

Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Efeito Kondo em espectros de fotoemissão de impurezas em metais e em coeficientes de transporte em pontos quânticos

Trabalho apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de livre docente.

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Rio Claro - SP
2016

Agradecimentos

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet pelo incentivo e apoio para transpor mais esta etapa das minhas atividades de docência e pesquisa, pelas suas manifestações de confiança em minha capacidade de trabalho e pela solidariedade nos vários momentos de minha vida acadêmica.

Também sou grato ao Prof. Dr. Edson Denis Leonel pelo apoio recebido em vários momentos de minhas atividades acadêmicas e pelas manifestações de incentivo para que esse trabalho fosse concretizado. Ao Prof. Dr. Dario Donatti pela amizade e convivência.

Aos demais colegas do Departamento de Física.

Aproveito esta oportunidade para registrar minha gratidão aos funcionários do Departamento de Física, sempre solícitos, e que nestes anos todos contribuíram e continuam a contribuir na execução de minhas tarefas diárias.

Resumo

Neste trabalho, fizemos uma revisão detalhada do método do grupo de renormalização, originalmente introduzido para o estudo dos efeitos do espalhamento de elétrons por uma impureza diluída em um meio metálico. Trata-se de uma generalização proposta para se calcular quantidades dinâmicas como a densidade espectral ou de quantidades físicas que dependem dela como a condutividade em metais com impurezas magnéticas ou ainda a condutância de dispositivos nanoscópicos. As aplicações desta técnica foram publicadas em uma série de artigos, alguns dos quais serão revistos ao longo dos capítulos deste trabalho. Os modelos adotados e estudados para descrever o espalhamento de elétrons são variações do consagrado modelo de Anderson. Em uma primeira etapa, foram calculados os espectros de fotoemissão de elétrons por absorção de raios-X através do cálculo da densidade espectral de orbital de impureza e em uma segunda, foram calculados os coeficientes de transporte devido ao efeito termoelétrico induzido por gradiente de temperatura entre os terminais de um ponto quântico. Um dos capítulos foi reservado para descrever o processo de transporte de elétrons através dos pontos quânticos assim como estabelecer as relações básicas entre os coeficientes de transporte e os parâmetros dos Hamiltonianos dos modelos. O capítulo final foi dedicado às discussões dos resultados obtidos.

Palavras Chave: Grupo de Renormalização Numérico, densidade espectral, ponto quântico, efeito termoelétrico, modelo de Anderson.

Abstract

In this work, we review the numerical renormalization group technique originally introduced to study the electron scattering effects by diluted impurities in metals and generalized to compute dynamical quantities such as spectral density or physical quantities such as conductivity of the metals and the conductance through nanoscopic devices. This version of the method and its applications was present in several papers, some of them will be reviewed along this work. Some versions of the well established Anderson model was adopted to describe the electron scattering by impurities. In a first stage we found the valence photoemission spectra by computing the impurity spectral density and in a second stage, the transport coefficients due to thermoelectric process induced by a temperature gradient in a quantum dot were computed. One of the chapters was reserved to present the thermoelectric transport theory through quantum dots as well as to set a connection of the transport coefficients to the parameters of the strongly correlated Hamiltonian models. The results and the discussion was presented in the last chapter.

Keywords: Numerical Renormalization Group, Spectral Density, quantum dots, thermoelectric effects, Anderson model.

Sumário

1	Introdução	6
2	Grupo de Renormalização	10
2.1	Modelo	10
2.2	Discretização da banda de condução	11
2.3	Truncamento do Hamiltoniano	15
2.4	Densidade Espectral	17
3	Densidade Espectral	22
3.1	Espectro de Fotoemissão	22
3.2	Modelo de Anderson-Newns generalizado	23
3.2.1	Diagonalização Iterativa	24
3.2.2	Densidade Espectral	26
3.2.3	Método Hartree-Fock	27
3.3	Modelo de Anderson	31
4	Efeito Termoelétrico em Pontos Quânticos	37
4.1	Introdução	37
4.2	Coeficientes de transporte	38
4.2.1	Fundamentos Teóricos	38
4.3	Efeito termoelétrico em dispositivos nanoscópicos	39
5	Resultados Numéricos	46
5.1	Resultados para o modelo ressonante	46
5.2	Resultados com o modelo de Anderson	52
5.2.1	Condutância Elétrica.	55
5.2.2	Potencia Termoelétrica.	58
5.2.3	Condutância Térmica.	63

5.2.4	Efeitos da discretização	63
6	Conclusões	67
A	Indexação dos operadores através da energia	70
B	Coeficientes codiagonais	72
C	Funções de Green	76
D	Diagonalização Iterativa do Modelo de Anderson	79
D.1	Modelo de Anderson, operadores e simetrias na iteração N	79
D.2	Forma explícita dos operadores de spin na iteração $N + 1$	80
D.3	Estados de base na iteração $N + 1$ na sua forma primitiva	81
D.4	Nova base para diagonalização de H_{N+1}	83
D.5	Matrix Energia H_{N+1}	85
E	Coeficientes de Transporte	87
E.1	Corrente	87
E.2	Funções de correlação $\mathcal{G}(\omega)$ e $\mathcal{F}(\omega)$	91
E.3	Densidades Espectrais $\text{Im } \mathcal{G}_I(\omega)$ e $\text{Im } \mathcal{G}_P(\omega)$	97
E.4	Caso $U = 0$: uma fórmula exata para o coeficiente de Seebeck	99

Lista de Figuras

2.1	Discretização da banda de condução em escala logarítmica. O parâmetro Λ é arbitrário sendo maior que a unidade. O parâmetro z pode assumir valores no intervalo $0 \leq z \leq 1$	12
2.2	Comparação entre a densidade espectral analítica com as calculadas numericamente através da eq. 2.44. Dois parâmetros de discretização Λ foram utilizados. Em ambos casos, $N = 15$ e foram considerados valores de z no intervalo $0.2 \leq z \leq 1.0$, com $\Delta z = 0.2$ em cada caso. A curva analítica é a Lorentziana dada pela eq.2.49.	21
3.1	Densidade espectral calculada numericamente para o modelo ressonante generalizado. É apresentado o comportamento do espectro quando se modifica o potencial de interação Coulombiano G	26
3.2	Densidade Espectral do modelo de Anderson-Newns interagente calculada pelo método Hartree-Fock. Apresenta-se o comportamento da densidade espectral conforme a interação Coulombiana G . Este resultados reproduzem qualitativamente o comportamento da densidade espectral calculada pelo grupo de renormalização.	29
3.3	a.) Variação da energia do orbital de impureza em função da interação Coulombiana G calculada por meio do método Hartree-Fock. Em b.) apresenta-se comportamento da largura da densidade espectral em função desse mesmo parâmetro e usando a mesma técnica. Compreende-se por estes resultados a sequência de curvas obtidas para a densidade espectral na Fig.3.2	30
3.4	Um possível diagrama de níveis de impureza desacoplada do modelo de Anderson.	32

3.5	Densidade espectral de impureza do modelo de Anderson para três valores de U . O caso a) é o caso de orbital de impureza ocupado por apenas um elétron. No caso b.), já se percebe a manifestação da ressonância de Kondo e, em c), a ressonância de Kondo no nível de Fermi.	34
3.6	Densidade espectral de impureza do modelo de Anderson simétrico e a manifestação do efeito Kondo através de uma ressonância no nível de Fermi.	35
4.1	Interferômetro SET em escala nanoscópica	40
5.1	Gráficos do coeficiente de tunelamento em função da energia para o modelo ressonante e vários valores do parâmetro t_{LR}	46
5.2	Duas trajetórias possíveis entre os eletrodos do dispositivo SET	47
5.3	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da energia do nível de impureza e do parâmetro t	49
5.4	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da energia de impureza e vários valores do parâmetro t	50
5.5	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$	53
5.6	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$	54
5.7	Densidade espectral do modelo de Anderson a zero graus calculada via grupo de renormalização. Foi considerado $t = 0$ neste cálculo. A curva mostra a presença destacada da ressonância de Kondo em $\varepsilon = 0$. Destaca-se também a presença de outros dois picos, um em $\varepsilon \approx -0.25D$ e outro em $\varepsilon \approx 0.05D$ que correspondem às energias de excitação (diferença entre os autovalores e a energia do estado fundamental) ε_d e $\varepsilon_d + U$. Mostra-se também a ressonância de Kondo e sua forma na escala de energia da ordem de $10^{-4}D$. Devido à $\partial f_F / \partial \varepsilon$ na expressão da condutância, somente a ressonância de Kondo contribui para a condutância a temperaturas $T \approx 10^{-9}D$	55
5.8	Gráficos da condutância em função da energia do orbital do ponto quântico e temperatura e vários valores do parâmetro t	57

5.9	Gráficos do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$	58
5.10	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$	61
5.11	Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$	64
5.12	Oscilações da condutância em função da temperatura e o comportamento em função do parâmetro z	65

Capítulo 1

Introdução

Os fenômenos associados ao espalhamento de elétrons por impurezas diluídas em metais continuam ainda a despertar grande interesse na comunidade de pesquisadores envolvidos com a investigação das propriedades de transporte de carga e calor nestes sistemas. Essa motivação se deve à uma característica comum a todos eles; o grande interesse por problemas envolvendo a correlação elétron-elétron em um orbital de impureza em meio metálico e sua interação com os elétrons de condução[1, 2] ou ainda pelos efeitos da correlação em regiões de confinamento de elétrons no transporte de cargas em sistemas nanoestruturados[3, 4, 5]. Trata-se de um campo de pesquisa extremamente fértil para o desenvolvimento de novas técnicas teóricas para a investigação dos efeitos de muitos corpos induzidos pela interação elétron-elétron em sistemas fortemente correlacionados como estes. Muito esforço tem sido dispendido neste sentido, e resultaram em métodos como o de Monte Carlo[6], ansatz de Bethe[7, 8, 9], teoria de perturbação envolvendo a expansão $1/N$ (N é a degenerescência do estado fundamental)[10], teoria do campo médio[11], técnicas variacionais envolvendo a expansão $1/N$ [10] e investigação de problemas correlacionados via teoria do líquido de Fermi[2]. A introdução e o desenvolvimento da técnica do grupo de renormalização[12], a ser estudada e detalhada neste trabalho, ocorreu também com esse espírito; a de resolver problemas envolvendo as correlações eletrônicas em impurezas magnéticas. Seu desenvolvimento foi estimulado por problemas dessa natureza, mais especificamente o efeito Kondo[3, 13], que até então era bem conhecido experimentalmente, mas sob ponto de vista teórico, não se conseguia explicar completamente este efeito de baixa temperatura com as ferramentas conhecidas na época como a teoria de perturbação. O efeito Kondo é o nome dado ao efeito de aumento na resistividade elétrica de um metal devido ao espalhamento de elétrons por impurezas magnéticas diluídas em seu volume. Trata-se de um espalhamento onde o spin dos elétrons de condução são excitados quando espalhados por uma impureza magnética e durante este processo ocorre

simultaneamente a excitação do momento magnético localizado na impureza que por sua vez induz uma polarização dos elétrons nas suas vizinhanças. Este efeito da correlação é um efeito dissipativo e contribui para aumentar a resistividade do metal hospedeiro. O próprio Kondo utilizou-se da teoria de perturbações para calcular a resistividade, mas ela levou a uma singularidade da resistividade no limite de baixas temperaturas, quando a expectativa era a de se obter um valor finito. Mesmo assim, ele esclareceu o aumento da resistividade quando se diminui a temperatura abaixo de uma temperatura crítica hoje denominada temperatura de Kondo. Contudo, ficou o problema de se calcular corretamente a resistividade abaixo desse valor crítico. Foi então que a técnica do grupo de renormalização foi introduzida por Wilson em 1976[12], quando estudou o efeito Kondo e calculou numericamente a resistividade. Com o sucesso obtido na solução do problema de Kondo, uma série de problemas envolvendo interações de muitos corpos similares ao espalhamento de elétrons de condução por impurezas magnéticas e não-magnéticas, passaram a ser intensamente investigados. O método foi depois utilizado no cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo de Anderson[14, 15], cálculo do calor específico de metais com impurezas magnéticas diluídas[16], no estudo do problema da singularidade[17] e da anti-ressonância de Fano no espectro de absorção de raios-X em metais[18]. O método também foi explorado para o estudo do efeito Kondo em modelos mais elaborados, como o modelo de Anderson de duas impurezas[19, 20, 21], cálculo do calor específico[22] e da susceptibilidade magnética com o modelo de Anderson de dois canais[23]. O método foi aplicado para a diagonalização do modelo de Anderson para o cálculo de propriedades dinâmicas através da densidade espectral do operador de impureza a temperatura não nula[24, 25]. Em 1990, propusemos uma generalização da técnica para que ela pudesse ser aplicada no cálculo de propriedades dinâmicas como o espectro de fotoemissão de impurezas em meios metálicos[26]. Até então, estas quantidades quando calculadas numericamente via grupo de renormalização, incorporava nos resultados os erros introduzidos com a discretização da relação de dispersão da banda de condução do metal. No entanto, esta etapa de discretização é parte necessária e é fundamental para a elaboração e aplicação da técnica do grupo de renormalização. Houve então a necessidade de se elaborar e implementar uma técnica de convolução para que quantidades dinâmicas calculadas utilizando um espectro discreto pudessem ser obtidas em função do espectro contínuo de energias sem comprometer a capacidade do processamento numérico disponível naquela época. Era uma preocupação justificada já que boa precisão requer em geral maior tempo de processamento. Uma peculiaridade da técnica do grupo de renormalização é substituir o contínuo da banda de condução por uma banda discreta onde a separação entre os níveis de energias é medida em uma escala logarítmica. Os níveis próximos da borda da banda são largamente espaçados e os níveis próximos ao nível de Fermi

são espaçados por intervalos de energias muito pequenos. O custo computacional é então controlado com a escolha apropriada do parâmetro de discretização da banda de condução. Todo o esforço para se calcular a densidade espectral teve como objetivo verificar como efeitos de muitos corpos, tais como o efeito Kondo, se manifestavam no espectro de fotoemissão e absorção de raios-X de impurezas em metais.

Em uma primeira etapa, a generalização da técnica do grupo de renormalização foi aplicada com sucesso para o cálculo da densidade espectral do modelo de Anderson[27] e do modelo de Anderson-Newns[28], este último introduzido para descrever uma impureza adsorvida em superfície metálica[29]. Em uma segunda etapa, os efeitos da interação de muitos-corpos foram investigados em sistemas nanoscópicos com a mesma técnica, porém com o cálculo da condutância obtidas com medidas via STM (Scanning Tunneling Microscopy)[30] e mais recentemente, aplicada para o cálculo de coeficientes de transporte em sistemas nanoestruturados[31]. As manifestações devido às interações de muitos corpos são esperadas em medidas de condutância em quantum dots já que estes podem ser vistos como dispositivos onde pode ocorrer confinamento de elétrons cuja população de elétrons interagentes pode ser controlada por um conjunto de eletrodos convenientemente polarizados. O movimento de elétrons são responsáveis não só pela corrente elétrica, mas também pelo transporte de calor. Quando em um meio condutor se estabelece um gradiente de temperatura, há uma indução de um campo termoeletrico no sentido oposto e proporcional ao gradiente de temperatura que por sua vez é responsável pelo movimento de elétrons. Assim sendo, a ocorrência do espalhamento de elétrons por impurezas magnéticas deve afetar também a condutividade térmica em metais e o efeito Kondo também deve-se manifestar de alguma forma em medidas de transporte de energia. Assim sendo, efeitos dessa natureza foram investigados através do cálculo da condutância térmica, da potência termoeletrica(coeficiente de Seebeck), também conhecido como thermopower e o número de Lorenz que reflete a manifestação da lei de Wiedemann-Franz em metais.

O objetivo deste trabalho é fazer uma revisão detalhada da técnica do grupo de renormalização assim como da versão generalizada para cálculo numérico de densidade espectral de impureza acompanhada de uma discussão das principais aplicações realizadas até o momento. A técnica foi utilizada de forma intensiva para a diagonalização numérica do modelo de Anderson e algumas de suas variações. O trabalho é composto de revisões de alguns trabalhos publicados[26, 27, 28], [30, 31] em parceria com colaboradores de grupos de pesquisa do qual participo. Assim, o capítulo II será dedicado à apresentação e discussão da técnica do grupo de renormalização e de sua extensão para o cálculo de propriedades dinâmicas. Apresentaremos uma discussão detalhada de como a técnica foi estendida e de como foi implementada

uma técnica de convolução que permite a obtenção de quantidades dinâmicas em função de um espectro contínuo partindo desta quantidade obtida numa base discreta de autovetores e autovetores. No capítulo III apresentaremos os principais resultados numéricos obtidos com a técnica para o cálculo de densidades espectrais de impurezas diluídas em meios metálicos. A impureza e a sua interação com os elétrons da banda de condução foram descritas adotando o modelo de Anderson-Newns ao qual já nos referimos anteriormente e pelo modelo de Anderson. Mostramos, no primeiro, caso como a interação Coulombiana entre os elétrons da banda com os da impureza pode interferir na densidade espectral de impureza. Discutimos os resultados obtidos e compararemos com os resultados obtidos resolvendo o modelo aplicando o método Hartree-Fock. Essa discussão baseada na solução Hartree-Fock ainda não havia sido realizada anteriormente. Também discutiremos os efeitos introduzidos pela interação Coulombiana no modelo de Anderson. Mostraremos que a técnica de renormalização proposta permite obter a densidade espectral de forma bem sucedida, através da qual pudemos observar a presença do efeito Kondo que se apresenta como um pico de ressonância aguda no nível de Fermi. Já no capítulo IV, discutiremos a aplicação da técnica de renormalização para o estudo do efeito termoelétrico em sistemas nanoestruturados. Apresentaremos uma discussão formal sobre os coeficientes de transporte em regime linear e do seu comportamento com a temperatura em um dispositivo nanoestruturado numa configuração SET (single electron transistor) em um anel de Aharonov-Bohm. Em uma seção preliminar, será efetuado uma análise comparativa dos resultados numéricos dos coeficientes de transporte de um SET com os analíticos quando descritos pelo modelo ressonante. Com a constatação da eficiência da técnica de renormalização, passaremos a estudar um modelo de sistema de elétrons fortemente correlacionados adotando para isso, uma versão estendida do modelo de Anderson. Verificaremos como o efeito Kondo e o fenômeno de interferência de Fano se apresentam em quantidades físicas como a condutância elétrica, térmica e na potência termoelétrica. O trabalho será encerrado com o capítulo V, onde apresentaremos uma discussão sobre as perspectivas para a técnica juntamente com algumas sugestões de projetos a serem desenvolvidos futuramente.

Capítulo 2

Grupo de Renormalização

2.1 Modelo

Consideremos um condutor simples cujos elétrons formam um sistema de partículas independentes, representados por ondas planas com momentum $\mathbf{k}$, com o espectro de energia dado por uma relação de dispersão $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ e uma impureza diluída nesse meio cuja energia do orbital seja ε_d . O Hamiltoniano dos elétrons desse sistema condutor-impureza é definido por

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_d d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + V \sum_{\mathbf{k},\sigma} (c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger d_{\sigma} + d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}) \quad (2.1)$$

onde $c_{\mathbf{k},\sigma}$ e $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ respectivamente os operadores de aniquilação e criação de elétrons com momentum $\mathbf{k}$ e spin σ , e d_{σ} e $d_{\sigma}^\dagger$ são os operadores de aniquilação e criação de elétrons no orbital de impureza e satisfazem as relações de anticomutação

$$\begin{aligned} \{c_{\mathbf{k},\sigma}, c_{\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger\} &= \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \{d_{\sigma}, d_{\sigma'}^\dagger\} &= \delta_{\sigma,\sigma'}. \end{aligned}$$

No estado fundamental, os elétrons ocupam todos os níveis abaixo do nível de Fermi com energia ε_F e que formam uma banda semi-preenchida de largura D . A superposição das ondas planas com o orbital da impureza estabelece um mecanismo de espalhamento em que elétrons de condução são capturados e espalhados pela impureza. Este mecanismo de troca é representado através da interação V . Este modelo é conhecido como o modelo de Anderson ou ressonante[1], um caso particular de um modelo mais completo originalmente introduzido para descrever o espalhamento de elétrons por impurezas magnéticas. Este modelo será explorado para introduzir o método do grupo de renormalização, por ser simples e que pode ser tratado

analiticamente de forma exata, razão pela qual servirá de modelo base para discussões futuras. Nestas ocasiões, o modelo será denominado modelo de nível ressonante. Entretanto, no momento vamos tratá-lo numericamente, e encará-lo como um problema complexo que justifique a introdução de uma técnica de solução numérica para resolvê-lo.

O cálculo de qualquer propriedade física através do modelo requer a diagonalização do Hamiltoniano correspondente. Diagonalizá-lo numericamente requer um procedimento de se substituir o contínuo da banda de condução por uma banda de condução com níveis discretos e o primeiro impulso para isso seria adotar a separação uniforme entre os níveis discretos de energia. Este procedimento no entanto torna impraticável qualquer pretensão de se diagonalizar o Hamiltoniano numericamente devido ao imenso número de estados de muitos corpos que deverão ser considerados. O número de estados necessários para estudar efeitos de interação de muitos-corpos como o efeito Kondo por exemplo, que ocorre a temperaturas da ordem de $T_K \approx 10K$, é enorme e as energias das excitações eletrônicas a serem consideradas no cálculo de propriedades termodinâmicas são da ordem de $k_B T \approx 10^{-4} eV$ em torno do nível de Fermi. Assim sendo, o espaçamento entre os níveis discretos deve ser dessa mesma ordem de grandeza o que torna o número de níveis gigantesco e a diagonalização numérica do Hamiltoniano do sistema de muitos corpos impraticável. Um método numérico que permite a diagonalização de modelos como estes, é o do grupo de renormalização introduzido por Wilson[12]. Na secção que se segue, será apresentada uma versão generalizada do método[26] e que possibilitou diagonalizar o modelo de Anderson assim como calcular quantidades dinâmicas e termodinâmicas de condutores com impurezas magnéticas diluídas em seu volume.

2.2 Discretização da banda de condução

Desde a introdução original da técnica de renormalização feita por Wilson, outras versões foram discutidas e apresentadas[14, 15, 24]. Nesta secção, apresentaremos a versão da técnica introduzida na referência[26], acompanhada de uma discussão introdutória de como ela foi desenvolvida e quais foram os objetivos almejados. Os detalhes aqui omitidos visando uma apresentação mais pragmática, poderão ser consultados na referência básica já citada[26]. Para uma notação mais apropriada, consideremos a alternativa de se trabalhar com operadores no espaço de energias ao invés na dos momenta. Adotando o procedimento utilizado nas referências[14, 15] e apresentado no apêndice A deste trabalho, o Hamiltoniano passa a ser

dado por

$$H = \int_{-D}^D \varepsilon c_{\varepsilon,\sigma}^\dagger c_{\varepsilon,\sigma} d\varepsilon + V \int_{-D}^{+D} [\rho(\varepsilon)]^{1/2} (c_{\varepsilon,\sigma}^\dagger d_\sigma + d_\sigma^\dagger c_{\varepsilon,\sigma}) d\varepsilon + \varepsilon_d d_\sigma^\dagger d_\sigma \quad (2.2)$$

onde D é a meia largura da banda, $\rho(\varepsilon)$ é a densidade de estados da banda de condução, e os operadores $c_{\varepsilon,\sigma}$ formam a nova base de operadores.

Consideremos inicialmente apenas o Hamiltoniano da banda de condução porém com energia normalizada e expressa em termos da meia largura D . Assim o intervalo de energia a ser considerado passa a ser $-1 \leq \varepsilon \leq 1$. Os operadores de criação e aniquilação passam a satisfazer a regras de anti-comutação $\{c_\varepsilon, c_{\varepsilon'}^\dagger\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$ e por conveniência vamos deixar de utilizar o índice de spin já que toda a apresentação a ser feita valerá para ambos spins. O Hamiltoniano da banda de condução agora é dado por

$$H_c = \int_{-1}^{+1} \varepsilon c_\varepsilon^\dagger c_\varepsilon d\varepsilon. \quad (2.3)$$

A primeira etapa do procedimento consiste em substituir o contínuo da banda de condução

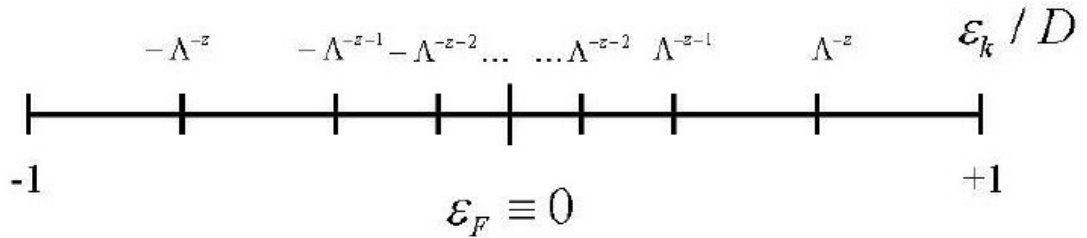


Figura 2.1: Discretização da banda de condução em escala logarítmica. O parâmetro Λ é arbitrário sendo maior que a unidade. O parâmetro z pode assumir valores no intervalo $0 \leq z \leq 1$

por uma discretizada, como ilustrada na Fig. 2.1, atribuindo à variável ε valores discretos $\varepsilon_m = \pm \Lambda^{-m-z}$, $m = 0, 1, 2, \dots$. A diferença em relação à técnica original de Wilson está na introdução de um parâmetro z , que pode assumir valores $0 < z < 1.0$. Isto permite controlar os valores dos parâmetros de discretização Λ e esta conveniência poderá ser utilizada para minimizar os efeitos da discretização presente nos cálculos das propriedades físicas almejadas. Mais adiante, quando do cálculo da densidade de estados ou espectral, poderemos comprovar esse fato. Paralelamente à discretização da banda, introduzimos uma nova base de operadores

fermiônicos $a_m, b_m, m = 1, 2, \dots$, e (a, b) tal que

$$c_\varepsilon = \sum_{m=1}^{\infty} [\Psi_m^{(z)}(\varepsilon) a_m + \Psi_m^{(z)}(-\varepsilon) b_m] + \Psi_0^{(z)}(\varepsilon) a + \Psi_0^{(z)}(-\varepsilon) b \quad (2.4)$$

onde os operadores da nova base devem obedecer às relações

$$\{a_m, a_{m'}^\dagger\} = \delta_{m,m'}, \{b_m, b_{m'}^\dagger\} = \delta_{m,m'}, \{a_m, b_{m'}^\dagger\} = \{b_m, a_{m'}^\dagger\} = 0$$

e

$$\{a^\dagger, a\} = 1, \{b, b^\dagger\} = 1, \{b, a^\dagger\} = \{a, b^\dagger\} = 0.$$

Considerando que $\{c_\varepsilon, c_{\varepsilon'}^\dagger\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$ e levando c_ε da Eq. 2.4 na Eq. 2.3, temos

$$H_c = \sum_{m=1}^{\infty} E_m(z, \Lambda) (a_m^\dagger a_m - b_m^\dagger b_m) + E_0(z, \Lambda) (a^\dagger a - b^\dagger b) \quad (2.5)$$

onde

$$E_m(z, \Lambda) = \int_{\Lambda^{-z-m}}^{\Lambda^{1-z-m}} \varepsilon d\varepsilon / \int_{\Lambda^{-z-m}}^{\Lambda^{1-z-m}} d\varepsilon$$

e

$$E_0(z, \Lambda) = \int_{\Lambda^{-z}}^1 \varepsilon d\varepsilon / \int_{\Lambda^{-z}}^1 d\varepsilon.$$

As funções de onda $\Psi_m^{(z)}(\varepsilon)$ e $\Psi_0^{(z)}(\varepsilon)$ são dadas por

$$\Psi_m^{(z)}(\pm\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\Lambda^{\frac{m+z}{2}}}{(1-\Lambda^{-1})^{\frac{1}{2}}}, & \text{se } \Lambda^{-m-z-1} < \varepsilon < \Lambda^{-m-z} \\ 0, & \text{fora do intervalo} \end{cases} \quad (2.6)$$

e

$$\Psi_0^{(z)}(\pm\varepsilon) = \frac{1}{(1 - \Lambda^{-z})^{1/2}}. \quad (2.7)$$

As energias $E_m(z, \Lambda)$ e $E_0(z, \Lambda)$ são as energias cinéticas nos intervalos de energias ilustradas na Fig.2.1 e são dadas por

$$E_m(z, \Lambda) = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{1-z-m} \quad (2.8)$$

e

$$E_0(z, \Lambda) = \frac{1 + \Lambda^{-z}}{2}. \quad (2.9)$$

Além da discretização da banda, faz parte da técnica de renormalização a tridiagonalização do Hamiltoniano da banda de condução. Consiste em introduzir um novo conjunto ortonormal de operadores fermiônicos f_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) onde f_0 é definido como sendo

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} c_\varepsilon d\varepsilon \quad (2.10)$$

que pode ser, utilizando as Eq. 2.4, 2.6 e 2.10, escrito como

$$f_0 = \left[\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right]^{1/2} \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{(1-z-m)/2} (a_m + b_m) + \left[\frac{1 - \Lambda^{-z}}{2} \right]^{1/2} (a + b). \quad (2.11)$$

O Hamiltoniano de condução deve ser colocado na forma

$$H_c = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n), \quad (2.12)$$

onde as energias $\epsilon_n^{(z)}$ podem ser determinadas através do método de Lanczos, apresentado no Apêndice B, e que resulta na expressão

$$\prod_{n=0}^N [\epsilon_n^{(z)}]^2 = F_N(z, \Lambda) - [(\mathcal{H}_{N+1})^{2N+2}]_{11}. \quad (2.13)$$

Aquí, os elementos da matriz $\mathcal{H}_{N+1}$ são dados por

$$[\mathcal{H}_{N+1}]_{i,j} = \epsilon_{i-1}^{(z)} \delta_{i,j-1} + \epsilon_{j-1}^{(z)} \delta_{j,i-1}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, N+1), \quad (2.14)$$

e

$$F_N(z, \Lambda) = (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^{2N+2} + (1 - \Lambda^{-z}) [E_0(z, \Lambda)]^2. \quad (2.15)$$

A Eq.2.13 precisa ser resolvida iterativamente. Para $N = 0$ temos

$$[\epsilon_0^{(z)}]^2 = (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^2 + (1 - \Lambda^{-z}) [E_0(z, \Lambda)]^2. \quad (2.16)$$

Para $N > 0$, as Eq. 2.13-2.15 podem ser utilizadas para determinar $\epsilon_N^{(z)}$ numericamente. Todo o procedimento da técnica do grupo de renormalização introduzido por Wilson pode ser obtido tomando o caso particular $z = 1$. Para casos em que $n \gg 1$, a exemplo do que é feito por Wilson[12], verifica-se que a forma assintótica para $\epsilon_n^{(z)}$ pode ser dada por

$$\epsilon_n^{(z)} = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{1-z-n/2}, \quad n \gg 1. \quad (2.17)$$

2.3 Truncamento do Hamiltoniano

Na prática, para que qualquer processamento numérico possa ser realizado, a série infinita dada na Eq.2.12 precisa ser truncada. Em cálculos com estados de energia em torno do nível de Fermi, envolvendo excitações da ordem de $k_B T$ por exemplo, pode-se truncar a série em um termo N de tal forma que essas energias sejam levadas em consideração e que a essa escolha não comprometa a precisão dos resultados. Pode-se sempre encontrar um N tal que $\epsilon_N^{(z)} \ll k_B T$. Assim, tomando o Hamiltoniano da banda truncada, o Hamiltoniano do modelo se torna

$$H_{trunc} = H_{cd} + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_{n+1}) \quad (2.18)$$

onde

$$H_{cd} = \varepsilon_d d^\dagger d + V \int_{-D}^{+D} [\rho(\varepsilon)]^{1/2} (c_\varepsilon^\dagger d + d^\dagger c_\varepsilon) d\varepsilon.$$

Seguindo Wilson[12] para definir um Hamiltoniano adimensional H_N cujo menor coeficiente é ≈ 1 , vamos dividir H_{trunc} por $\epsilon_{N-1}^{(z)}$ obtendo

$$H_N = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{(N-1)/2+z-1} H_{trunc}.$$

No limite de altos valores para N , é atingido um ponto fixo da transformação de renormalização $\mathcal{T}$

$$\mathcal{T}\{H_N\} = \sqrt{\Lambda} H_N + (f_N^\dagger f_{N+1} + f_{N+1}^\dagger f_N) = H_{N+1}. \quad (2.19)$$

A aplicação $\mathcal{T}^2$ leva-nos ao ponto fixo de banda livre ou de condução, que são os autovalores do Hamiltoniano

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \xi_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + H.c.) \quad (2.20)$$

onde

$$\xi_n^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \epsilon_n^{(z)}. \quad (2.21)$$

Considerando $\varepsilon_d = 0$ e $V = 0$, para $N > 10$, os autovalores são aproximadamente dados por

$$\eta_j = \begin{cases} \pm \Lambda^{j-1}, & j = 1, 2, \dots, (N-1)/2, \quad N \text{ ímpar} \\ \pm \Lambda^{j-1/2}, & j = 1, 2, \dots, (N-2)/2, \quad N \text{ par} \end{cases} \quad (2.22)$$

e para as energias correspondentes às bordas temos,

$$\eta_{(N+1)/2} = \pm \frac{\Lambda^{-z}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{(N-1)/2+z-1} \quad N \text{ ímpar} \quad (2.23)$$

e

$$\eta_{N/2} = \pm \frac{\Lambda^{-z}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{(N-1)/2+z-1} \quad N \text{ par}. \quad (2.24)$$

Nos casos $N \leq 10$, o Hamiltoniano H_N precisa ser diagonalizado numericamente.

