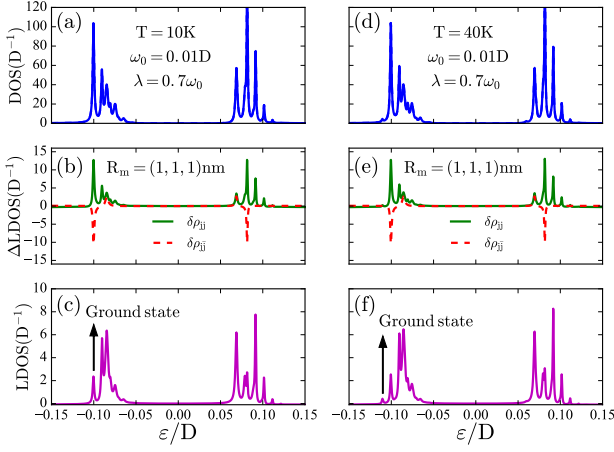


Figure 2. (Color online) Electronic properties of the system in the valence band with $\varepsilon_{j\sigma} = -0.10D$, $U_j = 0.20D$, $v_0 = 0.20D$, $\omega_0 = 0.01D$, and $\lambda = 0.7\omega_0$ for $T = 10$ K (left panels) and $T = 40$ K (right panels). Impurities density of states presenting the electronic and polaronic levels (a) and (d). The profiles of $\delta\rho_{jj'}(\omega)$ at $\mathbf{R}_m = (1, 1, 1)$ nm for $j' = j$ (solid green curve) and $j' = \bar{j}$ (dashed red curve) revealing the interferences between diagonal and mixed electronic waves scattering (b) and (e). Total LDOS (c), described in Eq. (13), displaying a pure electronic ground state formed by a destructive interference shown in panel (b). Total LDOS revealing the emergence of a lowest energy polaronic mode due to the thermal excitation (f). The insets display the entire spectrum of each panel, i.e., valence and conduction bands.

In Fig. 2(a) these densities of states for $\lambda = 0.7\omega_0$ and $T = 10$ K present sidebands in the valence band. Close inspection of Fig. 2(b), which displays the induced local density of states $[\delta\rho_{jj'}(\varepsilon)]$ at $\mathbf{R}_m = (1, 1, 1)$ nm, reveals that the mixed term indicates the energetic position of the pure electronic states since there is no polaronic interaction in the mixed Green's function described by Eq. (23). Together with them, we also find four peaks in the diagonal Green's function for $n = 0$. Thereby, both the destructive and constructive interference at these energies create pure electronic states, thus indicating that all other resonances correspond to polaronic modes. We highlight that despite the low temperature ($T = 10$ K), a set polaronic modes emerges just because the electronic tunneling between impurity and host, described by the pure electronic state at $\varepsilon = -0.09D$, excites the phonon degree of freedom. Thereby, all polaronic modes exclusively excited by the electron tunneling are located at highest energetic positions in comparison with state at $\varepsilon = -0.10D$. Upon increase of the temperature to $T = 40$ K, some thermally excited phonons are absorbed in process of the electronic scattering, giving rise to additional modes in the density of states as can be seen in Fig. 2(d). As an aftermath, the LDOS displayed in Fig. 2(f) exhibits a different ground state³² as compared to the LDOS presented in Fig. 2(c). In summary, for

$T = 10$ K the ground state is created by the destructive interference between pure electronic states, whereas for $T = 40$ K the constructive interference $[\delta\rho_{11}(\varepsilon) + \delta\rho_{22}(\varepsilon)]$ of the polaronic modes at $\varepsilon = -0.11D$ creates a new ground state. We call attention that in Figs. 2(c) and (f) the background $\rho_0 \sim \varepsilon^2$ is not noticed due to the pronounced induced LDOS amplitude $\delta\rho_{jj'}$. In the latter, the ratio $\hbar v_F/D|\mathbf{R}_{mj}|$ from Eq. (27) modulates such amplitude as can be seen in Eq. (14), while in the former v_F enters inversely. It means that one should properly choose the separation between the impurities and Fermi velocity, which is material dependent, to notice the background scaling. Moreover, as we considered the weak coupling regime, the peak's broadening is ruled by the Anderson parameter $\Gamma(\varepsilon) = \pi v_0^2 \rho(\varepsilon)$ with $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$. Hence, for energies near the Fermi level ($\varepsilon/D \ll 1$), the broadening is small enough to form sharp peaks.

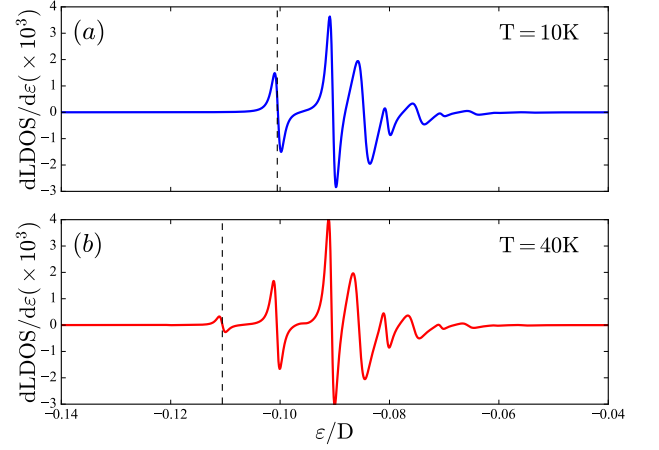


Figure 3. (Color online) The $d\text{LDOS}(\varepsilon)/d\varepsilon = 0$ profile on the valence bands with the parameters: $\varepsilon_{j\sigma} = -0.10D$, $U_j = 0.20D$, $v_0 = 0.20D$, $\omega_0 = 0.01D$ and $\lambda = 0.7\omega_0$ for $T = 10$ K (a) and $T = 40$ K (b). The vertical dashed lines mark the energetic position of the ground states.

The detection of inelastic features is usually performed by looking at $d^2I/dV^2 \propto d\text{LDOS}(\varepsilon)/d\varepsilon$ ^{22–24}. However, as the bonding ground state is assisted by vibrations, it emerges in the DOS as just a peak. Consequently, such state is of resonant type as well as the corresponding antibonding state, which is of pure electronic nature. The direct implication is that both signals reveal a similar profile as shown in Fig. 3, wherein the former stems from resonant inelastic electron-phonon scattering. If temperature is further increased, other assisted phonon sidebands would emerge configuring new ground states, but all of them with bonding characteristics once that the unique antibonding state comes from an indirect tunneling that is decoupled from the local phonon perturbation, thus preventing any new bonding-antibonding crossover.

To better understand the change in the nature of the ground state, a topographic analysis of the LDOS on the

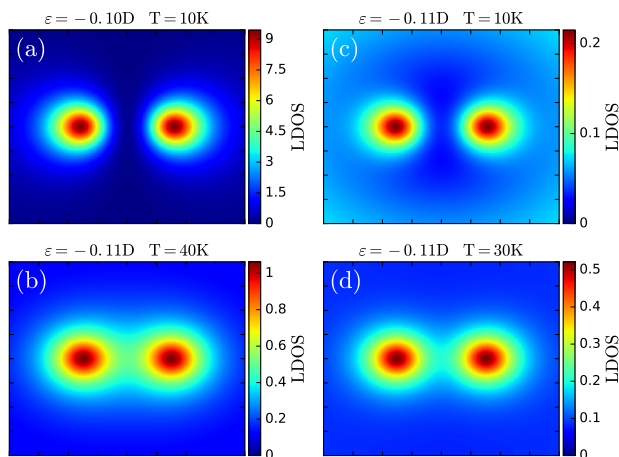


Figure 4. (Color online) LDOS topography of the surface of 3D-DSM [$\mathbf{R}_m = (x, y, 1)$ nm plane]. For $T = 10$ K (a), at the ground state energy $\varepsilon = -0.10D$, an antibonding profile emerges due to the destructive interference between the waves scattered by the impurities. For higher temperature $T = 40$ K (b), the ground state at $\varepsilon = -0.11D$ features bonding characteristics. The orbital characteristics of the state $\varepsilon = -0.11D$ for $T = 10$ K (c) and $T = 30$ K (d), respectively, revealing smooth crossover in the nature of the ground state.

surface $\mathbf{R}_m = (x, y, 1)$ nm is presented in Fig. 4. We start by analyzing the surface LDOS for the two energies of interest, $\varepsilon = -0.10D$ and $\varepsilon = -0.11D$ which correspond to the ground states found in Fig. 2 for $T = 10$ and 40 K, respectively. In Fig. 4(a), an antibonding profile characterizes the ground state of the molecule. However, the thermally excited polaronic state which emerges for high temperatures, shown in Fig. 2(f), creates a new ground state of a bonding character as can be seen in Fig. 4(b). To comprehend this transition, we should look at the surface LDOS at $\varepsilon = -0.11D$ for $T = 10$ K displayed in Fig. 4(c). One can notice highly attenuated LDOS signal presenting an antibonding characteristic, pointing out that this is just the spread of the ground state found at $\varepsilon = -0.10D$, as shown in Fig. 4(a). This means that indeed there is no thermally excited state for $T = 10$ K. In contrast, for $T = 30$ K displayed in Fig. 4(d), the LDOS signal is enhanced by thermally excited polarons. These results show, thus, that the transition between ground states has crossover character.

The formation of an antibonding ground state was first discovered in a system of coupled quantum dots^{33,34}. It is manifested as negative electronic hopping between the dots mediated by spin-orbit coupling. In the meantime,

it turns out that a similar effect takes place in the model in question: Indeed, Friedel-type oscillations of electron density well inside 3D-DSM results in the effective hopping term $A_{jj}^{\sigma}(\varepsilon)$ of Eq. (25) between the impurities being negative. In quantum dot systems, the antibonding ground state is found at zero temperature. Hence, the molecule is always found in its ground state due to the maximum probability given by the statistical weight of Boltzmann factor. For finite temperatures, however, there is a probability to find the molecule out of the ground state. As the molecular spectrum changes with temperature due to the phonon degrees of freedom³², it is not straightforward to determine this probability as a function of temperature. Despite this, for each temperature the ground-state probability can be determined by $p_{gs} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{gs}}$, where Z is the partition function. Hence, for $T = 10$ K the probability to find the molecule in its ground state (antibonding) is ~ 1 , exhibiting that for such temperature the molecule is always in its lowest-energy state. While that for $T = 40$ K, the molecule presents $p_{gs} \sim 0.943$ of being in its new ground state (bonding, due to the emergence of the new polaronic level) and with $p_{1st} \sim 0.053$ of being in first excited state (antibonding, which was the former ground state).

IV. CONCLUSIONS AND OUTLOOK

In summary, we theoretically investigated the role of the polaronic interactions in formation of the molecular ground state for two atoms placed inside a 3D-DSM. It was demonstrated that the increasing of the temperature favors the emergence of polaronic modes at lower energetic positions in comparison with pure electronic states that are responsible for the antibonding character of the ground state. As a consequence, the ground state experiences an antibonding-bonding smooth crossover. Our theoretical findings may be probed by means of STM measurements and will trigger further experimental activity in this direction.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the agencies CNPq (307573/2015-0), CAPES. D.Y. thanks the support from RFBR Project No. 16-32-60040 and Project No. 3.8884.2017/8.9 of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. I.A.S. acknowledges the support from Horizon2020 RISE project CoExAN and RSF(17-12-01581). Y.M. thanks the ITMO University at St. Petersburg for hospitality.

¹ K. Fujikawa and H. Suzuki, *Path integrals and quantum anomalies* (Clarendon Press, Oxford, 2004).

² H. Weyl, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **15**, 323 (1929).

- ³ T. D. C. Bevan, A. J. Manninen, J. B. Cook, J. R. Hook, H. E. Hall, T. Vachaspati, and G. E. Volovik, *Nature* **386**, 689 (1997).
- ⁴ J.-H. Jiang, *Phys. Rev. A* **85**, 033640 (2012).
- ⁵ G. B. Halász and L. Balents, *Phys. Rev. B* **85**, 035103 (2012).
- ⁶ J. L. Mañes, *Phys. Rev. B* **85**, 155118 (2012).
- ⁷ S.-Y. Xu, I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang, Z. Yuan, C.-C. Lee, S.-M. Huang, H. Zheng, J. Ma, D. S. Sanchez, B. K. Wang, A. Bansil, F. Chou, P. P. Shibayev, H. Lin, S. Jia, and M. Z. Hasan, *Science* **349**, 613 (2015).
- ⁸ S.-M. Huang, S.-Y. Xu, I. Belopolski, C.-C. Lee, G. Chang, B. K. Wang, N. Alidoust, G. Bian, M. Neupane, C. Zhang, S. Jia, A. Bansil, H. Lin, and M. Z. Hasan, *Nat. Commun.* **6**, 7373 (2015).
- ⁹ N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, *Rev. Mod. Phys.* (2018).
- ¹⁰ S. Murakami, *New J. Phys.* **9**, 356 (2007).
- ¹¹ G. E. Volovik, *The Universe in a liquid helium droplet* (Clarendon Press, Oxford, 2003).
- ¹² X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **83**, 205101 (2011).
- ¹³ A. A. Abrikosov and S. Beneslavskii, *Sov. Phys. JETP* **32**, 699 (1971).
- ¹⁴ F. Wang and D.-H. Lee, *Phys. Rev. B* **86**, 094512 (2012).
- ¹⁵ S. M. Young, S. Zaheer, J. C. Y. Teo, C. L. Kane, E. J. Mele, and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 140405 (2012).
- ¹⁶ A. A. Burkov and L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 127205 (2011).
- ¹⁷ Z. Wang, Y. Sun, X.-Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012).
- ¹⁸ Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, and Y. L. Chen, *Science* **343**, 864 (2014).
- ¹⁹ Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013).
- ²⁰ Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain, and Y. L. Chen, *Nature Mater.* **13**, 677 (2014).
- ²¹ Y. Marques, A. E. Obispo, L. S. Ricco, M. de Souza, I. A. Shelykh, and A. C. Seridonio, *Phys. Rev. B* **96**, 041112(R) (2017).
- ²² R. C. Jaklevic and J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139 (1966).
- ²³ J. Lambe and R. C. Jaklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821 (1968).
- ²⁴ J.-X. Zhu and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **67**, 165326 (2003).
- ²⁵ H. Haug and A.P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Springer, New York, 1996).
- ²⁶ I. G. Lang and Yu. A. Firsov, *Sov. Phys. JETP* **16**, 1301 (1963).
- ²⁷ G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000).
- ²⁸ J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **281**, 401 (1964).
- ²⁹ S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027603 (2014).
- ³⁰ M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, and M. Z. Hasan, *Nat. Commun.* **5**, 3786 (2014).
- ³¹ A. C. Hewson and D. M. Newns, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **12**, 1665 (1979).
- ³² We introduce the molecule ground state as the lowest energy level of the DOS spectrum, that is self-consistently obtained in temperature-dependent numerical calculation via occupation number. This counterintuitive statement lies on the fact that for a pair of localized impurities the formation of the lowest energy level is correlations-driven effect, which is being rather sensitive to temperature. Thus, our definition of ground state is different from that used in many-body theory at $T = 0$.
- ³³ M. F. Doty, J. I. Climente, M. Korkusinski, M. Scheibner, A. S. Bracker, P. Hawrylak, and D. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047401 (2009).
- ³⁴ A. I. Yakimov, V. A. Timofeev, A. I. Nikiforov, and A. V. Dvurechenskii, *JETP Lett.* **94**, 744 (2011).

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Chiral magnetic chemical bonds in molecular states of impurities in Weyl semimetals

Y. Marques¹, W. N. Mizobata¹, R. S. Oliveira¹, M. de Souza², M. S. Figueira³, I. A. Shelykh^{4,5} & A. C. Seridonio^{1,2} 

We demonstrate that chirality of the electron scattering in Weyl semimetals leads to the formation of magnetic chemical bonds for molecular states of a pair of impurities. The effect is associated with the presence of time-reversal symmetry breaking terms in the Hamiltonian which drive a crossover from *s*- to *p*-wave scattering. The profiles of the corresponding molecular orbitals and their spin polarizations are defined by the relative orientation of the lines connecting two Weyl nodes and two impurities. The magnetic character of the molecular orbitals and their tunability open the way for using doped Weyl semimetals for *spintronics* and realization of *qubits*.

Recent years witnessed unprecedented penetration of the ideas of high energy physics into the domain of condensed matter. In particular, lot of attention is now attracted to the condensed matter realizations of three dimensional (3D) massless quasi-relativistic particles known as Dirac or Weyl fermions¹. The experimental observation of Dirac fermions in such materials as Na₃Bi^{2,3} and Cd₃As₂^{4,5} made possible the study of the 3D analogs of graphene physics in a robust topologically protected material possessing both inversion ($\mathcal{I}$) and time reversal ($\mathcal{T}$) symmetries⁶. In Weyl semimetals, where one of these symmetries is broken, a Dirac node, which is the point where conduction and valence bands touch each other, splits into a pair of Weyl nodes with opposite chiralities. Such nodes are predicted to give rise to a plethora of interesting phenomena, including formation of Fermi arcs, unusual Hall effects, and chiral anomaly, among others^{6–12}. The material platform for realization of Weyl fermions is presented by such compounds as tantalum arsenide (TaAs)^{13–17}, niobium arsenide (NbAs)¹⁸, and tantalum phosphide (TaP)¹⁹.

One of the aspects of Weyl semimetals which recently received particular attention is the peculiar impurity physics^{20–25}. For instance, in the case of a single Kondo impurity, Zheng, S.-H. *et al.*²⁴ have observed beating patterns in the local density of states strongly dependent upon the $\mathcal{I}$ and $\mathcal{T}$ symmetries. Additionally, some of us have found an unusual ground state of antibonding-type for a diatomic molecule immersed into a Dirac host, which corresponds to Weyl semimetal with the symmetries above preserved²⁵. Thus by working off these regimes, we consider the $\mathcal{T}$ – breaking Weyl semimetal and propose the formation of molecules due to an unprecedented chemical bond mechanism, which we reveal being of chiral-magnetic nature. In the present work, we clarify the role played by chirality of Weyl quasiparticles in the processes of impurity scattering by investigation of the local density of states. The latter can be experimentally addressed by means of the scanning tunneling microscopy (STM). We show that long-range *Friedel-like oscillations*²⁶ contribute to the formation of molecular states in a pair of distant impurities embedded in a 3D relativistic semimetal. We demonstrate that, the scenario of the impurity scattering is radically different in Dirac and Weyl semimetals and show that in the latter case magnetic molecular states can be formed. Their particular type is defined by the relative orientation of the lines connecting two Weyl nodes and two impurities. We report a crossover from *s*- to *p*-type atomic orbitals for individual impurities and related formation of spin-polarized σ - and π -type molecular orbitals for an impurity pair.

Model

We set $\hbar = 1$ throughout the calculations and represent the total Hamiltonian as the sum of the three terms:

¹Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil. ²IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil. ³Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340, Niterói, RJ, Brazil. ⁴Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland. ⁵ITMO University, St. Petersburg, 197101, Russia. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.C.S. (email: antonio.seridonio@unesp.br)

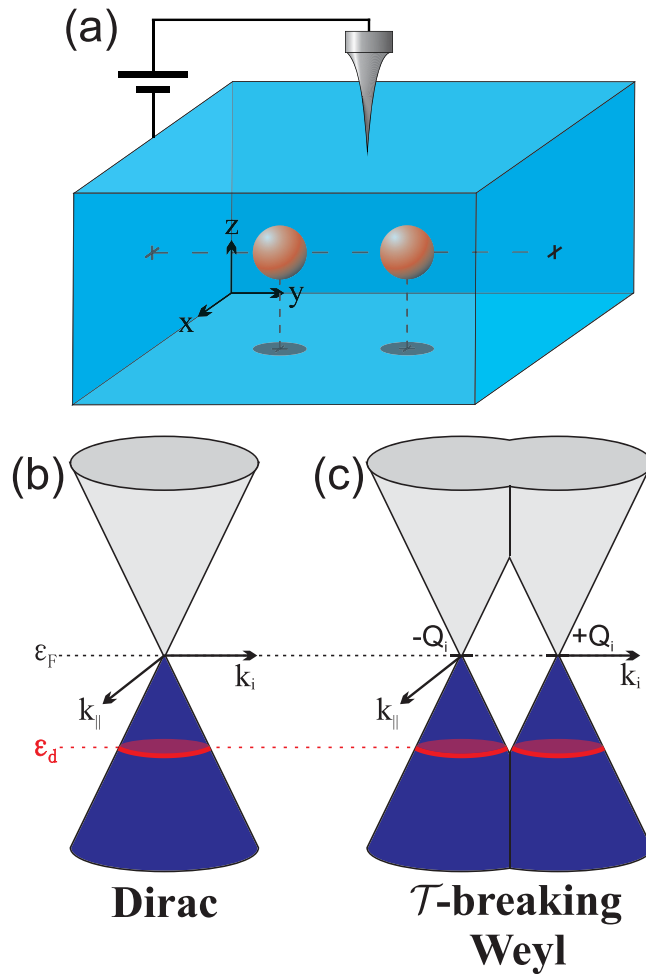


Figure 1. Panel (a) Sketch of the proposed setup. Two impurities are embedded in a 3D semimetal of Dirac or Weyl type. The density of electrons forming molecular orbitals can be probed by an STM-tip. Panels (b,c) show low energy band structure for Dirac and $\mathcal{T}$ -breaking Weyl semimetals with two Weyl nodes located at $\pm Q_i$, $i = x, y, z$. The blue color of the lower cones indicates the filling of the valence bands, black dotted line is the Fermi energy set at $\epsilon_F = 0$ and red dotted line corresponds to the single-particle energy of the impurities.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_v. \quad (1)$$

The low-energy Hamiltonian of the host may be represented as

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \psi^\dagger(\mathbf{k}) (H_+ \oplus H_-) \psi(\mathbf{k}), \quad (2)$$

where $\psi(\mathbf{k}) = (c_{\mathbf{k}+\uparrow}, c_{\mathbf{k}+\downarrow}, c_{\mathbf{k}-\uparrow}, c_{\mathbf{k}-\downarrow})^T$ is four-spinor operator whose components $c_{\mathbf{k}\chi\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\chi\sigma}$) stand for the creation (annihilation) operators of an electron with wave number k and spin σ ,

$$H_\chi(\mathbf{k}) = \chi v_F \sigma \cdot (\mathbf{k} - \chi Q), \quad (3)$$

where $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ is the three-dimensional wave vector, σ stands for the vector of Pauli matrices, the index $\chi = \pm 1$ corresponds to the chirality of the Weyl nodes and v_F is the Fermi velocity. For $Q = 0$, $\mathcal{T}$ symmetry is conserved and a pair of Weyl nodes is degenerated, which corresponds to the case of a standard Dirac semimetal. If $\mathcal{T}$ symmetry is broken ($Q \neq 0$), two Weyl nodes are displaced with respect to each other towards two different points in the Brillouin zone located at $\pm Q$, but maintain energetic degeneracy as it is depicted in the Fig. 1.

The impurities are modeled by the Hamiltonian

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}, \quad (4)$$

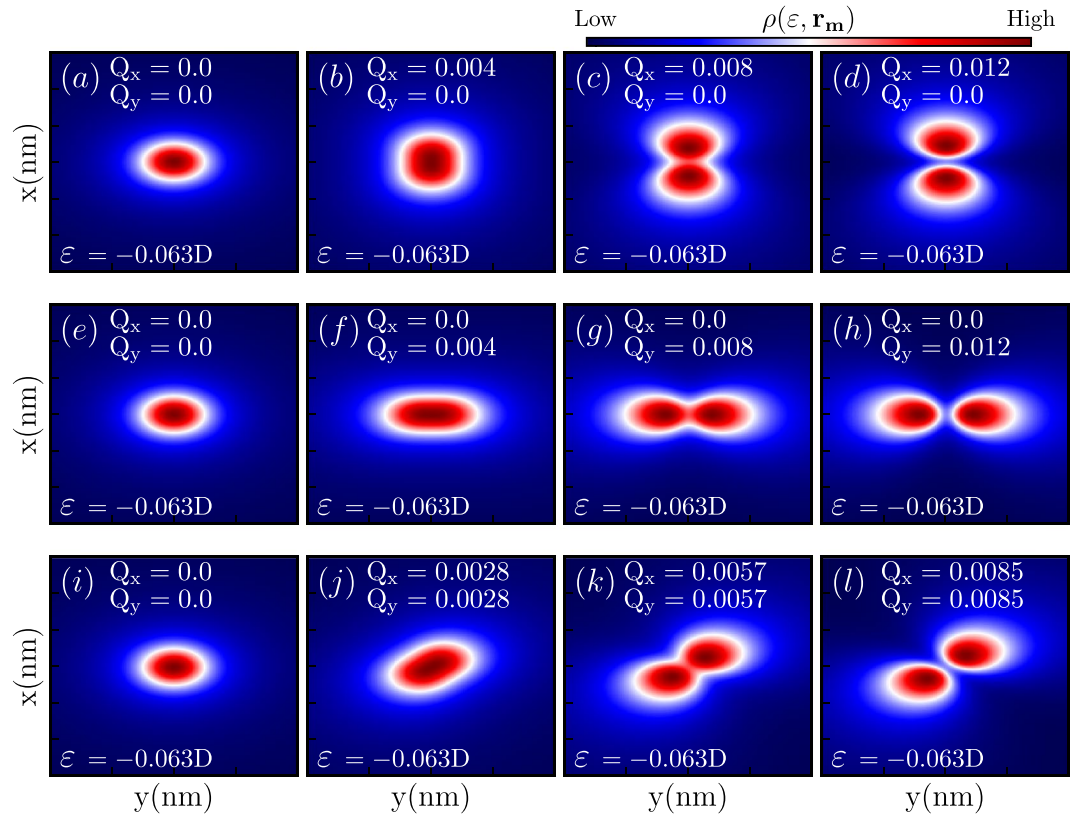


Figure 2. 2D LDOS maps for the case of a single impurity taken at fixed energy ε . Crossover from s - to p -type orbitals associated with moving from Dirac ($Q=0$) to Weyl ($Q \neq 0$) regime is clearly seen.

with $\varepsilon_{j\sigma}$ being single-particle energy and U_j the on-site Coulomb repulsion, whereas $n_{j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ corresponds to the number of electrons with spin projection σ at the site j with $d_{j\sigma}^\dagger$ and $d_{j\sigma}$ being respectively creation and annihilation operators.

The hybridization between the host and the impurities is described by the term:

$$\mathcal{H}_V = \sum_{j\mathbf{k}} d_j^\dagger \hat{V}_{j\mathbf{k}} \psi(\mathbf{k}) + \text{H. c.}, \quad (5)$$

wherein $\hat{d}_j^\dagger = (d_{j\uparrow}^\dagger, d_{j\downarrow}^\dagger)$ and

$$\hat{V}_{j\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} V_{j\mathbf{k}} & 0 & V_{j\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & V_{j\mathbf{k}} & 0 & V_{j\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

where $V_{j\mathbf{k}} = \frac{\nu_0}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$, with ν_0 being the hybridization amplitude between electrons of the host and localized states of the impurities positioned at $\mathbf{R}_j$ ($j=1, 2$), N is the normalization factor yielding the total number of the conduction states. As performed by some of us²⁷, we assume for the sake of simplicity, that the hopping term $V_{j\mathbf{k}}$ neglects the exponential decay of the Bloch states right above the Weyl semimetal surface that overlap with those from the STM-tip apex. By employing such an assumption, STM-tip measurements of the local density of states would be just attenuated with respect to the values extracted from our simulations, in such a way that none generality is lost as ensured by Plihal, M. *et al.*²⁸, which have analyzed this density for the single-impurity problem.

Local Density of States (LDOS)

The electronic properties of the considered system are determined by the LDOS of the host which can be experimentally accessed by means of an STM-tip. It can be calculated using standard equation-of-motion (EOM) procedure^{29,30} as:

$$\rho(\varepsilon, \mathbf{r}_m) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}\{\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon, \mathbf{r}_m)\} = \rho_0(\varepsilon) + \sum_{jj'} \delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_m), \quad (7)$$

where $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon, \mathbf{r}_m)$ is the time-Fourier transform of the retarded Green's function in the time domain, defined as:

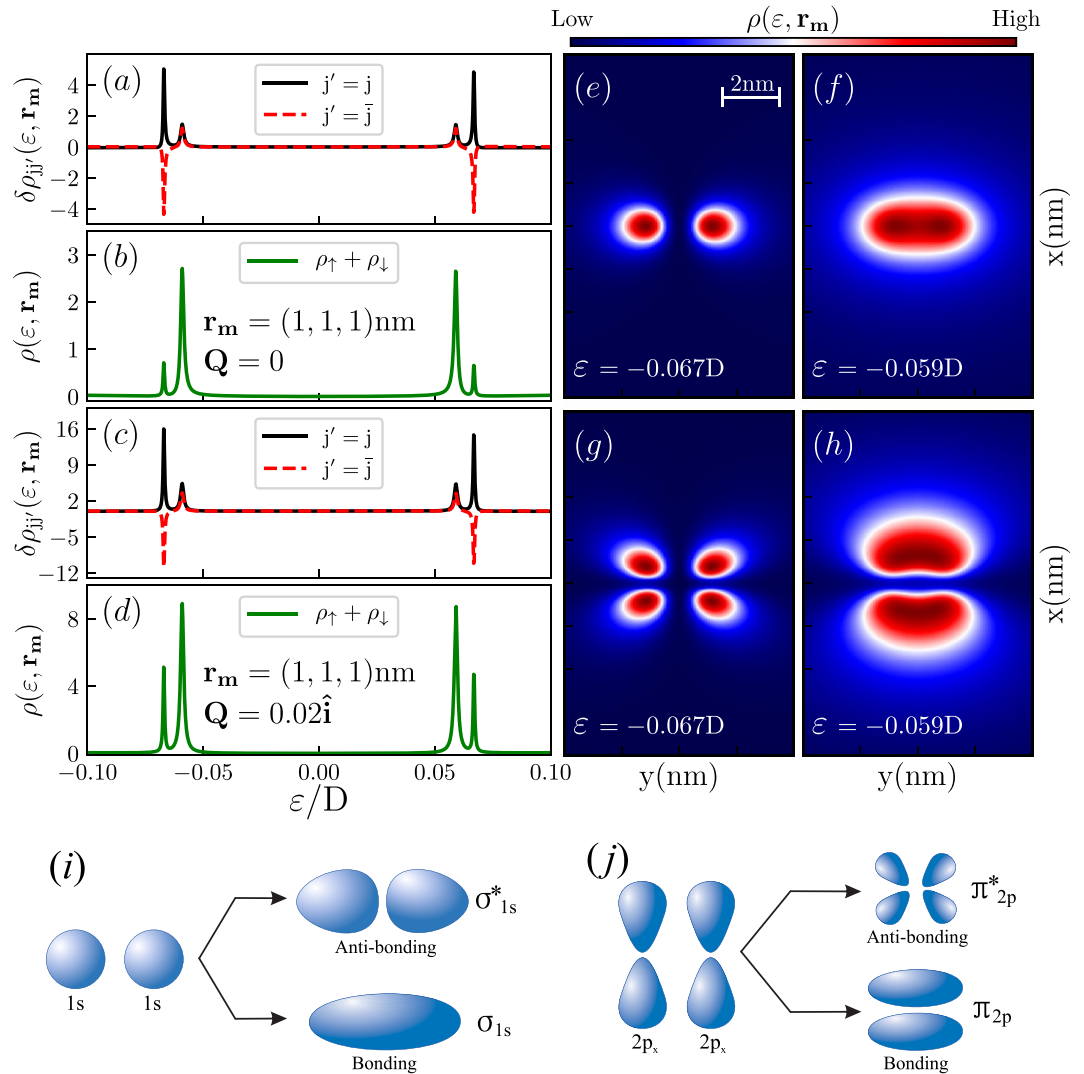


Figure 3. LDOS for a pair of impurities. The panels (a,b,e,f) correspond to the case of Dirac semimetal ($Q=0$), the panels (c,d,g,h) to the case of T -breaking Weyl semimetal with $Q \cdot \mathbf{r}_{12} = 0$. Panels (a and c) display the diagonal ($\delta\rho_{jj}$) and off-diagonal ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) contributions to the LDOS. Note that $\delta\rho_{j\bar{j}}$ reveals both dips and peaks corresponding to anti-resonances and resonances respectively, while $\delta\rho_{jj}$ reveals peaks only. The total LDOS is presented in the panels (b and d). We set $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1) \text{ nm}$, the energy is counted from the Fermi level set at $\varepsilon_F = 0$, for the Weyl host $Q_x = 0.02$. The total LDOS on the $\mathbf{r}_m = (x, y, 1) \text{ nm}$ surface for the energies of bonding and antibonding states ($\varepsilon = -0.067D$ and $\varepsilon = -0.059D$) is shown in panels (e,f,g,h). Panels (i and j) illustrate how molecular orbitals presented in the panels (e–h) are formed from atomic orbitals presented in the Fig. 2.

$$\mathcal{G}_\sigma(t, \mathbf{r}_m) = -i\theta(t)\langle\{\psi_\sigma(t, \mathbf{r}_m), \psi_\sigma^\dagger(0, \mathbf{r}_m)\}\rangle_{\mathcal{H}}, \quad (8)$$

where $\theta(t)$ denotes the Heaviside function, $\psi_\sigma(t, \mathbf{r}_m)$ is the field operator of the host electrons written in terms of the continuous variable $\mathbf{r}_m$, the brackets $\langle\cdots\rangle_{\mathcal{H}}$ denote the ensemble average with respect to the full Hamiltonian, $\{\cdots\}$ determines an anti-commutator between operators in the Heisenberg picture, $\rho_0(\varepsilon) = \frac{6\varepsilon^2}{D^3}$ is the pristine host DOS with D being the energy cutoff corresponding to the half-bandwidth, and

$$\delta\rho_{jj'}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \sum_{\chi\chi'} \sum_{\sigma} \text{Im} \left[\Sigma_\sigma^\chi(\mathbf{r}_m) \tilde{G}_{j\sigma|j'\sigma}(\varepsilon) \Sigma_\sigma^{\chi'}(\mathbf{r}_{j'm}) \right] \quad (9)$$

encodes the *Friedel-like oscillations* describing the scattering of the conduction electrons by the impurities, where the terms $j' = j$ and $j' \neq j$ give rise to intra and inter-impurity scattering processes, respectively, which are ruled by the spatial dependent self-energy

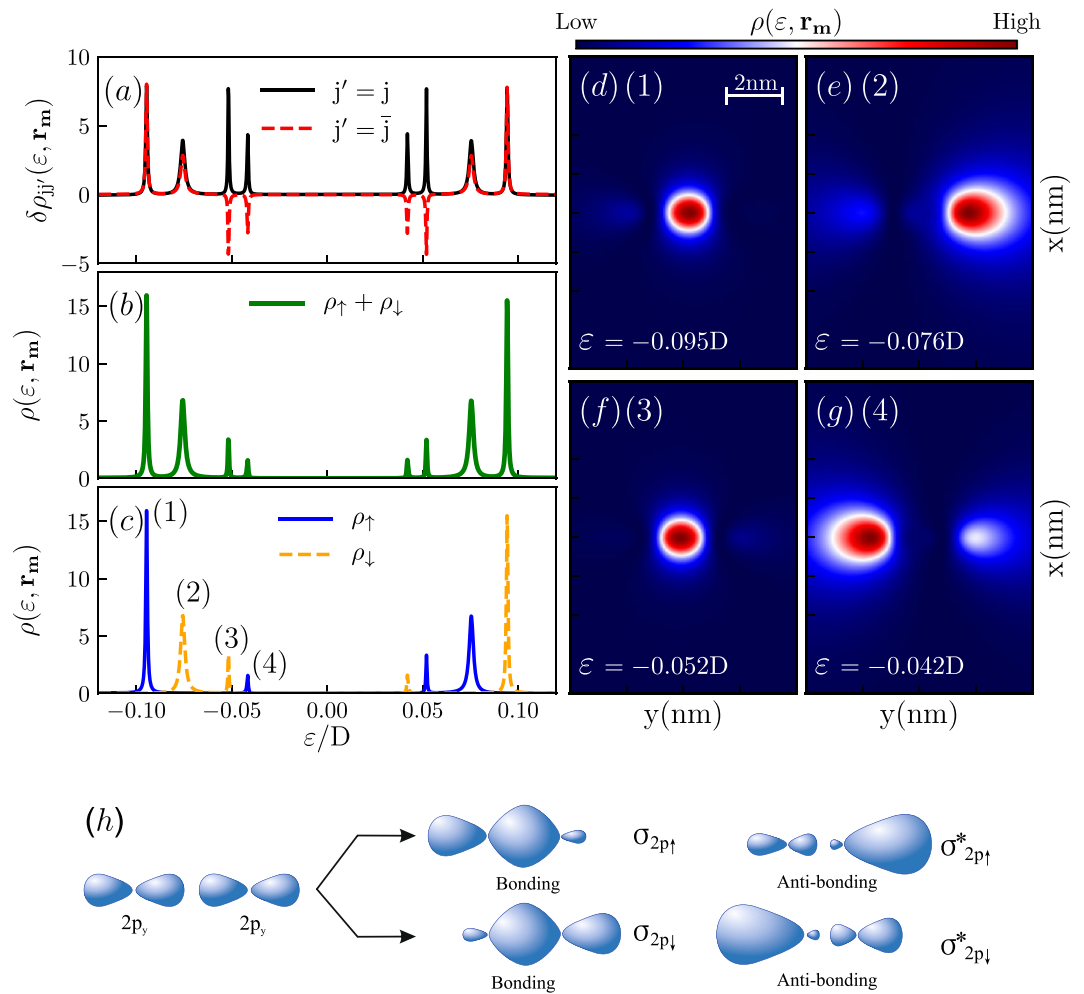


Figure 4. LDOS for the $\mathcal{T}$ -breaking Weyl semimetal for the case when vectors $\mathbf{Q}$ and $\mathbf{r}_{12}$ are parallel (we took $Q = 0.02\hat{j}$). Panel (a) displays diagonal ($\delta\rho_{jj}$) and off-diagonal ($\delta\rho_{j\bar{j}}$) contributions to the LDOS. The total LDOS is presented in the panel (b). Panel (c) shows spin-resolved density of states. The map of the total LDOS on the $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)$ nm surface for the energies corresponding to the four spin-resolved molecular states is presented in the panels (d–g). Panel (h) illustrates how molecular orbitals presented in the panels (d–g) are formed from atomic orbitals presented in the Fig. 2.

$$\Sigma_{\sigma}^{\chi}(\mathbf{r}_{mj}) = -\frac{3v_0^2\pi v_F}{2D^3|\mathbf{r}_{mj}|}e^{-i|\mathbf{r}_{mj}|\frac{\varepsilon}{v_F}}e^{-i\chi\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}}\left(\varepsilon \pm \chi\sigma\varepsilon \pm i\frac{\chi\sigma v_F}{|\mathbf{r}_{mj}|}\right), \quad (10)$$

$\mathbf{r}_{mj} = \mathbf{r}_m - \mathbf{R}_j$ and $\pm$ signs correspond to the vector direction (positive for $\mathbf{r}_{mj}$, negative for $\mathbf{r}_{jm}$). The Eq. (10) is spatially anisotropic and the LDOS as a result, due to mutual orientation of $\mathbf{Q}$ and $\mathbf{r}_{mj}$ inside the plane wave $e^{-i\chi\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{mj}}$. Consequently, it leads to the main finding of this work, which is ruled by the mixing of chirality (χ) and spin (σ) quantum numbers, as one can perceive by the presence of the crossed terms $\pm\chi\sigma\varepsilon \pm i\frac{\chi\sigma v_F}{|\mathbf{r}_{mj}|}$. Such a set of terms, thus gives rise to the possibility of spin-polarized molecular states, which are chiral-dependent as we will see below. To show the emergence of such, we should regard the system anisotropy by means of the condition $e^{-i\chi\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{jj'}} \neq 1$, with the relative distance between the impurities given by $\mathbf{r}_{jj'} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}$. As aftermath, the spin degree of freedom in the quasiparticle energy correction of the impurity j due to j' (and vice-versa), namely $\Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'}) = \sum_{\chi}\Sigma_{\sigma}^{\chi}(\mathbf{r}_{jj'})$, becomes lifted. In this way, $\Sigma_{\uparrow}(\mathbf{r}_{jj'}) \neq \Sigma_{\downarrow}(\mathbf{r}_{jj'})$ and spin-polarized molecular states are allowed. In the absence of anisotropy ($e^{-i\chi\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{jj'}} = 1$), the degeneracy $\Sigma_{\uparrow}(\mathbf{r}_{jj'}) = \Sigma_{\downarrow}(\mathbf{r}_{jj'})$ holds and paramagnetic molecular states prevail. We should stress that, such an effect is entirely distinct from the corresponding caused by an external Zeeman field. In the latter, it breaks naturally the spin-degeneracy whatever the orientation $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{jj'}$. Thus, the addressed chiral magnetic effect reveals that an applied magnetic field is not capable of reproducing this peculiar magnetism and prevents the feasibility of the proposed chiral magnetic chemical bond as well. We guide the reader to the supplementary material, where a concise derivation of Eq. (10) can be readily followed.

$\tilde{G}_{j\sigma|j'\sigma}(\varepsilon)$ is the time-Fourier transform of the Green's function of the impurities

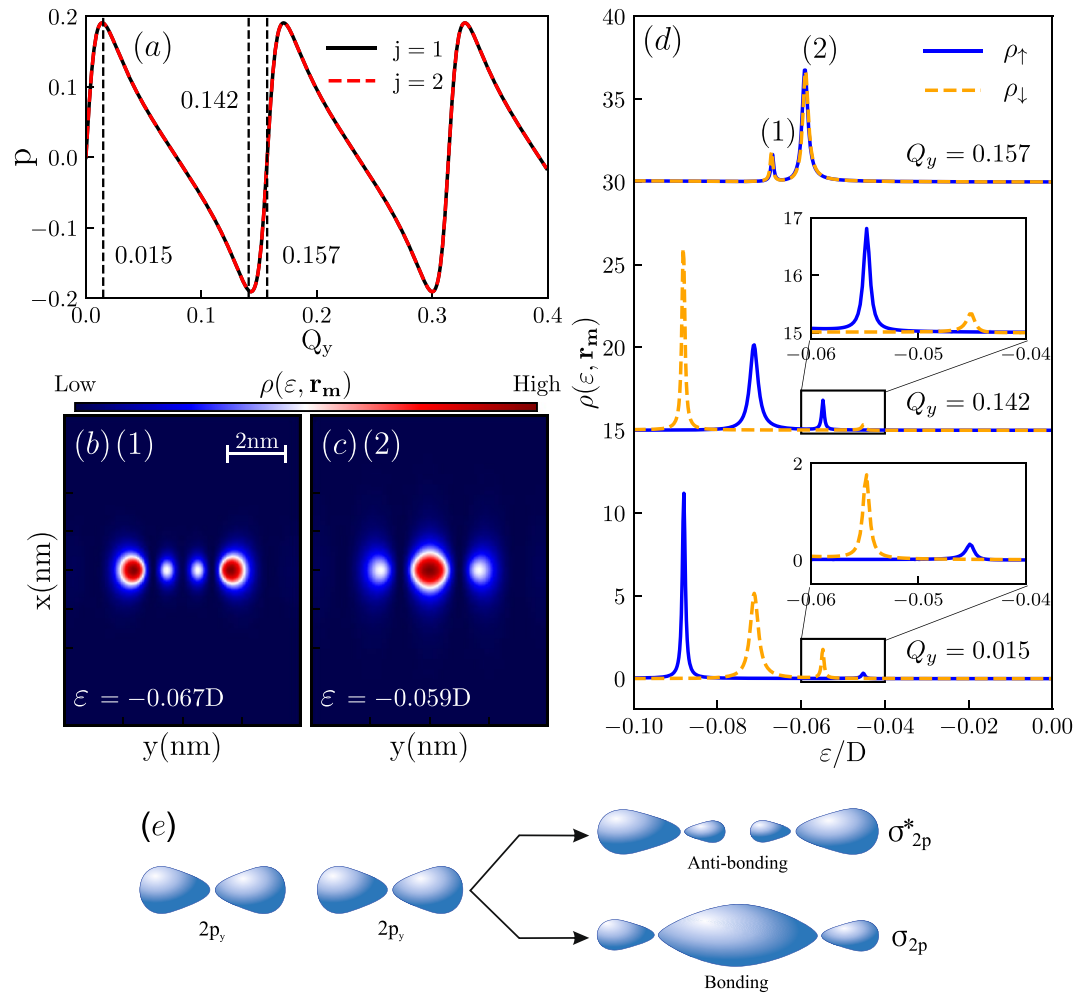


Figure 5. Panel (a) Total magnetization of the impurities as function of the parameter Q_y describing the shift of the Weyl nodes in the reciprocal space in the direction parallel to the line connecting impurities. Panels (b,c) The maps of the total LDOS on the $\mathbf{r}_m = (x, y, 1)$ nm surface for the energies corresponding to bonding and antibonding states in the valence band for the spin degenerate case corresponding to $Q_y = 0.157$. Panel (d) Spin resolved LDOS at the point $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1)$ nm for spin degenerate case ($Q_y = 0.157$) and maximal spin up ($Q_y = 0.015$) and spin down ($Q_y = 0.142$) polarizations. The LDOS for $Q_y = 0.157$ is rescaled by the factor of 5. The insets highlight the marked sectors. Panel (e) illustrates how molecular orbitals presented in the panels (b and c) are formed from atomic orbitals presented in the Fig. 2.