Considerando a definição dada pela Eq.2.18, o Hamiltoniano a ser diagonalizado numericamente via técnica de renormalização é dado por

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\sigma} \varepsilon_d d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^{(z)} (f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + f_{n+1,\sigma}^{\dagger} f_{n,\sigma}) + \\ & + \sqrt{2} [\rho(\varepsilon_F)]^{1/2} V \sum_{\sigma} (f_{0,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} f_{0,\sigma}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde tomaremos a densidade de estados $\rho(\varepsilon_F)$ como uma constante e dada pelo seu valor no nível de Fermi.

2.4 Densidade Espectral

Uma aplicação destes resultados é bastante ilustrativa. Consideremos o cálculo da densidade espectral de impureza do modelo de nível ressonante, com Hamiltoniano dado por

$$H = \varepsilon_d d^\dagger d + \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \left(\frac{\Gamma}{\pi}\right)^{1/2} \sum_k (c_k^\dagger d + H.c.) \quad (2.26)$$

onde $\Gamma = \pi \rho(\varepsilon_F) V^2$ e os operadores da banda de condução são indexados pelos índice dos momenta k . A definição de densidade espectral a temperatura $T = 0$ é dada pela expressão

$$\rho_d(\varepsilon) = \begin{cases} \sum_F |\langle F | d^\dagger | \Omega \rangle|^2 \delta(E_F - E_\Omega - \varepsilon) & \text{se } \varepsilon > 0 \\ \sum_F |\langle F | d | \Omega \rangle|^2 \delta(E_F - E_\Omega - \varepsilon) & \text{se } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

onde $|F\rangle$ e $|\Omega\rangle$ são autoestados de H , sendo $|\Omega\rangle$ o estado fundamental. Os autovalores correspondentes são E_F e E_Ω . Para o caso do modelo ressonante, esta quantidade pode ser calculada analiticamente através da técnica das funções de Green, tal qual apresentado no Apêndice C, que fornece

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2}. \quad (2.28)$$

O cálculo da densidade espectral também pode ser efetuado analiticamente na base discreta $\{d, f_0, f_1, \dots, f_N\}$, o que possibilita-nos compará-la com a forma exata, seguida de uma discussão considerando a importância do parâmetro z introduzido na discretização da banda de condução.

O Hamiltoniano na base discreta é dado por

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \varepsilon_d^{(z)} d^\dagger d + \sum_{n=0}^{N-1} \xi_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + H.c.) + V^{(z)} (f_0^\dagger d + H.c.) \right\} \quad (2.29)$$

onde

$$\varepsilon_d^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \varepsilon_d \quad (2.30)$$

e

$$V^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \left(\frac{2\Gamma}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (2.31)$$

Por ser quadrático, ele pode ser diagonalizado analiticamente[14] e colocado na forma

$$H_N = \sum_{j=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \eta_j a_j^\dagger a_j$$

onde, para N ímpar, metade dos autovalores são positivos e a outra metade negativos, e representaremos por η_j e $-\eta_j$, onde $j = 1, 2, 3, \dots, (N+1)/2$. Eles são dados, com boa precisão, por

$$\eta_{j,\pm} = \Lambda^{j-1-\gamma_{j\pm}} \quad (2.32)$$

onde

$$\text{tg}(\pi\gamma_{j\pm}) = \frac{\bar{\Gamma}}{\varepsilon_d - E_{j\pm}} \quad (2.33)$$

com

$$E_{j\pm} = \pm \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(N-1)/2+1-z} \eta_{j\pm}, \quad (2.34)$$

$$\bar{\Gamma} = \frac{\Gamma}{A_\Lambda}, \quad (2.35)$$

e

$$A_\Lambda = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{1 - \Lambda^{-1}} \frac{\ln \Lambda}{2}. \quad (2.36)$$

A relação entre o deslocamento de fase $\pi\gamma$ e energias $E_{j,\pm}$ dada pela Eq.2.33 é uma relação clássica na teoria de espalhamento[32]. Neste ponto, é oportuno chamar a atenção para os autovalores obtidos: a presença do acoplamento da impureza à banda de condução, provoca um deslocamento dos níveis quando comparado aos níveis de banda livre, mas mantendo a mesma estrutura de níveis em escala logarítmica. Isto se torna claro quando comparamos as energias dadas na Eq.2.34 com a Eq.2.8, sugerindo a presença de um ponto fixo da transformação de renormalização do modelo ressonante.

Retomando a dedução da densidade espectral, os operadores da base diagonal podem ser

tomados como uma combinação dos operadores f_n e d

$$a_{j\pm} = u_{j\pm}d + \sum_{n=0}^{N-1} u_{j\pm,n}f_n \quad (2.37)$$

onde o coeficiente do operador d em particular é dado por [15], [32]

$$u_{j\pm} = \frac{\text{sen}(\pi\gamma_{j\pm})}{[\text{sen}^2(\pi\gamma_{j\pm}) \pm \pi\bar{\Gamma}/(E_{j\pm} \ln \Lambda)]^{1/2}}. \quad (2.38)$$

Considerando que

$$|F\rangle = \begin{cases} a_{j+}^\dagger |\Omega\rangle & \text{se } \varepsilon > 0 \\ a_{j-} |\Omega\rangle & \text{se } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

então temos, para $\varepsilon > 0$,

$$\langle F|d^\dagger|\Omega\rangle = \{d^\dagger, a_{j+}\} = u_{j+}, \quad (2.40)$$

e para $\varepsilon < 0$,

$$\langle F|d|\Omega\rangle = \{d, a_{j-}^\dagger\} = u_{j-}. \quad (2.41)$$

Em geral, temos

$$\rho_d^{(z)}(\varepsilon) = \sum_j u_{j\pm}^2 \delta(\varepsilon - E_{j\pm}) \quad (2.42)$$

onde o índice $+$ ($-$) refere-se a energias positivas (negativas) para ε .

Esta densidade é uma sequência de funções δ ; formam um espectro discreto de energias como deveria ser. A partir deste momento, poderemos verificar o papel a ser desempenhado pelo parâmetro de discretização z introduzido juntamente com a discretização da banda de condução. As energias $E_{j\pm}$ e os coeficientes $u_{j\pm}$ dependem do parâmetro z e ao variarmos z de 0 a 1, cada linha da densidade $\rho_d^{(z)}$ varia na intensidade e se desloca no intervalo $[E_{j\pm}^{(z=0.1)}, E_{j\pm}^{(z=1.0)}]$. Assim sendo, a densidade de estados no espectro contínuo, pode ser obtido integrando a densidade $\rho_d^{(z)}(\varepsilon)$ em z ;

$$\rho(\varepsilon) = \int_0^1 \rho_d^{(z)}(\varepsilon) dz = \int_0^1 \sum_j u_{j\pm}^2 \delta(\varepsilon - E_{j\pm}) dz \quad (2.43)$$

para obtermos

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{u_{j\pm}^2}{|dE_{j\pm}/dz|} \Big|_{E_{j\pm}=\varepsilon} \quad (2.44)$$

ou substituindo a Eq.2.38 para $u_{j\pm}$ obtemos

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{\text{sen}^2(\pi\gamma_{j\pm})}{[\text{sen}^2(\pi\gamma_{j\pm}) \pm \pi\bar{\Gamma}/(E_{j\pm} \ln \Lambda)]|dE_{j\pm}/dz|} \Big|_{E_{j\pm}=\varepsilon}. \quad (2.45)$$

A derivada no denominador pode ser obtida trabalhando com as Eq. 2.32, 2.33 e 2.34, que fornece

$$\left| \frac{dE_{j\pm}}{dz} \right| = \frac{\pi\bar{\Gamma}}{\text{sen}^2(\pi\gamma_{j\pm}) \pm \pi\bar{\Gamma}/(E_{j\pm} \ln \Lambda)} \quad (2.46)$$

e depois de algum trabalho, a Eq. 2.45 reduz-se a

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{\text{sen}^2(\pi\gamma_{j\pm})}{\pi\bar{\Gamma}} \Big|_{E_{j\pm}=\varepsilon}. \quad (2.47)$$

Utilizando a Eq. 2.35, e algumas identidades trigonométricas, a eq. 2.47 fornece

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\bar{\Gamma}}{\bar{\Gamma}^2 + (\varepsilon_d - \varepsilon)^2}. \quad (2.48)$$

No limite em que $\Lambda \rightarrow 1$ (recuperando o contínuo), A_Λ dada pela Eq. 2.36 converge rapidamente para a unidade, $\bar{\Gamma}$ dada na Eq.2.35 converge para Γ e Eq. 2.48 se torna

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\varepsilon_d - \varepsilon)^2} \quad (2.49)$$

que é exatamente a expressão analítica da densidade inicialmente apresentada na Eq. 2.28.

Um teste pode mostrar a eficiência do processo de convolução proposto. Diagonalizamos numericamente o Hamiltoniano H_N da Eq. 2.29 considerando quatro valores de z . Com os autovalores e autovetores, calculamos a densidade espectral apresentada na Eq.2.44. Mostramos na Fig.2.2 os resultados numéricos obtidos utilizando dois valores de Λ . Em ambos os casos, a recuperação da densidade espectral para o espectro contínuo foi realizada com sucesso e reproduzem de maneira fiel a densidade espectral analítica. A escolha de $\Lambda = 3.0$ é talvez a mais convencional para os que utilizam a técnica de renormalização. Já o caso $\Lambda = 5.0$ era evitado por tornar os efeitos da discretização mais agudos; a convolução para o contínuo

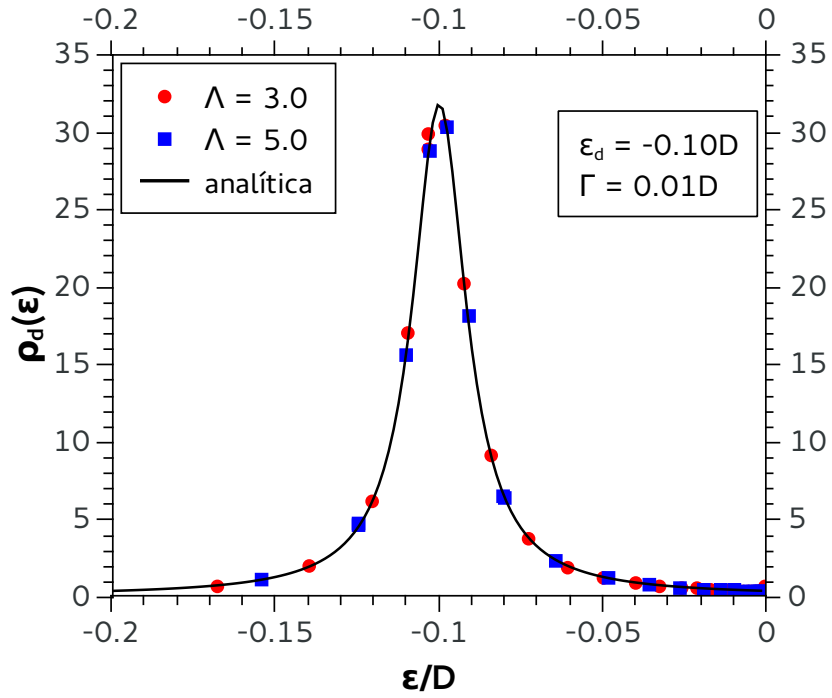


Figura 2.2: Comparação entre a densidade espectral analítica com as calculadas numericamente através da eq. 2.44. Dois parâmetros de discretização Λ foram utilizados. Em ambos casos, $N = 15$ e foram considerados valores de z no intervalo $0.2 \leq z \leq 1.0$, com $\Delta z = 0.2$ em cada caso. A curva analítica é a Lorentziana dada pela eq.2.49.

com certeza era menos eficiente e os resultados obtidos eram menos confiáveis. A vantagem de se utilizar $\Lambda = 5.0$, é que atingimos a escala de pequenas energias com menor número de iterações N diminuindo o tempo de processamento numérico para a diagonalização do Hamiltoniano, sobretudo quando este leva em consideração as interações de muitos-corpos. Entretanto, com o processo proposto via parâmetro z apresentado nesta secção, não temos mais este tipo de dificuldades.

Capítulo 3

Densidade Espectral

3.1 Espectro de Fotoemissão

Uma importante aplicação da generalização da técnica de renormalização proposta no capítulo anterior é o cálculo de quantidades dinâmicas tal como o espectro de fotoemissão de elétrons por raios-X, quando utilizada por exemplo, para a investigação de flutuações de valência de compostos de terras-raras[33] ou investigação de impurezas quimicamente adsorvidas em superfícies de metais[28]. A experiência consiste em retirar um elétron de um orbital iônico incidindo raios-X com energia $\hbar\omega$ e jogá-lo para fora do material. Um detector registra a energia ε_K do elétron emitido e a corrente fotoeletrônica correspondente. Pela conservação de energia, uma quantidade $\varepsilon = \hbar\omega - \varepsilon_K$ é cedida à amostra que passa a um estado excitado. O espectro de fotoemissão medido fornece informações sobre a ocupação de níveis e da densidade de estados para uma dada energia de ligação. Este espectro pode ser calculado através da densidade ou função espectral a temperatura $T = 0$ definida pela relação

$$\rho_d(\varepsilon) = \begin{cases} \sum_n |\langle n|d^\dagger|\Omega \rangle|^2 \delta(E_n - E_\Omega - \varepsilon) & \text{se } \varepsilon > 0 \\ \sum_n |\langle n|d|\Omega \rangle|^2 \delta(E_n - E_\Omega - \varepsilon) & \text{se } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

onde d e $d^\dagger$ são respectivamente os operadores de aniquilação e criação de um elétron em um orbital φ_d e obedecem a regra de anti-comutação $\{d, d^\dagger\} = 1$. O orbital φ_d representa uma impureza adsorvida ou o elemento de valência flutuante sob investigação. Este orbital encontra-se acoplado aos orbitais que formam a banda de condução do substrato metálico sendo responsável pela flutuação na ocupação deste orbital. Os estados $|n\rangle$ são autoestados do Hamiltoniano que representa o sistema e E_n os autovalores correspondentes.

O processo de emissão de elétrons pode ser extremamente complexo devido às interações

Coulombianas entre elétrons de orbitais localizados ou entre elétrons de orbitais localizados com os de condução, invariavelmente interações de muitos-corpos. O espectro de fotoemissão registra os efeitos destas interações o que torna sua interpretação mais complexa. O objetivo neste capítulo é aplicar a técnica generalizada proposta no capítulo anterior e ilustrar sua eficiência no cálculo de propriedades dinâmicas envolvendo este tipo de interações. Veremos que o processo de convolução de quantidades dinâmicas proposto é uma ferramenta eficiente para cálculo de propriedades envolvendo o espalhamento de elétrons por impurezas diluídas em meios metálicos. Para isso, dois modelos de espalhamento serão discutidos e ambos tratam de sistemas compostos por uma impureza representada por um orbital localizado e interagindo com os elétrons de condução de um meio metálico. No primeiro caso, tentaremos entender como a interação Coulombiana entre elétrons de condução e elétrons localizados em impurezas interferem no processo de espalhamento e determinam aspectos da densidade espectral. No segundo caso, estudaremos o modelo de Anderson, com o qual estudaremos o espalhamento dos elétrons de condução quando se considera a interação coulombiana entre elétrons ocupando o mesmo orbital de impureza. Também neste caso, o objetivo é verificar como esse processo de espalhamento caracteriza a densidade espectral de impureza. Os dois modelos serão estudados com a versão do grupo de renormalização detalhada no capítulo anterior.

3.2 Modelo de Anderson-Newns generalizado

Neste primeiro modelo, consideramos um sistema formado por um elemento atômico ou molecular, doravante impureza, diluída em um metal. Esta impureza representada por um orbital encontra-se acoplada aos orbitais da banda de condução e responsável por um mecanismo de troca de elétrons entre a banda e o orbital de impureza. No entanto, vamos considerar uma interação de muitos-corpos que se estabelece durante a troca de entre a banda de condução e impureza. O hamiltoniano deste sistema é dada pelo operador

$$H = \varepsilon_d d^\dagger d + \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + V \sum_k (c_k^\dagger d + d^\dagger c_k) + G \sum_{k',k} c_{k'}^\dagger c_k d d^\dagger \quad (3.2)$$

onde d é o operador de aniquilação de um elétron no orbital de impureza com energia ε_d , c_k o operador de aniquilação de um elétron de condução com energia cinética ε_k . Os operadores seguem a regra de anti-comutação $\{d, d^\dagger\} = 1$, $\{c_k, c_{k'}^\dagger\} = \delta_{k,k'}$ e $\{d, c_k^\dagger\} = 0$. O parâmetro de acoplamento V define a largura de nível ressonante e o parâmetro G representa a energia de interação de elétrons da banda de condução com uma carga imagem no orbital de impureza. Estamos considerando que na ausência de um elétron na impureza introduz-se um potencial de

carga imagem localizada que atrai os elétrons ao seu redor. Neste modelo não consideraremos os índices de spin dos elétrons.

Adotando o mesmo procedimento apresentado na secção 2.2 do capítulo 2, este Hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$H = \varepsilon_d d^\dagger d + \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + \sqrt{2}V(f_0^\dagger d + d^\dagger f_0) + 2G f_0^\dagger f_0 d d^\dagger \quad (3.3)$$

para que possa ser diagonalizado por meio do grupo de renormalização. Esta forma foi obtida com a discretização e tridiagonalização da banda de condução partindo da definição

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k c_k$$

onde foi considerado a densidade de estados $\rho(\varepsilon) = 1/D$ e $D = 1$ a meia largura da banda. Neste processo também se introduz os coeficientes $\epsilon_n^{(z)}$ cujo procedimento foi apresentado de forma detalhada no capítulo 2.

3.2.1 Diagonalização Iterativa

Devido ao termo de interação de muitos-corpos, a diagonalização do Hamiltoniano deve ser efetuada iterativamente. Colocando-o na forma truncada

$$\begin{aligned} H_N = & \Lambda^{(N-1)/2} [\varepsilon_d^{(z)} d^\dagger d + \sum_{n=0}^{N-1} \xi_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + H.c.) + V^{(z)} (f_0^\dagger d + H.c.) + \\ & + G^{(z)} f_0^\dagger f_0 d d^\dagger] \end{aligned}$$

onde

$$\varepsilon_d^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \varepsilon_d$$

$$\xi_n^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \varepsilon_n^{(z)}$$

$$V^{(z)} = \frac{2\sqrt{2}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} V.$$

e

$$G^{(z)} = \frac{4}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} G$$

o processo iterativo é estabelecido através da transformação de renormalização

$$H_{N+1} = H_N + \xi_N^{(z)} f_N^\dagger f_{N+1} + H.c.$$

iniciada com a diagonalização de

$$H_0 = \varepsilon_d^{(z)} d^\dagger d + V^{(z)}(f_0^\dagger d + H.c.) + G^{(z)} f_0^\dagger f_0 d d^\dagger.$$

Pode-se explorar o operador de carga total

$$Q_N = \sum_{n=0}^N f_n^\dagger f_n + d^\dagger d$$

que comuta com o Hamiltoniano H_N e torna-se um bom número quântico para indexar os autoestados de H_N . Assim, em dada iteração N os autoestados de H_N podem ser representados por $|N, Q, k\rangle$ com as energias correspondentes por $E_{N,Q,k}^{(z)}$, onde Q é um autovalor do operador Q_N e k um índice de estado genérico. O processo iterativo pode ser estabelecido gerando inicialmente uma base de estados para escrever H_{N+1} a partir dos autoestados de H_N . Esses estados de base, para cada subespaço de carga Q , são os estados do tipo $|z, N, Q, k\rangle$ e $f_{N+1}^\dagger |z, N, Q-1, k\rangle$. Assim os elementos da matriz energia H_{N+1} são

$$(H_{N+1})_{i,j} = E_{N,Q,j}^{(z)} \delta_{i,j} + \xi_N^{(z)} \langle z, N, Q, i | f_N^\dagger | z, N, Q-1, j \rangle.$$

A construção dessa matriz depende do elemento de matriz $\langle N, Q, i | f_N^\dagger | N, Q-1, j \rangle$ que deve ser calculada a cada iteração executada.

Lembrando que o cálculo da densidade espectral depende das derivadas das energias, também é necessário calcular

$$\frac{\partial E_{N+1,Q,k}^{(z)}}{\partial z} = \frac{\partial E_{N,Q,k}^{(z)}}{\partial z} + \frac{\partial \xi_N^{(z)}}{\partial z} \langle z, N+1, Q, k | (f_N^\dagger f_{N+1} + H.c.) | z, N+1, Q, k \rangle \quad (3.4)$$

iterativamente assim como os elementos de matriz $\langle z, N+1, Q, j | d^\dagger | z, N+1, Q-1, i \rangle$.

3.2.2 Densidade Espectral

A densidade espectral foi computada através

$$\rho_d(\varepsilon) = \sum_j \frac{|\langle z, N, Q, j | d^\dagger | \Omega \rangle|^2}{\left| \frac{\partial \tilde{E}_{N,Q,j}^{(z)}}{\partial z} \right| \tilde{E}_{N,Q,j}^{(z)} = \varepsilon} \quad (3.5)$$

onde $\tilde{E}_{N,Q,j}^{(z)} = E_{N,Q,j}^{(z)} - E_\Omega$ onde $|\Omega\rangle$ representa o estado fundamental e E_Ω a energia correspondente. Tecnicamente, para cada ε , procura-se pelos estados $|z, N, Q, j\rangle$ cuja energia $E_{N,Q,j}^{(z)}$ coincida com ε . Haverá sempre um valor do parâmetro z para o qual esta igualdade é satisfeita. Na Fig.3.1, apresentamos os resultados obtidos com os parâmetros do modelo dados por $\varepsilon_d = -0.1D$, $\Gamma = \pi\rho V^2 = 0.02D$ e para vários valores de G .

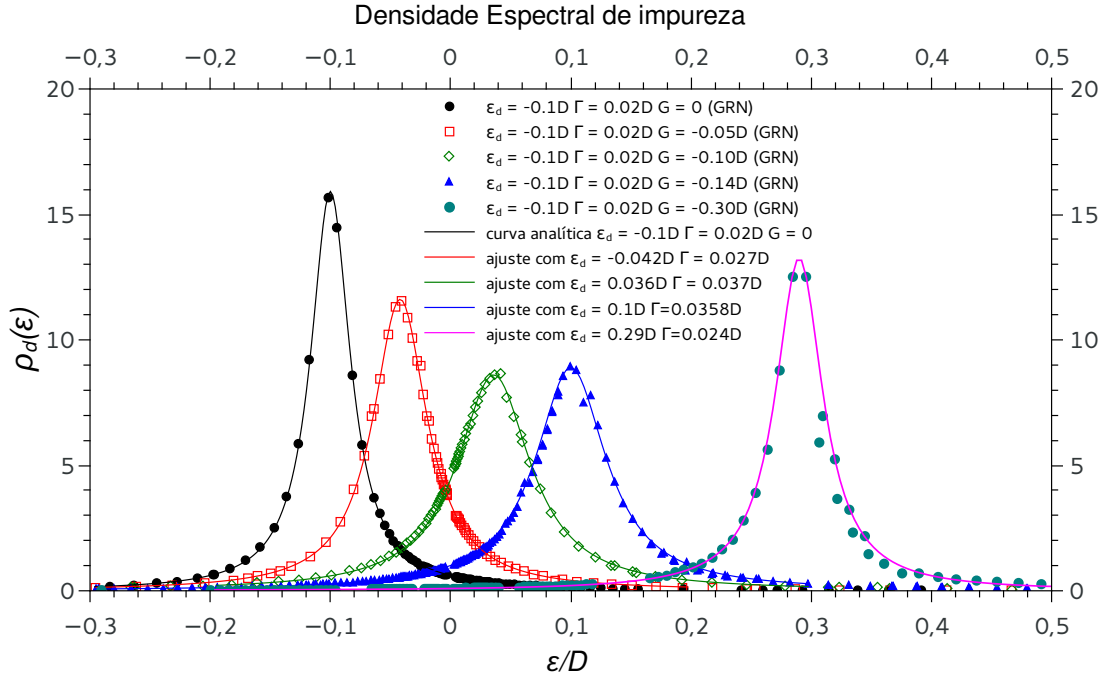


Figura 3.1: Densidade espectral calculada numericamente para o modelo ressonante generalizado. É apresentado o comportamento do espectro quando se modifica o potencial de interação Coulombiano G .

O mesmo sucesso obtido no estudo do modelo ressonante no capítulo 2 pode ser verificado também neste caso e os resultados numéricos obtidos confirmam a eficiência do processo de convolução proposto. No caso $G = 0$ o resultado numérico reproduz o analítico de forma exata. A medida que se modifica G e aumentamos a interação de muitos-corpos, o espectro sofre um deslocamento assim como um alargamento em torno da energia do nível de impureza. Todas as curvas construídas com os resultados numéricos puderam ser bem ajustadas através de curvas lorentzianas. A conclusão imediata é que, em medidas de espectro de fotoemissão,

o espalhamento de elétrons de condução devido à interação Coulombiana entre elétrons da banda de condução com os localizados em impurezas causa um alargamento e deslocamento do espectro.

3.2.3 Método Hartree-Fock

Devido à interação de muitos-corpos presente no Hamiltoniano, ele não é diagonalizável analiticamente o que exigiu a utilização do grupo de renormalização para fazê-lo. Entretanto, para uma análise dos resultados numéricos obtidos, é sempre conveniente também utilizar outras ferramentas, preferencialmente mais simples e que, ao menos qualitativamente, permita interpretar os resultados satisfatoriamente. Nesse sentido, podemos estudar o modelo através do método Hartree-Fock, ainda que tida como uma técnica pouco eficiente no tratamento de problemas de muitos-corpos, permite-nos aqui estudar o modelo proposto de maneira satisfatória. A idéia é calcular a densidade espectral de impureza através deste método e tentar interpretar a densidade obtida via grupo de renormalização.

A interação de muitos-corpos é representada por

$$H_{int} = G \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k - G \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d$$

e a idéia do método Hartree-Fock é transformar o segundo termo em um Hamiltoniano quadrático na forma

$$\begin{aligned} G \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d &= G \sum_{k',k} c_{k'}^\dagger c_k \langle d^\dagger d \rangle + G \langle \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k \rangle d^\dagger d - \\ &- G \langle d^\dagger d \rangle \langle \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k \rangle - G \sum_{k'} c_{k'}^\dagger d \langle d^\dagger \sum_k c_k \rangle - \\ &- G \sum_k d^\dagger c_k \langle \sum_{k'} c_{k'}^\dagger d \rangle + G \langle \sum_k d^\dagger c_k \rangle \langle \sum_{k'} c_{k'}^\dagger d \rangle \quad (3.6) \end{aligned}$$

onde $\langle \mathcal{O} \rangle$ representa o valor médio $\langle \Omega | \mathcal{O} | \Omega \rangle$ e $|\Omega \rangle$ o pretendido estado fundamental. Para simplificar a notação, sejam

$$\begin{aligned} n_d &= \langle d^\dagger d \rangle \\ n_1 &= \langle \sum_k c_k^\dagger d \rangle = \langle \sum_k d^\dagger c_k \rangle \\ n_2 &= \langle \sum_{k',k} c_{k'}^\dagger c_k \rangle \end{aligned}$$

que devem ser determinadas de forma auto-consistente. Agora o Hamiltoniano do sistema passa a ser

$$H^{HF} = \tilde{\varepsilon}_d d^\dagger d + \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \tilde{V} \sum_k (c_k^\dagger d + d^\dagger c_k) + \tilde{G} \sum_{k',k} c_{k'}^\dagger c_k \quad (3.7)$$

onde

$$\tilde{\varepsilon}_d = \varepsilon_d - n_2 G \quad (3.8)$$

$$\tilde{V} = V + n_1 G \quad (3.9)$$

$$\tilde{G} = (1 - n_d) G. \quad (3.10)$$

As relações de auto-consistência são obtidas através do sistema de equações

$$n_d = \int_{\varepsilon_F - D}^{\varepsilon_F} -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{dd}(\omega)\} d\omega \quad (3.11)$$

$$n_1 = \int_{\varepsilon_F - D}^{\varepsilon_F} -\frac{1}{\pi} \text{Im}\left\{\sum_k G_{kd}(\omega)\right\} d\omega \quad (3.12)$$

$$n_2 = \int_{\varepsilon_F - D}^{\varepsilon_F} -\frac{1}{\pi} \text{Im}\left\{\sum_{k',k} G_{k',k}(\omega)\right\} d\omega \quad (3.13)$$

onde ε_F é a energia do nível de Fermi e D a meia-largura da banda de condução. As funções de Green nos integrandos devem ser calculadas utilizando o Hamiltoniano H^{HF} e dependerão de n_d , n_1 e n_2 através dos parâmetros $\tilde{\varepsilon}_d$, $\tilde{V}$ e $\tilde{G}$ de H^{HF} estabelecendo assim as relações de auto-consistência exigidas. Trata-se de um sistema de equações não lineares que podem ser resolvidas numericamente e com as suas raízes obtemos os melhores valores para $\tilde{\varepsilon}_d$, $\tilde{V}$ e $\tilde{G}$.