$$\mathcal{G}_{j\sigma|j'\sigma} = -i\theta(t)\langle\{d_{j\sigma}(t), d_{j'\sigma}^\dagger(0)\}\rangle_{\mathcal{H}}. \quad (11)$$

Application of the EOM method to $\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j'\sigma}(\epsilon)$ together with Hubbard-I decoupling scheme³¹, yields

$$\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j'\sigma}(\epsilon) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{g_{j\sigma|j'\sigma}^{-1}(\epsilon) - \lambda_j^{\bar{\sigma}}\Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'})g_{j'\sigma|j'\sigma}(\epsilon)\lambda_{j'}^{\bar{\sigma}}\Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'})}, \quad (12)$$

where $\bar{\sigma} = -\sigma$, $j \neq j'$, $\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{U_j}{g_{j\sigma|j'\sigma}^{-1}(\epsilon) - U_j}\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle$ is the spectral weight, $g_{j\sigma|j'\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{j\sigma} - \Sigma_0}$ as the single impurity noninteracting Green's function,

$$\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n_F(\epsilon) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j'\sigma}(\epsilon)) d\epsilon \quad (13)$$

is the occupation number of an impurity with $n_F(\epsilon)$ being the Fermi-Dirac distribution,

$$\Sigma_0 = \frac{3v_0^2}{D^2} \left(\frac{\epsilon^2}{D} \ln \left| \frac{D + \epsilon}{D - \epsilon} \right| - 2\epsilon - i\frac{\epsilon^2}{D} \right) \quad (14)$$

is the local self-energy and

$$\tilde{G}_{j\sigma|j'\sigma}(\varepsilon) = g_{j\sigma|j\sigma}(\varepsilon) \lambda_j^{\sigma} \Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'}) \tilde{G}_{j'\sigma|j'\sigma}(\varepsilon). \quad (15)$$

Results and Discussion

In order to understand the formation of the molecular states of a pair of impurities inside a Weyl semimetal, we should start from analyzing the case of a single impurity. As model parameters, we adopt the energy of an impurity $\varepsilon_{j\sigma} = -0.07D$, hybridization amplitude $\nu_0 = -0.14D$, on-site Coulomb repulsion $U_j = 0.14D$, $\hbar v_F \approx 3 \text{ eV \AA}$, $D \approx 0.2 \text{ eV}$ and temperature $T = 0\text{K}$. Concerning this latter, we clarify that none generality is lost, once finite T just introduces thermal broadening into the Fermi-Dirac distribution $n_F(\varepsilon)$ as well as in the LDOS via Eq. (13) for the impurity occupation number $\langle n_{j\sigma} \rangle$ and, according to some of us have²⁷, phonon modes rise as effective by increasing T and restore the molecular ground state to bonding-type. Thus in the current work, the molecules show antibonding ground state²⁵, due to the $T = 0\text{K}$ condition.

As one can see in the Fig. 2, the 2D map of the LDOS which can be probed by an STM-tip over the system surface presents a crossover from s - to p -type atomic orbitals as Q is increased and one moves from Dirac ($Q = 0$) towards the Weyl regime ($Q \neq 0$). This happens due to the presence of the terms depending on $v_F \chi Q$ in the original Hamiltonian. Note, that the p -orbital is elongated along the direction of Q .

Now we can analyze the molecular state corresponding to a pair of impurities inside a Weyl semimetal with broken $\mathcal{T}$ -symmetry. We will consider two cases of the mutual orientation of the vectors Q and $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ connecting the two impurities: (i) perpendicular orientation, $Q \cdot \mathbf{r}_{12} = 0$ and (ii) parallel orientation $Q \cdot \mathbf{r}_{12} = |Q||\mathbf{r}_{12}|$. As we will demonstrate, the former case corresponds to the formation of spin degenerate molecular orbitals, while the latter case gives rise to the chiral magnetic chemical bonds. In all plots of $\rho(\varepsilon, \mathbf{r}_m)$ and $\delta\rho_{jj'}(\varepsilon, \mathbf{r}_m)$ versus ε/D we present, the STM-tip is pinned at the site $\mathbf{r}_m = (1, 1, 1) \text{ nm}$ right above the Weyl semimetal surface and the impurities are buried into the bulk at $\mathbf{R}_{1,2} = (0, \mp 1, 0) \text{ nm}$.

Let us start from the case $Q \cdot \mathbf{r}_{12} = 0$. In the case of an individual impurity, a single energy resonance appears within the valence band in $\rho(\varepsilon, \mathbf{r}_m)$. Naturally, in the two-impurity system a pair of peaks corresponding to bonding and antibonding states appears, as it is shown in the Fig. 3b and d for the cases of Dirac ($Q = 0$) and $\mathcal{T}$ -breaking Weyl ($Q \neq 0$) hosts. Note, that the coupling between the impurities is fully mediated by Friedel-like oscillations of the electronic density of the host mathematically described by the self-energy $\lambda_j^{\sigma} \Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'}) g_{j\sigma|j\sigma}(\varepsilon) \lambda_j^{\sigma} \Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'})$ entering into the denominator of $\tilde{G}_{j\sigma|j\sigma}(\varepsilon)$ given by the Eq. (12).

The 2D map of the molecular orbitals on the host surface is presented in the panels (e–h) of the Fig. 3. Panels (e and f) correspond to the case of a Dirac host which was previously considered by some of us in the ref.²⁵. One clearly sees the emergence of bonding and antibonding molecular orbitals with σ -type symmetry resulting from the interference between two s -wave atomic orbitals of individual impurities, as it is illustrated in the panel (i). Panels (g and h) correspond to the case of a Weyl semimetal with $Q \cdot \mathbf{r}_{jj} = 0$, for which individual impurities reveal p -type atomic orbitals stretched in the direction perpendicular to the line connecting the impurities. Note, that for the considered case bonding and antibonding molecular orbitals have clear π -type symmetry. These orbitals remain spin-degenerate, as it follows from the Eq. (10), which leads to $\Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'}) = \Sigma_{\chi}^{\chi}(\mathbf{r}_{jj'})$ independent of the spin degree of freedom, i.e., $\Sigma_{\uparrow}(\mathbf{r}_{jj'}) = \Sigma_{\downarrow}(\mathbf{r}_{jj'})$.

The case of the parallel orientation of the vectors Q and $\mathbf{r}_{12}$ is illustrated by the Fig. 4. Note that in this case, according to the Eq. (10) the presence of the terms $e^{i\chi Q \cdot \mathbf{r}_{jj}}$ with $\chi = \pm 1$ in the expression for the self-energy $\Sigma_{\sigma}(\mathbf{r}_{jj'}) = \Sigma_{\chi}^{\chi}(\mathbf{r}_{jj'})$, leads to the lifting of spin degeneracy and gives rise to the formation of chiral magnetic chemical bonds. Interestingly enough, this spin-dependency can not be considered as being fully equivalent to one induced by effective external magnetic field, once the sequence of the peaks in the LDOS presented in the Fig. 4(b) does not correspond to the alternation of spin-up and spin-down states as usual, but consists of the two inner spin-down states flanked by the two outer spin-up states as can be clearly seen from the Fig. 4(c). The profiles of the spin-resolved orbitals corresponding to the bonding and antibonding states are shown in the panels (d–g) of the Fig. 4. These orbitals exhibit σ -type symmetry and are formed due to the interference between two frontal p -wave orbitals as sketched in the Fig. 4(h).

To shed more light on the splitting between spin-polarized components in the LDOS, we investigate the impurity magnetization characterized by the polarization degree $p = (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle) / (\langle n_{j\uparrow} \rangle + \langle n_{j\downarrow} \rangle)$, where the occupation numbers are defined by the Eq. (13). The dependence of the magnetization on the separation between the Weyl nodes in the direction parallel to the line connecting the two impurities Q_y is shown in the Fig. 5(a). One clearly sees pronounced periodic behavior, stemming from the oscillations of the factor $e^{i\chi Q \cdot \mathbf{r}_{jj}}$ in the expression for spin-resolved self-energy in the Eq. (10). The LDOS corresponding to the spin-degenerate case, maximal positive and negative magnetizations, is shown in the Fig. 5(d). Note that for the spin-degenerate situation corresponding to $Q_y = 0.157$, the shape of the molecular orbitals presented in the Fig. 5(b,c) can be represented as linear combination of the orbitals presented in the Fig. 4(d–g).

Conclusions

We analyzed the structure of the molecular orbitals corresponding to the pair of impurities placed within a Weyl semimetal focusing on the role played by the $\mathcal{T}$ -symmetry breaking. For this purpose the corresponding LDOS was evaluated. It was demonstrated that the terms in the self-energy stemming from the chiral dependent minimal coupling drive a crossover from spin degenerate σ -type molecular orbitals characteristic for the case of a Dirac host to spin degenerate π -type orbitals or spin-polarized σ -type orbitals for the case of a Weyl host. The type of the chemical bonding in this latter case can be controlled by variation of the mutual position of the impurities with respect to the

vector Q describing the shift of the Weyl nodes. The magnetic character of the molecular orbitals and their tunability open the way for using doped Weyl semimetals for *spintronics* and realization of *qubits*.

Methods

The findings of this research depicted in the figures of section Results and Discussion, which concern the Eq. (7) for the system LDOS, were obtained by performing self-consistent evaluations of the occupation numbers defined by the Eq. (13) for the impurities. Such calculations and the aforementioned figures were performed by using numerical packages in Python version 3.7.

Data Availability

The authors declare that the data supporting the findings of this study are available within the paper (and its supplementary information files).

References

- Weyl, H. Elektron und gravitation. i. *Zeitschrift für Physik* **56**, 330–352, <https://doi.org/10.1007/BF01339504> (1929).
- Wang, Z. *et al.* Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($A = Na, K, Rb$). *Phys. Rev. B* **85**, 195320, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195320> (2012).
- Liu, Z. K. *et al.* Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na_3Bi . *Science* **343**, 864–867, <https://doi.org/10.1126/science.1245085> (2014).
- Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X. & Fang, Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Phys. Rev. B* **88**, 125427, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427> (2013).
- Liu, Z. K. *et al.* A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Materials* **13**, 677 EP– (2014).
- Armitage, N. P., Mele, E. J. & Vishwanath, A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015001> (2018).
- Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A. & Savrasov, S. Y. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Phys. Rev. B* **83**, 205101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205101> (2011).
- Yang, K.-Y., Lu, Y.-M. & Ran, Y. Quantum hall effects in a Weyl semimetal: Possible application in pyrochlore iridates. *Phys. Rev. B* **84**, 075129, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075129> (2011).
- Hosur, P., Parameswaran, S. A. & Vishwanath, A. Charge transport in Weyl semimetals. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 046602, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.046602> (2012).
- Kim, P., Ryoo, J. H. & Park, C.-H. Breakdown of the chiral anomaly in Weyl semimetals in a strong magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 266401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.266401> (2017).
- Nielsen, H. & Ninomiya, M. The adler-bell-jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal. *Physics Letters B* **130**, 389–396, [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(83\)91529-0](https://doi.org/10.1016/0370-2693(83)91529-0) (1983).
- Xu, G., Weng, H., Wang, Z., Dai, X. & Fang, Z. Chern semimetal and the quantized anomalous hall effect in $HgCr_2Se_4$. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186806, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.186806> (2011).
- Huang, S.-M. *et al.* A Weyl fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monophosphide TaAs class. *Nature Communications* **6**, 7373 EP– (2015).
- Weng, H., Fang, C., Fang, Z., Bernevig, B. A. & Dai, X. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides. *Phys. Rev. X* **5**, 011029, <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011029> (2015).
- Xu, S.-Y. *et al.* Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science* **349**, 613–617, <https://doi.org/10.1126/science.aaa9297> (2015).
- Lv, B. Q. *et al.* Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs. *Phys. Rev. X* **5**, 031013, <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.031013> (2015).
- Lv, B. Q. *et al.* Observation of Weyl nodes in TaAs. *Nature Physics* **11**, 724 EP– (2015).
- Xu, S.-Y. *et al.* Observation of Fermi arc surface states in a topological metal. *Science* **347**, 294–298, <https://doi.org/10.1126/science.1256742> (2015).
- Xu, N. *et al.* Observation of Weyl nodes and Fermi arcs in tantalum phosphide. *Nature Communications* **7**, 11006 EP– (2016).
- Sun, J.-H., Xu, D.-H., Zhang, F.-C. & Zhou, Y. Magnetic impurity in a Weyl semimetal. *Phys. Rev. B* **92**, 195124, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.195124> (2015).
- Ma, D., Chen, H., Liu, H. & Xie, X. C. Kondo effect with Weyl semimetal Fermi arcs. *Phys. Rev. B* **97**, 045148, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.045148> (2018).
- Chang, H.-R., Zhou, J., Wang, S.-X., Shan, W.-Y. & Xiao, D. RKKY interaction of magnetic impurities in Dirac and Weyl semimetals. *Phys. Rev. B* **92**, 241103, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.241103> (2015).
- Principi, A., Vignale, G. & Rossi, E. Kondo effect and non-Fermi-liquid behavior in Dirac and Weyl semimetals. *Phys. Rev. B* **92**, 041107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.041107> (2015).
- Zheng, S.-H., Wang, R.-Q., Zhong, M. & Duan, H.-J. Resonance states and beating pattern induced by quantum impurity scattering in Weyl/Dirac semimetals. *Scientific Reports* **6**, 36106 EP– (2016).
- Marques, Y. *et al.* Antibonding ground state of adatom molecules in bulk Dirac semimetals. *Phys. Rev. B* **96**, 041112, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041112> (2017).
- Friedel, J. Metallic alloys. *Il Nuovo Cimento* (1955–1965) **7**, 287–311, <https://doi.org/10.1007/BF02751483> (1958).
- Marques, Y., Yudin, D., Shelykh, I. A. & Seridonio, A. C. Resonant electron tunneling spectroscopy of antibonding states in a Dirac semimetal. *Phys. Rev. B* **97**, 235121, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235121> (2018).
- Plihal, M. & Gadzuk, J. W. Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities. *Phys. Rev. B* **63**, 085404, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.085404> (2001).
- Haug, H. & Jauho, A. *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*. (Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- Bruus, H. & Flensberg, K. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. (Oxford Graduate Texts, Oxford University Press, 2004).
- Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. A* **276**, 238–257, <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204> (1963).

Acknowledgements

We thank the funding Brazilian agencies CNPq (Grant No. 307573/2015-0), CAPES, and São Paulo Research Foundation (FAPESP) Grant No. 2018/09413-0. I.A.S. acknowledges support from Horizon2020 project CoExAN, megagrant 14.Y26.31.0015 and Goszadanie no. 3.8884.2017/8.9 of the Ministry of Education and Science of Russian Federation.

Author Contributions

Y.M., M.deS., M.S.F., I.A.S. and A.C.S. formulated the problem and wrote the manuscript. Y.M., W.N.M. and R.S.O. derived the expressions, performed their numerical computing and plotted the figures. All co-authors taken part in the discussions and reviewed the manuscript as well.

Additional Information

Supplementary information accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44842-8>.

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Fujikawa and H. Suzuki, *Path integrals and quantum anomalies* (Clarendon Press, Oxford, 2004).
- [2] G. Semenoff, [Phys. Rev. Lett. 53, 2449 \(1984\)](#).
- [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, [Rev. Mod. Phys. 81, 109 \(2009\)](#).
- [4] N. M. R. Peres, [Rev. Mod. Phys. 82, 2673 \(2010\)](#).
- [5] K.S. Novoselov, [Rev. Mod. Phys. 83, 837 \(2011\)](#).
- [6] Weinberg, S. (2002), *The Quantum Theory of Fields*, vol. 1, Cambridge University Press, ISBN 0-521-55001-7.
- [7] P. A. M. Dirac, [Proc. Roy. Soc. Lond., 117, 610-624 \(1928\)](#).
- [8] H. Weyl, [Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 15, 323 \(1929\)](#).
- [9] E. Majorana, [Nuovo Cimento, Vol. 14, 1937, pp. 171-184](#).
- [10] C. Herring, 1937, [Phys. Rev. 52, 365 \(1937\)](#).
- [11] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, [Rev. Mod. Phys. 90, 015001 \(2018\)](#).
- [12] Kajita, T. [Rev. Mod. Phys. 88, 030501 \(2016\)](#).
- [13] H.-J. Kim, K.-S. Kim, J.-F. Wang, M. Sasaki, N. Satoh, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Yang, and L. Li, [Phys. Rev. Lett. 111, 246603 \(2013\)](#).
- [14] C.-Z. Li, L.-X. Wang, H. Liu, J. Wang, Z.-M. Liao, and D.-P. Yu, [Nat. Commun. 6, 10137 \(2015\)](#).
- [15] A. Narayanan, M. D. Watson, S. F. Blake, N. Bruyant, L. Drigo, Y. L. Chen, D. Prabhakaran, B. Yan, C. Felser, T. Kong, P. C. Canfield, and A. I. Coldea, [Phys. Rev. Lett. 114, 117201 \(2015\)](#).

- [16] T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava, and N. P. Ong, [Nat. Mater. 14, 280 \(2015\)](#).
- [17] A. C. Potter, I. Kimchi, and A. Vishwanath, [Nat. Commun. 5, 5161 \(2014\)](#).
- [18] P. J. W. Moll, N. L. Nair, T. Helm, A. C. Potter, I. Kimchi, A. Vishwanath, and J. G. Analytis, [Nature \(London\) 535, 266 \(2016\)](#).
- [19] C. M. Wang, H.-P. Sun, H.-Z. Lu, and X. C. Xie, [Phys. Rev. Lett. 119, 136806 \(2017\)](#).
- [20] Van Vleck, J. H., [Rev. Mod. Phys. 34, 681 \(1962\)](#).
- [21] Shi-Han Zheng, Rui-Qiang Wang, Min Zhong, and Hou-Jian Duan, [Sci. Rep. 6, 36106 \(2016\)](#).
- [22] Hao-Ran Chang, Jianhui Zhou, Shi-Xiong Wang, Wen-Yu Shan, and Di Xiao, [Phys. Rev. B 92, 241103\(R\) \(2015\)](#).
- [23] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, Be. Büchner, and R. J. Cava, [Phys. Rev. Lett. 113, 027603 \(2014\)](#).
- [24] M. Neupane, S. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T. Chang, H. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou and M. Z. Hasan [Nat. Commun. 5, 3786 \(2014\)](#).
- [25] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain and Y. L. Chen [Nat. Mater. 13, 677–681 \(2014\)](#).
- [26] Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain and Y. L. Chen [Science 343 \(6173\): 864-867\(2014\)](#).
- [27] S.-Y. Xu, *et al.* [Science 349 \(6248\): 613–617 \(2015\)](#).
- [28] Kramers, H. A., *Proc. Amsterdam Acad.* 33, 959 (1930).
- [29] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, [Nature 438, 201 \(2005\)](#).
- [30] Y. Zhang, Z. Jiang, J. P. Small, M. S. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J. D. Chudow, J. A. Jaszczak, H. L. Stormer, e P. Kim, [Phys. Rev. Lett. 107, 127205 \(2011\)](#).
- [31] C. Zhang, *et. al.* [Nat. Commun. 7, 10735 \(2016\)](#).
- [32] D. M. Eigler e E. K. Schweizer, [Nature 344, 524–526 \(1990\)](#).
- [33] Kondo, Jun (1964). [Prog. Theor. Phys. Vol. 32 No. 1, 37 \(1964\)](#).
- [34] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, e N. S. Wingreen, [Science 280 \(5363\): 567-569 \(1998\)](#).

- [35] Nikolaus Knorr, M. Alexander Schneider, Lars Diekhöner, Peter Wahl, e Klaus Kern, [Phys. Rev. Lett. 88, 096804 \(2002\)](#).
- [36] Ugo Fano, [Phys. Rev. 124, pp. 1866-1878 \(1961\)](#).
- [37] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, [Rev. Mod. Phys. 82, 2257 \(2010\)](#).
- [38] A. T. Hindmarch and B. J. Hickey [Phys. Rev. Lett. 91, 116601 \(2003\)](#).
- [39] J.J. Prejean, E. Lhotel, A. Sulpice, F. Hippert [Phys. Rev. B 73, 214205 \(2006\)](#).
- [40] W. A. Harrison, *Solid State Theory* (Dover Publications, 1979) ISBN 978-0-486-63948-2.
- [41] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz e D. M. Eigler, [Nature 369, 464–466 \(1994\)](#).
- [42] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, e D. M. Eigler [Nature 403, 512–515 \(2000\)](#) .
- [43] de Haas, W J, de Boer, J H and van den Berg, G J (1934) *Physica*, 1, 1115.
- [44] P. W. Anderson, [Phys. Rev. 124, 41 \(1961\)](#).
- [45] Schrieffer, J.R.; Wolff, P.A., [Phys. Rev. 149, 491 \(1966\)](#).
- [46] H. Bruus and K. Flensberg. *Many-body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. Oxford Graduate Texts, 2004. ISBN-13: 978-0198566335.
- [47] P. Phillips. *Advanced Solid State Physics*. 2nd edition, Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-0-521-19490-7.
- [48] J. Hubbard, [Proc. R. Soc. London, Ser. A 276, 238 \(1963\)](#).
- [49] C. Lacroix, [J. Phys. F: Metal Phys. 11, 2389 \(1981\)](#).
- [50] C. Lacroix, [J. Appl. Phys. 53, 2131 \(1982\)](#).
- [51] Rudro R. Biswas e A. V. Balatsky, [Phys. Rev. B 81, 233405 \(2010\)](#).
- [52] J. Fransson, A. M. Black-Schaffer, and A. V. Balatsky, [Phys. Rev. B 90, 241409\(R\) \(2014\)](#).
- [53] Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R., [Phys. Rev. 106, 162 \(1957\)](#).
- [54] J.I. Climente, M. Korkusinski, G. Goldoni, and P. Hawrylak, [Phys. Rev. B 78, 115323 \(2008\)](#).
- [55] Y. Marques, A. E. Obispo, L. S. Ricco, M. de Souza, I. A. Shelykh, and A. C. Seridonio, [Phys. Rev. B 96, 041112\(R\) \(2017\)](#).
- [56] Y. Marques, W. N. Mizobata, R. S. Oliveira, M. de Souza, M. S. Figueira, I. A. Shelykh, A. C. Seridonio, [Sci. Rep. 9, 8452 \(2019\)](#).

- [57] Y. Marques, D. Yudin, I. A. Shelykh, and A. C. Seridonio [Phys. Rev. B 97, 235121 \(2018\)](#).
- [58] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics*. 3rd edition, Springer US, 2000. [ISBN 978-1-4757-5714-9](#).
- [59] I. G. Lang and Yu. A. Firsov, [Sov. Phys. JETP 16, 1301 1963](#).
- [60] A. C. Hewson and D. M. Newns, [J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 1665 \(1979\)](#).

APÊNDICE

Apêndice A

Cálculo completo da densidade local de estados

A.1 Cálculo da função de Green dos elétrons de condução

A função de Green de propagação eletrônica definida na Eq.(2.20) é calculada da forma

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \tau) &= -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m}\left\langle\left\{\begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+} \\ c_{\mathbf{k}\uparrow-} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow+} \\ c_{\mathbf{k}\downarrow-} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \end{pmatrix}\right\}\right\rangle_{\mathcal{H}} \\
 &= -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m}\left\langle\left\{\begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow+}c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow+}c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow+}c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow+}c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \\ c_{\mathbf{k}\uparrow-}c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow-}c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow-}c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\uparrow-}c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \\ c_{\mathbf{k}\downarrow+}c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow+}c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow+}c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow+}c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \\ c_{\mathbf{k}\downarrow-}c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow-}c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow-}c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger & c_{\mathbf{k}\downarrow-}c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger \end{pmatrix}\right\}\right\rangle_{\mathcal{H}} \\
 &= -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m}\left\langle\left\{\begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow+} & c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow-} & c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow+} & c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow-} \\ c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow+} & c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow-} & c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow+} & c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow-} \\ c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow+} & c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow-} & c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow+} & c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow-} \\ c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow+} & c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow-} & c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow+} & c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow-} \end{pmatrix}\right\}^T\right\rangle_{\mathcal{H}} \\
 &= -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m}\left\langle\left\{\begin{pmatrix} \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow+}, c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow+}, c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow+}, c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow+}, c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger\right\} \\ \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow-}, c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow-}, c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow-}, c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\uparrow-}, c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger\right\} \\ \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow+}, c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow+}, c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow+}, c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow+}, c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger\right\} \\ \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow-}, c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow-}, c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow-}, c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger\right\} & \left\{c_{\mathbf{k}\downarrow-}, c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger\right\} \end{pmatrix}\right\rangle_{\mathcal{H}} \\
 &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m}\begin{pmatrix} \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\uparrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow+}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \\ \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\uparrow-}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow+}^\dagger}^R & \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\downarrow-}|c_{\mathbf{k}'\downarrow-}^\dagger}^R \end{pmatrix}. \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

A.1.1 Cálculo de $\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R$

Por definição, a função de Green dos elétron de condução foi derivada como

$$\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R(\tau) = -i\theta(t) \left\langle \left\{ c_{\mathbf{k}\gamma\chi}(\tau), c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \quad (\text{A.2})$$

sua solução leva a

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}(0), c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \mathcal{H}]|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\ &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} \delta_{\gamma\sigma} + \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \mathcal{H}]|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

em que $[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \mathcal{H}]$ é determinada por

$$[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \mathcal{H}] = \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right], \quad (\text{A.4})$$

onde os termos nulos foram eliminados. Calculado os termos separadamente

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) \right) \\ &= \chi \nu_F \gamma k_z^\chi c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) \right) \\ &= \chi \nu_F k_{\bar{\gamma}}^\chi c_{\mathbf{k}\bar{\gamma}\chi}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right] &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* d_{j\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Portanto, a Eq. A.3 torna-se

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} \delta_{\gamma\sigma} + \chi \nu_F \gamma k_z^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\
 &+ \chi \nu_F k_\gamma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\gamma}\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Assim, para $\gamma = \sigma$ e $\gamma = \bar{\sigma}$

$$(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} + \chi \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R, \quad (\text{A.9})$$

$$(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \chi \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R. \quad (\text{A.10})$$

Unindo as funções de Green acima,

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\
 &+ \left[\frac{\nu_F k_\sigma^\chi \nu_F k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R + \frac{\chi \nu_F \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \right] \\
 \left(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi - \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} + V_{\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\
 &+ \frac{\chi \nu_F \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Tratando o lado direito da expressão separadamente, tem-se

$$\begin{aligned}
 \left(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi - \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) &= \left(\frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi)(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) - \nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \\
 &= \left(\frac{\varepsilon^+ (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) - \nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \\
 &= \left(\frac{\varepsilon^+ \varepsilon^+ - \varepsilon^+ \chi \nu_F (\bar{\sigma} k_z^\chi + \sigma k_z^\chi) + \nu_F^2 \sigma k_z^\chi \bar{\sigma} k_z^\chi - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2)}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \\
 &= \left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right),
 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

onde as definições foram utilizados $k_{\sigma z}^\chi = \sigma k_z^\chi + Q_0$, $k_i^\chi = (k_i - \chi Q_i)$, $k_\sigma^\chi = (k_x^\chi + i\sigma k_y^\chi)$, $k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi = k_x^2 + k_y^2$ and $\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$. Assim,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\
 &+ \frac{\chi \nu_F \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A.1.2 Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R$

Por definição, esta função de Green dada por

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R(\tau) = -i\theta(\tau - \tau') \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau), c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger(\tau') \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \quad (\text{A.14})$$

tem a seguinte solução

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \left[d_{j\sigma}(\tau'), c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger(\tau') \right]_+ - \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|[c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger, \mathcal{H}]}^R \\
 &= -\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|[c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger, \mathcal{H}]}^R.
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

Agora utiliza-se γ como índice de spin por simplicidade. Então

$$\left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger, \mathcal{H} \right] = \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right], \tag{A.16}$$

onde os termos nulo foram reconhecidos. Calculando os termos separadamente, tem-se

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(-c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(-c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger (\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger) - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(-\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= -\chi \nu_F \gamma k_z^\chi c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger,
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(-c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(-c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger (\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\bar{\sigma}\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger) - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(-\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\bar{\sigma}\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger \right) \\
 &= -\chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi c_{\mathbf{k}'\bar{\gamma}\chi}^\dagger,
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger, d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} \left(-d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= -\sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} d_{\sigma}^\dagger \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}^\dagger \right) \\
 &= -\sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} d_{\sigma}^\dagger \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} \\
 &= -\sum_j V_{j\mathbf{k}'} d_{\gamma}^\dagger.
 \end{aligned} \tag{A.19}$$

Portanto,

$$\left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger, \mathcal{H} \right] = -\chi \nu_F \gamma k_z^\chi c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger - \chi \nu_F k_{\bar{\gamma}}^\chi c_{\mathbf{k}'\bar{\gamma}\chi}^\dagger - \sum_j V_{j\mathbf{k}'} d_{j\gamma}^\dagger, \tag{A.20}$$

e então,

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d\sigma|c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger}^R = \chi\nu_F\gamma k_z^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger}^R + \chi\nu_F k_\gamma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\gamma\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\gamma}^\dagger}^R. \quad (\text{A.21})$$