A densidade espectral de impureza é apresentada na Fig.3.2 para os mesmos parâmetros utilizados no cálculo do espectro através do grupo de renormalização e os resultados obtidos via Hartree-Fock reproduzem qualitativamente os obtidos com o grupo de renormalização. Os espectros comportam-se da mesma forma, um deslocamento e alargamento da densidade em torno do nível de impureza com o aumento na intensidade de espalhamento via parâmetro G . Pode-se calcular a densidade espectral através da função de Green de impureza $G_{d,d}(\varepsilon)$ pela definição

$$\rho_d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{d,d}(\varepsilon)\}$$

que por sua vez pode ser deduzida analiticamente. A densidade é

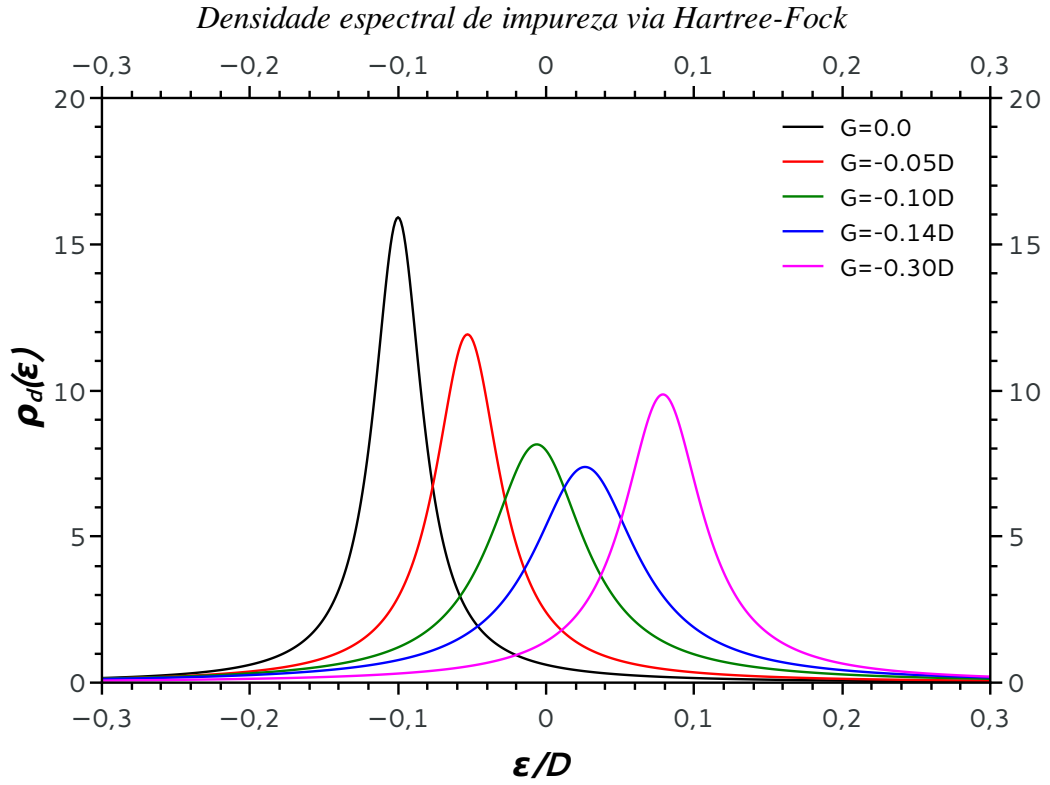


Figura 3.2: Densidade Espectral do modelo de Anderson-Newns interagente calculada pelo método Hartree-Fock. Apresenta-se o comportamento da densidade espectral conforme a interação Coulombiana G . Este resultados reproduzem qualitativamente o comportamento da densidade espectral calculada pelo grupo de renormalização.

$$\rho_d(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\varepsilon - E_d)^2 + \gamma^2} \quad (3.14)$$

onde γ e E_d dependem do parâmetro G conforme as relações

$$\gamma = \frac{\tilde{\Gamma}}{1 + (\pi\rho\tilde{G})^2} \quad (3.15)$$

$$E_d = \tilde{\varepsilon}_d + \frac{\pi\rho\tilde{G}\tilde{\Gamma}}{1 + (\pi\rho\tilde{G})^2} \quad (3.16)$$

com $\tilde{\Gamma} = \pi\rho\tilde{V}^2$. O deslocamento pode ser compreendido ao analisarmos a ocupação do orbital de impureza n_d , que pode ser obtida integrando a densidade espectral acima e que fornece

$$n_d \approx \frac{1}{\pi} \arctan\{-E_d/\gamma\} + \frac{1}{2} \quad (3.17)$$

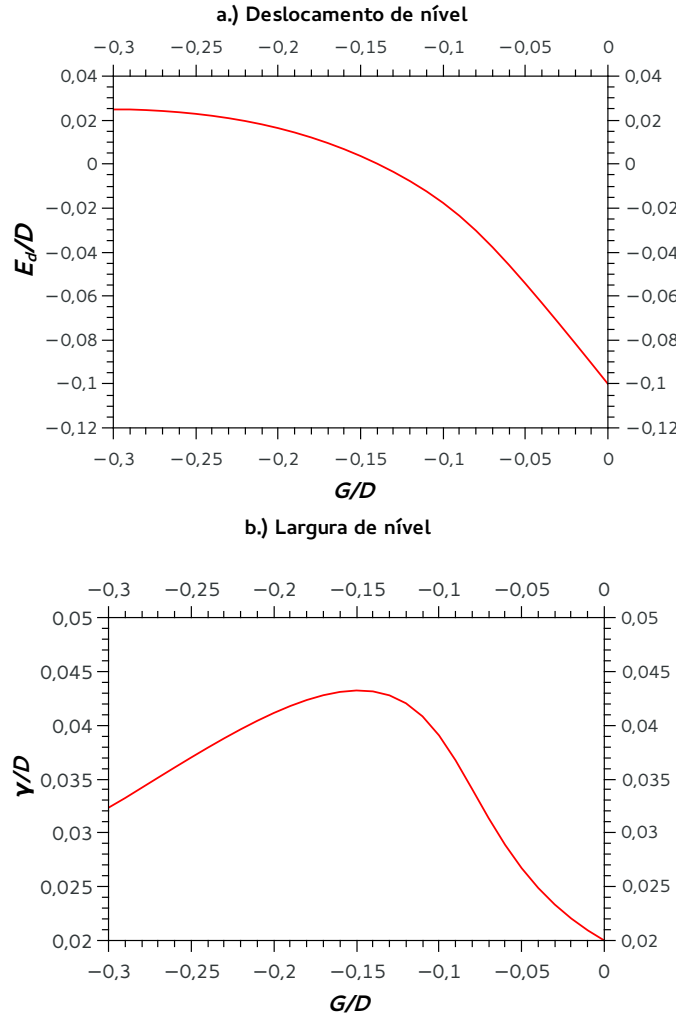


Figura 3.3: a.) Variação da energia do orbital de impureza em função da interação Coulombiana G calculada por meio do método Hartree-Fock. Em b.) apresenta-se comportamento da largura da densidade espectral em função desse mesmo parâmetro e usando a mesma técnica. Compreende-se por estes resultados a sequência de curvas obtidas para a densidade espectral na Fig.3.2

conforme a regra de soma de Friedel[32]. No caso, os elétrons de condução procuram blindar o potencial atrativo que surge sempre que o orbital de impureza esteja desocupado. Para chegar a estas expressões, foi considerado uma energia de Fermi $\varepsilon_F = 0$ e banda de condução com largura o suficiente para termos (ver apêndice D)

$$\ln \left| \frac{\omega - D}{\omega + D} \right| \rightarrow 0$$

que equivale a trabalhar com energias próximas ao nível de Fermi. A medida que variamos G no intervalo $-0.3 < G < 0$, n_d varia de $n_d \approx 1$ a $n_d \approx 0$ indicando que o nível de impureza cruza o nível de Fermi, o que explica o deslocamento apresentando na Fig. 3.3a. Já $\tilde{\Gamma}$ atinge o valor máximo quando G é da ordem de -0.15 e diminuindo seu valor quando $G = -0.3$

comportamento este ilustrado na Fig. 3.3b.

Finalizando, o espalhamento de elétrons por um potencial atrativo em uma impureza discutido através de um modelo de partículas interagentes, pode ser estudado através de um modelo de partículas independentes de modo satisfatório. Os resultados numéricos obtidos através do grupo de renormalização e do processo de convolução proposto indicam sua eficiência no cálculo de propriedades dinâmicas.

3.3 Modelo de Anderson

Um teste mais complexo do método proposto no capítulo anterior, consiste no cálculo da densidade espectral de impurezas magnéticas diluídas em meio condutor. Um modelo clássico que descreve estes sistemas é o modelo de Anderson, muito explorado para se estudar propriedades termodinâmicas de impurezas diluídas em metais, tais como calor específico e susceptibilidade magnética, interpretar espectros de fotoemissão e absorção de impurezas adsorvidas em superfícies metálicas assim como para impurezas diluídas em meios metálicos. A quantidade básica a ser calculada é novamente a densidade espectral dada pela Eq. 3.5.

O Hamiltoniano do modelo é dado por

$$H = \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d,\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} + \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k,\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + V \sum_{k,\sigma} (c_{k,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma}) \quad (3.18)$$

onde $n_{d,\sigma} = d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}$ representa o operador de ocupação do orbital de impureza com nível de energia ε_d e U a interação Coulombiana entre dois elétrons neste orbital. Os operadores $c_{k,\sigma}$ e $c_{k,\sigma}^{\dagger}$ são os operadores de aniquilação e criação de elétrons de condução com energia ε_k e satisfazem a regra de anti-comutação $\{c_{k,\sigma}, c_{k',\sigma'}\} = \delta_{k,k'} \delta_{\sigma,\sigma'}$. O parâmetro V e o termo correspondente é responsável pelo acoplamento do orbital com a banda de condução.

Para se ter um panorama preliminar do modelo, pode-se considerar o caso desacoplado $V = 0$. O orbital de impureza pode ser encontrado com população $n_d = 0$, $n_d = 1$ e $n_d = 2$, respectivamente com energias $E = 0$, $E = \varepsilon_d$ com duas configurações de spin possíveis $+1/2$ e $-1/2$ e por fim $E = 2\varepsilon_d + U$ para o caso de orbital completamente ocupado. Estas configurações estão esquematizadas no diagrama de níveis da Fig 3.4 para um caso $\varepsilon_d < 0$ e $U > |\varepsilon_d|$. O estado fundamental depende do valor atribuído ao parâmetro repulsivo U . Caso $U = 0$, o estado fundamental é o estado de ocupação $n_d = 2$, com energia $E = 2\varepsilon_d$. Logo, as energias das excitações são $\varepsilon_1 = -\varepsilon_d$ e $\varepsilon_2 = -2\varepsilon_d$. Caso $U = |\varepsilon_d|$, o estado fundamental é degenerado; pode ser um dos estados com ocupação $n_d = 1$ ou o estado com ocupação $n_d = 2$. Neste caso há somente uma possibilidade de estado excitado, o de energia $E = 0$.

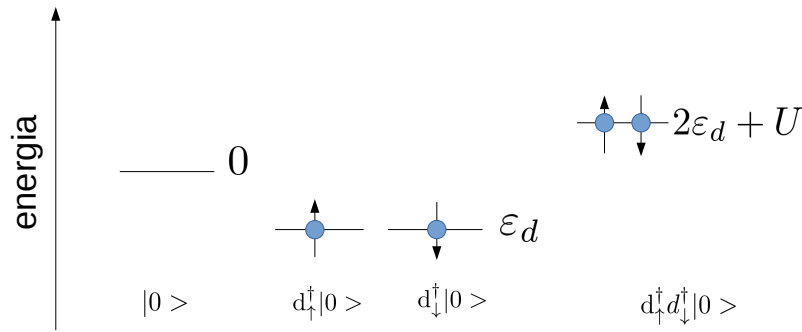


Figura 3.4: Um possível diagrama de níveis de impureza desacoplada do modelo de Anderson.

Finalmente, quando $U > |\epsilon_d|$ o estado fundamental é degenerado e com ocupação $n_d = 1$. É o caso apresentado no diagrama da Fig 3.4. Quando $V \neq 0$ os níveis de impureza se acoplam aos estados da banda e estabelece-se uma flutuação na ocupação do orbital de impureza e a baixas temperaturas com $U \neq 0$ pode ocorrer a ressonância de Kondo.

O Hamiltoniano com spin σ na base discreta é

$$H = \epsilon_d n_{d,\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} + \sum_{n=0} \epsilon_n^{(z)} (f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + f_{n+1,\sigma}^{\dagger} f_{n,\sigma}) + \sqrt{2} V (f_{0,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} f_{0,\sigma})$$

que foi obtida através de uma transformação iniciada com definição

$$f_{0,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k c_{k,\sigma}$$

onde considerou-se uma densidade de estados da banda de condução constante e meia largura de banda D . Todo o procedimento apresentado no Capítulo 2 foi novamente utilizado para escrever o Hamiltoniano na base discreta.

A diagonalização deste Hamiltoniano é bem mais complexo por envolver graus de liberdade introduzidos pelos operadores de spin. O procedimento para a diagonalização é apresentado em detalhes no apêndice E. O Hamiltoniano na forma truncada é dado por

$$\begin{aligned} H_N = & \Lambda^{(N-1)/2} \left[\sum_{\sigma} \epsilon_d^{(z)} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + \sum_{n=0, \sigma}^{N-1} \xi_n^{(z)} (f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + H.c.) + V^{(z)} (f_{0,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + H.c.) + \right. \\ & \left. + U^{(z)} n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \right] \end{aligned}$$

onde

$$\varepsilon_d^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \varepsilon_d$$

$$\xi_n^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} \varepsilon_n^{(z)}$$

$$V^{(z)} = \frac{2\sqrt{2}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} V.$$

e

$$U^{(z)} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{z-1} U$$

e o processo iterativo de diagonalização é estabelecido através da transformação de renormalização

$$H_{N+1} = H_N + \sum_{\sigma} \xi_N^{(z)} f_{N,\sigma}^{\dagger} f_{N+1,\sigma} + H.c.$$

iniciada com a diagonalização de

$$H_0 = \sum_{\sigma} \varepsilon_d^{(z)} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U^{(z)} n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow}.$$

O cálculo dos elementos de matriz $\langle N, Q - 1, S_0 + 1, k | d | N, Q, S_0 \rangle$ e das derivadas $dE_k(N, Q - 1, S_0 + 1)/dz$ são efetuados paralelamente ao processo iterativo. Foi considerado dez valores de z no intervalo $[0, 1]$. A densidade espectral calculada é apresentada na Fig. 3.5.

Para a construção da densidade apresentada na figura, foi considerado $\varepsilon_d = -0.1D$, $\Gamma = \pi\rho V^2 = 0.01D$ e três valores para a correlação U . A densidade no caso $U = 0$ é mostrada em *a.*). Como $\varepsilon_d = -0.1D$, trata-se do caso em que o orbital duplamente ocupado é favorecido. Em *b.*) mostra-se o caso $U = 0.1D$ e a ocupação do orbital de impureza $n_d = 1$ é o caso favorecido, como indicado pelo pico em $\varepsilon \approx 0.02D$. No entanto há ainda uma probabilidade não nula de ocorrência dos estados com $n_d = 2$ com um pequeno pico em $\varepsilon = -0.1D$. Finalmente, quando $U = 0.15D$, como mostrado na Fig.3.5 *c.*), os estados com $n_d = 1$ e $n_d = 0$ são degenerados dando origem ao efeito Kondo, representado pelo pico agudo

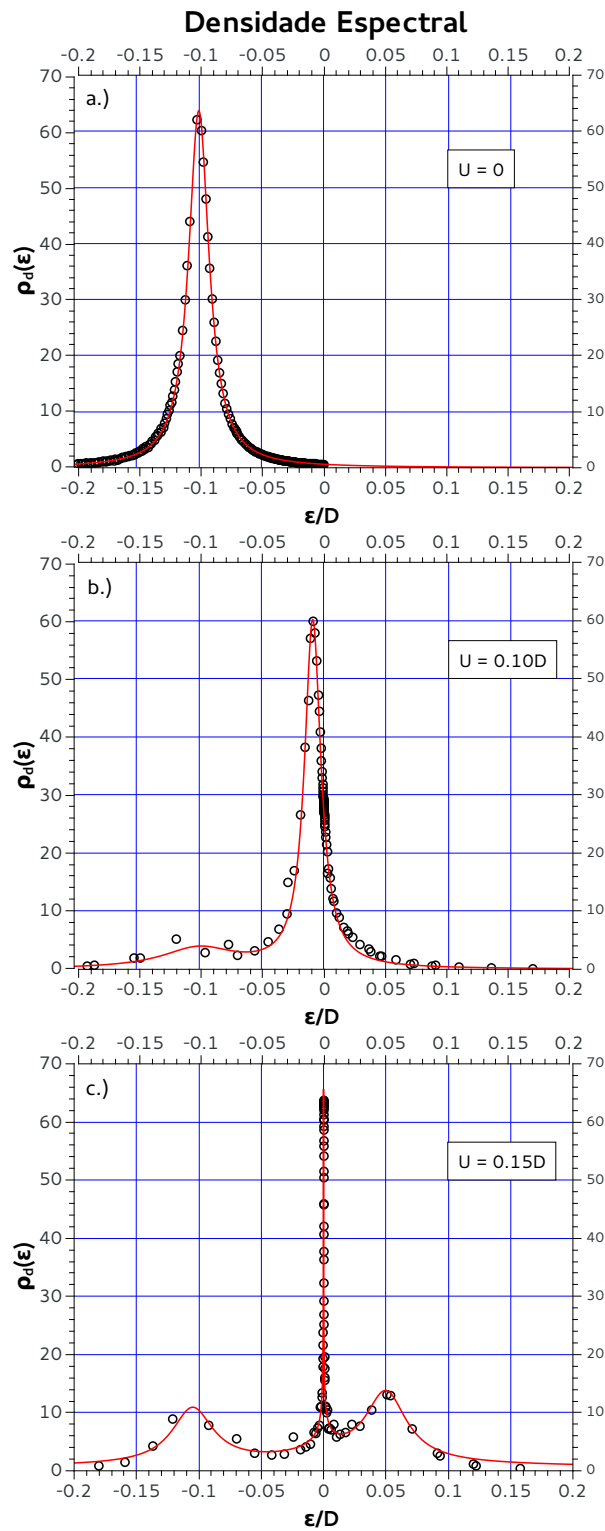


Figura 3.5: Densidade espectral de impureza do modelo de Anderson para três valores de U . O caso a) é o caso de orbital de impureza ocupado por apenas um elétron. No caso b.), já se percebe a manifestação da ressonância de Kondo e, em c), a ressonância de Kondo no nível de Fermi.

na densidade espectral em $\varepsilon = 0$. Essa ressonância é descrita pela lei[33]

$$\frac{1}{2}\pi\Gamma\rho_d(\varepsilon) = \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{i\Gamma_K}{\varepsilon + i\Gamma_K}} \right\} \quad (3.19)$$

onde $\Gamma_K = T_K/(2\pi \cdot 0.103)$ é a largura do pico e T_K é a temperatura de Kondo, que determina a termodinâmica de baixa temperatura do modelo. Para o modelo de Anderson, T_K pode ser especificada através dos parâmetros do modelo e dada por[34]

$$T_K = \sqrt{\rho J} \exp\left(-\frac{1}{\rho J}\right)$$

com

$$\rho J = \frac{2\Gamma}{\pi|\varepsilon_d|} \frac{U}{\varepsilon_d + U}.$$

As curvas contínuas foram construídas com combinações de lorentzianas ajustando as larguras e as posições dos picos. A idéia foi destacar a qualidade dos resultados obtidos com o processo de convolução das densidades calculadas numericamente através da técnica de renormalização. Para completar a discussão da sequência de espectros, fizemos também o cálculo para o caso simétrico caracterizado por $2\varepsilon_d + U = 0$. A curva de densidade neste caso foi incluída apenas para ilustrar a simetria do espectro, a presença da ressonância de Kondo em $\varepsilon = 0$ e reforçar a eficiência da técnica.

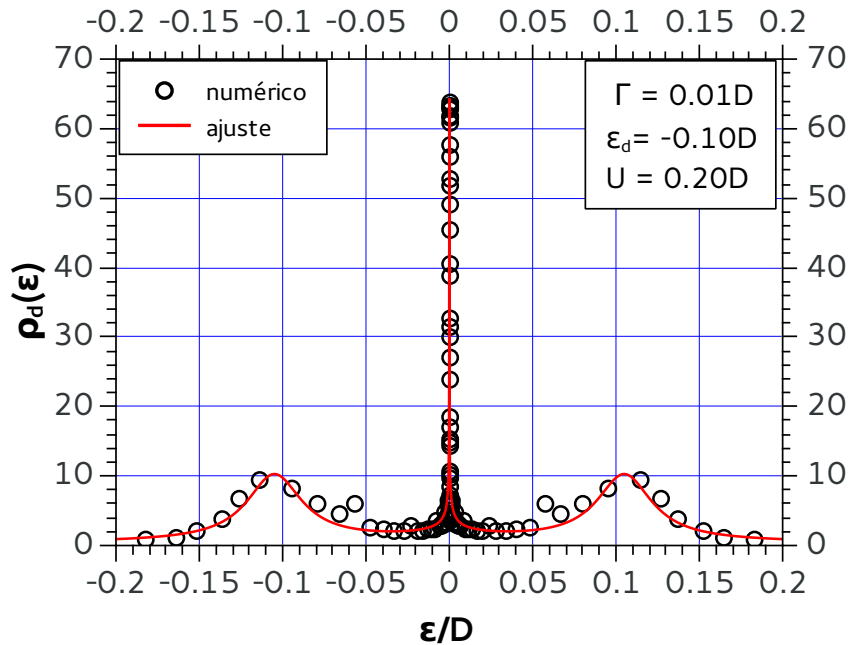


Figura 3.6: Densidade espectral de impureza do modelo de Anderson simétrico e a manifestação do efeito Kondo através de uma ressonância no nível de Fermi.

Concluindo, o sucesso obtido no cálculo da densidade espectral de impureza em dois modelos de elétrons fortemente correlacionados, credenciam a técnica apresentada no capítulo

2 como uma generalização importante da técnica do grupo de renormalização. Os resultados obtidos são essencialmente exatos em todo espaço paramétrico dos dois modelos discutidos neste capítulo. O método de convolução apresentado transpõe dificuldades encontradas em cálculos paralelos de propriedades dinâmicas realizados com a técnica do grupo de renormalização[24, 35] para o modelo de Anderson. Mais ainda, as propriedades dinâmicas podem ser calculadas considerando estados de todas as escalas de energia presentes no Hamiltoniano e não apenas os estados de pontos fixos de baixas energias, geralmente acessíveis analiticamente. Finalmente, a técnica agora permite que se utilize valores maiores do parâmetro de discretização Λ , tais como $\Lambda = 6$ ou $\Lambda = 10$ sem que os sintomas da discretização se manifestem na densidade espectral. Dado que o custo computacional cresce exponencialmente com $1/\ln \Lambda$, a generalização do método é computacionalmente menos oneroso, abrindo perspectivas para tratar problemas com graus de liberdade maiores.

Capítulo 4

Efeito Termoelétrico em Pontos Quânticos

4.1 Introdução

O rápido desenvolvimento da tecnologia em escala nanoscópica, possibilitou a sintetização de dispositivos eletrônicos nanoscópicos denominados pontos quânticos, e permitiram medidas experimentais de vários efeitos de sistemas de elétrons fortemente correlacionados tais como o efeito Kondo e ressonância de Fano[3, 4, 5], originalmente tidos como efeitos volumétricos que ocorrem normalmente em amostras metálicas ou compostos de valência flutuante. Dispositivos como o SET (single electron transistor), que consistem basicamente de um conjunto de eletrodos convenientemente polarizados para produzir uma região nanoscópica de confinamento de elétrons, com população de elétrons e energias controladas, tornaram possíveis a detecção do efeito Kondo em medidas de corrente elétrica em regime de transporte linear. Um grande avanço na compreensão dos sistemas de elétrons correlacionados foi conseguido nestes últimos anos graças a esta nova tecnologia. Trabalhos teóricos nesta nova área tornam-se necessárias, especialmente aqueles envolvendo interações elétron-elétron em ponto quântico. Nesse sentido, propõe-se neste capítulo introduzir e resolver modelos de pontos quântico na versão SET, e com eles estudar propriedades de transporte em regime linear, tais como efeitos termoelétricos, e tentar compreender como os efeitos de elétrons fortemente correlacionados se manifestam nestas propriedades físicas. O fluxo de elétrons através de um ponto quântico pode ser detalhadamente descrito através de uma extensão e adaptação do modelo de Anderson e quantidades como condutância elétrica e térmica podem ser calculadas com boa precisão através da técnica do grupo de renormalização. O modelo de Anderson já foi discutido em capítulo anterior de forma detalhada o que ajudará bastante na apresentação do modelo de

ponto quântico. No entanto, há a necessidade de se discutir e apresentar os coeficientes de transporte correspondentes aos efeitos termoeletricos em pontos quânticos. Finalizando, os resultados serão apresentados acompanhados de uma ampla discussão sobre a manifestação do efeito Kondo e da anti-ressonância de Fano nos coeficientes termoeletricos calculados.

4.2 Coeficientes de transporte

4.2.1 Fundamentos Teóricos

O movimento de elétrons é responsável não só pela corrente elétrica mas também pelo transporte de energia em sólidos. Considere-se um sólido metálico e por conveniência despreze-se as excitações da rede. Ao se estabelecer um gradiente de temperatura entre dois pontos do volume deste sólido, o movimento de elétrons se estabelece para que o calor possa fluir da região mais quente para a mais fria. Há portanto uma corrente elétrica induzida por um efeito térmico e uma corrente de energia durante este processo. Além disso, um campo elétrico externo pode ser aplicado de modo que, em um caso geral, as equações de transporte possam ser escritas como[36]

$$\mathbf{J} = e^2 \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{E} + \frac{e}{T} \mathbf{K}_1 \cdot (-\nabla T), \quad (4.1)$$

$$\mathbf{U} = e \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{T} \mathbf{K}_2 \cdot (-\nabla T), \quad (4.2)$$

onde $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente elétrica, $\mathbf{U}$ a densidade de corrente de energia e T a temperatura. Os coeficientes $\mathbf{K}_n$, ($n = 0, 1, 2$) dependem da função de distribuição de velocidades, da energia dos elétrons e da temperatura do meio[36]. Dependem das propriedades intrínsecas e caracterizam o transporte do meio considerado. Por exemplo, pode-se identificar o coeficiente $e^2 \mathbf{K}_0$ como a condutividade elétrica σ do meio e $\mathbf{K}_2/T$ como a condutividade térmica κ do meio. O coeficiente $e \mathbf{K}_1/T$ está diretamente relacionado ao coeficiente de Seebeck $Q = (\mathbf{K}_0^{-1} \mathbf{K}_1)/eT$ e ao coeficiente de Peltier $\Pi = QT$. As propriedades termoeletricas são tradicionalmente estudadas em duas configurações básicas; a de Seebeck (circuito aberto) e a de Peltier (circuito fechado). Em circuito aberto, $\mathbf{J} = 0$ de modo que, da Eq.4.1

$$\mathbf{E} = \frac{1}{eT} (\mathbf{K}_0^{-1} \mathbf{K}_1) \nabla T \quad (4.3)$$

e considerando que $-\Delta V = \mathbf{E} \cdot \Delta \mathbf{r}$ e que $\Delta T = \nabla T \cdot \Delta \mathbf{r}$ pode-se escrever

$$Q = \frac{1}{eT}(\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4.4)$$

que fornece uma medida da diferença de potencial induzida pela variação de temperatura. Levando a Eq.43 na Eq. 4.2 obtem-se

$$U = \frac{1}{T}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1) \cdot (-\nabla T)$$

de modo que uma outra forma de se apresentar a condutividade térmica é

$$\kappa = \frac{1}{T}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1). \quad (4.5)$$

Já na configuração de circuito fechado, considere-se $\nabla T = 0$. Nestas condições

$$\mathbf{U} = eK_1E \quad \text{e} \quad \mathbf{J} = e^2K_0\mathbf{E}$$

de modo que

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= \frac{1}{e}K_0^{-1}K_1\mathbf{J} \\ &= \Pi\mathbf{J}. \end{aligned}$$

Em outros termos, quando se aplica uma corrente por meio de uma bateria, pode haver fluxo de calor no meio ainda que $\nabla T = 0$. O efeito é conhecido como efeito Peltier e Π definido como o coeficiente de Peltier. Dos resultados obtidos dessas configurações, pode-se verificar rapidamente que $\Pi = TQ$. Para os propósitos deste trabalho, o estudo de efeitos termoeletricos será realizado considerado a configuração de circuito aberto.

4.3 Efeito termoeletrico em dispositivos nanoscópicos

As equações de transporte continuam válidas para aplicações em escala nanoscópica e podem ser utilizadas para o estudo de efeitos termoeletricos em pontos quânticos, mas os coeficientes K_n , $n = 0, 1, 2$ precisam ser redefinidos e calculados apropriadamente. Neste caso o transporte não mais se dá no volume de um sólido, mas em uma região nanoscópica e as quantidades físicas precisam ser readaptadas. Neste trabalho estudaremos um sistema envolvendo pontos quânticos em um dispositivo nanoscópico similar ao conhecido como interferômetro

de Aharonov-Bohm[37], é constituído de dois eletrodos separados por um ponto quântico e uma barreira de potencial, tal como ilustrado na Fig. 4.1. Nós o chamaremos de SET(single elctron transistor).

As cargas e energia podem passar de um eletrodo a outro se houver uma diferença de potencial e um gradiente de temperatura entre eles. Sejam $\mathcal{V}_L$ e $\mathcal{V}_R$ os potenciais correspondentes e T_L e T_R as respectivas temperaturas. A corrente elétrica e de calor em regime linear de transporte pode ser dado por[36]

$$\begin{pmatrix} I_L \\ U_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R \\ T_L - T_R \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

que é a forma equivalente matricial das Eq. 4.1 e Eq. 4.2 para o caso do dispositivo nanoscópico e os elemento de matriz $L_{i,j}$ são os coeficientes de transporte. O coeficiente L_{11} no caso é a condutância elétrica e $L_{2,2}$ a térmica.

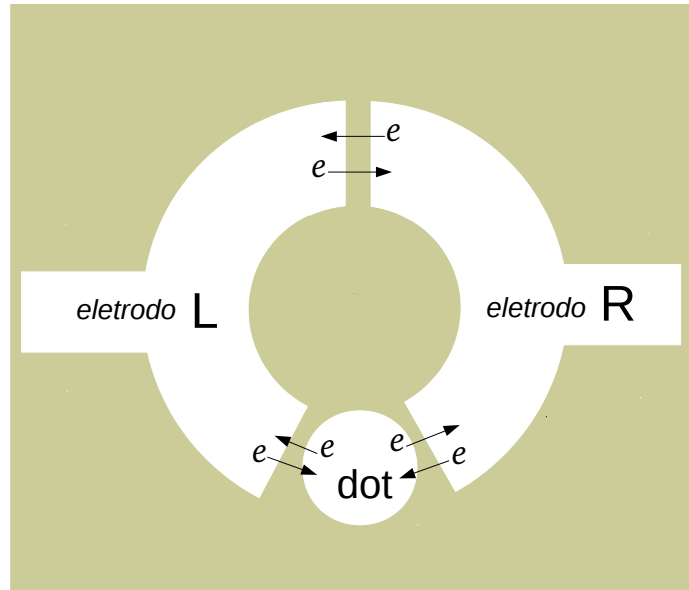


Figura 4.1: Interferômetro SET em escala nanoscópica

O coeficiente de Seebeck no caso nanoscópico pode ser definido como

$$S = - \lim_{T_L - T_R \rightarrow 0} \frac{\mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R}{T_L - T_R} \quad (4.7)$$

e ser expresso em termos dos coeficientes de transporte através da relação

$$S = \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{1}{T} \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (4.8)$$

onde T é a temperatura do sistema no equilíbrio. Outra quantidades pode ser calculada. A condutância térmica dada por

$$\kappa = L_{22} - \frac{[L_{21}]^2}{TL_{11}} \quad (4.9)$$

e uma relação conhecida como lei de Wiedemann-Franz[36] dada por

$$\frac{\kappa}{G} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T = \mathcal{L} T \quad (4.10)$$

onde G é a condutância elétrica e $\mathcal{L}$ é o número de Lorenz. É preciso agora adotar um modelo para descrever a dinâmica de elétrons no dispositivo nanoscópico e calcular os coeficientes de transpote L_{ij} . Para os objetivos propostos, é suficiente o cálculo de L_{11} e L_{21} , já que $L_{12} = L_{21}/T$ e L_{22} poderá ser obtido através destes coeficientes, como será mostrado posteriormente.