Para $\gamma = \sigma$ e $\gamma = \bar{\sigma}$, encontra-se

$$(\varepsilon - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \chi\nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R, \quad (\text{A.22})$$

$$(\varepsilon - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi}^\dagger}^R = \chi\nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R. \quad (\text{A.23})$$

Unindo as expressões acima

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \chi\nu_F k_\sigma^\chi \left[\frac{\nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi'}^\dagger}^R + \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}'}}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R \right] \\ &+ \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R \\ &= \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_{\bar{\sigma}}^\chi}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi'}^\dagger}^R + \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi'\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R \\ &+ \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Como consequência,

$$\left(\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi - \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_{\bar{\sigma}}^\chi}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi}{(\varepsilon^+ - \chi\nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{A.25})$$

Como a álgebra envolvida no lado esquerdo da equação acima, dada por (A.12), pode-se escrever

$$\left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{(\varepsilon^+ - \chi\nu_F Q_0) - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi}{(\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{A.26})$$

Portanto

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} + \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}'} (\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}. \quad (\text{A.27})$$

A.1.3 Sumário dos resultados parciais

Anteriormente, as seguintes funções de Green foram encontradas

$$\begin{aligned} \left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R \\ &+ \frac{\chi\nu_F \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* k_{\bar{\sigma}}^\chi}{\varepsilon^+ - \chi\nu_F\bar{\sigma} k_z^\chi} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R, \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}^\dagger}^R = \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} + \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}'} (\varepsilon^+ - \chi\nu_F\sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}, \quad (\text{A.29})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}}^R = \frac{\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}'} \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} + \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}'} (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{j\sigma}}^R}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})}. \quad (\text{A.30})$$

De volta a função de Green principal

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \sum_{\chi\sigma} \mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}}^R \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \sum_{\chi\sigma} \left[\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \sum_{\chi\sigma} \left[\frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}}^R \right] \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_m} \sum_{\chi\sigma} \left[\frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma\chi}}^R \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\chi\sigma} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \\ &\quad + \frac{v_0^2}{N^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \left[\sum_{\mathbf{k}'} \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_m)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}}^R \\ &\quad + \frac{v_0^2}{N^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \left[\sum_{\mathbf{k}'} \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_m)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}}^R \\ &\quad + \frac{v_0^2}{N^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{(\chi \nu_F k_\sigma^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \left[\sum_{\mathbf{k}'} \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_m)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}}^R \\ &\quad + \frac{v_0^2}{N^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{(\chi \nu_F k_\sigma^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \left[\sum_{\mathbf{k}'} \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_m)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \right] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}}^R, \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

em que $V_{j\mathbf{k}} = \frac{v_0}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$ foi utilizado. Definindo as seguintes *self-energies*

$$\Sigma_{\sigma\chi} = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})}, \quad (\text{A.32})$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})}, \quad (\text{A.33})$$

$$\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) = \frac{v_0^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\chi \nu_F k_\sigma^\chi) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)}}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})}, \quad (\text{A.34})$$

é possível escrever

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\psi_\sigma|\psi_\sigma^\dagger}^R(\mathbf{r}_m, \varepsilon) &= \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \Sigma_{\sigma\chi} + \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\bar{\sigma}}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma}^{xy}(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma}^{xy}(\mathbf{r}_{j'm}) \\
 &+ \frac{1}{v_0^2} \sum_{\chi\sigma} \sum_{jj'} \Sigma_{\bar{\sigma}}^{xy}(\mathbf{r}_{mj}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{j\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j'm}).
 \end{aligned} \tag{A.35}$$

Apêndice B

Cálculo completo das funções de Green das impurezas

B.1 Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R$

Por definição, esta função de Green dada por

$$\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R(\tau) = -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ c_{\mathbf{k}\sigma\chi}(\tau), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \quad (\text{B.1})$$

tem a seguinte solução

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \left[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}(0), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}, \mathcal{H}]|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Ao invés de calcular $[c_{\mathbf{k}\sigma\chi}, \mathcal{H}]$, utiliza-se γ por simplicidade. Então

$$[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \mathcal{H}_T] = \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right], \quad (\text{B.3})$$

onde os termos nulo foram reconhecidos. Calculando os termos separadamente, tem-se

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \left(\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \chi \nu_F \gamma k_z^\chi c_{\mathbf{k}\gamma\chi}, \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \left(\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \chi \nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right] &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\
 &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\
 &= \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}}^* \left(\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma\gamma} \delta_{\chi\chi'} d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} d_{j\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\
 &= \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* d_{j\gamma},
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Portanto,

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \chi \nu_F \gamma k_z^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \chi \nu_F k_\gamma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\gamma}\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \tag{B.7}$$

Para $\gamma = \sigma$ e $\gamma = \bar{\sigma}$, encontra-se

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \chi \nu_F \sigma k_z^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \chi \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R, \tag{B.8}$$

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \chi \nu_F k_\sigma^\chi \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \tag{B.9}$$

Unindo as expressões acima

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \chi \nu_F k_\sigma^\chi \left\{ \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \right\} \\
 &+ \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
 &= \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
 &+ \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

Como consequência

$$\left(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi - \frac{\nu_F^2 k_\sigma^\chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \tag{B.11}$$

Como a álgebra envolvida no lado esquerdo da equação acima é dada por (A.12), pode-se escrever

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{(\varepsilon + i\eta) - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
 &+ \sum_j V_{j\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R(\varepsilon) &= \frac{\chi \nu_F k_\sigma^\chi \sum_j V_{j\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
 &+ \frac{\sum_j V_{j\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi \nu_F \sigma k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R.
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

B.2 Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}$

A função de Green da impureza é dada por

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}(\tau) = -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \quad (\text{B.14})$$

tem a seguinte solução

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \left[d_{j\sigma}(0), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \delta_{jl} + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Então,

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T] &= \left[d_{j\sigma}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_\sigma^\chi \right) \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \left\{ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) \right\} \right], \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

reconhecendo os termos nulos, a equação acima se torna

$$[d_{j\sigma}, \mathcal{H}_T] = -\frac{i}{\hbar} \left[d_{j'\sigma'}, \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right], \quad (\text{B.17})$$

calculando os termos separadamente

$$\begin{aligned} \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} [d_{j\sigma}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'}] &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} \right) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} \right) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}) \right) \\ &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} d_{j'\sigma'}) \\ &= \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{j'} U_{j'} [d_{j\sigma}, n_{j'\uparrow} n_{j'\downarrow}] &= \sum_{j'} U_{j'} [d_{j\sigma}, d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}] \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} (d_{j\sigma} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} ((\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\
 &+ \sum_{j'} U_{j'} (d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j\sigma} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\
 &+ \sum_{j'} U_{j'} (d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} - d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow}) \\
 &+ \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow} + d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
 &= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}) \\
 &= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} n_{j\downarrow} d_{j\uparrow} + \delta_{\sigma\downarrow} n_{j\uparrow} d_{j\downarrow}) \\
 &= U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}},
 \end{aligned} \tag{B.19}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{j' \mathbf{k} \chi \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} [d_{j\sigma}, d_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma' \chi}] &= \sum_{j' \mathbf{k} \chi \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} (d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j' \mathbf{k} \chi \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} ((\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j' \mathbf{k} \chi \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma' \chi} d_{j\sigma}) \\
 &= \sum_{j' \mathbf{k} \chi \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} c_{\mathbf{k}\sigma' \chi}) \\
 &= \sum_{\mathbf{k} \chi} V_{j \mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma \chi}.
 \end{aligned} \tag{B.20}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}}^R &= \delta_{jl} + \varepsilon_{j\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}}^R + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}}^R + \sum_{\mathbf{k} \chi} V_{j \mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma \chi} | d_{l\sigma}}^R \\
 (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}}^R &= \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}}^R + \sum_{\mathbf{k} \chi} V_{j \mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma \chi} | d_{l\sigma}}^R.
 \end{aligned} \tag{B.21}$$

Sabendo $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi}|d_{l\sigma}^\dagger}^R$ da Eq. (B.13), é possível escrever

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + U_j\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \left(\frac{\chi\nu_F k_{\bar{\sigma}}^\chi \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^*}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \right) \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \left(\frac{\sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* (\varepsilon^+ - \chi\nu_F \sigma k_z^\chi)}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^{\chi^2} + k_y^{\chi^2} + k_z^{\chi^2})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \right). \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Reconhecendo as *self-energies* definidas nas Eqs. (A.33) e (A.34), é possível escrever

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} + U_j\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^{xy}(\mathbf{r}_{jj'})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &+ \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj'})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \delta_{jl} + U_j\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj'})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Ou ainda

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}))\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R = \delta_{jl} + U_j\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{B.24})$$

Agora é necessário calcular a função de Green de quatro operadores

B.3 Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}$

A função de Green de duas partículas é dada por

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}(\tau) = -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(\tau) n_{j\bar{\sigma}}(\tau), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \quad (\text{B.25})$$

com solução obtida por

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta)\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}|d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \left[d_{j\sigma}(0) n_{j\bar{\sigma}}(0), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle \delta_{jl} + \tilde{\mathcal{G}}_{[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \mathcal{H}_T]|d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Então,

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \mathcal{H}_T] &= \left[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \left\{ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

Reconhecendo os termos nulos, a expressão acima é reduzida a

$$[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \mathcal{H}_T] = \left[d_{j\sigma}n_{j\bar{\sigma}}, \left\{ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) \right\} \right]. \quad (\text{B.28})$$

Calculando os termos separadamente

$$\begin{aligned}
\sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left[d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} \right) \\
&+ \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(-d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} \right) \\
&+ \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(-d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} - \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&+ \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} - \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&+ \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left((\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\sigma} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} - \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&+ \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\sigma} d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \varepsilon_{j\bar{\sigma}} \left(d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) + \varepsilon_{j\sigma} \left(d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}},
\end{aligned} \tag{B.29}$$

e

$$\begin{aligned}
\sum_{j'} U_{j'} [d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, n_{j'\uparrow} n_{j'\downarrow}] &= \sum_{j'} U_{j'} \left[\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} \right] d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&+ \sum_{j'} U_{j'} \left[d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} \delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} \right] d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&= \sum_{j'} U_{j'} \left[\delta_{jj'} \delta_{\sigma\uparrow} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + \delta_{jj'} \delta_{\sigma\downarrow} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow} \right] d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&+ \sum_{j'} U_{j'} \left[+d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} \right] d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&= U_j \left[\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j\uparrow} + \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow} \right] d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&= U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&= U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} n_{j\bar{\sigma}} \\
&= U_j d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}},
\end{aligned} \tag{B.31}$$

onde utilizamos $(n_{j\bar{\sigma}})^2 = n_{j\bar{\sigma}}$.

$$\begin{aligned}
\sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, d_{\sigma' \mathbf{k} \sigma' \chi}^\dagger \right] &= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j' \sigma' \mathbf{k} \sigma' \chi}^\dagger - d_{j' \sigma' \mathbf{k} \sigma' \chi}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j' \sigma'}^\dagger + d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] c_{\mathbf{k} \sigma' \chi} \\
&= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma' \bar{\sigma}} - d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) + d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] c_{\mathbf{k} \sigma' \chi} \\
&= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[\delta_{jj'} \delta_{\sigma' \bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger - d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] c_{\mathbf{k} \sigma' \chi} \\
&= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[\delta_{jj'} \delta_{\sigma' \bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger + (\delta_{jj'} \delta_{\sigma \sigma'} - d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] c_{\mathbf{k} \sigma' \chi} \\
&= \sum_{j' \mathbf{k} \tau \sigma'} V_{j' \mathbf{k}} \left[\delta_{jj'} \delta_{\sigma' \bar{\sigma}} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger + \delta_{jj'} \delta_{\sigma \sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j' \sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] c_{\mathbf{k} \sigma' \chi} \\
&= \sum_{\mathbf{k} \tau} V_{j \mathbf{k}} \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k} \bar{\sigma} \chi} + d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k} \sigma \chi} \right] \\
&= \sum_{\mathbf{k} \tau} V_{j \mathbf{k}} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k} \bar{\sigma} \chi} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k} \tau} V_{j \mathbf{k}} c_{\mathbf{k} \sigma \chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}},
\end{aligned} \tag{B.32}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left[d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}}, c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left[d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger d_{j'\sigma'} - c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= - \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger \left[-d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} + d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= - \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger \left[-d_{j\sigma} (\delta_{jj'} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} - d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger) d_{j\bar{\sigma}} + d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= - \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger \left[-d_{j\sigma} \delta_{jj'} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} + d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= - \sum_{j'\mathbf{k}\chi\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma'\chi}^\dagger \left[-d_{j\sigma} \delta_{jj'} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&= \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}} \\
&= - \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}, \tag{B.33}
\end{aligned}$$

Voltando a solução, encontra-se

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &= \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \varepsilon_{j\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} - \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger} \\
(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &= \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} - \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}, \tag{B.34}
\end{aligned}$$

como parte da aproximação de Hubbard-I, as seguinte funções de Green são truncadas como se segue

$$V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger V_{j\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}, \tag{B.35}$$

$$V_{j'\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger} \approx \langle V_{j'\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}. \tag{B.36}$$

Portanto,

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} = \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}. \tag{B.37}$$

Agora é necessário determinar $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}$.

B.4 Cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}$

Por definição

$$\mathcal{G}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}(\tau) = -i\theta(\tau) \left\langle \left\{ c_{\mathbf{k}\gamma\chi}(\tau) n_{j\beta}(\tau), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}_T}, \tag{B.38}$$

em que os índices γ e β são utilizados por conta da mistura de spin. Sua solução é dado por

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi}(0) n_{j\beta}(0), d_{l\sigma}^\dagger(0) \right]_+ + \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta}, \mathcal{H}_T] | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &= \tilde{\mathcal{G}}_{[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta}, \mathcal{H}_T] | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

Então,

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta}, \mathcal{H}_T] &= \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta}, \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left(c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \sigma k_z^\chi + c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right) \right] \\ &+ \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta}, \left\{ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\chi\sigma} \left(V_{j\mathbf{k}} d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} + V_{j\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger d_{j\sigma} \right) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

Calculando os termos separadamente

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \sigma k_z^\chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} n_{j\beta}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \sigma k_z^\chi n_{j\beta} \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \sigma k_z^\chi n_{j\beta} \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \sigma k_z^\chi n_{j\beta} \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} \delta_{\sigma\gamma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}) c_{\mathbf{k}\sigma\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'} \right) \\ &= \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_z^\chi \sigma \delta_{\sigma\gamma} c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\beta}, \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} n_{j\beta}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} k_{\bar{\sigma}}^\chi \right] &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi n_{j\beta} \left[c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}, c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi n_{j\beta} \left(c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\chi\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi n_{j\beta} \left((\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\chi\chi'} \delta_{\sigma\gamma} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'}) c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} - c_{\mathbf{k}\sigma\chi}^\dagger c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} c_{\mathbf{k}'\gamma\chi'} \right) \\ &= \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi \delta_{\sigma\gamma} c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} n_{j\beta}, \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta}, d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} \left(c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(d_{j\beta}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\beta}) d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} d_{j\beta}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\beta}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} d_{j\beta}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\beta}) d_{j\beta} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} d_{j\beta}^\dagger d_{j'\sigma'} - \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\beta} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \left(\delta_{\sigma'\beta} d_{j\beta}^\dagger d_{j\sigma'} - \delta_{\sigma'\beta} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{B.43}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left[c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta}, c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger d_{j'\sigma'} - c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger d_{j'\sigma'} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(-c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger d_{j\beta}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta} + c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(-c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\beta\sigma'} - d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger) d_{j\beta} + c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(-c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\beta\sigma'} d_{j\beta} + c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} + c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\gamma\chi} d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(-c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\beta\sigma'} d_{j\beta} \right) \\
&+ \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger + c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger c_{\mathbf{k}\gamma\chi} \right) d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \\
&= \sum_{j'\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* \left(-c_{\mathbf{k}\gamma\chi} c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\beta\sigma'} d_{j\beta} + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\gamma\sigma'} \delta_{\chi\chi'} d_{j'\sigma'} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} \right) \\
&= - \sum_{\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}'}^* c_{\mathbf{k}'\sigma'\chi'}^\dagger \delta_{\beta\sigma'} d_{j\beta} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} + \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* d_{j'\sigma} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta}.
\end{aligned} \tag{B}$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_z^\chi \sigma \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j\mathbf{k}'} \delta_{\beta\sigma'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\beta}^\dagger c_{\mathbf{k}'\chi'\sigma} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&- \sum_{\mathbf{k}'\chi'\sigma'} V_{j\mathbf{k}'}^* \delta_{\beta\sigma'} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi'}^\dagger d_{j\beta} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R.
\end{aligned} \tag{B.47}$$

Também como parte do procedimento de truncagem de Hubbard-I, faz-se as seguintes aproximações

$$V_{j\mathbf{k}'}^* \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi'}^\dagger d_{j\beta} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \approx \langle c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}\chi'}^\dagger d_{j\beta} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R, \tag{B.48}$$

$$V_{j\mathbf{k}'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\beta}^\dagger c_{\mathbf{k}'\chi'\sigma} c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \approx \langle d_{j\beta}^\dagger c_{\mathbf{k}'\chi'\sigma} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} | d_{l\sigma}^\dagger}^R, \tag{B.49}$$

reduzindo a função de Green para

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_z^\chi \sigma \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \sum_{j'\sigma'} V_{j'\mathbf{k}}^* \delta_{\gamma\sigma'} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R,
\end{aligned} \tag{B.50}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\gamma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_z^\chi \sigma \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\sigma} \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi \delta_{\sigma\gamma} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}\chi} n_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\beta}^\dagger d_{j\beta} | d_{l\sigma}^\dagger}^R.
\end{aligned} \tag{B.51}$$

Assim

$$\begin{aligned}
\left(\varepsilon + i\eta - \nu_F \chi k_z^\chi \sigma - \frac{\nu_F^2 k_{\bar{\sigma}}^\chi k_{\bar{\sigma}}^\chi}{(\varepsilon + i\eta - \nu_F \chi k_z^\chi \bar{\sigma})} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \frac{\sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \nu_F \chi k_{\bar{\sigma}}^\chi}{(\varepsilon + i\eta - \nu_F \chi k_z^\chi \bar{\sigma})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\
&+ \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R.
\end{aligned} \tag{B.52}$$

Dentro desse procedimento, as impurezas foram consideradas paramagnéticas ($\langle n_{j\sigma} \rangle = \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle$). Como o lado esquerdo da equação acima já é conhecido, tem-se

$$\left(\frac{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R = \frac{\sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \nu_F \chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon + i\eta - \nu_F \chi k_z^\chi \bar{\sigma})} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{B.53})$$

Ou ainda,

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\nu_F \chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &+ \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

B.5 Sumário dos resultados parciais

Na solução da função de Green das impurezas foram obtidos os seguinte resultados

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R = \delta_{jl} + U_j \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R + \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R, \quad (\text{B.55})$$

$$(\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} = \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}, \quad (\text{B.56})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\nu_F \chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &+ \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.57})$$

Unindo $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}$ e $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\mathbf{k}\sigma\chi} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R$ encontra-se

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &= \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\nu_F \chi k_\sigma^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\chi} V_{j\mathbf{k}} \sum_{j'} V_{j'\mathbf{k}}^* \left(\frac{\varepsilon^+ - \chi \nu_F \bar{\sigma} k_z^\chi}{(\varepsilon + i\eta)^2 - \nu_F^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} \right) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.58})$$

Reconhecendo as *self-energies* $\Sigma_{\sigma\chi}^z$ e $\Sigma_{\sigma\chi}^{xy}$ definidas previamente, pode-se escrever

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &= \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{j'} \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj'}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger | d_{l\sigma}^\dagger} \\ (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &= \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger | d_{l\sigma}^\dagger} \\ (\varepsilon + i\eta - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{j\bar{\sigma}} | d_{l\sigma}^\dagger} &\approx \delta_{jl} \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}. \end{aligned} \quad (\text{B.59})$$

Voltando a $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R$, tem-se

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R &= \delta_{jl} \left(1 + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle U_j}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj}))} \right) \\ &+ \left(1 + \frac{U_j \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj}))} \right) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R, \end{aligned} \quad (\text{B.60})$$

com $\sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z = \Sigma_{\sigma}^z$. Definindo o peso espectral

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle U_j}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{jj}))}, \quad (\text{B.61})$$

a função de Green da impureza se reduz a

$$(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R = \delta_{jl} \lambda_j^{\bar{\sigma}} + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{l\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{B.62})$$

Para $j = 1$ e $l = 1$

$$(\varepsilon^+ - \varepsilon_{1\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{11})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{1\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R = \lambda_1^{\bar{\sigma}} + \lambda_1^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{12}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{2\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R, \quad (\text{B.63})$$

para $j = 2$ e $l = 1$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{2\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R = \frac{\lambda_2^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{21})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{2\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{22}))} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{1\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{B.64})$$

Unindo as duas expressões é possível escrever

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \varepsilon_{1\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{11})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{1\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R &= \lambda_1^{\bar{\sigma}} + \lambda_1^{\bar{\sigma}} \lambda_2^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{12}) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{21})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{2\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{22}))} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{1\sigma} | d_{1\sigma}^\dagger}^R \\ (\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj})) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{j\sigma}^\dagger}^R &= \lambda_j^{\bar{\sigma}} + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{\bar{j}j})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}))} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{j\sigma}^\dagger}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.65})$$

Portanto as funções de Green direta e mistas são respectivamente

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{j\sigma}^\dagger}^R = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}) - \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}}) \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{\bar{j}j})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}))}}, \quad (\text{B.66})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{j\sigma}^\dagger}^R = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\sigma}^z(\mathbf{r}_{j\bar{j}})}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \sum_{\chi} \Sigma_{\sigma\chi}^z(\mathbf{r}_{jj}))} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} | d_{j\sigma}^\dagger}^R. \quad (\text{B.67})$$

Apêndice C

Cálculos envolvidos na sistema elétron-fônon

C.1 Transformação de Lang-Firsov no Hamiltoniano e operadores do sistema

O Hamiltoniano é da forma

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_T = & \sum_{\mathbf{k}\sigma\tau} \tau v_F(\mathbf{k} \cdot \sigma) c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{j\mathbf{k}\sigma\tau} V_{j\mathbf{k}} (d_{j\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger + c_{\mathbf{k}\sigma\tau} d_{j\sigma}^\dagger) \\ & + \lambda \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (a_j^\dagger + a_j) + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j\end{aligned}\quad (\text{C.1})$$

Pela aplicação da transformação de Lang-Firsov no Hamiltoniano com $\tilde{\mathcal{H}}_T = S\mathcal{H}_T S^{-1}$ e S dado por

$$S = \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \quad (\text{C.2})$$

o operador do semimetal torna-se

$$\begin{aligned}\tilde{c}_{\mathbf{k}} = S c_{\mathbf{k}} S^{-1} &= \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] c_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\ &= c_{\mathbf{k}} \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\ &= c_{\mathbf{k}}\end{aligned}\quad (\text{C.3})$$

enquanto os operadores da impureza ficam

$$\begin{aligned}
\tilde{d}_{j\sigma} = S d_{j\sigma} S^{-1} &= \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] d_{j'\sigma'} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\
&= \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\
&= \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} - d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger) d_{j\sigma} \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\
&= \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma} \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] \\
&= d_{j\sigma} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right]
\end{aligned} \tag{C.4}$$

e os operadores bosônicos

$$\tilde{a}_j = S a_j S^{-1} = \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right] a_j \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right] \tag{C.5}$$

Tratando $\exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{j\sigma} (a_j^\dagger - a_j) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] a_{j'}$ separadamente,

$$\begin{aligned}
\exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \right] a_j &= \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \right] a_j \\
&= \left[1 + \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} + \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger - a_{l'}) n_{l'\sigma'} + \dots \right] a_j \\
&= a_j + \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger a_j - a_l a_j) n_{l\sigma} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger a_j - a_{l'} a_j) n_{l'\sigma'} + \dots \\
&= a_j + \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (-\delta_{jl} + a_j a_l^\dagger - a_j a_l) n_{l\sigma} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (-\delta_{jl'} + a_j a_{l'}^\dagger - a_j a_{l'}) n_{l'\sigma'} + \dots \\
&= a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} + \frac{\lambda}{\omega_0} a_j \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{\sigma'} n_{j\sigma'} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger a_j - a_l a_j) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger - a_{l'}) n_{l'\sigma'} + \dots \\
&= a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} + \frac{\lambda}{\omega_0} a_j \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{\sigma'} n_{j\sigma'} \\
&- \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger - a_{l'}) n_{l'\sigma'} + a_j \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_j a_l) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger - a_{l'}) n_{l'\sigma'} + \dots \\
&= a_j \left[1 + \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} + \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \sum_{l'\sigma'} (a_{l'}^\dagger - a_{l'}) n_{l'\sigma'} + \dots \right] \\
&+ -\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} \left[1 + \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} + \dots \right] \\
&= \left(a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} \right) \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \right] \tag{C.6}
\end{aligned}$$

De volta a Eq.(C.5), encontra-se

$$\begin{aligned}
\tilde{a}_j = S a_j S^{-1} &= \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right] a_j \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right] \\
&= \left(a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{j\sigma} \right) \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) n_{l\sigma} \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{l\sigma} (a_l^\dagger - a_l) d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right] \\
&= a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \tag{C.7}
\end{aligned}$$

Em resumo, os novos operadores transformados são

$$c_{\mathbf{k}} = \tilde{c}_{\mathbf{k}} \quad c_{\mathbf{k}}^\dagger = \tilde{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \tag{C.8}$$

$$\tilde{d}_{j\sigma} = d_{j\sigma} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] \quad \tilde{d}_{j\sigma}^\dagger = d_{j\sigma}^\dagger \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] \tag{C.9}$$

$$\tilde{a}_j = a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad \tilde{a}_j^\dagger = a_j^\dagger - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma} \tag{C.10}$$

Realizando a transformação em cada termo to Hamiltoniano, obtêm-se $\tilde{H}_D = H_D$, $\tilde{H}_{imp} = H_{imp}$,

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{hyb} &= \sum_{j\mathbf{k}\sigma\tau} V_{j\mathbf{k}} (\tilde{d}_{j\sigma}^\dagger \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma\tau} + h.c.) \\ &= \sum_{j\mathbf{k}\sigma\tau} V_{j\mathbf{k}} (d_{j\sigma}^\dagger \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] c_{\mathbf{k}\sigma\tau} + h.c.)\end{aligned}\quad (C.11)$$

e

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{e-ph} + \tilde{H}_{ph} &= \lambda \sum_{j\sigma} \tilde{d}_{j\sigma}^\dagger \tilde{d}_{j\sigma} (\tilde{a}_j^\dagger + \tilde{a}_j) + \sum_j \omega_0 \tilde{a}_j^\dagger \tilde{a}_j \\ &= \lambda \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (a_j^\dagger - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} + a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'}) \\ &\quad + \sum_j \omega_0 (a_j^\dagger - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}) (a_j - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}) \\ &= \lambda \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (a_j^\dagger + a_j) - \frac{2\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &\quad + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \sum_j \lambda a_j^\dagger \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \sum_j a_j \lambda \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_j \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &= \lambda \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (\cancel{a_j^\dagger + a_j}) - \frac{2\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &\quad + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \sum_j \lambda (\cancel{a_j^\dagger + a_j}) d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_j \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{2\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} + \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma'=\sigma} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \sum_{\sigma' \neq \sigma} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_j (d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow}) \\ &= \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j - \frac{\lambda^2}{\omega_0} \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \frac{2\lambda^2}{\omega_0} \sum_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}\end{aligned}\quad (C.12)$$

Portanto, o Hamiltoniano transformado fica

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_T &= \sum_{\mathbf{k}\sigma\tau} \tau v_F (\mathbf{k} \cdot \sigma) c_{\mathbf{k}\sigma\tau}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau} + \sum_{j\sigma} \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j \tilde{U} n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \\ &\quad + \sum_{j\mathbf{k}\sigma\tau} V_{j\mathbf{k}} (d_{j\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\tau} \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger - a_j) \right] + h.c.) + \sum_j \omega_0 a_j^\dagger a_j\end{aligned}\quad (C.13)$$

em que $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \frac{\lambda^2}{\omega_0}$ e $\tilde{U} = U - \frac{2\lambda^2}{\omega_0}$.