O sistema eletrônico pode ser descrito pelo Hamiltoniano

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k,\sigma} (\varepsilon_k - \mu_\alpha) c_{\alpha,k,\sigma}^\dagger c_{\alpha,k,\sigma} + t_{LR} \sum_{k,k',\sigma} (c_{L,k',\sigma}^\dagger c_{R,k,\sigma} + c_{R,k,\sigma}^\dagger c_{L,k',\sigma}) \\ & + \sum_{\alpha=L,R} V_\alpha \sum_{k,\sigma} (c_{\alpha,k,\sigma}^\dagger d_\sigma + d_\sigma^\dagger c_{\alpha,k,\sigma}) + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d,\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde $n_{d,\sigma} = d_\sigma^\dagger d_\sigma$. O índices L e R indicam os eletrodos da esquerda e da direita respectivamente. Os elétrons dos eletrodos L e R possuem energia cinética ε_k e potenciais químicos μ_L e μ_R respectivamente. Os eletrodos L e R estão conetados por uma junção que permite a passagem de elétrons de um eletrodo ao outro por efeito túnel e representada pelo parâmetro de acoplamento t_{LR} e ainda, por um ponto quântico, representado por um nível com energia ε_d . Esse nível pode ser populado devido às conexões com os eletrodos L e R via interações V_L e V_R e quando se encontra com ocupação dupla, a interação eletrônica entre os elétrons é dada por U . Os operadores $c_{\alpha,k,\sigma}$ e d_σ são operadores de aniquilação de elétrons e obedecem às regras usuais de anti-comutação.

O potencial químico μ_L pode ser tomado como $\mu_L = \mu - e\mathcal{V}/2$ e μ_R como $\mu_R = \mu + e\mathcal{V}/2$ onde $\mathcal{V}$ é a diferença de potencial entre os eletrodos e μ o potencial químico dos elétrons dos eletrodos no equilíbrio. Sendo que sua variação com a temperatura seja desprezível, este pode ser tomado como a energia do nível de Fermi ε_F e absorvido na relação de dispersão ε_k com

a redefinição $\varepsilon_k - \varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_k$. O fluxo de cargas será determinado pela diferença $\Delta\mu = \mu_L - \mu_R$ que estabelece a diferença de potencial entre os eletrodos. Como o regime de transporte de interesse é o regime linear, a diferença $\Delta\mu$ pode ser considerada infinitesimal e como tal, ser tomada como termo de perturbação no Hamiltoniano total H . Assim sendo, seja

$$H = H_0 + H' \quad (4.12)$$

onde

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{\alpha,k,\sigma}^\dagger c_{\alpha,k,\sigma} + t_{LR} \sum_{k,k',\sigma} (c_{L,k',\sigma}^\dagger c_{R,k,\sigma} + c_{R,k,\sigma}^\dagger c_{L,k',\sigma}) \\ & + \sum_{\alpha=L,R} V_\alpha \sum_{k,\sigma} (c_{\alpha,k,\sigma}^\dagger d_\sigma + d_\sigma^\dagger c_{\alpha,k,\sigma}) + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d,\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \end{aligned} \quad (4.13)$$

e

$$H' = e\mathcal{V}e^{i\omega t/\hbar} \sum_{k,\sigma} (c_{L,k,\sigma}^\dagger c_{L,k,\sigma} - c_{R,k,\sigma}^\dagger c_{R,k,\sigma}). \quad (4.14)$$

Foi introduzido um fator $\exp(i\omega t/\hbar)$ para propósitos futuros de tornar este Hamiltoniano um termo de perturbação dependente do tempo no cálculo dos coeficientes de transporte.

A teoria da resposta linear[38] permite que se obtenha a corrente elétrica e de energia calculando

$$\begin{pmatrix} I_L \\ U_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \theta(t-t') \langle \Psi | [\mathcal{I}_L(t), H'(t')] | \Psi \rangle \\ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \theta(t-t') \langle \Psi | [\mathcal{U}_L(t), H'(t')] | \Psi \rangle \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

onde $|\Psi\rangle$ é um autoestado de H_0 , e os operadores $\mathcal{I}_L(t)$ e $\mathcal{U}_L(t)$ definidos como

$$\mathcal{I}_L(t) = -\frac{ie}{\hbar} [Q_L(t), H_0] \quad (4.16)$$

$$\mathcal{U}_L(t) = -\frac{ie}{\hbar} [T_L(t), H_0]. \quad (4.17)$$

onde $Q_L(t) = e^{iH_0 t/\hbar} Q_L e^{-iH_0 t/\hbar}$ e $T_L(t) = e^{iH_0 t/\hbar} T_L e^{-iH_0 t/\hbar}$. Os operadores Q_L e T_L são os operadores de carga e energia cinética no eletrodo L e definidos por

$$\begin{aligned} Q_L &= \sum_k c_{L,k}^\dagger c_{L,k} \\ T_L &= \sum_k \varepsilon_k c_{L,k}^\dagger c_{L,k}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Na realidade, os comutadores fornecem a variação de carga $-i\hbar\partial Q_L(t)/\partial t$ e a variação de energia $-i\hbar\partial T_L(t)/\partial t$, respectivamente os operadores de corrente elétrica e energia no eletrodo L . O índice de spin pode ser desconsiderado na dedução sem prejuízo uma vez que não há campo magnético aplicada ao dispositivo. Ele será reintroduzido posteriormente.

Por conveniência, fazendo $V_L = V_R = V$ e aproveitando-se da simetria de paridade do sistema, a introdução de novos operadores $c_{L,k,\sigma} = (c_{P,k,\sigma} + c_{I,k,\sigma})/\sqrt{2}$ e $c_{R,k,\sigma} = (c_{P,k,\sigma} - c_{I,k,\sigma})/\sqrt{2}$ permite escrever o Hamiltoniano na forma $H_0 = H_P + H_I$ onde

$$\begin{aligned} H_P &= \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{P,k,\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + t_{LR} \sum_{k',k,\sigma} c_{P,k',\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + \sqrt{2}V \sum_{k,\sigma} (c_{P,k,\sigma}^\dagger d_\sigma + H.c.) + \\ &+ \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d,\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \end{aligned} \quad (4.19)$$

e

$$H_I = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{I,k,\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma} - t_{LR} \sum_{k',k,\sigma} c_{I,k',\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma} \quad (4.20)$$

com a propriedade $[H_P, H_I] = 0$, o que simplifica a diagonalização de H_0 . A parte interagente do Hamiltoniano concentra-se em H_P e H_I é um Hamiltoniano de partículas independentes e diagonalizável analiticamente. O termo perturbativo se torna

$$H' = e\mathcal{V}e^{i\omega t/\hbar} \sum_{k,\sigma} (c_{P,k,\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma} + c_{I,k,\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma}) \quad (4.21)$$

com a introdução de um fator exponencial $\exp(-i\omega t)$ com vistas a considerar $H'(t)$ um Hamiltoniano de perturbação dependente do tempo na dedução das correntes.

Pode-se mostrar (ver APÊNDICE E) que os coeficientes de transporte L_{11} e L_{21} por canal de spin, são dadas respectivamente por

$$L_{11}^\sigma = -\frac{e^2}{\pi\hbar} \int_{-D}^D \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_I^\sigma(\varepsilon) \text{Im } \mathcal{G}_P^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.22)$$

e

$$L_{21}^\sigma = -\frac{e}{\pi\hbar} \int_{-D}^D \varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_I^\sigma(\varepsilon) \text{Im } \mathcal{G}_P^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.23)$$

onde $Im \mathcal{G}_P^\sigma(\varepsilon)$ e $Im \mathcal{G}_I^\sigma(\varepsilon)$ são dadas por

$$Im \mathcal{G}_P^\sigma(\varepsilon) = -\pi \sum_{n,m} Z_P^{-1} |\langle \Phi_m | b_\sigma | \Phi_n \rangle|^2 (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \delta(\varepsilon + E_m - E_n) \quad (4.24)$$

e

$$Im \mathcal{G}_I^\sigma(\varepsilon) = -\frac{\pi \rho}{1 + (\pi \rho t_{LR})^2}. \quad (4.25)$$

Na Eq. 4.24, o operador fermiônico b_σ corresponde à combinação

$$b_\sigma = \sqrt{2}V d_\sigma + 2t_{LR} \sum_k c_{P,k,\sigma} \quad (4.26)$$

e $|\Phi_n\rangle$ são os autovetores do Hamiltoniano par H_P e E_n os autovalores correspondentes. O fator Z_P é a função $Z_P = \sum_n \exp(-\beta E_n)$. As funções $Im \mathcal{G}_P^\sigma(\varepsilon)$ e $Im \mathcal{G}_I^\sigma(\varepsilon)$ são respectivamente as partes imaginárias das transformadas de Fourier das funções de Green retardadas

$$\mathcal{G}_P^\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle b_\sigma(t) b_\sigma^\dagger(0) + b_\sigma^\dagger b_\sigma(t) \rangle \quad (4.27)$$

e

$$\mathcal{G}_I^\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \sum_{k'} c_{I,k',\sigma}(t) \sum_k c_{I,k,\sigma}^\dagger(0) + \sum_k c_{I,k,\sigma}^\dagger(0) \sum_{k'} c_{I,k',\sigma}(t) \rangle. \quad (4.28)$$

A quantidade $Im G_I Im G_P(\varepsilon)$ que aparece nos integrandos de L_{11} e L_{21} representa a amplitude de probabilidade de passagem de elétrons através do ponto quântico e da junção por efeito túnel ou a transmissão $\mathcal{T}(\varepsilon)$, quantidade familiar em problemas de espalhamento de partículas por barreiras de potencial. No modelo estudado aqui, a transmissão corresponde à passagem de elétrons por uma região com elétrons fortemente correlacionados e por uma junção conectando os dois eletrodos. Utilizando o resultado apresentado na eq. , a transmissão por spin pode ser expressa como

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = \frac{\pi \rho}{1 + (\pi \rho t_{LR})^2} Im \mathcal{G}_P(\varepsilon). \quad (4.29)$$

Assim os coeficientes de transporte podem ser calculados da integral

$$I_n(T) = -\frac{2}{h} \int_{-D}^{+D} \varepsilon^n \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \mathcal{T}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.30)$$

Em particular a condutância $L_{11} = e^2 I_0(T)$, expressa através da transmissão $\mathcal{T}(\varepsilon)$ na forma

$$L_{11} = -\frac{2e^2}{h} \int_{-D}^D \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \mathcal{T}(\varepsilon) d\varepsilon$$

é a consagrada fórmula de Landauer[39]. Os outros coeficientes L_{21} e L_{22} podem ser obtidos de $L_{21} = -eI_1(T)$ e $L_{22} = I_2(T)/T$.

O coeficiente de Seebeck é então dado por

$$S = \frac{L_{21}}{TL_{11}} = -\frac{I_1(T)}{eTI_0(T)} \quad (4.31)$$

e a condutância térmica por

$$\kappa = L_{22} - \frac{[L_{21}]^2}{TL_{11}} = \frac{1}{T} \left[I_2(T) - \frac{I_1^2(T)}{I_0(T)} \right] \quad (4.32)$$

e a fórmula de Lorenz dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{\kappa(T)}{Te^2 I_0(T)} \\ &= \frac{k_B^2}{e^2} \left\{ \frac{I_2(T)}{[k_B T]^2 I_0(T)} - \left[\frac{I_1(T)}{k_B T I_0(T)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

que expressa a lei de Wiedemann-Franz.

Após esta apresentação, resta agora o cálculo dos coeficientes de transporte. É preciso diagonalizar o Hamiltoniano H_P e com os autovetores e autovalores calcular os elementos de matriz que fornecem a densidade espectral $Im\mathcal{G}_P$. Antes porém é conveniente a discussão do efeito termoelétrico baseado em um modelo sem correlações de muitos corpos, um caso tratável analiticamente, que passamos a estudar a seguir.

Capítulo 5

Resultados Numéricos

5.1 Resultados para o modelo ressonante

O caso $U = 0$ é solúvel analiticamente. Já temos as funções de Green calculadas no capítulo 3 e apresentadas no apêndice D. O coeficiente de transmissão é dado por

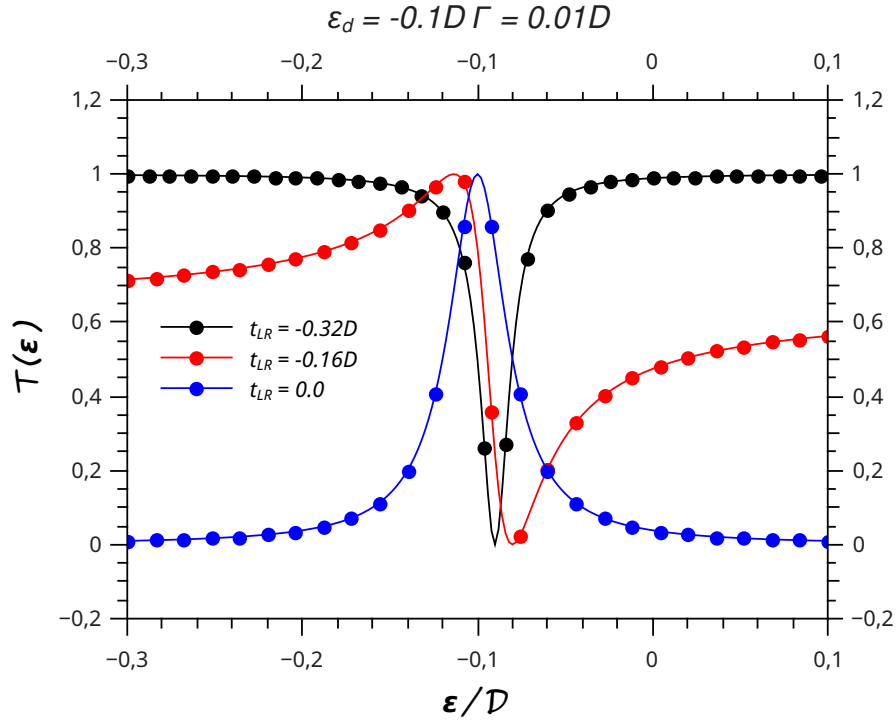


Figura 5.1: Gráficos do coeficiente de tunelamento em função da energia para o modelo ressonante e vários valores do parâmetro t_{LR} .

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + (\pi \rho t_{LR})^2} \frac{[2\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2} \quad (5.1)$$

e na Fig. 5.1 são apresentadas curvas típicas da amplitude de tunelamento em função da energia para alguns valores do parâmetro de tunelamento t_{LR} .

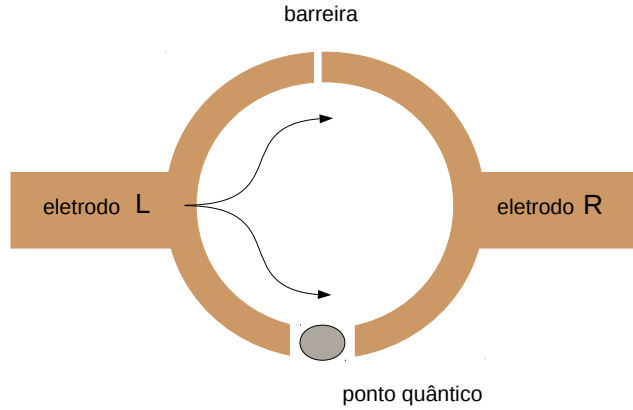


Figura 5.2: Duas trajetórias possíveis entre os eletrodos do dispositivo SET

Observa-se na figura 5.2, que há dois caminhos possíveis para a passagem dos elétrons de um eletrodo a outro e o fenômeno de interferência decorrente disso se manifesta no coeficiente de transmissão do sistema. Manteve-se fixa a energia do nível de impureza em $\varepsilon_d = -0.1D$ e do acoplamento em $\Gamma = 0.01D$. Com $t_{LR} = 0$ a passagem dos elétrons com energia $\varepsilon \approx \varepsilon_d$ ocorre com probabilidade máxima. Quando $t_{LR} \neq 0$, abre-se nova rota para os elétrons. Mais ainda, além de uma amplitude de probabilidade não nula, o parâmetro t_{LR} é responsável por uma diferença de fase entre elétrons que passam pela impureza com os que passam pela junção. Para o caso $t_{LR} = -0.32D$ verifica-se interferência destrutiva para elétrons com energias $\varepsilon \approx \varepsilon_d$ onde a probabilidade de tunelamento é nula. Não há passagem de elétrons pelo dot e tampouco pela barreira. Contudo, a transmissão é unitária para outras regiões de energia, mostrando passagem de elétrons apenas através da junção. Para $t_{LR} = -0.16D$, há um mínimo na transmissão $\mathcal{T}(\varepsilon)$ para $\varepsilon \approx \varepsilon_d$, onde a interferência destrutiva se manifesta de forma total. Mas a interferência destrutiva em menor intensidade se manifesta para energia $\varepsilon > \varepsilon_d$. Porém neste caso, ocorre interferência construtiva, que se manifesta para energias $\varepsilon < \varepsilon_d$ sobretudo onde a transmissão assume valores máximos.

Ainda que o modelo seja o de partículas independentes, serão apresentados também os resultados obtidos numericamente via grupo de renormalização. A idéia é continuar a comparação com os resultados exatos e mostrar a eficiência e versatilidade da técnica de renormalização

utilizando o parâmetro de discretização z apresentada no capítulo II, agora aplicada ao cálculo de coeficientes de transporte. Os coeficientes L_{11} , L_{21} e L_{22} podem ser rapidamente calculados exatamente utilizando a eq.4.30 e as expressões exatas estão apresentadas no Apêndice E. As quantidades básicas a serem calculadas numericamente são as quantidades $L_{11}^{(z)}$, $L_{12}^{(z)}$ e $L_{22}^{(z)}$, dependentes de z , agora nas formas integradas e escritas convenientemente como

$$L_{11}^{(z)} = \frac{(2e^2/h)\pi\rho\beta}{1 + (\pi\rho t_{LR})^2} [Z_P^{(z)}]^{-1} \sum_{n,m} \frac{|\langle \Phi_n^{(z)} | b | \Phi_m^{(z)} \rangle|^2}{e^{\beta E_n^{(z)}} + e^{\beta E_m^{(z)}}}, \quad (5.2)$$

$$L_{12}^{(z)} = -\frac{(2e/h)\pi\rho\beta}{1 + (\pi\rho t_{LR})^2} [Z_P^{(z)}]^{-1} \sum_{n,m} [E_n^{(z)} - E_m^{(z)}] \frac{|\langle \Phi_n^{(z)} | b | \Phi_m^{(z)} \rangle|^2}{e^{\beta E_n^{(z)}} + e^{\beta E_m^{(z)}}} \quad (5.3)$$

e

$$L_{22}^{(z)} = \frac{(2/h)\pi\rho\beta}{1 + (\pi\rho t_{LR})^2} [Z_P^{(z)}]^{-1} \sum_{n,m} [E_n^{(z)} - E_m^{(z)}]^2 \frac{|\langle \Phi_n^{(z)} | b | \Phi_m^{(z)} \rangle|^2}{e^{\beta E_n^{(z)}} + e^{\beta E_m^{(z)}}}. \quad (5.4)$$

A idéia é diagonalizar o Hamiltoniano para uma série de valores de z_i , calcular as grandezas $L_{ij}^{(z_i)}$ e obter

$$L_{ij} = \frac{L_{ij}^{(z_1)} + L_{ij}^{(z_2)} + \dots + L_{ij}^{(z_n)}}{n} \quad (5.5)$$

onde n é a quantidade de valores de z adotados. O valor de n depende da grandeza física a ser calculada e da precisão requerida. No cálculo da condutância e do coeficiente de Seebeck para o modelo ressonante, correspondente aos resultados mostrados nas figuras 5.3 e 5.4, foram considerados apenas dois valores de z , respectivamente $z = 0.5$ e $z = 1.0$. Já para os resultados apresentados na figuras 5.5 e 5.6, foram utilizados os valores $z = 0.25$, $z = 0.5$, $z = 0.75$ e $z = 1.0$. Também neste último caso, testes indicam que considerar apenas dois valores de z já forneceriam bons resultados. Em uma secção a parte mais adiante, discutiremos os efeitos introduzidos pela discretização logarítmica do contínuo de energia e como obter resultados numéricos corretos utilizando o procedimento de cálculo de médias expresso pela Eq.5.5.

Como já mencionado, os resultados para o modelo ressonante estão apresentados nas figuras 5.3- 5.6. Nestes gráficos, as curvas apresentadas em linha contínua correspondem aos resultados exatos e os resultados obtidos numericamente são representados pelas curvas construídas com círculos cheios. Não se observa diferenças quando se compara estes resultados

apresentados na figuras 5.3 e 5.4, indicando a eficiência do método numérico. Nos resultados da figura 5.5 e 5.6, não há concordância apenas na região de temperaturas $0.1D < k_B T < 1.0D$, região na qual as grandezas calculadas sofrem o efeito de borda da banda de condução de largura finita. Entretanto na região de nosso interesse, a de baixas temperaturas, não há diferenças entre os resultados exatos e numéricos.

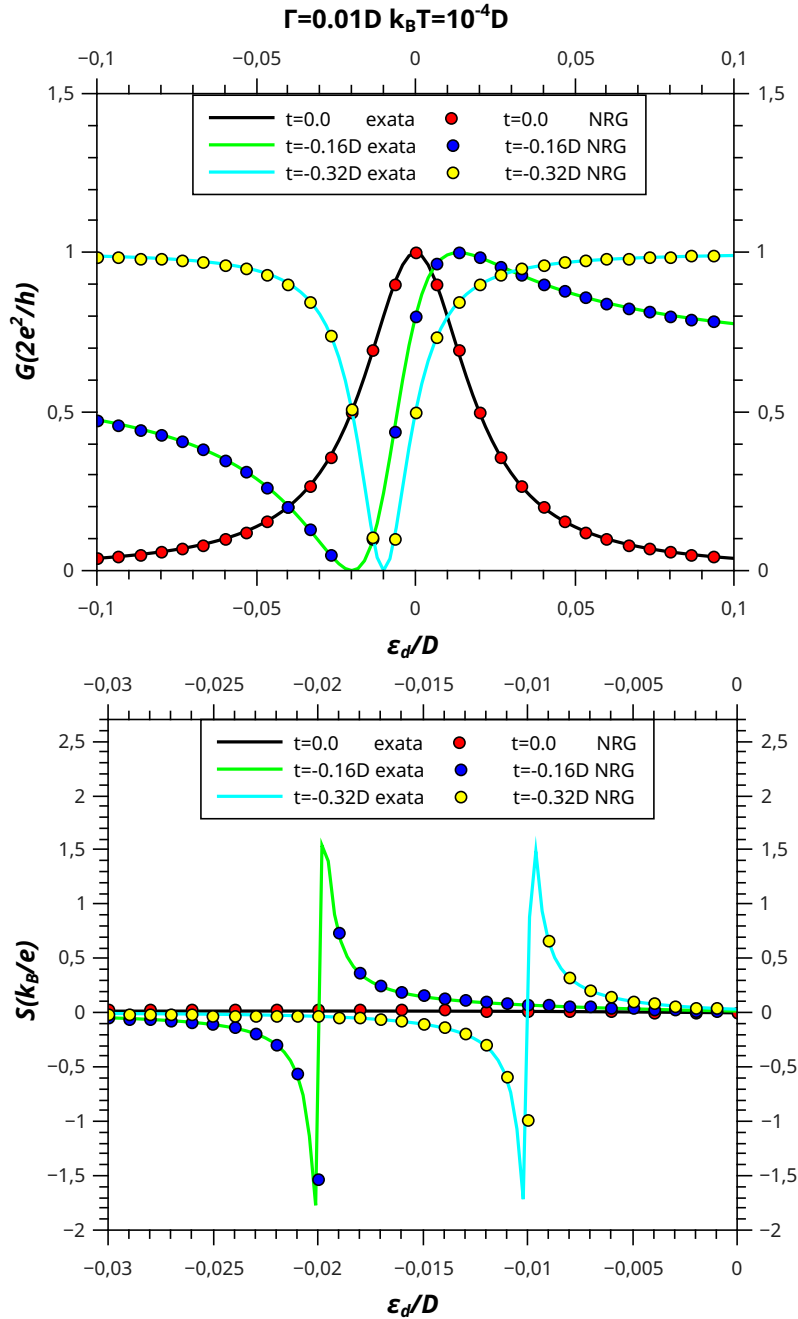


Figura 5.3: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da energia do nível de impureza e do parâmetro t .

Os coeficientes de transporte calculados também apresentam manifestações do processo de interferência. As Fig. 5.3 e 5.4 ilustram a condutância (gráfico superior) e o coeficiente de

Seebeck (gráfico inferior) a baixas temperaturas como função da energia do nível de impureza. Quando $t_{RL} = 0$, os elétrons passam apenas pela impureza e a corrente é máxima quando o nível de impureza se encontra degenerado com o nível de Fermi. Por comodidade, doravante a interação t_{RL} será representada por t . Na realidade a derivada da função de Fermi $\partial f(\varepsilon)/\partial \varepsilon$ a baixas temperaturas, no caso $k_B T \approx 10^{-4} D$, comporta-se como uma função $-\delta(\varepsilon)$ e a condutância é essencialmente $\mathcal{T}(\varepsilon_d = \varepsilon_F)$. O coeficiente de Seebeck é nulo neste caso, indicando que não há indução de campo elétrico devido a um gradiente de temperatura. Ao permitirmos

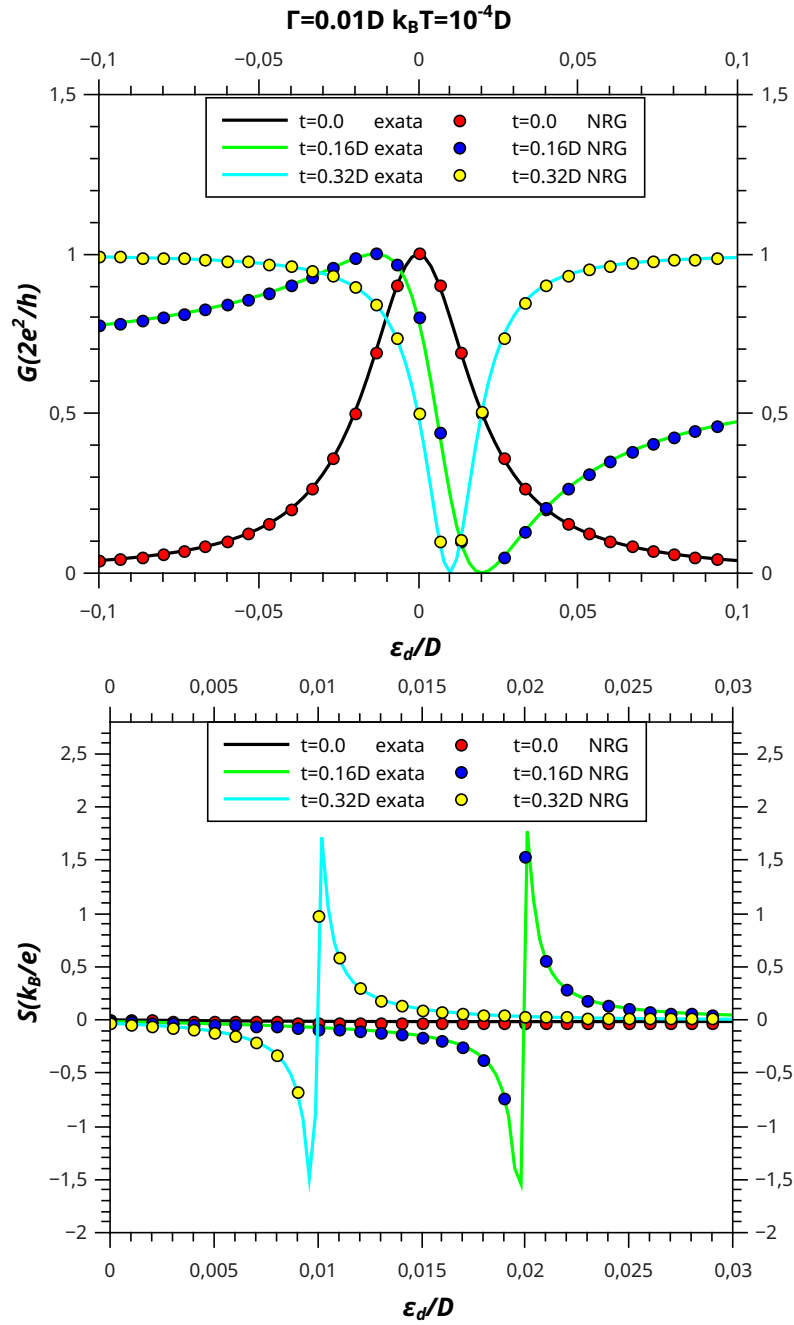


Figura 5.4: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da energia de impureza e vários valores do parâmetro t .

a passagem de elétrons pela junção ($t \neq 0$), estamos também introduzindo diferenças de fase entre os elétrons que passam pela impureza e os que passam pela junção dando origem a efeitos de interferência. No caso $t = -0.16D$, a interferência destrutiva se manifesta quando $\varepsilon_d < -0.02D$ e a condutância mínima ocorre em $\varepsilon_d \approx -0.02D$. Interferência construtiva ocorre quando $\varepsilon_d > -0.02D$. No caso $t = -0.32D$ interferência destrutiva para $\varepsilon_d \approx 0$ e construtiva para outros valores de ε_d . Quanto ao coeficiente de Seebeck, os seus valores são expressivos nos casos em que as condutâncias são nulas, tanto nos casos $t = -0.16D$ e $t = -0.32D$, assim como ocorre uma troca de sinal em seus valores. Lembrando que $S = -(\mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R)/(T_L - T_R)$, o coeficiente de Seebeck fornece informações sobre o fluxo de cargas em relação ao de energia.

Considerando o caso $t \neq 0$ e que $T_L > T_R$, a ação da interferência e do gradiente de temperatura produz o efeito termoeétrico em que há uma separação de cargas, fazendo com que os elétrons caminhem em direção ao eletrodo R , a região mais fria e o fluxo de cargas positivas se estabelecendo em sentido contrário, em direção ao eletrodo L . Quando o fluxo líquido das cargas se anula, a condutância é nula. No entanto, a separação das cargas induz uma diferença de potencial $\mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R > 0$ entre os eletrodos resultando em $S < 0$. É o que ocorre nos casos em que $\varepsilon_d < -0.02D$ para $t = -0.16$ e para $\varepsilon_d < -0.01D$ para o caso $t = -0.32$. No entanto, S sofre uma mudança abrupta para $S > 0$ quando $\varepsilon_d > -0.01D$, $t = -0.16D$ e $\varepsilon_d > -0.02D$, $t = -0.32D$ respectivamente. Nestes casos, mantendo $T_L > T_R$, o fluxo líquido de portadores faz com que a população de elétrons seja maior no eletrodo L , invertendo a polarização $V_L - V_R$, agora com $V_L < V_R$. Chama nossa atenção o fato destes efeitos serem induzidos por um fenômeno de interferência e não só pelo gradiente de temperatura. Pode-se também entender que no caso $S < 0$, o fluxo de elétrons tem o mesmo sentido do que o de energia e a troca de sinal indica a troca desse sentido. Essa troca está associada ao sinal dos portadores e reflete a simetria elétron-buraco no processo de transporte.

Podemos justificar formalmente o comportamento do coeficiente de Seebeck em torno dos mínimos da condutância na região de energia em torno do nível de Fermi. Podemos partir da relação[36]

$$\int_{-1}^{+1} \Phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \approx \Phi(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \dots$$

válida no limite $T \rightarrow 0$. A eq. (4.27) fornece tanto I_0 como I_1 e no limite de baixas

temperaturas $T \rightarrow 0$ podem ser escritas como

$$I_1 = -\frac{2}{h} \int_{-1}^{+1} \varepsilon \mathcal{T}(\varepsilon) \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{2}{h} \varepsilon_F \mathcal{T}(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3h} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial \mathcal{T}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

e

$$I_0 = -\frac{2}{h} \int_{-1}^{+1} \mathcal{T}(\varepsilon) \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{2}{h} \mathcal{T}(\varepsilon_F)$$

que levadas em (4.29) fornece

$$S = -\frac{\pi^2}{3} k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{T}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (5.6)$$

que explica os valores de S a baixas temperaturas e a troca de sinal do coeficiente de Seebeck quando a condutância passa pelo valor mínimo.

Para os casos em que $t = 0.16D$ e $t = 0.32D$ o comportamento da condutância e do coeficiente de Seebeck são semelhantes aos casos $t = -0.16D$ e $t = -0.32D$ estudados e os resultados são apresentados na figura 5.4.

Os gráficos da Fig. 5.5 apresentam a condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura, para valores fixos de $\varepsilon_d = -0.01D$ e $\Gamma = 0.01D$. É o caso em que a condutância para $t_{LR} = -0.32D$ assume um valor mínimo no caso de baixas temperaturas.

5.2 Resultados com o modelo de Anderson

No caso $U = 0$, o Hamiltoniano do modelo torna-se o de modelo de partículas independentes e apenas estados do ponto quântico acoplados com ocupações $n_d = 0$ ou $n_d = 1$ são permitidos no processo de transporte e a densidade espectral que contribui para a condutância é uma lorentziana de meia-largura Γ , como vimos na seção anterior. Entretanto quando $U \neq 0$, o orbital do ponto quântico poderá ser ocupado por até dois elétrons, desde que satisfaça o princípio de exclusão de Pauli. Neste caso, além do estado de energia $\varepsilon = 0$ e $\varepsilon = \varepsilon_d$, haverá os de energia $\varepsilon = 2\varepsilon_d + U$ correspondendo ao estado de nível duplamente ocupado e com spins opostos. Devido à presença do acoplamento do orbital de impureza com as bandas de condução, a ocorrência destas configurações de ocupação do orbital do ponto quântico serão igualmente relevantes na dinâmica de elétrons. Uma consequência disto é a flutuação da ocupação do orbital do ponto quântico que a baixas temperaturas, $T < T_K$, dá origem ao efeito Kondo. A constante T_K é a temperatura de Kondo, como já visto no capítulo III, é

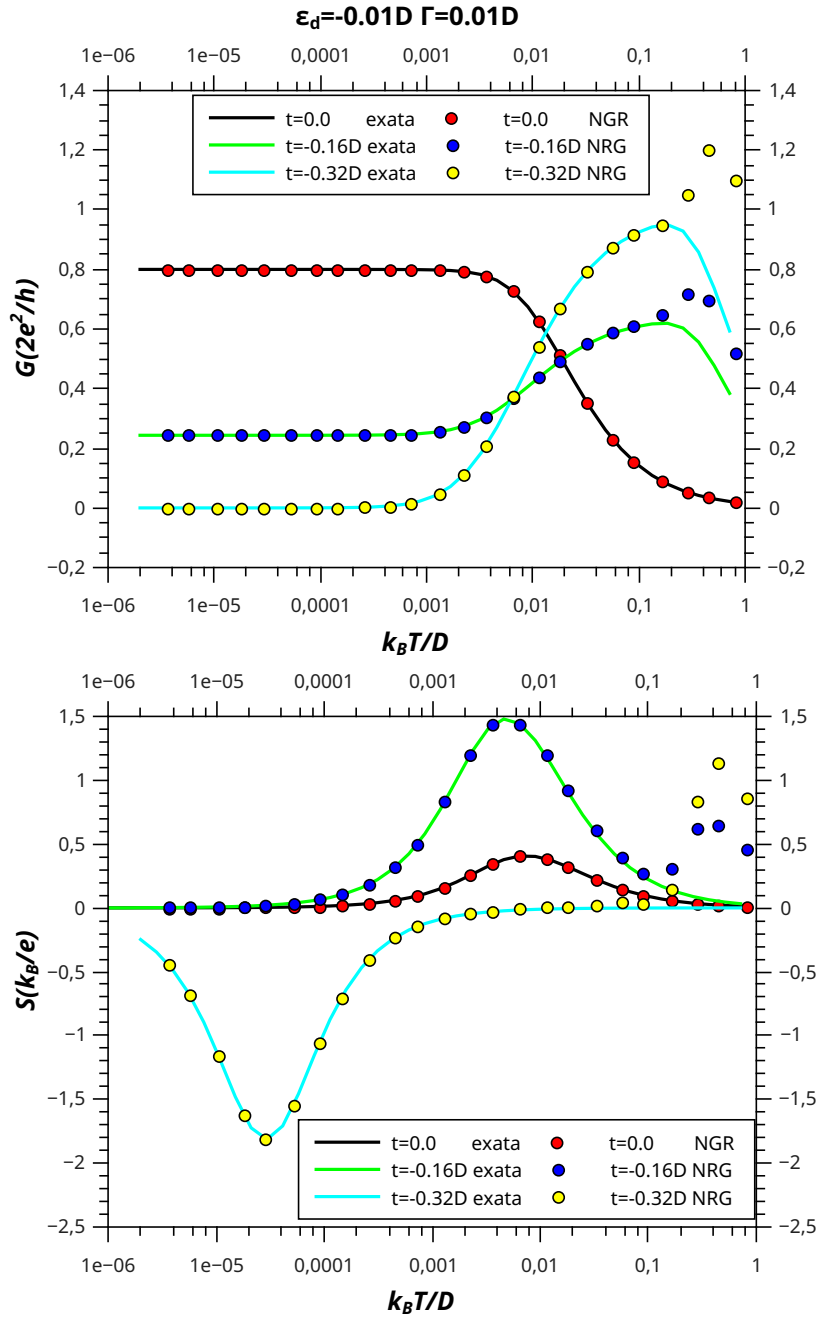


Figura 5.5: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$.

dada por

$$T_K \approx \sqrt{\rho J} \exp\left(-\frac{1}{\rho J}\right)$$

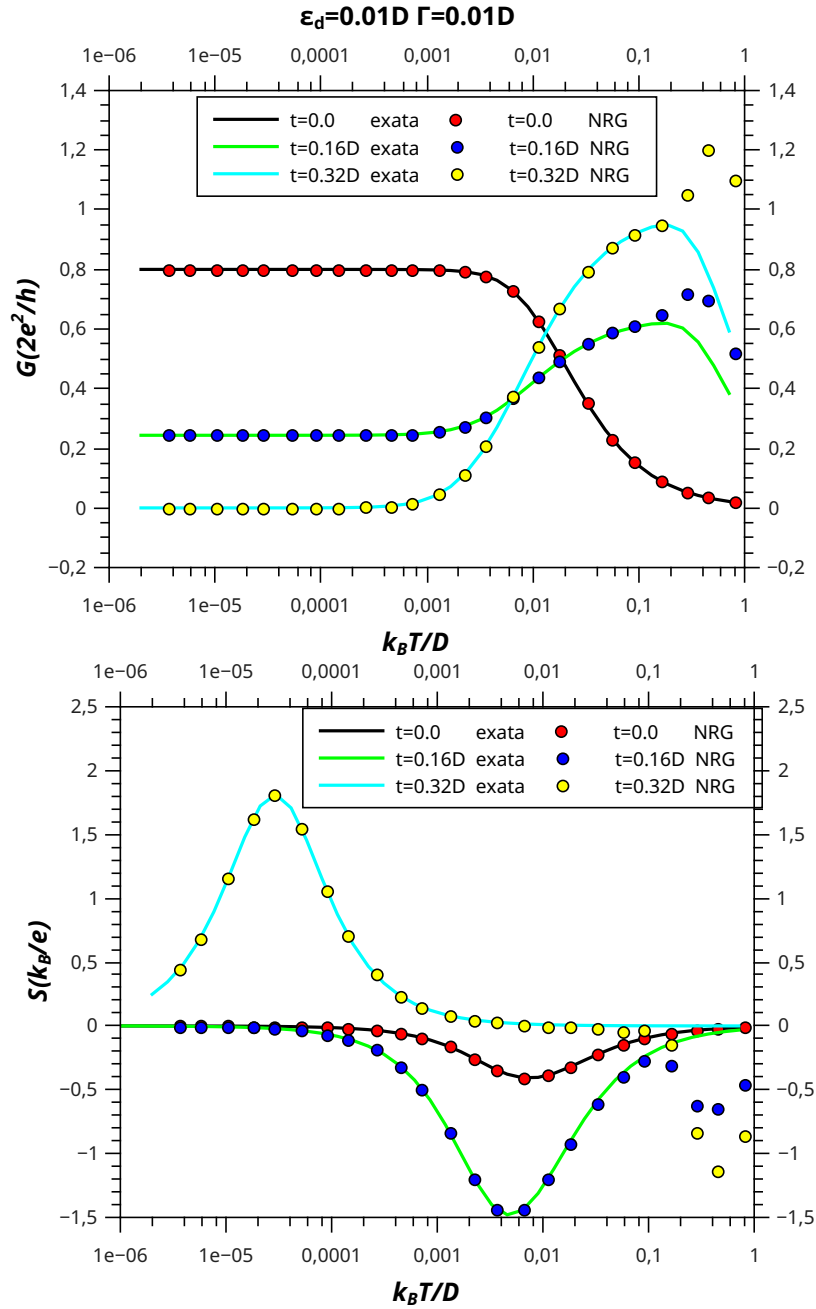


Figura 5.6: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$.

e

$$\rho J = \frac{2\Gamma}{\pi|\epsilon_d|} \frac{U}{\epsilon_d + U}.$$

A presença deste efeito no processo de condução de elétrons pode ser identificada na densidade espectral $\rho_d(\epsilon)$, caracterizada por uma ressonância em $\epsilon = 0$ quando a temperatura for menor

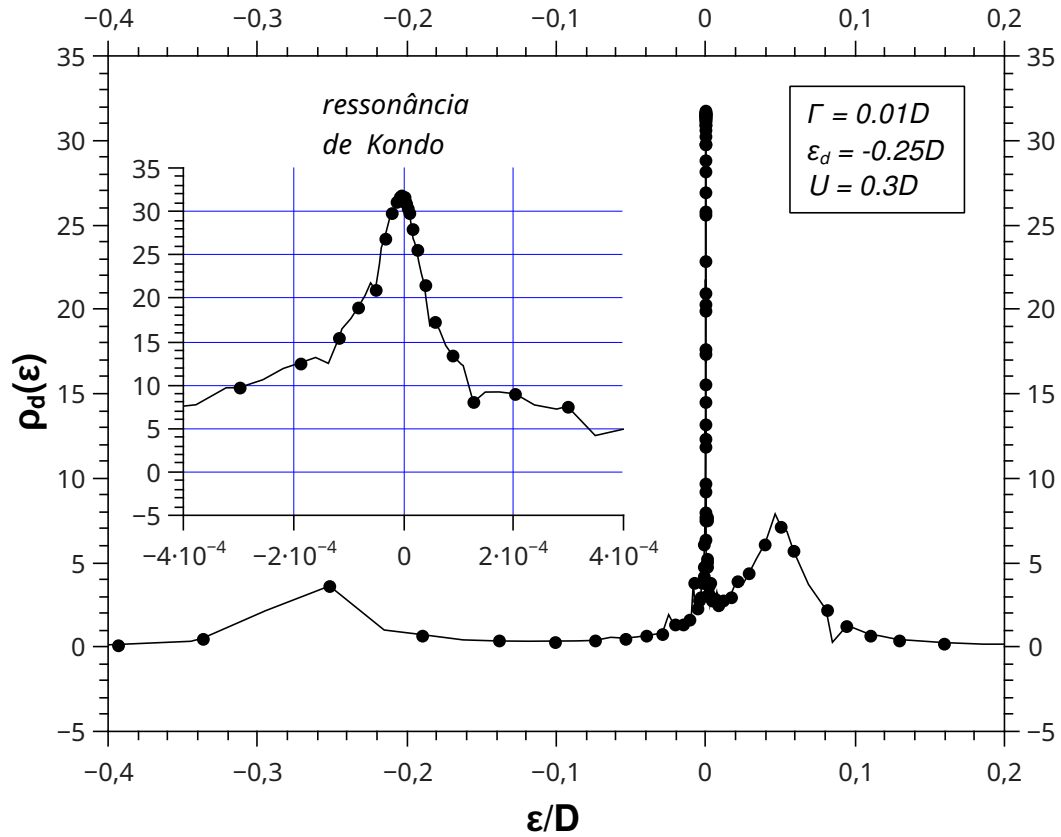


Figura 5.7: Densidade espectral do modelo de Anderson a zero graus calculada via grupo de renormalização. Foi considerado $t = 0$ neste cálculo. A curva mostra a presença destacada da ressonância de Kondo em $\varepsilon = 0$. Destaca-se também a presença de outros dois picos, um em $\varepsilon \approx -0.25D$ e outro em $\varepsilon \approx 0.05D$ que correspondem às energias de excitação (diferença entre os autovalores e a energia do estado fundamental) ε_d e $\varepsilon_d + U$. Mostra-se também a ressonância de Kondo e sua forma na escala de energia da ordem de $10^{-4}D$. Devido à $\partial f_F / \partial \varepsilon$ na expressão da condutância, somente a ressonância de Kondo contribui para a condutância a temperaturas $T \approx 10^{-9}D$

que a temperatura de Kondo T_K . O espectro típico para estas temperaturas é fornecido pela densidade espectral na Fig. 5.7. Lembrando que o coeficiente de transmissão pode ser dado por $\mathcal{T}(\varepsilon) = \pi \rho V^2 \rho_d(\varepsilon)$, a ressonância devido ao efeito Kondo torna a probabilidade de transmissão em $\varepsilon = 0$ unitária.

5.2.1 Condutância Elétrica.

A condutância, dada pela fórmula de Landauer, é apresentada na Fig. 5.8 em função da energia do orbital de ponto quântico ε_d e para um conjunto de quatro valores do parâmetro $t_{R,L}$, doravante representada por t por comodidade. No topo da Fig. 4.8, os gráficos correspondem à condutância no caso $t = 0$ para diferentes valores de temperatura. É o caso em que os elétrons passam apenas pelo orbital do ponto quântico. Para baixas temperaturas, da ordem de $T \approx$

$10^{-9}D$, a condutância é máxima e dada por $2e^2/h$ para valores de ε_d no intervalo $-0.25D < \varepsilon_d < -0.05D$. Para estes valores de ε_d a densidade espectral do orbital do ponto quântico deve ter a forma típica da mostrada na Fig. 4.7, com um máximo pronunciado em $\varepsilon \approx 0$ devido ao efeito Kondo que, combinado com o fator $\partial f_F/\partial \varepsilon$ na fórmula de Landauer leva aos altos valores de condutância. Para temperaturas maiores do que T_K , o efeito Kondo é destruído pela excitações elétricas induzidas termicamente e a densidade espectral $\rho_d(\varepsilon)$ deixa de apresentar o pico de ressonância em $\varepsilon \approx 0$. O resultado disso é a redução nos valores da condutância como pode ser visto nas curvas indicadas nas legendas especificando as temperaturas. Quando se considera $t \neq 0$, permite-se que elétrons possam passar simultaneamente de um eletrodo para outro através de uma segunda trajetória. Isto provoca alterações na condutância através do ponto quântico devido ao fenômeno de interferência como já havíamos visto no caso não interagente. Com $t = 0.16D$, o efeito de interferência destrutiva é visto na região $\varepsilon_d \approx 0$, uma situação em que o orbital do ponto quântico encontra-se degenerado com o nível de Fermi. Para estes valores de ε_d , a contribuição do efeito Kondo é mínima e apenas os estados $d_{\uparrow}^{\dagger}|0\rangle$ e $d_{\downarrow}^{\dagger}|0\rangle$ participam efetivamente do processo de transporte. Os estados $d_{\uparrow}^{\dagger}d_{\downarrow}^{\dagger}|0\rangle$ com energias $\varepsilon \gg \varepsilon_F$ são estados energeticamente desfavoráveis. No entanto, elétrons dos eletrodos com energias no nível de Fermi também podem passar de um eletrodo a outro através da junção dando origem a um processo de interferência. Esta pode ser destrutiva ou construtiva dependendo da energia do orbital do ponto quântico. Quando a energia do orbital do ponto quântico ε_d é da ordem da energia do nível de Fermi ε_F , a interferência destrutiva reduz a condutância praticamente a zero.

No entanto, quando $\varepsilon_d + U \approx \varepsilon_F$, a interferência é construtiva e a condutância atinge o valor máximo. Se $t = -0.16D$, a interferência é construtiva para valores de $\varepsilon_d \approx \varepsilon_F$ e destrutiva na região em que $\varepsilon_d + U \approx \varepsilon_F$. Já nos casos em que $t = \pm 0.32D$, tem interferência destrutiva para energias do orbital ε_d na região $-(\varepsilon_d + U) + \varepsilon_F < \varepsilon_d < \varepsilon_F$ e construtiva fora dela. Na Fig. 4.8 também estão ilustrados o comportamento da condutância em função da temperatura. Como já frisado anteriormente, para baixas temperaturas $T < T_K$, onde $T_K \approx 10^{-4}D$, as curvas de condutância ilustram de forma inequívoca a contribuição do efeito Kondo, que continuam a se manifestar na aptitude de transmissão $\mathcal{T}(\varepsilon)$ com um pico de ressonância em $\varepsilon = \varepsilon_F$, mesmo com $t \neq 0$. Para baixas temperaturas, o fator $-\partial f_F(\varepsilon)/\partial \varepsilon$, é essencialmente $\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ de modo que o produto $-\mathcal{T}(\varepsilon)\partial f_F(\varepsilon)/\partial \varepsilon$ é uma função fortemente concentrada em ε_F e que justifica a presença do efeito Kondo nos resultados. A medida em que a temperatura é aumentada, o efeito Kondo é diminuído e juntamente com o efeito de alargamento da função $\partial f_F(\varepsilon)/\partial \varepsilon$ e com a redução do valor de pico de ressonância, a contribuição de $-\mathcal{T}(\varepsilon)\partial f_F(\varepsilon)/\partial \varepsilon$ é reduzida.

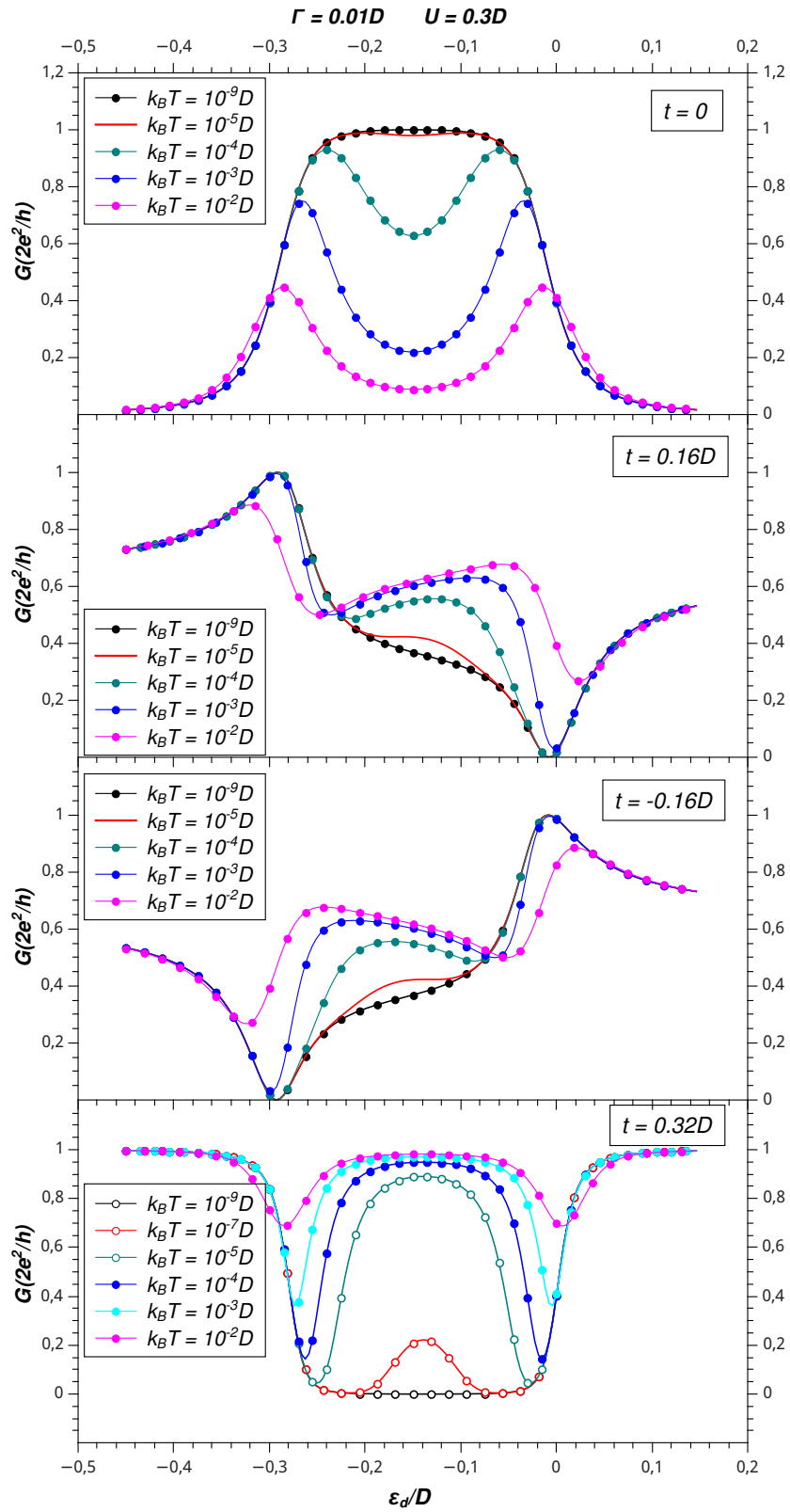


Figura 5.8: Gráficos da condutância em função da energia do orbital do ponto quântico e temperatura e vários valores do parâmetro t .

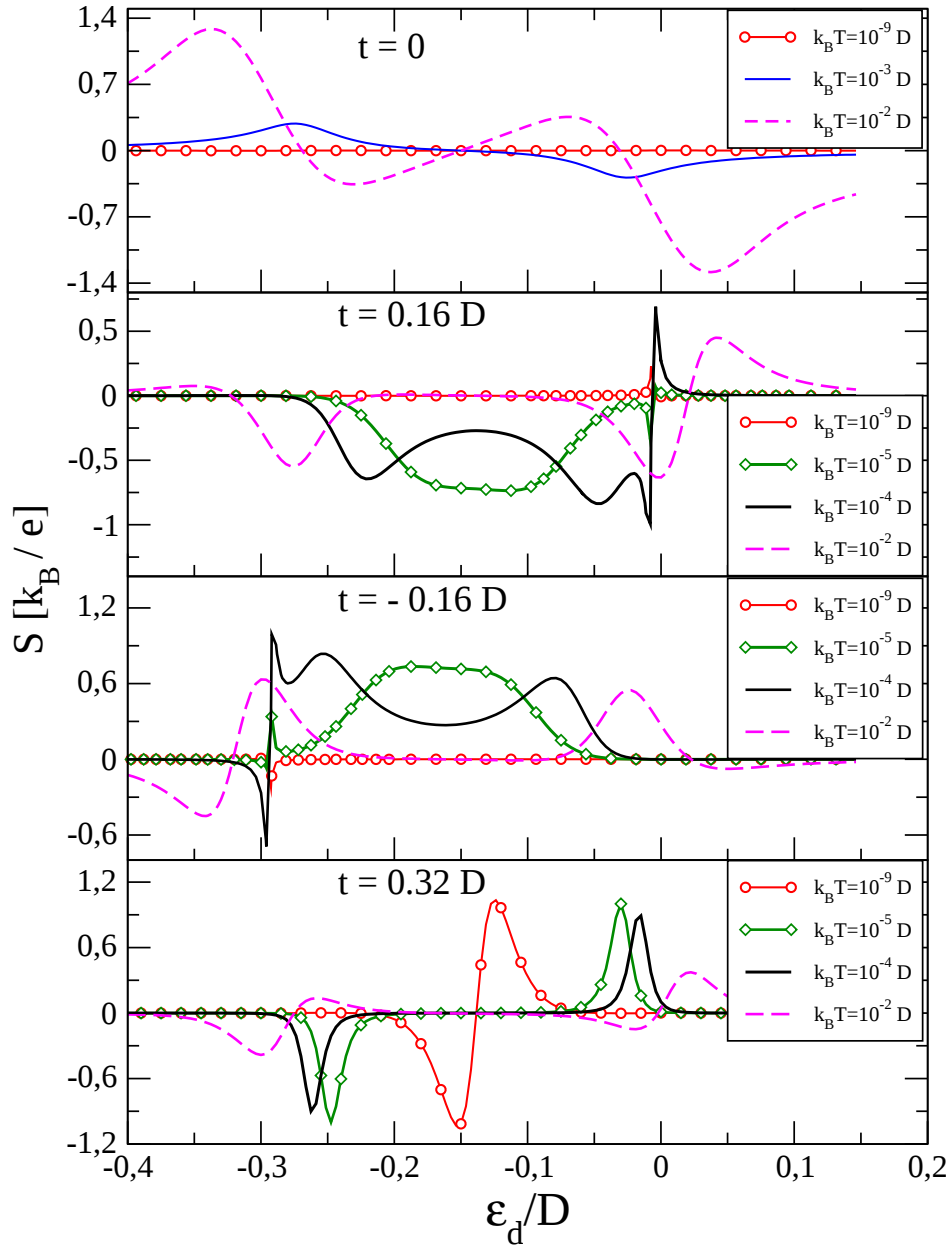


Figura 5.9: Gráficos do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$.

5.2.2 Potencia Termoelétrica.

Com a diagonalização do modelo de Anderson estendido, pôde-se calcular também os coeficiente de Seebeck ou potência termoelétrica e os resultados são apresentados na Fig.5.9.

Relembrando, $S = -(\mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R)/(T_L - T_R)$ fornece uma medida do campo induzido por um gradiente de temperatura. Recorrendo à eq. 4.29, é calculado como a razão entre o fluxo de energia pelo de carga. Também pode-se relacionar S com o coeficiente de Peltier definido por $\Pi = TS$ e que fornece uma medida da energia transportada por unidade de carga. O coeficiente S pode ser positivo ou negativo dependendo dos portadores envolvidos no transporte; se os portadores envolvidos são elétrons o coeficiente S é negativo e se forem buracos, S é positivo. Assim, uma eventual troca no sinal indica uma inversão no sentido do fluxo de energia em relação ao fluxo de cargas.

O estudo da potência termoelétrica para o caso não correlacionado já foi efetuado detalhadamente. Vimos que a inclusão de um novo caminho para a passagem de elétrons do eletrodo L para o R introduz o efeito de interferência de Fano que por sua vez pode provocar mudanças significativas na potência termoelétrica como nos resultados mostrados na fig. 4.6. Por exemplo, no caso $t = 0$, a potência termoelétrica é nula para temperaturas $T \leq 10^{-3}D$. No entanto, para o caso $t = 0.32D$ e $T \approx 10^{-4}$, a potência termoelétrica é da ordem de $k_B/e \approx 86.17\mu V/K$, um valor bem acima do esperado. Em metais normais, a potência termoelétrica é da ordem de $10^{-2}k_B/e \approx 1\mu V/K$. Vale frisar que isso ocorreu apenas pela introdução da interferência de Fano ($t \neq 0$). Para temperaturas $T < 10^{-4}D$ a potência termoelétrica é nula mesmo com $t \neq 0$.

Considere-se agora o caso correlacionado, onde $U = 0.3D$ e $\Gamma = 0.01D$ no modelo de Anderson. Nos resultados mostrados no topo do gráfico da Fig. 5.9, caso em que $t = 0$ e só há um canal para os elétrons passarem do eletrodo L para o R , a potência termoelétrica é nula para temperaturas $T < 10^{-4}D$. Neste caso já há a presença do efeito Kondo na probabilidade de transmissão em $\varepsilon \approx \varepsilon_F$ e apesar do pico de ressonância a baixas temperaturas, a potência termoelétrica é nula nestes casos. Conclui-se que o efeito Kondo não contribui para a potência termoelétrica neste caso. Mais ainda, isto ocorre independentemente da energia do orbital do ponto quântico ε_d . No entanto, quando permitimos um segundo caminho para a passagem de elétrons e conseqüentemente a introdução da interferência de Fano, a potência termoelétrica passa a ter valores incomuns a temperaturas da ordem de $T \approx 10^{-5}D$. Para valores do acoplamento $t = \pm 0.16D$ e de energias do ponto orbital do ponto quântico no intervalo $-0.3 < \varepsilon_d < 0$, a potência termoelétrica atinge valores da ordem de $|S| = 0.5k_B/e$. Isto não ocorria quando foi calculado S no caso $U = 0$. Significa está ocorrendo uma conjunção de efeitos, a da interferência de Fano com o efeito Kondo, ambos contribuindo para a ocorrência de altos valores da potência termoelétrica. Para temperaturas $T_K \ll 10^{-5}D$ no entanto, mesmo com a ocorrência do efeito Kondo, S volta a se anular, como indicam as curvas correspondentes a $T = 10^{-9}D$ nos casos $t = \pm 0.16D$. Outro fato a se destacar em temperaturas $T \approx 10^{-4}D$

e $T \approx 10^{-5}D$ é a mudança do sinal de S quando se muda o sinal de t . Para $t = 0.16D$, S é negativa para $\varepsilon_d < 0$ e positiva para $\varepsilon_d > 0$. Ao se tomar $t = -0.16D$, S passa ser positiva para $\varepsilon_d > -0.3D$ e negativa para $\varepsilon_d < -0.3D$. Como já observado, S representa a razão entre fluxo de energia pelo de carga, e a troca de sinal em S indica que o fluxo de cargas mudou o seu sentido de deslocamento em relação ao de energia. No caso $S < 0$ os portadores responsáveis pela corrente elétrica são elétrons e no caso $S > 0$ passam a ser os buracos. As variações bruscas em S quando $\varepsilon_d \approx 0$ e em $\varepsilon_d \approx -0.3D$ respectivamente nos casos $t = 0.16D$ e $t = -0.16D$, indicam essa troca de portadores.