C.2 Cálculo de $\langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}}$

Pela definição $F_{jj}(t) \equiv \langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}}$, com

$$\langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}} = \left\langle \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger(t) - a_j(t)) \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger(0) - a_j(0)) \right] \right\rangle_{\tilde{H}_{ph}} \quad (C.14)$$

pode-se escrever

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} \\ &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \sum_{n_j n_{\bar{j}}} \langle n_j | \langle n_{\bar{j}} | \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_j \rangle | n_{\bar{j}} \rangle \\ &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \left(\sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \sum_{n_j} \langle n_j | \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_j \rangle \sum_{n_{\bar{j}}} \langle n_{\bar{j}} | e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} | n_{\bar{j}} \rangle \\ &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \sum_{n_j} \langle n_j | \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_j \rangle \end{aligned} \quad (C.15)$$

em que $n_j = a_j^\dagger a_j$. Assim,

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \omega_0 n} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger(t) - a(t)) \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger - a) \right] \right\} \\ &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta \omega_0 n} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger(t) - a(t)) \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger - a) \right] | n \rangle \end{aligned} \quad (C.16)$$

onde $\left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} = (1 - e^{-\beta \omega_0})$ e $|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$. O primeiro passo é separar os operadores na exponencial. Para isso, utiliza-se o seguinte teorema: Se o operador $C = [A, B]$ comuta tanto com A quanto com B , Pode-se escrever $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}$. Portanto, a Eq.(C.16) torna-se

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta \omega_0 n} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger(t) - a(t)) \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a^\dagger - a) \right] | n \rangle \\ &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta \omega_0 n} \left[e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} [-a^\dagger(t), a(t)]} \right] \left[e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} [a^\dagger, -a]} \right] | n \rangle \\ &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta \omega_0 n} \left[e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \right] \left[e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \right] | n \rangle \\ &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta \omega_0 n} e^{-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \left[e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} \right] \left[e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a} \right] | n \rangle \end{aligned} \quad (C.17)$$

Agora, coloca-se os operadores de criação a esquerda e os operadores de aniquilação a direita. Logo, deve-se trocar as posições de $e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)}$ e $e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger}$ como se segue:

$$\begin{aligned}
 e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} &= \left(e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \right) e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \\
 &= e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \left(e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \right) \\
 &= e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} e^{-i\omega_0 t} \left(a + \frac{\lambda}{\omega_0} \right) \right] \\
 &= \exp \left[\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} e^{-i\omega_0 t} \right] e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} a e^{-i\omega_0 t} \right] \\
 &= \exp \left[\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} e^{-i\omega_0 t} \right] e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)}
 \end{aligned} \tag{C.18}$$

em que a seguinte propriedade foi utilizada

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} \tilde{a} e^{-i\omega_0 t} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} &= e^{-i\omega_0 t} \left(a - \frac{\lambda}{\omega_0} [a^\dagger, a] + \frac{\lambda^2}{2\omega_0^2} [a^\dagger, [a^\dagger, a]] + \dots \right) \\
 &= e^{-i\omega_0 t} \left(a + \frac{\lambda}{\omega_0} \right)
 \end{aligned} \tag{C.19}$$

Então, a Eq.(C.17) fica

$$\begin{aligned}
 F_{jj}(t) &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta\omega_0 n} e^{-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger(t)} \exp \left[\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} e^{-i\omega_0 t} \right] e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a} | n \rangle \\
 &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta\omega_0 n} \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} (1 - e^{-i\omega_0 t}) \right] e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a(t)} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a} | n \rangle \\
 &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) \sum_n \langle n | e^{-\beta\omega_0 n} \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} (1 - e^{-i\omega_0 t}) \right] \\
 &\quad \times \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} a^\dagger (1 - e^{i\omega_0 t}) \right] \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} a (1 - e^{-i\omega_0 t}) \right] | n \rangle \\
 &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} \mu} \sum_n e^{-\beta\omega_0 n} \langle n | e^{\mu^* a^\dagger} e^{-ua} | n \rangle
 \end{aligned} \tag{C.20}$$

onde foi feito $\mu = \frac{\lambda}{\omega} (1 - e^{-i\omega_0 t})$. Agora, pode-se expandir e^{-ua} e determinar $e^{-ua} | n \rangle$

$$\begin{aligned}
 e^{-ua} | n \rangle &= \sum_l \frac{(-u)^l}{l!} a^l | n \rangle \\
 &= \sum_l \frac{(-u)^l}{l!} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right]^{\frac{1}{2}} | n-l \rangle
 \end{aligned} \tag{C.21}$$

onde a relação $a^l | n \rangle = \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right]^{\frac{1}{2}} | n-l \rangle$ foi utilizada. Adicionalmente, é possível notar que $\langle n | e^{\mu^* a^\dagger} = (e^{-ua} | n \rangle)^\dagger$. Portanto, a Eq.(C.20) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
 F_{jj}(t) &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} \mu} \sum_n e^{-\beta\omega_0 n} \sum_m \frac{(\mu^*)^m}{m!} \left[\frac{n!}{(n-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_l \frac{(-u)^l}{l!} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \langle n-m | n-l \rangle \\
 &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} \mu} \sum_n e^{-\beta\omega_0 n} \sum_m \frac{(\mu^*)^m}{m!} \left[\frac{n!}{(n-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_l \frac{(-u)^l}{l!} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{ml} \\
 &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} \mu} \sum_n e^{-\beta\omega_0 n} \sum_l \frac{(-|\mu|^2)^l}{(l!)^2} \frac{n!}{(n-l)!}
 \end{aligned} \tag{C.22}$$

Aqui tem-se os polinômios de Laguerre de ordem n ,

$$L_n(|\mu|^2) = \sum_l^n \frac{(-|\mu|^2)^l}{(l!)^2} \frac{n!}{(n-l)!} \quad (\text{C.23})$$

com propriedade $\sum_n z^n L_n(|\mu|^2) = (1-z)^{-1} e^{\frac{|\mu|^2 z}{z-1}}$. Portanto, obtêm-se

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0}\mu} \sum_n e^{-\beta\omega_0 n} L_n(|\mu|^2) \\ &= (1-z) e^{-\frac{\lambda}{\omega_0}\mu} (1-z)^{-1} e^{\frac{|\mu|^2 z}{z-1}} \\ &= e^{-\frac{\lambda}{\omega_0}\mu} e^{\frac{|\mu|^2 z}{z-1}} \\ &= \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0}\mu - |\mu|^2 N \right] \\ &= \exp \left\{ -\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left[(1 - e^{-i\omega_0 t}) + |1 - e^{-i\omega_0 t}|^2 N \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left[(1 - e^{-i\omega_0 t}) + (1 - e^{-i\omega_0 t})(1 - e^{i\omega_0 t}) N \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left[(1 - e^{-i\omega_0 t}) + N(1 - e^{-i\omega_0 t}) - e^{i\omega_0 t} N(1 - e^{-i\omega_0 t}) \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left[(N+1)(1 - e^{-i\omega_0 t}) + N(1 - e^{i\omega_0 t}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

com $Z = e^{-\beta\omega_0}$ e $N = \frac{z}{1-z}$. Assim,

$$F_{jj}(t) = \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left[(N+1)(1 - e^{-i\omega_0 t}) + N(1 - e^{i\omega_0 t}) \right] \right] \quad (\text{C.25})$$

com

$$N = (e^{-\beta\omega_0} - 1)^{-1} \quad (\text{C.26})$$

Ou ainda

$$F_{jj}(t) = \exp \left\{ -g \left[(N+1)(1 - e^{-i\omega_0 t}) + N(1 - e^{i\omega_0 t}) \right] \right\} \quad (\text{C.27})$$

com $N_j = \frac{1}{e^{\beta\omega_0} - 1}$ e $g = \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}$. Fazendo uso de

$$\frac{N+1}{N} = e^{\beta\omega_0} \quad \left(\frac{N+1}{N} \right)^{\frac{1}{2}} = e^{\beta\frac{\omega_0}{2}} \quad (\text{C.28})$$

pode-se escrever

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= \exp \left\{ -g \left\{ 2N+1 - [N(N+1)]^{\frac{1}{2}} \left(e^{-i\omega_0(t+i\frac{\beta}{2})} + e^{i\omega_0(t+i\frac{\beta}{2})} \right) \right\} \right\} \\ &= e^{-g(2N+1)} \exp \left\{ g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}} \left(e^{-i\omega_0(t+i\frac{\beta}{2})} + e^{i\omega_0(t+i\frac{\beta}{2})} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

Definindo

$$z = 2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.30})$$

$$\theta = -\omega_0 \left(t + i\frac{\beta}{2} \right) \quad (\text{C.31})$$

obtêm-se

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= e^{-g(2N+1)} \exp \left\{ g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}} (e^{i\theta} + e^{-i\theta}) \right\} \\ &= e^{-g(2N+1)} e^{z \cos \theta} \end{aligned} \quad (C.32)$$

relembrando a série que dá origem às funções Bessel com argumentos complexos

$$e^{z \cos \theta} = \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(z) e^{il\theta} \quad (C.33)$$

É possível obter

$$\begin{aligned} F_{jj}(t) &= e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{-il\omega_0(t+i\frac{\beta}{2})} \\ &= e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{-it\omega_0 l} e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \end{aligned} \quad (C.34)$$

Aplicando a propriedade da transformada de Fourier como se segue

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{d_{j\sigma} \hat{X}_{a_j}, d_{j'\sigma} \hat{X}_{a_{j'}}}(t) \right) e^{i(\varepsilon+i\eta)t} &= \int_0^\infty dt \left(e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{-it\omega_0 l} e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}^{\text{el}}(t) \right] \right) e^{i(\varepsilon+i\eta)t} \\ \mathcal{G}_{d_{j\sigma} \hat{X}_{a_j}, d_{j'\sigma} \hat{X}_{a_{j'}}}(\varepsilon+i\eta) &= e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \int_0^\infty dt \left(\left[\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}^{\text{el}}(t) \right] \right) e^{i(\varepsilon-\omega_0 l+i\eta)t} \\ \mathcal{G}_{d_{j\sigma} \hat{X}_{a_j}, d_{j'\sigma} \hat{X}_{a_{j'}}}(\varepsilon+i\eta) &= e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}^{\text{el}}(\varepsilon-\omega_0 l+i\eta) \end{aligned} \quad (C.35)$$

é possível escrever a solução final como

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma} \hat{X}_{a_j}, d_{j'\sigma} \hat{X}_{a_{j'}}}(\varepsilon+i\eta) = e^{-g(2N+1)} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(2g[N(N+1)]^{\frac{1}{2}}) e^{\frac{l\omega_0}{2}\beta} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}^{\text{el}}(\varepsilon-\omega_0 l+i\eta) \quad (C.36)$$

Em linhas gerais, é possível calcular $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}^{\text{el}}(\varepsilon+i\eta)$ por meio da EOM padrão e depois realizar a transformada acima. Para índices opostos, como em $\langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_{\bar{j}}}^\dagger(0) \rangle_\omega$, é necessário fazer um cálculo diferente

C.3 Cálculo de $\langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_{\bar{j}}}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}}$

Seguindo os mesmos passos

$$\langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_{\bar{j}}}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}} = \left\langle \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger(t) - a_j(t)) \right] \exp \left[\frac{\lambda}{\omega_0} (a_{\bar{j}}^\dagger(0) - a_{\bar{j}}(0)) \right] \right\rangle_{\tilde{H}_{ph}} \quad (C.37)$$

pode-se escrever

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}} &= \left(\sum_{n_j} \sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} \\
 &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \left(\sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \sum_{n_j n_{\bar{j}}} \langle n_j | \langle n_{\bar{j}} | \left\{ e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_j \rangle | n_{\bar{j}} \rangle \\
 &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \left(\sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \sum_{n_j} \langle n_j | e^{-\beta \omega_j n_j} \hat{X}_{a_j}(t) | n_j \rangle \sum_{n_{\bar{j}}} \langle n_{\bar{j}} | \left\{ e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_{\bar{j}} \rangle \\
 &= \left(\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} \right)^{-1} \sum_{n_j} \langle n_j | e^{-\beta \omega_j n_j} \hat{X}_{a_j}(t) | n_j \rangle \left(\sum_{n_{\bar{j}}} e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \right)^{-1} \sum_{n_{\bar{j}}} \langle n_{\bar{j}} | \left\{ e^{-\beta \omega_{\bar{j}} n_{\bar{j}}} \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \right\} | n_{\bar{j}} \rangle \\
 &= \langle \hat{X}_{a_j}(t) \rangle \langle \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle
 \end{aligned} \tag{C.38}$$

Calculando os termos separadamente

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{X}_{a_j}(t) \rangle &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \sum_{n_j} \langle n_j | e^{-\beta \omega_j n_j} \hat{X}_{a_j}(t) | n_j \rangle \\
 &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \left[\sum_{n_j} \langle n_j | e^{-\beta \omega_j n_j} \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} (a_j^\dagger(t) - a_j(t)) \right] | n_j \rangle \right] \\
 &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \left[\sum_{n_j} \langle n_j | e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a_j^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a_j(t)} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} [-a_j^\dagger(t), a_j(t)]} | n_j \rangle \right] \\
 &= (1 - e^{-\beta \omega_0}) \left[\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \langle n_j | e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a_j^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a_j(t)} | n_j \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{C.39}$$

em que $\frac{1}{\sum_{n_j} e^{-\beta \omega_j n_j}} = (1 - e^{-\beta \omega_0}) e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]}$. Assim,

$$\begin{aligned}
 \langle n_j | \left[e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a_j^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a_j(t)} \right] | n_j \rangle &= \langle n_j | \left[e^{-\frac{\lambda}{\omega_0} a_j^\dagger(t)} e^{\frac{\lambda}{\omega_0} a_j(t)} \right] | n_j \rangle \\
 &= \langle n_j | \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{\lambda}{\omega_0} a_j^\dagger(t) \right)^l}{l!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\lambda}{\omega_0} a_j(t) \right)^m}{m!} \right] | n_j \rangle \\
 &= \sum_{l=0}^n \langle n_j + l_j | \left(-\frac{\lambda}{\omega_0} e^{i\omega_0 t} \right)^l \frac{1}{l!} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad \times \sum_{m=0}^n \left(\frac{\lambda}{\omega_0} e^{-i\omega_0 t} \right)^m \frac{1}{m!} \left[\frac{n!}{(n-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} | n_j - m_j \rangle \\
 &= \sum_{l=0}^n \left(-\frac{\lambda}{\omega_0} e^{i\omega_0 t} \right)^l \left(\frac{\lambda}{\omega_0} e^{-i\omega_0 t} \right)^l \frac{1}{(l!)^2} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right] \\
 &= \sum_{l=0}^n \frac{\left(-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \right)^l}{(l!)^2} \left[\frac{n!}{(n-l)!} \right] \\
 &= L_n \left(\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \right)
 \end{aligned} \tag{C.40}$$

onde $L_n(\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}) = \sum_l^n \frac{\left(-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}\right)^l}{(l!)^2} \frac{n!}{(n-l)!}$ com a propriedade $\sum_n z^n L_n(\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}) = (1-z)^{-1} e^{\frac{z}{z-1} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}}$. Portanto, a Eq.(C.39) torna-se

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{X}_{a_j}(t) \rangle &= (1 - e^{-\beta\omega_0}) \sum_{n_j} e^{-\beta\omega_j n_j} e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} L_n\left(\frac{\lambda^2}{\omega_0^2}\right) \\
 &= (1 - z) e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} (1 - z)^{-1} e^{\frac{z}{z-1} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \\
 &= e^{-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} e^{-N \frac{\lambda^2}{\omega_0^2}} \\
 &= \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} - \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} N\right) \\
 &= \exp\left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left(N + \frac{1}{2}\right)\right]
 \end{aligned} \tag{C.41}$$

com $Z = e^{-\beta\omega_0}$ e $-N = \frac{z}{z-1}$. Por analogia, tem-sepo

$$\langle \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle = \exp\left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left(N + \frac{1}{2}\right)\right] \tag{C.42}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{X}_{a_j}(t) \hat{X}_{a_j}^\dagger(0) \rangle_{\tilde{H}_{ph}} &= \exp\left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left(N + \frac{1}{2}\right)\right] \exp\left[-\frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left(N + \frac{1}{2}\right)\right] \\
 &= \exp\left[-2 \frac{\lambda^2}{\omega_0^2} \left(N + \frac{1}{2}\right)\right] \\
 &= e^{-g(2N+1)}
 \end{aligned} \tag{C.43}$$

E então os termos cruzados ficam

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} \hat{X}_{a_j}, d_{\bar{j}\sigma} \hat{X}_{a_{\bar{j}}}}(\varepsilon + i\eta) = e^{-g(2N+1)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{\bar{j}\sigma}}^{\text{el}}(\varepsilon + i\eta). \tag{C.44}$$