Continuando a discussão dos resultados apresentados na Fig. 5.9, resta o caso $t = 0.32D$, apresentados pelos gráficos na base do quadro de resultados. Os resultados S para $\varepsilon_d < -0.14D$ são a imagem invertida dos resultados de S para $\varepsilon_d > -0.14D$. No primeiro caso, $S < 0$, de modo que os portadores de corrente elétrica são os elétrons e no segundo caso, $S > 0$ os buracos. Outro fato é que a $T = 10^{-9}D$, S atinge valores da ordem de k_B/e e certamente há novamente a conjunção da interferência de Fano com o efeito Kondo. Já havíamos observado (topo do quadro de resultados) que na ausência da anti-ressonância de Fano ($t = 0$), S era nulo a essa temperatura mesmo na presença do efeito Kondo ($U \neq 0$). A ocorrência do efeito Kondo ou interferência de Fano isoladamente não eleva os valores de $|S|$; é preciso a presença simultânea de ambos efeitos. Também a temperaturas $k_B T = 10^{-5}D$ os valores de $|S|$ são da ordem de k_B/e para valores de $\varepsilon_d \approx 0.05D$ e $\varepsilon_d \approx -0.15D$. As formas de S podem ser explicadas através da eq. 4.35

$$S = -\frac{\pi^2}{3}k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{T}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}.$$

A temperaturas dessa ordem, a condutância G é proporcional ao coeficiente de transmissão $\mathcal{T}$. Analisando as curvas de condutância no caso $t = 0.32D$ na Fig.4.8, pode-se deduzir qualitativamente o comportamento de $1/\mathcal{T} \cdot \partial \mathcal{T} / \partial \varepsilon$. Se ainda for considerado o produto por $k_B T \rightarrow 0$ pode-se compreender o comportamento e a forma de $S(\varepsilon)$.

Após análises das propriedades termoelétricas em função da localização do nível de energia do ponto quântico em relação ao nível de Fermi, é conveniente uma rápida análise destas propriedades em função da temperatura. Na Fig. 5.10, são apresentados os resultados numéricos de $G(T)$, $S(T)$ e da lei de Wiedemann-Franz através do número de Lorenz $\mathcal{L}(T)$ em função da temperatura. Uma escala característica de energia importante é dada por $k_B T_K$ e pode ser obtida da curva $G(T)$ calculada numericamente. A temperatura T_K é avaliada como sendo a temperatura para a qual $G(T) \approx e^2/h$ considerando o caso em que $t = 0$. Este valor corresponde a $k_B T_K \approx 3 \times 10^{-4}D$ quando os parâmetros do modelo de Anderson adotados

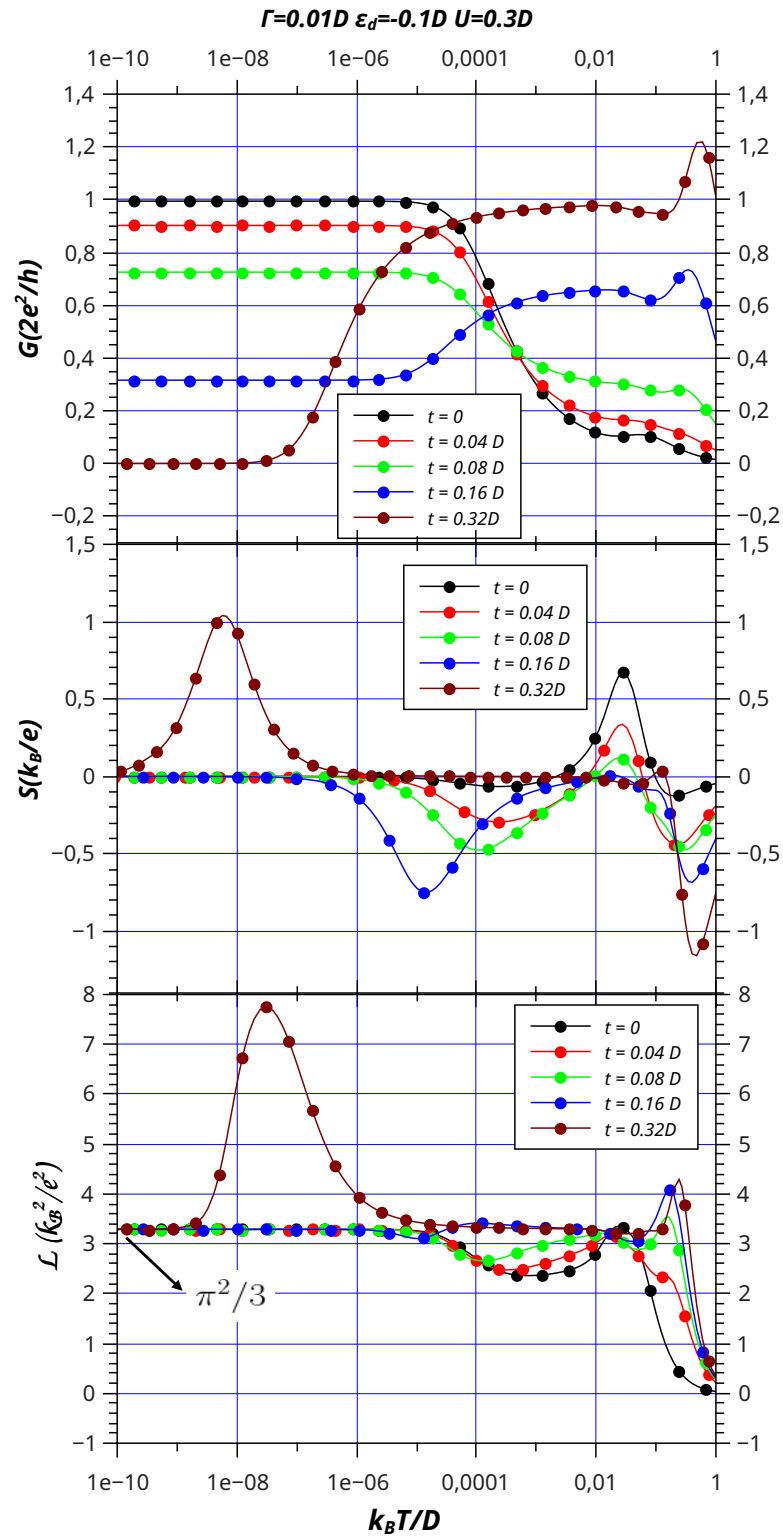


Figura 5.10: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$.

são $\varepsilon_d = -0.1D$, $\Gamma = 0.01D$ e $U = 0.3D$. O efeito Kondo ocorre para temperaturas $T < T_K$ e o enfoque da análise será dedicada a esta região de temperaturas. No conjunto de curvas $G(T)$ rotuladas pelos diferentes valores do parâmetro t , verifica-se a ação da interferência de Fano na passagem de elétrons de um eletrodo para o outro. No caso $t = 0$, os elétrons passam apenas pelo ponto quântico e a condutância se deve exclusivamente ao efeito Kondo que se manifesta através de um pico de ressonância estreito na probabilidade de transmissão $\mathcal{T}(\varepsilon_F)$ para elétrons no nível de Fermi. Ao se permitir a passagem paralela de elétrons através da junção, a diferença de fase desses elétrons com os que passam pelo ponto quântico introduzem a interferência de Fano, e no caso estudado, variando t de $t = 0$ a $t = 0.32D$, o valor da condutância é gradativamente reduzida de seu valor máximo $2e^2/h$ até $G = 0$ devido à interferência destrutiva. No bloco intermediário, apresenta-se as curvas da potência termoelétrica, também rotuladas pelos valores de t . Para temperaturas da ordem de $T \approx 10^{-4}D/k_B$ e $T \approx 10^{-5}D/k_B$, S assume valores da ordem de $-0.5k_B/e$, particularmente para valores de t variando de $t = 0.04D$ a $t = 0.16D$. Porém, para esse conjunto de valores para t , S se anula quando a temperatura é diminuída para valores da ordem de $T = 10^{-9}D/k_B$. Nestes casos, mesmo com a ocorrência do efeito Kondo simultaneamente com a interferência de Fano, S é nula. Entretanto o quadro se modifica quando $t = 0.32D$. A potência termoelétrica S muda de sinal e passa a ter valores $S = k_B/e$. Valores como estes, considerados "colossais", são inesperados para sistemas metálicos como os eletrodos do sistema. É tentador atribuir essa anomalia somente à "impureza magnética" formada no ponto quântico e ao processo de espalhamento decorrente dele. Mas foi verificado que não basta apenas a presença do ponto quântico; é necessário a possibilidade de um segundo caminho de passagem para elétrons de um eletrodo para outro. Assim, a ação da interferência de Fano associada com o efeito Kondo dá origem a valores colossais de S .

Finalmente, na base da figura 5.10, são apresentados os resultados obtidos para o número de Lorenz $\mathcal{L}$ e seu comportamento com a temperatura. A lei de Wiedemann-Franz estabelece que em um sistema metálico

$$\kappa = \mathcal{L}T\sigma$$

onde

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2}$$

é definido como número de Lorenz onde κ e σ são respectivamente a condutividade térmica

e elétrica. Neste trabalho foi calculado a quantidade equivalente definida como $\mathcal{L} = \kappa/(TG)$ onde agora κ e G são respectivamente a condutância térmica e elétrica. Na figura ela foi apresentada em unidades de k_B^2/e^2 . Nos casos em que $t = 0$ até $t = 0.16D$ os resultados para o número de Lorenz são satisfatórios para temperaturas $T < T_K$. No entanto para $t = 0.32D$ a lei de Wiedemann-Franz só passa a ser obedecida para temperaturas menores do que $T = 10^{-9}D/k_B$. Pode-se concluir que, independentemente de t , a lei é obedecida pelo sistema no limite $T \rightarrow 0$ e neste limite se tem $\mathcal{L} = (\pi^2/3)k_B^2/e^2$.

5.2.3 Condutância Térmica.

A condutância térmica foi calculada através da eq. 4.32. e os resultados numéricos estão apresentados na Fig.5.11. A forma das curvas κ/T lembram bastante as da condutância elétrica G apresentadas na Fig.5.8 e este é um resultado esperado devido à lei de Wiedmann-Franz. E isto parece ser o caso para $t = 0$, $t = 0.04D$, $t = 0.08D$ e $t = 0.16D$ e para temperaturas $T < T_K$ como já vimos recentemente na análise de $\mathcal{L}$. Vimos que nestes casos $\mathcal{L}$ era constante e assim sendo concluímos que κ/T é proporcional a G . Apenas para o caso $t = 0.32D$ e a temperaturas $T = 10^{-9}D/k_B$ a quantidade $\mathcal{L}$ é bem maior que $(\pi^2/3)k_B^2/e^2$. No entanto, essa diferença parece não interferir nos resultados obtidos para a condutância térmica a ponto de modificar a semelhança entre as curvas κ/T e as G . Porém a semelhança se justifica porque os elétrons são os portadores de calor e portanto a manifestação do efeito Kondo e da interferência de Fano devem se refletir nas curvas da condutância térmica tal como o foram nas curvas de condutância elétrica.

5.2.4 Efeitos da discretização

Após estas discussões, é oportuno fazer algumas observações sobre os efeitos da discretização nos resultados obtidos para a condutância G e coeficiente de Seebeck S . Para um dado valor de z , essas grandezas oscilam com a temperatura e este comportamento é tipicamente induzido pela discretização da banda de condução. A figura 5.12 mostra o coeficiente de Seebeck em função da temperatura para dois casos: $z = 0.5$ (curva azul) e $z = 1.0$ (curva vermelha) e ilustram bem esse comportamento típico. Em ambos os casos, os coeficientes S calculados oscilam em torno do valor esperado (curva verde), porém com fases diferentes. Embora o método estabeleça que se calcule a média $\int S(z)dz/\int dz$, notadamente a média simples $[S(z = 0.5) + S(z = 1.0)]/2$ já é suficiente para eliminar os desvios em $S(z)$. Verifica-se então que a diferença de fase é praticamente π . O mesmo ocorre quando se considera outros pares de valores para z . Por exemplo, verifica-se que o mesmo ocorre para $[S(z = 0.25) +$

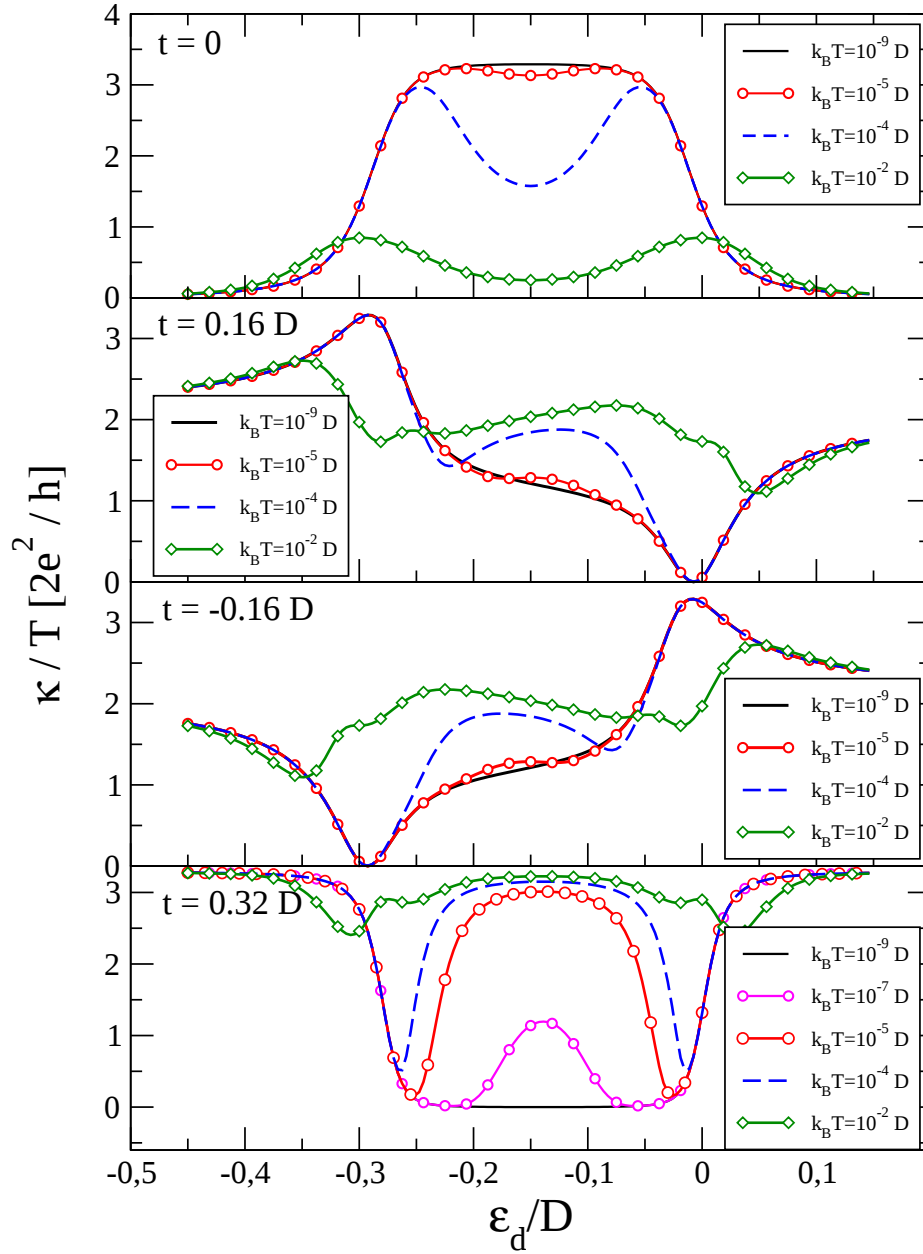


Figura 5.11: Gráficos da condutância e coeficiente de Seebeck em função da temperatura e vários valores do parâmetro t_{LR} . O nível de impureza foi considerado em ressonância com o nível de Fermi para que em condições normais ($t_{LR} = 0$) a condutância tenha valor próximo a $2e^2/h$.

$S(z = 0.75)]/2$. Também nestes casos, o processo de discretização através do parâmetro z apresentado no capítulo 2 permite corrigir os efeitos introduzidos pela discretização e o procedimento de cálculo de médias, um método eficiente para o cálculo dos coeficiente de transporte. Quanto à condutância G , também oscila em torno do valor esperado e o mesmo procedimento de médias fornece os resultados corretos.

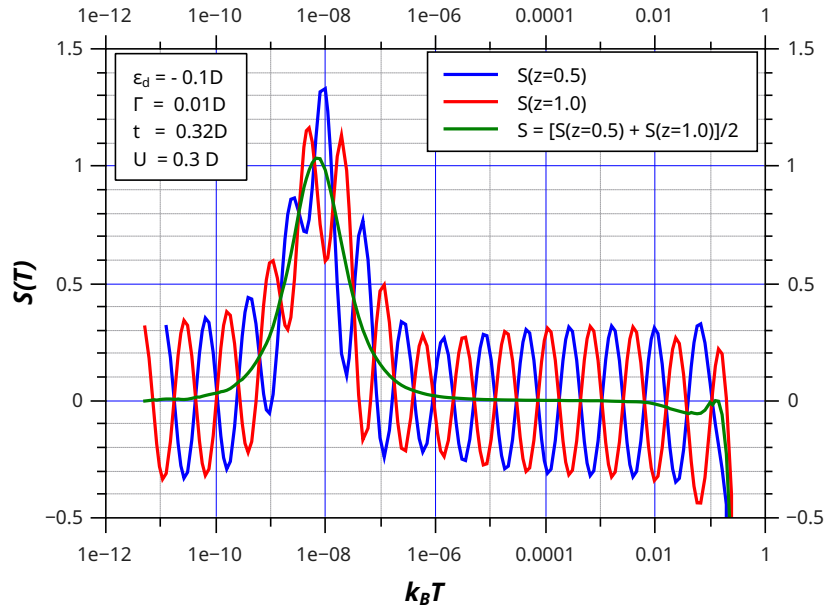


Figura 5.12: Oscilações da condutância em função da temperatura e o comportamento em função do parâmetro z

Os efeitos da discretização dependem do valor do parâmetro de discretização Λ . A amplitude de oscilação é menor quanto menor for Λ e no limite $\Lambda \rightarrow 1$ elas devem desaparecer. Há no entanto um preço a ser pago para se trabalhar com Λ menores, por exemplo $\Lambda = 2.0$; o tempo de processamento aumenta muito, sobretudo se os fenômenos estudados são de baixas temperaturas. O processo de diagonalização iterativa exige a diagonalização de matrizes muito grandes a cada iteração. Tipicamente da ordem de 600×600 por iteração quando se adota $\Lambda = 3.0$ e neste caso, já ocorrem os desvios em torno dos resultados esperados, embora as amplitudes de oscilação sejam menores do que as apresentadas nos resultados da figura 5.12. A implementação da versão da NRG apresentada no capítulo 2 permite trabalharmos com Λ maiores ($\Lambda = 6.0$ para cálculo da G e S), e atingir escalas de energia menores, da ordem de $k_B T \approx 10^{-10} D$ com poucas iterações (quando comparadas com o caso $\Lambda = 3.0$) para diagonalização do Hamiltoniano de Anderson. Isto ocorre porque as dimensões das matrizes a serem diagonalizadas a cada iteração são menores do que o do caso $\Lambda = 3.0$. Ainda que os desvios manifestados através das oscilações tenham amplitudes maiores, a introdução do

parâmetro z na técnica NRG (capítulo 2) permite eliminar o efeito de discretização através de médias $\int S(z)dz / \int dz$ fornecendo resultados essencialmente "exatos". Há um ganho valioso de tempo de processamento para a diagonalização do Hamiltoniano além de permitir a aplicação da técnica NRG com a utilização de computadores mais modestos quanto a recursos de processamento.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho fizemos uma revisão detalhada da técnica de grupo de renormalização originalmente introduzida para o estudo de efeitos derivados do espalhamento de elétrons por um orbital localizado (impureza magnética, quantum dots, etc.) em um meio metálico, aqui considerado como um gas de elétrons independentes. O espalhamento se deve à interação elétron-elétron entre elétrons incidentes com os localizados, e que dão origem ao efeito Kondo. Além da apresentação da versão original de Wilson, fizemos uma discussão da generalização que propusemos para cálculo de propriedades dinâmicas como a densidade espectral de orbitais localizados e que se tornou também um método eficiente para o cálculo dos coeficiente de transporte através de quantum dots. Pôde-se assim resolver problemas envolvendo elétrons interagentes até então conhecidos por resultados obtidos por técnicas perturbativas. Os detalhes das contribuições para torná-la uma técnica mais geral foram apresentados no capítulo 2. Já no capítulo 3, os efeitos decorrentes da interação elétron-elétron nesses orbitais puderam ser caracterizados em cálculos de espectros de fotoemissão de orbitais localizados estudando modelos mais elaborados como o modelo de Anderson-Newns e o modelo de Anderson propriamente dito. Procurou-se compreender os efeitos da correlação eletrônica em quantidades dinâmicas, como o espectro de fotoemissão de raios-X de impurezas. No caso do modelo de Anderson-Newns, até mesmo uma análise através do método Hartree-Fock foi realizada para interpretar a densidade espectral de impureza calculada via NRG. Pudemos concluir que, embora uma interação elétron-elétron fosse considerada no espalhamento por impureza, o efeito na densidade espectral calculada via NRG resumiu-se em um deslocamento e atenuação do pico de ressonância, um efeito que poderia ser obtido com o modelo ressonante usual. Quanto ao modelo de Anderson, um efeito persistentemente estudado e perseguido nesses espectros era o efeito Kondo. Pudemos mostrar a forma e as características deste efeito através do cálculo da densidade espectral de impureza aplicando a técnica de renormalização generalizada

e verificar que este se manifesta como um pico de ressonância agudo no nível de Fermi. Tão importante quanto diagonalizar um Hamiltoniano envolvendo interações de muitos-corpos, é a aplicação dos seus autovalores e autovetores para se calcular as funções de correlação. Todo o processo de diagonalização via NRG está baseado em uma banda de condução discretizada e uma dificuldade é a construção de quantidades dinâmicas no espectro contínuo partindo de um conjunto de autovalores e autovetores discretos. No capítulo 3, mostramos como quantidades como a densidade espectral puderam ser calculadas em termos de uma variável contínua (energia) aplicando a versão da técnica NRG apresentada no capítulo 2.

Outros problemas fundamentais foram resolvidos. Trata-se de cálculo dos coeficientes de transporte em dispositivos nanoscópicos, mais especificamente o SET (single electron transistor). Também nestes casos fez-se uma aplicação bem sucedida da técnica NRG. Pudemos calcular a condutância e o coeficiente de Seebeck e verificar como o efeito Kondo se manifesta nestes coeficientes. Chama atenção a condutância máxima através do SET mesmo não havendo uma diferença de potencial através do dispositivo e mesmo não havendo a presença de um nível de energia do quantum dot em ressonância com o nível de Fermi. Uma condutância máxima não é esperada nestas condições. Contudo, pudemos mostrar que a condutância toma valores elevados devido ao canal no nível de Fermi aberto pelo efeito Kondo. Também pudemos verificar como uma anti-ressonância de Fano pode interferir no processo de transporte de carga e calor através de um SET. Qualquer ponte, por exemplo contactos espúrios, que se estabeleça entre os eletrodos do dispositivo além do caminho estabelecido pelo ponto quântico, introduz efeitos de interferência no transporte. A presença destes efeitos causa modificações drásticas tal como reduzir o valor da condutância a zero mesmo na presença do efeito Kondo. Estas conclusões foram apresentadas detalhadamente no capítulo 5. Outros fatos também chamaram atenção. Pudemos verificar efeitos inesperados nos valores do coeficiente de Seebeck no regime de baixas temperaturas. Valores elevados não são esperados quando o modelo de Anderson é adotado para descrever o transporte no SET. No entanto, quando permitimos outra trajetória para o trânsito de elétrons, efeitos de interferência podem induzir valores elevados no coeficiente de Seebeck, mesmo a baixas temperaturas. Pudemos verificar que esse efeito é puramente um efeito de defasagem entre as funções de onda de elétrons em diferentes caminhos adotados entre os eletrodos. Outro fato verificado é que esta manifestação ocorre somente quando os parâmetros do modelo favorecem a ocorrência simultânea do efeito Kondo e do efeito da anti-ressonância de Fano. Para estes parâmetros adotados, a condutância é nula devido ao efeito de interferência destrutiva e o efeito Kondo, embora presente, fica mascarado por efeito de interferência. A condutância nula não significa que o canal de passagem de cargas tenha sido eliminada; indica apenas que um igual número

de cargas negativas e positivas se deslocam em sentidos opostos. O coeficiente de Seebeck pode então ter valores elevados pois a separação dessas cargas induzidas por um gradiente de temperatura pode induzir uma diferença de potencial elevada. A discussão detalhada destes fenômenos foram apresentadas no capítulo 5 deste trabalho.

Encerrando a apresentação, fica a conclusão de que a técnica NRG é uma técnica muito eficiente para solucionar problemas decorrentes do acoplamento de orbitais localizados com um meio metálico. É ainda uma técnica atual e pode ser aplicada em problemas de transporte em dispositivos nanoestruturados envolvendo vários pontos quânticos e modelos envolvendo vários canais transporte, no estudo de átomos ou moléculas adsorvidas em superfícies metálicas ou ainda nas propriedades de transporte em substratos metálicos com impurezas diluídas em seu volume.

Apêndice A

Indexação dos operadores através da energia

Esta discussão está baseada naquela apresentada na ref por Krishna-Murthy, et. all). A transformação do Hamiltoniano apresentado na Eq.3.5 para o apresentado na Eq.3.6 pode ser iniciada pela transformação do operador discreto $c_{\vec{k}}$ para o do espaço contínuo $a_{\vec{k}}$

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} &\rightarrow \int d^3k \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \\ \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} &\rightarrow \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \right]^{1/2} \int d^3k a_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

onde $\mathcal{V}$ é o volume do sistema.

Pode-se representar esse novo operador através dos harmônicos esféricos via expansão

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}} &= \frac{1}{k} \sum_{k,l,m} a_{k,lm} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ a_{k,l,m} &= k \int d\theta d\varphi \sin\theta \cos\varphi Y_{l,m}(\theta, \varphi) a_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

que satisfaz

$$a_{k,l,m}, a_{k',l',m'} = \delta(k - k') \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} .$$

Assim, considerando que $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_k$ nós temos

$$\begin{aligned} \int d^3k \varepsilon_k a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} &= \sum_{l,m} \int dk \varepsilon_k a_{k,l,m}^\dagger a_{k,l,m} \\ \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \right]^{1/2} \int d^3k a_{\vec{k}} &= \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \right]^{1/2} \int dk k a_{k,0,0}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Consequentemente, precisamos trabalhar apenas com a banda $l = 0$, $m = 0$ (mas mantendo degenerescência de spin) e doravante trabalharemos com $a_k \equiv a_{k,0,0}$.

A seguir, introduzimos a representação por energia definindo $a_\varepsilon = (d\varepsilon_k/dk)^{-1/2} a_k$ quando $\varepsilon = \varepsilon_k$. Assim,

$$\{a_\varepsilon, a_{\varepsilon'}\} = \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)^{-1} \delta(k - k') = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (\text{A.4})$$

Considerando D a meia largura da banda de condução, com origem no nível de Fermi, então

$$\begin{aligned} \int dk \varepsilon_k a_k^\dagger a_k &= \int dk \varepsilon_k \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right) a_\varepsilon^\dagger a_\varepsilon = \int_{-D}^D d\varepsilon a_\varepsilon^\dagger a_\varepsilon \\ \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \right]^{1/2} \int dk k a_k &= \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \right]^{1/2} \int dk k \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)^{1/2} a_\varepsilon \\ &= \left[\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \right]^{1/2} \int d\varepsilon k_\varepsilon \left(\frac{dk}{d\varepsilon} \right)^{1/2} a_\varepsilon \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Utilizando a definição de densidade de estados $\rho(\varepsilon) = (\mathcal{V}/2\pi^2) k^2 (dk/d\varepsilon)$ obtemos

$$\left(\frac{\mathcal{V}}{2\pi^2} \right)^{1/2} \int dk k a_k = \int_{-D}^D d\varepsilon [\rho(\varepsilon)]^{1/2} a_\varepsilon \quad (\text{A.6})$$

Por conveniência de notação, vamos reintroduzir c no lugar de a . Fazendo isto, o Hamiltoniano da Eq. 3.6 fica totalmente esclarecido.

Apêndice B

Coeficientes codiagonais

Neste apêndice, será apresentado o procedimento através do qual o espectro contínuo da banda de condução foi transformado para a sua forma tridiagonal e como os coeficientes codiagonais foram calculados. O Hamiltoniano de condução na forma tridiagonal dada na eq. 2.15,

$$H_c = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n).$$

Consideremos por conveniência reescrevê-la na forma

$$H_c = H_N + \epsilon_N^{(z)} (f_N^\dagger f_{N+1} + f_{N+1}^\dagger f_N) + R_N \quad (\text{B.1})$$

onde H_N

$$H_N = \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) \quad (\text{B.2})$$

e

$$R_N = \sum_{n=N+1}^{\infty} \epsilon_n^{(z)} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) \quad (\text{B.3})$$

de forma que, para $i > N$, f_i comuta com H_N , enquanto que para $i \leq N$, f_i comuta com R_N .

Nós queremos determinar os coeficientes $\epsilon_n^{(z)}$ nas equações B1 e B2. Como etapa preliminar, para um dado inteiro N e um inteiro não negativo $n < N$, precisamos demonstrar a seguinte identidade:

$$f_N (H_N)^n f_0^\dagger |0\rangle \equiv 0 \quad (0 \leq n \leq N), \quad (\text{B.4})$$

onde $|0\rangle$ é o estado aniquilado por todos os c_ε .

A demonstração se faz recursivamente. Para $N = 1$, a eq. B4 satisfaz

$$f_1 f_0^\dagger |0\rangle = 0 \quad (\text{B.5})$$

já que f_1 e $f_0^\dagger$ são ortogonais.

Para completar o argumento, assumimos que

$$f_{N-1} (H_{N-1})^m f_0^\dagger |0\rangle = 0 \quad (0 \leq m \leq N-1) \quad (\text{B.6})$$

e para provar B4, para o caso $n < N$, considere a identidade

$$(H_N)^n f_0^\dagger |0\rangle = (A + B + C)^n f_0^\dagger |0\rangle \quad (\text{B.7})$$

onde $A = H_{N+1}$, $B = \epsilon_{N-1}^{(z)} f_N^\dagger f_{N-1}$, e $C = B^\dagger$.

A expansão binomial na Eq. B7 produz vários termos, mas para qualquer inteiro $0 \leq m \leq n-1$, a Eq. B6 torna $BA^m f_0^\dagger |0\rangle = 0$, enquanto que a igualdade $[H_{N-1}, f_N] = 0$ torna $CA^m f_0^\dagger |0\rangle = 0$. Um único termo (A^n) contribui e então

$$(H_N)^n f_0^\dagger |0\rangle = (H_{N-1})^n f_0^\dagger |0\rangle \quad (0 \leq n < N). \quad (\text{B.8})$$

Uma vez que o operador f_N comuta com $(H_{N-1})^n$, a Eq. B4 é satisfeita.

Uma outra relação auxiliar é necessária. Considere a o estado resultante de repetidas aplicações do Hamiltoniano H_c sobre $f_0^\dagger |0\rangle$. De acordo com B1, podemos escrever

$$(H_c)^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle = (\tilde{A} + \tilde{B} + \tilde{C})^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle, \quad (\text{B.9})$$

onde $\tilde{A} = H_N$, $\tilde{B} = \epsilon_N^{(z)} f_{N+1}^\dagger f_N$ and $\tilde{C} = \tilde{B}^\dagger + R_N$.

Novamente, a maioria dos termos da expansão binomial se anula. Isto ocorre porque (i) para $0 \leq m < N$, de acordo com B4, $\tilde{B} \tilde{A}^m f_0^\dagger |0\rangle = 0$, e (ii) ambos f_{N+1} e R_N comuta com $H_N \equiv \tilde{A}$, e portanto para qualquer $m \geq 0$, $\tilde{C} \tilde{A}^m f_0^\dagger |0\rangle = 0$. Assim, somente dois termos ($\tilde{A}^{N+1}$ e $\tilde{B} \tilde{A}^N$) contribuem para a expansão, e a Eq. B9 resulta em

$$(H_c)^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle = (H_N)^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle + \epsilon_N^{(z)} f_{N+1}^\dagger f_N (H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Essa identidade é fundamental para a determinação dos $\epsilon_n^{(z)}$. Entretanto, para simplificar

esta última expressão, considere a identidade dada em B7 para $n = N$:

$$(H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle = (A + B + C)^N f_0^\dagger |0\rangle. \quad (\text{B.11})$$

Seguindo o raciocínio que converteu B9 em B10, vamos converter B11 em

$$(H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle = (H_{N-1})^N f_0^\dagger |0\rangle + \epsilon_{N-1}^{(z)} f_N^\dagger f_{N-1} (H_{N-1})^{N-1} f_0^\dagger |0\rangle \quad (\text{B.12})$$

Uma vez que f_N comuta com H_{N-1} , f_N aniquila o primeiro termo da direita. Operando com este em ambos os lados da Eq. B12, então

$$f_N (H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle = \epsilon_{N-1}^{(z)} f_{N-1} (H_{N-1})^{N-1} f_0^\dagger |0\rangle. \quad (\text{B.13})$$

Fazendo $N \rightarrow N - j$ ($j = 1, 2, \dots, N - 1$) em ambos os lados desta equação, nós geramos $N - 1$ equações que, combinadas com a Eq. B13, fornece

$$f_N (H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle = \epsilon_{N-1}^{(z)} \epsilon_{N-2}^{(z)} \dots \epsilon_1^{(z)} f_1 \epsilon_0^{(z)} f_1^\dagger f_0 f_0^\dagger |0\rangle \quad (\text{B.14})$$

que é equivalente a

$$f_N (H_N)^N f_0^\dagger |0\rangle = \prod_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^{(z)} |0\rangle. \quad (\text{B.15})$$

Nós agora levamos este resultado na Eq. B10 para obter

$$(H_c)^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle = (H_{N+1})^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle + \prod_{n=0}^N \epsilon_n^{(z)} f_{N+1}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{B.16})$$

Agora, calculamos a norma de ambos os lados desta equação obtendo

$$\langle 0 | f_0 (H_c)^{2N+2} f_0^\dagger |0\rangle = \langle 0 | f_0 (H_N)^{2N+2} f_0^\dagger |0\rangle + \prod_{n=0}^N (\epsilon_n)^2. \quad (\text{B.17})$$

Para mostrar que esta expressão é idêntica à Eq. 2.16, precisamos achar uma expressão analítica para o valor esperado do lado esquerdo da Eq. B17, isto é, para a norma do estado $|\Phi_N\rangle \equiv (H_c)^{N+1} f_0^\dagger |0\rangle$. Dado que $H_c |0\rangle = 0$ por definição, pela comutação sucessiva de H_c com f_0 nós achamos que

$$|\Phi_{N+1}\rangle = [H_c, [H_c, \dots, [H_c, f_0^\dagger] \dots]] |0\rangle. \quad (\text{B.18})$$

Ainda que trabalhoso, este comutador múltiplo pode ser calculado facilmente:

$$\begin{aligned} [H_c, [H_c, \dots, [H_c, f_0^\dagger] \dots]] &= \left[\frac{1 - \Lambda^{-z}}{2} \right]^{1/2} [a^\dagger - (-1)^N b^\dagger] [E_0(z, \Lambda)]^{N+1} + \\ &+ \left[\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right]^{1/2} \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{(1-z-m)/2} [E_m(z, \Lambda)]^{N+1} [a_m^\dagger - (-1)^N b_m^\dagger]. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

A norma $\langle \Phi_{N+1} | \Phi_{N+1} \rangle \equiv F_N(z, \Lambda)$ é então

$$F_N(z, \Lambda) = (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^{2N+2} + (1 - \Lambda^{-z}) [E_0(z, \Lambda)]^{2N+2}. \quad (\text{B.20})$$

Levando esta expressão no lado esquerdo da Eq B17 fornece finalmente a Eq.2.16

Apêndice C

Funções de Green

As funções de Green introduzidas no capítulo 3, nas equações 3.11, 3.12 e 3.13 podem ser obtidas analiticamente. O Hamiltoniano em questão é

$$H = \tilde{\varepsilon}_d d^\dagger d + \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \tilde{V} \sum_k (c_k^\dagger d + H.c.) + \tilde{G} \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_k.$$

As funções de Green $G_{d,d}(\omega)$, $G_{k,d}(\omega)$, $G_{k,d}(\omega)$ e $G_{k',k}(\omega)$ são as transformadas de Fourier das funções retardadas definidas por

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{d,d}(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle d(t) d^\dagger(t') + d^\dagger(t') d(t) \rangle \\ \mathcal{G}_{d,k}(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle d(t) c_k^\dagger(t') + c_k^\dagger(t') d(t) \rangle \\ \mathcal{G}_{k,d}(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle c_k(t) d^\dagger(t') + d^\dagger(t') c_k(t) \rangle \\ \mathcal{G}_{k,k'}(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle c_k(t) c_{k'}^\dagger(t') + c_{k'}^\dagger(t') c_k(t) \rangle \end{aligned} \quad (C.1)$$

onde os operadores estão definidos na representação de Heisenberg. São do tipo

$$O(t) = e^{iHt} O e^{-iHt}$$

e sua evolução temporal é regida pelas equações de movimento de Heisenberg dadas na forma

$$i\hbar \frac{\partial O(t)}{\partial t} = [O(t), H] \quad (C.2)$$

Das equações de movimento para as funções de Green tem-se

$$i \frac{\partial \mathcal{G}_{d,d}(t)}{\partial t} = \delta(t) + \tilde{\varepsilon}_d \mathcal{G}_{d,d}(t) + \tilde{V} \sum_k \mathcal{G}_{k,d}(t) \quad (C.3)$$

$$i \frac{\partial \mathcal{G}_{k,d}(t)}{\partial t} = \varepsilon_k \mathcal{G}_{k,d}(t) + \tilde{V} \mathcal{G}_{d,d}(t) + \tilde{G} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',d}(t) \quad (\text{C.4})$$

$$i \frac{\partial \mathcal{G}_{d,k}(t)}{\partial t} = \tilde{\varepsilon}_d \mathcal{G}_{d,k}(t) + \tilde{V} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',k}(t) \quad (\text{C.5})$$

$$i \frac{\partial \mathcal{G}_{k',k}(t)}{\partial t} = \delta(t) \delta_{k',k} + \varepsilon_k \mathcal{G}_{k',k}(t) + \tilde{V} \mathcal{G}_{d,k}(t) + \tilde{G} \sum_{k''} \mathcal{G}_{k'',k}(t) \quad (\text{C.6})$$

onde foi considerado $\hbar = 1$ para simplificar a notação.

Com as relações das funções de Green com suas transformadas estabelecidas com

$$\mathcal{G}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{d,d}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}_d + i\eta} + \frac{\tilde{V}}{\omega - \tilde{\varepsilon}_d + i\eta} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',d}(\omega) \\ \mathcal{G}_{k,d}(\omega) &= \frac{\tilde{V}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{\tilde{G}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \sum_{k''} \mathcal{G}_{k'',d}(\omega) \\ \mathcal{G}_{d,k}(\omega) &= \frac{\tilde{V}}{\omega - \varepsilon_d + i\eta} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',k}(\omega) \\ \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) &= \frac{\delta_{k,k'}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{\tilde{V}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \mathcal{G}_{d,k'}(\omega) + \frac{\tilde{G}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \sum_{k''} \mathcal{G}_{k'',k'}(\omega) \quad (\text{C.7}) \end{aligned}$$

Seja

$$\Sigma(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\eta}$$

Resolvendo o sistema acima, obtem-se

$$\mathcal{G}_{d,d}(\omega) = \frac{1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)[1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)] - \tilde{V}^2\Sigma(\omega)} \quad (\text{C.8})$$

$$\sum_k \mathcal{G}_{k,d}(\omega) = \sum_k \mathcal{G}_{d,k}(\omega) = \frac{\tilde{V}\Sigma(\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)[1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)] - \tilde{V}^2\Sigma(\omega)} \quad (\text{C.9})$$

$$\sum_{k,k'} \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) = \frac{\Sigma(\omega)}{1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)} \left\{ 1 + \frac{\tilde{V}^2\Sigma(\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)[1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)] - \tilde{V}^2\Sigma(\omega)} \right\} \quad (\text{C.10})$$

$$= \frac{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)\Sigma(\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)[1 - \tilde{G}\Sigma(\omega)] - \tilde{V}^2\Sigma(\omega)} \quad (\text{C.11})$$

Considerando o caso de banda de condução com meia largura $D = 1$ tem-se

$$\begin{aligned} \text{Re}\Sigma(\omega) &= \rho \ln \left| \frac{1 + \omega}{1 - \omega} \right| \\ \text{Im}\Sigma(\omega) &= -\pi \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k) = -\pi\rho \end{aligned}$$

e finalmente que

$$\text{Im}\mathcal{G}_{d,d}(\omega) = -\frac{\pi\rho\tilde{V}^2}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)^2 + [\pi\rho\tilde{G}(\omega - \tilde{\varepsilon}_d) + \pi\rho\tilde{V}^2]^2} \quad (\text{C.12})$$

$$\text{Im} \sum_k \mathcal{G}_{k,d}(\omega) = -\frac{\pi\rho\tilde{V}(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)^2 + [\pi\rho\tilde{G}(\omega - \tilde{\varepsilon}_d) + \pi\rho\tilde{V}^2]^2} \quad (\text{C.13})$$

$$\text{Im} \sum_{k,k'} \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) = -\frac{\pi\rho(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)^2}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_d)^2 + [\pi\rho\tilde{G}(\omega - \tilde{\varepsilon}_d) + \pi\rho\tilde{V}^2]^2}. \quad (\text{C.14})$$

A eq. D12 fornece a densidade

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{d,d}(\omega)\}$$

que por sua vez pode ser rearranjada e dada por

$$\rho_d(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - E_d)^2 + \gamma^2} \quad (\text{C.15})$$

onde γ e E_d dependem do parâmetro $\tilde{G}$ conforme as relações

$$\gamma = \frac{\pi\rho\tilde{V}^2}{1 + (\pi\rho\tilde{G})^2} \quad (\text{C.16})$$

$$E_d = \tilde{\varepsilon}_d + \gamma \pi\rho\tilde{G}. \quad (\text{C.17})$$

Apêndice D

Diagonalização Iterativa do Modelo de Anderson

D.1 Modelo de Anderson, operadores e simetrias na iteração N

1. O Hamiltoniano da iteração N :

$$H_N = \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \sum_{\sigma} \varepsilon_d d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + \sum_{n,\sigma}^{N-1} \epsilon_n (f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n+1,\sigma} + h.c.) \right. \\ \left. + \sum_{\sigma} V (f_{0,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + h.c.) + U d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} \right\}.$$

2. Operadores de Carga Total e Spin:

$$\hat{Q}_N = \sum_{n,\sigma}^N (f_{n,\sigma}^{\dagger} f_{n,\sigma} - 1) + \sum_{\sigma} (d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} - 1)$$

$$\vec{S}_N = \sum_n^N (f_{n,\uparrow}^{\dagger} \quad f_{n,\downarrow}^{\dagger}) \vec{\sigma} \begin{pmatrix} f_{n,\uparrow} \\ f_{n,\downarrow} \end{pmatrix} + (d_{\uparrow}^{\dagger} \quad d_{\downarrow}^{\dagger}) \vec{\sigma} \begin{pmatrix} d_{\uparrow} \\ d_{\downarrow} \end{pmatrix}$$

onde $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ e σ_i são as matrizes de Pauli.

3. Os operadores $\hat{Q}_N$, $\vec{S}_N^2$ e $S_{N,z}$ comutam com H_N . Sendo $|\psi\rangle$ um auto-vetor de H_N ,

então

$$\begin{aligned}\hat{Q}_N |\psi\rangle &= Q |\psi\rangle \\ \vec{S}_N^2 |\psi\rangle &= S(S+1) |\psi\rangle \\ S_{N,z} |\psi\rangle &= S_z |\psi\rangle\end{aligned}$$

e Q , S e S_z podem ser tomados como números quânticos para especificar um estado de H_N já que os autovetores de H_N são também autovetores de $\hat{Q}_N$, $\vec{S}_N^2$ e $S_{N,z}$. Assim, um autovetor $|\psi\rangle$ da iteração N pode ser representado por $|N, Q, S, S_z, k\rangle$.

D.2 Forma explícita dos operadores de spin na iteração $N+1$

$$\vec{S}_{N+1} = \vec{\tau} + \vec{S}_N$$

$$\vec{S}_{N+1}^2 = \vec{\tau}^2 + \vec{S}_N^2 + 2\tau_z S_{N,z} + \tau^{(+)} S_N^{(-)} + \tau^{(-)} S_N^{(+)}$$

$$S_{N+1,z} = \tau_z + S_{N,z}$$

$$\vec{\tau}^2 = \frac{1}{2}(\tau^{(+)} \tau^{(-)} + \tau^{(-)} \tau^{(+)}) + \tau_z^2$$

$$\tau^{(+)} = f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}$$

$$\tau^{(-)} = f_{N+1,\downarrow}^\dagger f_{N+1,\uparrow}$$

$$\tau_z = \frac{1}{2}(f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\uparrow} - f_{N+1,\downarrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow})$$

$$\vec{S}_N^2 = \frac{1}{2} (S_N^{(+)} S_N^{(-)} + S_N^{(-)} S_N^{(+)}) + S_{N,z}^2$$

$$S_N^{(+)} = \sum_{n=0}^N f_{n,\uparrow}^\dagger f_{n,\downarrow} + d_\uparrow^\dagger d_\downarrow$$

$$S_N^{(-)} = \sum_{n=0}^N f_{n,\downarrow}^\dagger f_{n,\uparrow} + d_\downarrow^\dagger d_\uparrow$$

$$S_{N,z} = \sum_{n=0}^N \frac{1}{2} (f_{n,\uparrow}^\dagger f_{n,\uparrow} - f_{n,\downarrow}^\dagger f_{n,\downarrow}) + \frac{1}{2} (d_\uparrow^\dagger d_\uparrow - d_\downarrow^\dagger d_\downarrow)$$

D.3 Estados de base na iteração $N + 1$ na sua forma primitiva

Com os autovetores de H_N no subespaço (Q, S_1) , $(Q - 1, S_2)$, $(Q - 2, S_4)$ pode-se gerar os vetores de base

$$|N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1 > \quad (D.1)$$

$$f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2 > \quad (D.2)$$

$$f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3 > \quad (D.3)$$

$$f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4 > \quad (D.4)$$

onde S_i são os valores de spin total no subespaço de carga Q , $Q - 1$ e $Q - 2$. Esta base não é a mais apropriada pois alguns vetores de base não são autovetores de $\vec{S}_{N+1}^2$ e S não é um número quântico. Para se observar isso, aplique $\vec{S}_{N+1}^2$ sobre os estados acima.

Os vetores 1 e 4 são autovetores de $\vec{S}_{N+1}^2$ pois

$$\begin{aligned}
 \vec{S}_{N+1}^2 |N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1\rangle &= S_1(S_1 + 1) |N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1\rangle \\
 S_{N+1,z} |N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1\rangle &= S_{1,z} |N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1\rangle \\
 \vec{S}_{N+1}^2 f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4\rangle &= S_4(S_4 + 1) \times \\
 &\quad f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4\rangle \\
 S_{N+1,z} f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4\rangle &= S_{z,4} \times \\
 &\quad f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4\rangle .
 \end{aligned}$$

Já os vetores 2 e 3 não são autovetores de $\vec{S}_{N+1}^2$ já que

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}^2 f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= \frac{3}{4} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle \\
 \vec{S}_N^2 f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= S_2(S_2 + 1) f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle \\
 \tau_z S_{N,z} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= \frac{1}{2} S_{2,z} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle \\
 \tau^{(+)} S_N^{(-)} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= 0 \\
 \tau^{(-)} S_N^{(+)} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= f_{N+1,\downarrow}^\dagger S_N^{(+)} |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle \\
 S_N^{(+)} |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2\rangle &= C_{(+)} |N, Q - 1, S_2, S_{2,z} + 1, k_2\rangle \\
 C_{(+)} &= \sqrt{(S_2 - S_{2,z})(S_2 + S_{2,z} + 1)} \\
 \vec{\tau}^2 f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= \frac{3}{4} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle \\
 \vec{S}_N^2 f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= S_3(S_3 + 1) f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle \\
 \tau_z S_{N,z} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= -\frac{1}{2} S_{3,z} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle \\
 \tau^{(-)} S_N^{(+)} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= 0 \\
 \tau^{(+)} S_N^{(-)} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= f_{N+1,\uparrow}^\dagger S_N^{(-)} |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle \\
 S_N^{(-)} |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3\rangle &= C_{(-)} |N, Q - 1, S_3, S_{3,z} - 1, k_3\rangle \\
 C_{(-)} &= \sqrt{(S_3 + S_{3,z})(S_3 - S_{3,z} + 1)} .
 \end{aligned}$$

Os elementos de matriz de $\vec{S}_{N+1}^2$ calculados com os vetores 2 e 3 são :

a.) elementos diagonais:

$$\begin{aligned} S_2(S_2 + 1) + S_{2,z} + \frac{3}{4} & \quad \text{para } f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2 > \\ S_3(S_3 + 1) + S_{3,z} + \frac{3}{4} & \quad \text{para } f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_3, S_{3,z}, k_3 > \end{aligned}$$

b.) elementos não-diagonais:

$$\sqrt{(S_2 - S_{2,z})(S_2 + S_{2,z} + 1)} \delta_{S_2, S_3} \delta_{S_{3,z}, S_{2,z} + 1} \delta_{k_3, k_2}$$

Com estas relações, fica claro que S_3 precisa ser igual a S_2 e o operador $\tau^{(+)} S_N^{(-)} + \tau^{(-)} S_N^{(+)}$ conecta os vetores dentro de um mesmo subespaço de spin S_2 mas com componentes z dados por $S_{2,z}$ e $S_{2,z} + 1$.

D.4 Nova base para diagonalização de H_{N+1}

É possível construir uma base diagonal para $\vec{S}_{N+1}^2$. Seja $\tilde{S}$ o autovalor correspondente. Fazendo

$$\begin{aligned} |\psi_1 > &= \alpha_1 f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k > + \beta_1 f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z} + 1, k > \\ |\psi_2 > &= \alpha_2 f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k > + \beta_2 f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z} + 1, k > \end{aligned}$$

com as condições

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 + \beta_1^2 &= 1 \\ \alpha_2^2 + \beta_2^2 &= 1 \end{aligned}$$

e diagonalizando a matriz gerada por $\vec{S}_{N+1}^2 |\psi_i > = \tilde{S}(\tilde{S} + 1) |\psi_i >$ obtém-se:

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= S_2 \pm \frac{1}{2} \\ \alpha_1 &= \sqrt{\frac{S_2 - S_{2,z}}{2S_2 + 1}} \\ \beta_1 &= -\sqrt{\frac{S_2 + S_{2,z} + 1}{2S_2 + 1}} \end{aligned}$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{S_2 + S_{2,z} + 1}{2S_2 + 1}}$$

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{S_2 - S_{2,z}}{2S_2 + 1}}.$$

A nova base é dada pelos vetores

$$|N, Q, S_1, S_{1,z}, k_1 >;$$

$$\left(\frac{S_2 - S_{2,z}}{2S_2 + 1}\right)^{1/2} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2 > -$$

$$\left(\frac{S_2 + S_{2,z} + 1}{2S_2 + 1}\right)^{1/2} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z} + 1, k_2 >;$$

$$\left(\frac{S_2 + S_{2,z} + 1}{2S_2 + 1}\right)^{1/2} f_{N+1,\uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z}, k_2 > +$$

$$\left(\frac{S_2 - S_{2,z}}{2S_2 + 1}\right)^{1/2} f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S_2, S_{2,z} + 1, k_2 >;$$

$$f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S_4, S_{4,z}, k_4 > .$$

Estes vetores são gerados adotando os índices de spin S_1 , S_2 e S_4 e as componentes z correspondentes como conhecidos. Mas para propósitos de cálculo numérico, é mais conveniente trabalhar com o conjunto definido (conhecido) (Q, S, S_z, k) na iteração $N + 1$ e perguntar pelos valores de S_1 , S_2 e S_4 e suas componentes na direção z em termos de S e S_z .

Com os resultados acima, verifica-se que, para um dado subespaço (Q, S, S_z, k) na iteração $N + 1$, os vetores de base devem ser

$$\begin{aligned}
 |Q, S, k; 1 > &= |N, Q, S, S_z, k >; \\
 |Q, S, k; 2 > &= \left(\frac{S + S_z}{2S} \right)^{1/2} f_{N+1, \uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S - 1/2, S_z - 1/2, k > \\
 &\quad + \left(\frac{S + S_z}{2S} \right)^{1/2} f_{N+1, \downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S - 1/2, S_z + 1/2, k >; \\
 |Q, S, k; 3 > &= - \left(\frac{S - S_z + 1}{2S + 2} \right)^{1/2} f_{N+1, \uparrow}^\dagger |N, Q - 1, S + 1/2, S_z - 1/2, k > \\
 &\quad + \left(\frac{S + S_z + 1}{2S + 2} \right)^{1/2} f_{N+1, \downarrow}^\dagger |N, Q - 1, S + 1/2, S_z + 1/2, k >; \\
 |Q, S, k; 4 > &= f_{N+1, \uparrow}^\dagger f_{N+1, \downarrow}^\dagger |N, Q - 2, S, S_z, k >
 \end{aligned}$$

como mostrado por Krishna-murthy, Wilkins and Wilson.

D.5 Matrix Energia H_{N+1}

O Hamiltoniano na iteração $N + 1$ é dado por

$$H_{N+1} = \Lambda^{\frac{1}{2}} H_N + \chi_N H_{N,I}$$

onde

$$H_{N,I} = (f_{N, \uparrow}^\dagger f_{N+1, \uparrow} + h.c.) + (f_{N, \downarrow}^\dagger f_{N+1, \downarrow} + h.c.).$$

Os vetores de base são os autovetores de H_N , e são elementos diagonais da matriz H_{N+1} , isto é,

$$H_N|Q, S, k; 1\rangle = E_N(Q, S, k)|Q, S, k; 1\rangle$$

$$H_N|Q, S - 1/2, k; 2\rangle = E_N(Q - 1, S - 1/2, k)|Q, S - 1/2, k; 2\rangle$$

$$H_N|Q, S + 1/2, k; 3\rangle = E_N(Q - 1, S + 1/2, k)|Q, S + 1/2, k; 3\rangle$$

$$H_N|Q, S, k; 4\rangle = E_N(Q - 2, S, k)|Q, S, k; 4\rangle .$$

Os elementos não nulos e não diagonais da matriz energia são dados pelos elementos de $H_{N,I}$ e dados por

$$\langle Q, S, k_1; 1 | H_{NI} | Q, S - 1/2, k; 2 \rangle = \langle N, Q, S, k_1 | f_N^\dagger | N, Q - 1, S - 1/2, k_2 \rangle;$$

$$\langle Q, S, k_1; 1 | H_{NI} | Q, S + 1/2, k; 3 \rangle = \langle N, Q, S, k_1 | f_N^\dagger | N, Q - 1, S + 1/2, k_3 \rangle;$$

$$\langle Q, S - 1/2, k_2; 2 | H_{NI} | Q, S, k; 4 \rangle =$$

$$\left(\frac{2S}{2S+1} \right)^{1/2} \langle N, Q - 1, S - 1/2, k_2 | f_N^\dagger | N, Q - 2, S, k_4 \rangle;$$

$$\langle Q, S + 1/2, k_3; 3 | H_{NI} | Q, S, k; 4 \rangle =$$

$$- \left(\frac{2S+1}{2S+2} \right)^{1/2} \langle N, Q - 1, S + 1/2, k_3 | f_N^\dagger | N, Q - 2, S, k_4 \rangle$$

Todos os elementos de H_{N+1} são conhecidos e agora pode ser diagonalizada.

Apêndice E

Coeficientes de Transporte

E.1 Corrente

Nesta seção será definida a condutância e "thermopower" (coeficiente de Seebeck). As definições dos operadores de corrente elétrica e a de energia através dos canais a serem adotadas são as introduzidas por Kim e Hershfield¹. São

$$\mathcal{I}_L(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ e \sum_k c_{L,k}^\dagger(t) c_{L,k}(t) \right\} = -\frac{i}{\hbar} \left[e \sum_k c_{L,k}^\dagger(t) c_{L,k}(t), H \right] \quad (\text{E.1})$$

e

$$\mathcal{U}_L(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_k \varepsilon_k c_{L,k}^\dagger(t) c_{L,k}(t) \right\} = \frac{i}{\hbar} \left[\sum_k \varepsilon_k c_{L,k}^\dagger(t) c_{L,k}(t), H \right] \quad (\text{E.2})$$

respectivamente. O índice de spin será omitido por conveniência. No regime de resposta linear ($H'(t')$ como pequena perturbação), os valores médios são

$$\begin{pmatrix} I_L(t) \\ U_L(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle I_L(t) \rangle \\ \langle U_L(t) \rangle \end{pmatrix} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \theta(t-t') \begin{pmatrix} \langle [\mathcal{I}_L(t), H'(t')] \rangle \\ \langle [\mathcal{U}_L(t), H'(t')] \rangle \end{pmatrix} dt' \quad (\text{E.3})$$

e usando a eq. 4.19 tem-se

$$\begin{pmatrix} I_L(t) \\ U_L(t) \end{pmatrix} = \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \theta(t-t') \begin{pmatrix} \langle [\mathcal{I}_L(t), H'(t')] \rangle \\ \langle [\mathcal{U}_L(t), H'(t')] \rangle \end{pmatrix} dt' \right\} \nu \quad (\text{E.4})$$

¹Tae-Suk Kim and S. Hershfield, Phys. Rev.B **67**, 165313 (2003)

onde os operadores depois da transformação par-ímpar são dados por

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}_L(t) = & -\frac{ie}{\hbar} \frac{\sqrt{2}}{2} V \sum_k [c_{P,k}^\dagger(t) d(t) - d^\dagger(t) c_{P,k}(t)] \\
 & -\frac{ie}{\hbar} \frac{\sqrt{2}}{2} V \sum_k [c_{I,k}^\dagger(t) d(t) - d^\dagger(t) c_{I,k}(t)] \\
 & -\frac{ie}{\hbar} t_{R,L} \sum_{k,k'} [c_{P,k}^\dagger(t) c_{I,k'}(t) - c_{I,k'}^\dagger(t) c_{P,k}(t)]
 \end{aligned} \tag{E.5}$$

e

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_L(t) = & \frac{i\sqrt{2}V}{2\hbar} \sum_k \varepsilon_k [c_{P,k}^\dagger(t) d(t) - d^\dagger(t) c_{P,k}(t)] \\
 & + \frac{i\sqrt{2}V}{2\hbar} \sum_k \varepsilon_k [c_{I,k}^\dagger(t) d(t) - d^\dagger(t) c_{I,k}(t)] \\
 & + \frac{it_{RL}}{2\hbar} \left(\sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger(t) \sum_{k''} c_{P,k''}(t) - \sum_{k''} c_{P,k''}^\dagger(t) \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}(t) \right) \\
 & + \frac{it_{RL}}{2\hbar} \left(\sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(t) \sum_{k''} c_{P,k''}(t) - \sum_{k''} c_{P,k''}^\dagger(t) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(t) \right) \\
 & + \frac{it_{RL}}{2\hbar} \left(\sum_{k''} c_{I,k''}^\dagger(t) \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}(t) - \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger(t) \sum_{k''} c_{I,k''}(t) \right) \\
 & + \frac{it_{RL}}{2\hbar} \left(\sum_{k''} c_{I,k''}^\dagger(t) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(t) - \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(t) \sum_{k''} c_{I,k''}(t) \right)
 \end{aligned} \tag{E.6}$$

Na eq. F.3, $\langle I_L(t) \rangle$ e $\langle Q_L(t) \rangle$ são ambos nulos pois trata-se de correntes em regime de equilíbrio.

Utilizando-se as definições dadas na eq. 4.6 no capítulo 4, os coeficientes de transporte L_{11} e L_{21} são dados por

$$\begin{pmatrix} L_{11} \\ L_{21} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 \theta(-t') \begin{pmatrix} \langle [\mathcal{I}_L(0), H'(t')] \rangle \\ \langle [\mathcal{U}_L(0), H'(t')] \rangle \end{pmatrix} dt' \tag{E.7}$$

onde

$$H' = e\mathcal{V}e^{i\omega t/\hbar} \sum_{k,\sigma} (c_{P,k,\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma} + c_{I,k,\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma}). \tag{E.8}$$

Corrente de Energia: Utilizando F.2, F.6 e redefinindo H' como $H' = \mathcal{V}\mathcal{H}'$ tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{U}_L(0), \mathcal{H}'(t') \rangle &= \frac{ie\sqrt{2}V}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [\sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(0) d(0), \sum_q c_{P,q}^\dagger(t') c_{I,q}(t')] \rangle \\
&- \frac{ie\sqrt{2}V}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [d^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(0), \sum_q c_{I,q}^\dagger(t') c_{P,q}(t')] \rangle \\
&+ \frac{iet_{RL}}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [\sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(0) \sum_{k'} c_{P,k'}(0), \sum_q c_{P,q}^\dagger(t') c_{I,q}(t')] \rangle \\
&- \frac{iet_{RL}}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [\sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(0), \sum_q c_{P,q}^\dagger(t') c_{I,q}(t')] \rangle \\
&+ \frac{iet_{RL}}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [\sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}(0), \sum_q c_{P,q}^\dagger(t') c_{I,q}(t')] \rangle \\
&- \frac{iet_{RL}}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \langle [\sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger(0) \sum_{k'} c_{I,k'}(0), \sum_q c_{P,q}^\dagger(t') c_{I,q}(t')] \rangle
\end{aligned}$$

Defina-se os operadores não normalizados (comutam como bósons)

$$\begin{aligned}
A(t') &= \sum_{k_1} c_{P,k''}^\dagger(t') c_{I,k''}(t') \\
A^\dagger(t') &= \sum_{k_1} c_{I,k''}^\dagger(t') c_{P,k''}(t') \\
B(0) &= \sqrt{2}V d^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(0) + t_{RL} \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger(0) \sum_{k'} c_{I,k'}(0) \\
&+ t_{RL} \sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}(0) \\
B^\dagger(0) &= \sqrt{2}V \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(0) d(0) + t_{RL} \sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger(0) \sum_k \varepsilon_k c_{P,k}(0) \\
&+ t_{RL} \sum_k \varepsilon_k c_{I,k}^\dagger(0) \sum_{k'} c_{P,k'}(0)
\end{aligned} \tag{E.9}$$

Depois de alguma álgebra tem-se

$$\langle [\mathcal{U}_L(0), \mathcal{H}'(t')] \rangle = -\frac{ie}{2\hbar} e^{i\omega t'/\hbar} \{ \langle [B(0), A^\dagger(t')] \rangle - \langle [B^\dagger(0), A(t')] \rangle \} \tag{E.10}$$

e introduzindo a definição da função de Green retardada

$$\mathcal{G}_{\text{ret}}(-t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(-t') \langle [B(0), A^\dagger(t')] \rangle$$

e a avançada

$$\mathcal{G}_{\text{adv}}(t') = \frac{i}{\hbar} \theta(-t') < [A(t'), B^\dagger(0)] >,$$

suas transformadas de Fourier fornece o coeficiente de transporte

$$L_{21} = \lim_{\omega \rightarrow 0} - \frac{ie}{2\hbar} \{ \mathcal{G}_{\text{ret}}(\omega) - \mathcal{G}_{\text{adv}}(\omega) \}$$

ou

$$L_{21} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{e}{\hbar} \right) \text{Im } \mathcal{G}_{\text{ret}}(\omega). \quad (\text{E.11})$$

Note-se que

$$\mathcal{G}_{(\text{ret}, \text{adv})}(\omega) = \int_{-\infty}^0 \mathcal{G}_{(\text{ret}, \text{adv})}(t') e^{i\omega t' / \hbar} dt'$$

e

$$[\mathcal{G}_{\text{adv}}(\omega)]^\dagger = \mathcal{G}_{\text{ret}}(\omega).$$

Corrente elétrica: A dedução é similar à da corrente de energia. De F.1 e F.5 tem-se que

$$\begin{aligned} < [\mathcal{I}_L(0), \mathcal{H}'(t')] > = -\frac{ie^2}{2\hbar} \sqrt{2}V e^{i\omega t' / \hbar} \sum_{k_1} \sum_k \{ < [c_{I,k}^\dagger(0) d(0), c_{P,k_1}^\dagger(t') c_{I,k_1}(t')] > \\ & - < [d^\dagger(0) c_{I,k}(0), c_{I,k_1}^\dagger(t') c_{P,k_1}(t')] > \} - \\ & + \frac{ie^2}{\hbar} t_{RL} e^{i\omega t' / \hbar} \sum_k \sum_{k', k_1} \{ < [c_{P,k}^\dagger(0) c_{I,k'}(0), c_{I,k''}^\dagger(t') c_{P,k''}(t')] > \\ & - < [c_{I,k'}^\dagger(0) c_{P,k}(0), c_{P,k''}^\dagger(t') c_{I,k''}(t')] > \} \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

Novamente, defina-se os operadores não normalizados (também comutam como bósons)

$$\begin{aligned} D &= \sqrt{2}V d^\dagger \sum_k c_{I,k} + 2t_{RL} \sum_k c_{P,k}^\dagger \sum_{k'} c_{I,k'} \\ D^\dagger &= \sqrt{2}V \sum_k c_{I,k}^\dagger d + 2t_{RL} \sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger \sum_k c_{P,k}. \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Assim,

$$< [\mathcal{I}_L, \mathcal{H}'(t')] > = -\frac{ie^2}{2\hbar} e^{i\omega t' / \hbar} \{ < [D(0), A^\dagger(t')] > - < [D^\dagger(0), A(t')] > \} \quad (\text{E.14})$$

e introduzindo a função de Green retardada

$$\mathcal{F}_{\text{ret}}(-t') = -\frac{i}{\hbar}\theta(-t') < [D(0), A^\dagger(t')] >$$

e a avançada

$$\mathcal{F}_{\text{adv}}(t') = \frac{i}{\hbar}\theta(-t') < [A(t'), D^\dagger(0)] >,$$

suas transformadas de Fourier fornecem o coeficiente de transporte

$$L_{11} = \lim_{\omega \rightarrow 0} -\frac{ie^2}{2\hbar} \{\mathcal{F}_{\text{ret}}(\omega) - \mathcal{F}_{\text{adv}}(\omega)\}$$

ou

$$L_{11} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) \text{Im } \mathcal{F}_{\text{ret}}(\omega). \quad (\text{E.15})$$

E.2 Funções de correlação $\mathcal{G}(\omega)$ e $\mathcal{F}(\omega)$

Neste ponto, serão avaliadas as funções de Green

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\text{ret}}(-t') &= -\frac{i}{\hbar}\theta(-t') < [B(0), A^\dagger(t')] > \\ \mathcal{F}_{\text{ret}}(-t') &= -\frac{i}{\hbar}\theta(-t') < [D(0), A^\dagger(t')] > \end{aligned}$$

resolvendo as equações de movimento

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}_{\text{ret}}(-t')}{\partial t'} &= \frac{i}{\hbar}\delta(-t') < [B(0), A^\dagger(0)] > - \frac{i}{\hbar}\theta(-t') < B(0) \frac{\partial A^\dagger(t')}{\partial t'} - \frac{\partial A^\dagger(t')}{\partial t'} B(0) > \\ \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{ret}}(-t')}{\partial t'} &= \frac{i}{\hbar}\delta(-t') < [D(0), A^\dagger(0)] > - \frac{i}{\hbar}\theta(-t') < D(0) \frac{\partial A^\dagger(t')}{\partial t'} - \frac{\partial A^\dagger(t')}{\partial t'} D(0) >. \end{aligned}$$

Se

$$\frac{\partial A^\dagger(t')}{\partial t'} = -\frac{i}{\hbar}[A^\dagger(t'), H_I(t') + H_P(t')]$$

e

$$[A^\dagger(t'), H_I(t') + H_P(t')] = D^\dagger(t')$$

então

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{G}_{\text{ret}}(-t')}{\partial t'} &= \frac{i}{\hbar} \delta(-t') < [B(0), A^\dagger(0)] > + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \theta(-t') < B(0)D^\dagger(t') - D^\dagger(t')B(0) > \\ \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{ret}}(-t')}{\partial t'} &= \frac{i}{\hbar} \delta(-t') < [D(0), A^\dagger(0)] > + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \theta(-t') < D(0)D^\dagger(t') - D^\dagger(t')D(0) >\end{aligned}$$

onde os operadores $A(t')$, $B(t')$ e $D(t')$ são definidas em F.9 e F.16 respectivamente.

Definindo as novas funções de Green

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{\text{ret}}(t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(-t') < B(0)D^\dagger(t') - D^\dagger(t')B(0) > \\ \mathcal{N}_{\text{ret}}(t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(-t') < D(0)D^\dagger(t') - D^\dagger(t')D(0) >\end{aligned}$$

e considerando-se as transformadas de Fourier de todas as funções de Green nas equações de movimento, tem-se

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{\text{ret}}(\omega) &= \frac{< [B(0), A^\dagger(0)] >}{\omega} + \frac{\mathcal{M}_{\text{ret}}(\omega)}{\omega} \\ \mathcal{F}_{\text{ret}}(\omega) &= \frac{< [D(0), A^\dagger(0)] >}{\omega} + \frac{\mathcal{N}_{\text{ret}}(\omega)}{\omega}.\end{aligned}$$

A energia ω é real e os valores esperados dos comutadores acima são também reais. Assim, os coeficientes de transporte são dados por

$$L_{21} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{e}{\hbar} \right) \frac{\text{Im } \mathcal{M}_{\text{ret}}(\omega)}{\omega} \quad (\text{E.16})$$

e

$$L_{11} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{e^2}{\hbar} \right) \frac{\text{Im } \mathcal{N}_{\text{ret}}(\omega)}{\omega}. \quad (\text{E.17})$$

As funções de Green relevantes são

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{\text{ret}}(\omega) &= -Z^{-1} \sum_{n,m} < n|B|m > < m|D^\dagger|n > \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{\omega + E_n - E_m - i\eta} \\ \mathcal{N}_{\text{ret}}(\omega) &= -Z^{-1} \sum_{n,m} < n|D|m > < m|D^\dagger|n > \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{\omega + E_n - E_m - i\eta}\end{aligned}$$

onde E_n são os autovalores de Hamiltoniano total $H_I + H_P$ e $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$. As partes

imaginárias são

$$\begin{aligned}\text{Im } \mathcal{M}_{\text{ret}}(\omega) &= -\pi(1 - e^{-\beta\omega})Z^{-1} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n|B|m \rangle \langle m|D^\dagger|n \rangle \delta(\omega + E_n - E_m) \\ \text{Im } \mathcal{N}_{\text{ret}}(\omega) &= -\pi(1 - e^{-\beta\omega})Z^{-1} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n|D|m \rangle \langle m|D^\dagger|n \rangle \delta(\omega + E_n - E_m)\end{aligned}$$

e os coeficientes de transporte são

$$L_{21} = -\frac{\pi\beta e}{\hbar Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n|B|m \rangle \langle m|D^\dagger|n \rangle \delta(E_n - E_m) \quad (\text{E.18})$$

e

$$L_{11} = -\frac{\pi\beta e^2}{\hbar Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n|D|m \rangle \langle m|D^\dagger|n \rangle \delta(E_n - E_m). \quad (\text{E.19})$$

O operador $B(0)$ foi definido em termos dos operadores $\sum_k \varepsilon_k c_{I,k}$ e $\sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger$. Esta não é a forma mais conveniente e será redefinida de outra forma. Sabe-se que

$$[c_{I,k}, H_I] = \varepsilon_k c_{I,k} - t_{RL} \sum_{k'} c_{I,k'}.$$

e então

$$\sum_k \varepsilon_k c_{I,k} = N_s t_{RL} \sum_{k'} c_{I,k'} + \left[\sum_k c_{I,k}, H_I \right]$$

onde N_s é $\sum_k$ ou soma sobre todos os k 's. De maneira similar, tem-se

$$\sum_k \varepsilon_k c_{P,k}^\dagger = -N_s \left(\sqrt{2}V d^\dagger + t_{RL} \sum_{P,k'} c_{P,k'}^\dagger \right) - \sum_{k'} [c_{P,k'}^\dagger, H_P].$$

Levando estes resultados na equação do operador B , obtém-se uma relação mais simplificada

$$B = \left(\sqrt{2}V d^\dagger + t_{RL} \sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger \right) \left[\sum_k c_{I,k}, H_I \right] - t_{RL} \left[\sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger, H_P \right] \sum_{k'} c_{I,k'}$$

e D por

$$D = \left(\sqrt{2}V d^\dagger + 2t_{RL} \sum_k c_{P,k}^\dagger \right) \sum_{k'} c_{I,k'}.$$

Os elementos de matriz de B e D podem ser computados pelo esquema que se segue. Considere-se a forma diagonal de H . Pelo fato de

$$H = H_I + H_P; \quad [H_I, H_P] = 0;$$

pose-se separar os seus autoestados em dois conjuntos:

$$\begin{aligned} H_I |j\rangle &= \lambda_j |j\rangle \\ H_P |s\rangle &= \mathcal{E}_s |s\rangle. \end{aligned}$$

Assim, $|n\rangle$ e $|m\rangle$ podem ser colocados na forma

$$|n\rangle = |j\rangle |s\rangle$$

$$|m\rangle = |j'\rangle |s'\rangle$$

com os autovalores correspondentes dados por

$$E_n = \lambda_j + \mathcal{E}_s$$

$$E_m = \lambda_{j'} + \mathcal{E}_{s'}.$$

Inicialmente, considere-se os estados $|j\rangle$ e $|s\rangle$ como autoestados de muitos-corpos. A função de partição será

$$Z = Z_I Z_P = \sum_j e^{-\beta \lambda_j} \sum_s e^{-\beta \mathcal{E}_s}$$

e

$$\begin{aligned} \langle n | B | m \rangle &= (\lambda_{j'} - \lambda_j) \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle s | \left(\sqrt{2} V d^\dagger + t_{RL} \sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger \right) | s' \rangle \\ &- t_{RL} (\mathcal{E}_{s'} - \mathcal{E}_s) \langle s | \sum_k c_{P,k}^\dagger | s' \rangle \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \end{aligned}$$

$$\langle m | D^\dagger | n \rangle = \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle \langle s' | b | s \rangle$$

onde b é um operador fermiônico não normalizado definido por

$$b = \sqrt{2}Vd + 2t_{RL} \sum_k c_{P,k}. \quad (\text{E.20})$$

Tem-se portanto

$$\begin{aligned} L_{21} = & -\frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} \sum_{j,j'} (\lambda_{j'} - \lambda_j) \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \times \\ & \times \sum_{s,s'} e^{-\beta\mathcal{E}_s} \langle s | \left(\sqrt{2}Vd^\dagger + t_{RL} \sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger \right) | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle \delta(\lambda_j - \lambda_{j'} + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \\ & + \frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} t_{RL} \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \times \\ & \times \sum_{s,s'} (\mathcal{E}_{s'} - \mathcal{E}_s) \langle s | \sum_k c_{P,k}^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle e^{-\beta\mathcal{E}_s} \delta(\lambda_j - \lambda_{j'} + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} L_{21} = & \frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} \int d\varepsilon \sum_{j,j'} \varepsilon \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ & \times \sum_{s,s'} e^{-\beta\mathcal{E}_s} \langle s | \left(\sqrt{2}Vd^\dagger + t_{RL} \sum_{k'} c_{P,k'}^\dagger \right) | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \\ & + \frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} t_{RL} \int d\varepsilon \varepsilon \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ & \times \sum_{s,s'} \langle s | \sum_k c_{P,k}^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle e^{-\beta\mathcal{E}_s} \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \end{aligned}$$

e finalmente

$$\begin{aligned} L_{21} = & \frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} \int d\varepsilon \varepsilon \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ & \times \sum_{s,s'} e^{-\beta\mathcal{E}_s} \langle s | b^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \end{aligned}$$

Através de um procedimento similar, é fácil mostrar que

$$\begin{aligned} L_{11} = & \frac{\pi\beta e^2}{\hbar Z_I Z_P} \int d\varepsilon \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle e^{-\beta\lambda_j} \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ & \times \sum_{s,s'} e^{-\beta\mathcal{E}_s} \langle s | b^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}). \end{aligned}$$

Devido às identidades

$$e^{-\beta\lambda_j} \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) = f_F(\varepsilon) (e^{-\beta\lambda_j} + e^{-\beta\lambda_{j'}}) \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'})$$

$$e^{-\beta\mathcal{E}_s} \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) = [1 - f_F(\varepsilon)] (e^{-\beta\mathcal{E}_s} + e^{-\beta\mathcal{E}_{s'}}) \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'})$$

os coeficientes de transporte podem ser escritos como

$$\begin{aligned} L_{21} &= \frac{\pi\beta e}{\hbar Z_I Z_P} \int d\varepsilon \varepsilon f_F(\varepsilon) [1 - f_F(\varepsilon)] \\ &\times \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle (e^{-\beta\lambda_j} + e^{-\beta\lambda_{j'}}) \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ &\times \sum_{s,s'} \langle s | b^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle (e^{-\beta\mathcal{E}_s} + e^{-\beta\mathcal{E}_{s'}}) \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} L_{11} &= \frac{\pi\beta e^2}{\hbar Z_I Z_P} \int d\varepsilon f_F(\varepsilon) [1 - f_F(\varepsilon)] \times \\ &\times \sum_{j,j'} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_k c_{I,k}^\dagger | j \rangle (e^{-\beta\lambda_j} + e^{-\beta\lambda_{j'}}) \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'}) \times \\ &\times \sum_{s,s'} \langle s | b^\dagger | s' \rangle \langle s' | b | s \rangle (e^{-\beta\mathcal{E}_s} + e^{-\beta\mathcal{E}_{s'}}) \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'}) . \end{aligned}$$

Pode-se escrever

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \mathcal{G}_I(\varepsilon) \} = \sum_{j,j'} Z_I^{-1} \langle j | \sum_k c_{I,k} | j' \rangle \langle j' | \sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger | j \rangle (e^{-\beta\lambda_j} + e^{-\beta\lambda_{j'}}) \delta(\varepsilon - \lambda_j + \lambda_{j'})$$

e

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \mathcal{G}_P(\varepsilon) \} = \sum_{s,s'} Z_P^{-1} |\langle s | b | s' \rangle|^2 (e^{-\beta\mathcal{E}_s} + e^{-\beta\mathcal{E}_{s'}}) \delta(\varepsilon + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_{s'})$$

onde $\mathcal{G}_{I,P}(\varepsilon)$ são as transformadas das funções de Green

$$\mathcal{G}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \sum_k c_{I,k}(t) \sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger(0) + \sum_{k'} c_{I,k'}^\dagger(0) \sum_k c_{I,k}(t) \rangle$$

$$\mathcal{G}_P(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle b(t) b^\dagger(0) + b^\dagger(0) b(t) \rangle .$$

Se

$$f_F(\varepsilon) [1 - f_F(\varepsilon)] = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$$

os coeficientes de transporte podem ser escritos como

$$L_{21} = -\frac{e}{\pi \hbar} \int d\varepsilon \varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_I(\varepsilon) \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon) \quad (\text{E.21})$$

e

$$L_{11} = -\frac{e^2}{\pi \hbar} \int d\varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_I(\varepsilon) \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon) . \quad (\text{E.22})$$

E.3 Densidades Espectrais $\text{Im } \mathcal{G}_I(\omega)$ e $\text{Im } \mathcal{G}_P(\omega)$

Nós precisamos trabalhar com o Hamiltoniano de partícula independente H_I dado por

$$H_I = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{I,k,\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma} - t_{RL} \sum_{k,k',\sigma} c_{I,k',\sigma}^\dagger c_{I,k,\sigma}$$

e com o Hamiltoniano do modelo de Anderson

$$\begin{aligned} H_P = & \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{P,k,\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + t_{RL} \sum_{k,k',\sigma} c_{P,k',\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + \sqrt{2}V \sum_{k,\sigma} (c_{P,k,\sigma}^\dagger d_\sigma + H.c.) + \\ & + \sum_{\sigma} \varepsilon_d d_\sigma^\dagger d_\sigma + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} . \end{aligned}$$

para calcular $\mathcal{G}_I(\omega)$ e $\mathcal{G}_P(\omega)$ respectivamente. Considere-se o primeiro caso introduzindo

$$g_{k,k'}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle c_k(t) c_{k'}^\dagger(0) + c_{k'}^\dagger(0) c_k(t) \rangle .$$

Utilizando as equações de movimento para funções de Green, suas transformadas satisfazem

$$\omega g_{k,k'}(\omega) = \delta_{k,k'} + \varepsilon_k g_{k,k'}(\omega) - t_{RL} \sum_{k_1} g_{k_1,k'}(\omega)$$

ou

$$\sum_k g_{k,k'}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k'} + i\eta} - \sum_k \frac{t_{RL}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \sum_{k_1} g_{k_1,k'}(\omega)$$

e

$$\mathcal{G}_I(\omega) = \sum_{k,k'} g_{k,k'}(\omega) = \frac{\sum_{k'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k'} + i\eta}}{1 + \sum_k \frac{t_{RL}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta}}.$$

No limite de banda larga

$$\sum_k \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \approx -i\pi\rho(\varepsilon_F)$$

de modo que

$$\text{Im } \mathcal{G}_I(\varepsilon) = -\frac{\pi\rho}{1 + (\pi\rho t_{RL})^2}. \quad (\text{E.23})$$

A função de Green interagente $\mathcal{G}_P$ precisa ser calculada numericamente. Mas será apresentada na sua forma mais familiar. Introduzindo

$$b = \sqrt{2}Vd + 2t_{RL} \sum_k c_{P,k}.$$

pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon) &= 2V^2 \text{Im } \{\mathcal{G}_{d,d}(\varepsilon)\} + 2\sqrt{2}V t_{RL} \text{Im} \left\{ \sum_k \mathcal{G}_{d,k}(\varepsilon) \right\} \\ &+ 2\sqrt{2}V t_{RL} \text{Im} \left\{ \sum_k \mathcal{G}_{k,d}(\varepsilon) \right\} + 4t_{RL}^2 \text{Im} \left\{ \sum_{k,k'} \mathcal{G}_{k,k'}(\varepsilon) \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.24})$$

onde $\mathcal{G}_{d,d}(\varepsilon)$, $\mathcal{G}_{d,k}(\varepsilon)$, $\mathcal{G}_{k,d}(\varepsilon)$ e $\mathcal{G}_{k,k'}(\varepsilon)$ são as transformadas das funções de Green de impureza interagente do modelo de Anderson usual adicionada de um termo com potencial de espalhamento. Os coeficientes são

$$L_{21} = \frac{e}{\pi\hbar} \frac{\pi\rho}{1 + (\pi\rho t_{RL})^2} \int d\varepsilon \varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon) \quad (\text{E.25})$$

and

$$L_{11} = \frac{e^2}{\pi\hbar} \frac{\pi\rho}{1 + (\pi\rho t_{RL})^2} \int d\varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon). \quad (\text{E.26})$$

O coeficiente de Seebeck é dado por

$$S = - \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{1}{k_B T} \frac{\int d\varepsilon \varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon)}{\int d\varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{Im } \mathcal{G}_P(\varepsilon)}. \quad (\text{E.27})$$

Esta é a equação para o "thermopower". A função de Green de equilíbrio do modelo de Anderson, o coeficiente de Seebeck e a conductância precisam ser calculadas numericamente utilizando a técnica de grupo de renormalização.

E.4 Caso $U = 0$: uma fórmula exata para o coeficiente de Seebeck

O caso $U = 0$ é o caso não interagente e as funções de Green podem ser calculadas exatamente.

O Hamiltoniano relevante é dado por

$$H_P = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{P,k,\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + t_{LR} \sum_{k,k',\sigma} c_{P,k',\sigma}^\dagger c_{P,k,\sigma} + \sqrt{2}V \sum_{k,\sigma} (c_{P,k,\sigma}^\dagger d_\sigma + H.c.) + \sum_\sigma \varepsilon_d d_\sigma^\dagger d_\sigma.$$

O índice de spin não será considerado. Resolvendo as equações de movimento para as funções de Green, pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{d,d}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \varepsilon_d + i\eta} + \frac{\sqrt{2}V}{\omega + \varepsilon_d + i\eta} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',d}(\omega) \\ \mathcal{G}_{k,d}(\omega) &= \frac{\sqrt{2}V}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{t_{LR}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \sum_{k''} \mathcal{G}_{k'',d}(\omega) \\ \mathcal{G}_{d,k}(\omega) &= \frac{\sqrt{2}V}{\omega - \varepsilon_d + i\eta} \sum_{k'} \mathcal{G}_{k',k}(\omega) \\ \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) &= \frac{\delta_{k,k'}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{\sqrt{2}V}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \mathcal{G}_{d,k'}(\omega) + \frac{t_{LR}}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \sum_{k''} \mathcal{G}_{k'',k'}(\omega). \end{aligned}$$

Seja

$$\Sigma(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\eta}.$$

Resolvendo o sistema de equações obtém-se

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{d,d}(\omega) &= \frac{1 - t_{LR}\Sigma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d)[1 - t_{LR}\Sigma(\omega)] - 2V^2\Sigma(\omega)} \\
 \sum_k \mathcal{G}_{k,d}(\omega) &= \sum_k \mathcal{G}_{d,k}(\omega) = \frac{\sqrt{2}V\Sigma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d)[1 - t_{LR}\Sigma(\omega)] - 2V^2\Sigma(\omega)} \\
 \sum_{k,k'} \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) &= \frac{\Sigma(\omega)}{1 - t_{LR}\Sigma(\omega)} \left\{ 1 + \frac{2V^2\Sigma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d)[1 - t_{LR}\Sigma(\omega)] - 2V^2\Sigma(\omega)} \right\} \\
 &= \frac{(\omega - \varepsilon_d)\Sigma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d)[1 - t_{LR}\Sigma(\omega)] - 2V^2\Sigma(\omega)}
 \end{aligned}$$

que no limite de banda larga ($D \rightarrow \infty$),

$$\begin{aligned}
 \text{Re}\Sigma(\omega) &\rightarrow 0 \\
 \text{Im}\Sigma(\omega) &= -\pi \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k) = -\pi\rho
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \text{Im}\mathcal{G}_{d,d}(\omega) &= -\frac{2\pi\rho V^2}{(\omega - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\omega - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2} \\
 \text{Im} \sum_k \mathcal{G}_{k,d}(\omega) &= -\frac{\sqrt{2}\pi\rho V(\omega - \varepsilon_d)}{(\omega - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\omega - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2} \\
 \text{Im} \sum_{k,k'} \mathcal{G}_{k,k'}(\omega) &= -\frac{\pi\rho(\omega - \varepsilon_d)^2}{(\omega - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\omega - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2}.
 \end{aligned}$$

Então

$$\text{Im } \mathcal{G}_P = \frac{[2\pi\rho t_{LR}(\omega - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2}{(\omega - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\omega - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2}.$$

Os coeficientes de transporte L_{21} e L_{11} são então dados por

$$L_{21} = -\frac{2e}{h} \frac{1}{1 + (\pi\rho t_{LR})^2} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{[2\pi\rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2} \quad (\text{E.28})$$

e

$$L_{11} = -\frac{2e^2}{h} \frac{1}{1 + (\pi\rho t_{LR})^2} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{[2\pi\rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi\rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi\rho V^2]^2} \quad (\text{E.29})$$

e o coeficiente de Seebeck é dado por

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{1}{k_B T} \frac{\int_{-1}^{+1} d\varepsilon \varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{[2\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}}{\int_{-1}^{+1} d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{[2\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}}. \quad (\text{E.30})$$

Pode-se calcular a conductância térmica

$$\frac{\kappa(T)}{T} = \frac{L_{22}}{T} - \frac{[L_{21}]^2}{T^2 L_{11}} \quad (\text{E.31})$$

onde

$$L_{22} = -k_B \frac{2}{\hbar k_B T} \frac{1}{1 + (\pi \rho t_{LR})^2} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \varepsilon^2 \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{[2\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + [\pi \rho t_{LR}(\varepsilon - \varepsilon_d) + 2\pi \rho V^2]^2}.$$

Referências Bibliográficas

- [1] ANDERSON, P. Localized magnetic states in metals. *Physical Review B*, v. 124, n. 1, p. 41–53, out. 1961.
- [2] HEWSON, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. New York: 1 ed., Cambridge, 1993.
- [3] KOUWENHOVEN, L. P.; GLAZMAN, L. Revival of the Kondo effect. *Physics World*, v. 14, n. 1, p. 33–38, jan. 2001.
- [4] GOLDBABER-GORDON, D. et al. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, v. 391, p. 156–159, jan. 1998.
- [5] GOLDBABER-GORDON, D.; GORES, J.; KASTNER, M. A. From the Kondo regime to the Mixed-Valence regime in a Single-Electron Transistor. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 23, p. 5225–5228, dez. 1998.
- [6] HIRCH J.E.; FYE, R. Monte Carlo method for magnetic impurities in metals. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 23, p. 2521–2524, jun. 1986.
- [7] TSVELICK M.A.; WIEGMANN, P. Exact results in the theory of magnetic alloys. *Advances in Physics*, v. 32, n. 4, p. 453–713, nov. 1983.
- [8] ANDREI, N.; FURUYA, N.; LOWENSTEIN, J. Solution of the Kondo problem. *Reviews of Modern Physics*, v. 55, n. 2, p. 331–402, abr. 1983.
- [9] ANDREI N.; LOWENSTEIN, J. Scales and scaling in the Kondo model. *Physical Review Letters*, v. 46, n. 5, p. 356–360, fev. 1981.
- [10] BICKERS, N. Review of techniques in large-N expansion for dilute magnetic alloys. *Review of Modern Physics*, v. 59, n. 4, p. 845–939, out. 1987.
- [11] NEWNS D.M.; READ, N. Mean field theory of intermediate valence/heavy fermion systems. *Advances in Physics*, v. 36, n. 6, p. 799–849, jun. 1987.

- [12] WILSON, K. G. The Renormalization Group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Reviews of Modern Physics*, v. 47, n. 4, p. 773–840, out. 1975.
- [13] KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, v. 32, n. 1, p. 37–49, jul. 1964.
- [14] KRISHNA-MURTHY, H. R.; WILKINS, J. W.; WILSON, K. G. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. I. static properties for the symmetric case. *Physical Review B*, v. 21, n. 3, p. 1003–1043, fev. 1980.
- [15] KRISHNA-MURTHY, H. R.; WILKINS, J. W.; WILSON, K. G. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. II. static properties for the asymmetric case. *Physical Review B*, v. 21, n. 3, p. 1003–1043, fev. 1980.
- [16] OLIVEIRA L. N.; WILKINS, J. W. Specific heat of the Kondo model. *Physical Review Letters*, v. 47, n. 21, p. 1553–1556, nov. 1981.
- [17] OLIVEIRA L. N.; WILKINS, J. W. New approach to the X-ray-absorption problem. *Physical Review B*, v. 24, n. 8, p. 4863–4866, out. 1981.
- [18] OLIVEIRA L. N.; WILKINS, J. W. Fano anti-resonances in the X-ray-absorption spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 32, n. 2, p. 696–7607, jul. 1985.
- [19] JONES B.; VARMA, C. M. Study of two magnetic impurities in a fermi gas. *Physical Review Letters*, v. 58, n. 9, p. 843–846, mar. 1987.
- [20] JONES B.; VARMA, C. M. Critical point in the solution of the two magnetic impurity problem. *Physical Review B*, v. 40, n. 1, p. 324–329, jul. 1989.
- [21] SAKAI, O.; SHIMIZU, Y.; KASUYA, T. Excitation-spectra of two impurity Anderson model. *Solid State Communications*, v. 75, n. 2, p. 81–87, jul. 1990.
- [22] FERREIRA, J. V. B. et al. Numerical renormalization group computation of temperature dependent specific heat for a two-channel Anderson model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 6, p. 1011–1016, mar. 2012.
- [23] FERREIRA, J. V. B. et al. Magnetic susceptibility of a two-channel Anderson model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226, p. 132–133, maio 2001.
- [24] COSTI T.A.; HEWSON, A. New approach to the calculation of spectra for strongly correlated system. *Physica B*, v. 163, n. 1, p. 179–181, abr. 1990.

- [25] SUZUKI, S.; SAKAI, O.; SHIMIZU, Y. Magnetic excitation and transport coefficients of the impurity Anderson model - comparison between the 2-fold and 4-fold models. *Journal of the Physical Society of Japan*, Tokyo, v. 65, p. 4034–4044, mar. 1996.
- [26] YOSHIDA, M.; WHITAKER, M. A.; OLIVEIRA, L. N. Renormalization-group calculation of excitation properties for impurity model. *Physical Review B*, v. 41, n. 13, p. 9403–9414, maio 1990.
- [27] OLIVEIRA, L. N. et al. Renormalization-group calculation of dynamical properties for impurity models. *Physica B*, v. 171, n. 1, p. 61–68, maio 1991.
- [28] OLIVEIRA L. N.; YOSHIDA, M. Adosrbate spectral density for a generalized Anderson-Newns hamiltonian. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 5, n. 33, p. A99–A100, 1993.
- [29] NEWNS, D. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. *Physical Review*, v. 178, n. 3, p. 1123–1135, fev. 1969.
- [30] SERIDONIO, A. C.; OLIVEIRA, L. N.; YOSHIDA, M. STM probing of local oscillations of the Fano-Kondo effect: a Doniach-Sunjjic approach for the Kondo peak. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, n. 1, p. 226–229, abr. 2009.
- [31] YOSHIDA M.; OLIVEIRA, L. N. Thermoelectric effects in quantum dots. *Physica B*, v. 404, p. 3312–3315, jul. 2009.
- [32] MAHAN, G. *Many Particle Physics*. New York: Plenum Press, 1981.
- [33] FROTA H.O.; OLIVEIRA, L. Photoemission spectroscopy for the spin-degenerated Anderson model. *Physical Review B*, v. 33, n. 11, p. 7871–7874, jun. 1986.
- [34] SCHRIEFFER J.R.; WOLFF, P. Relation between the Anderson and Kondo hamiltonians. *Physical Review*, v. 149, n. 2, p. 491–492, set. 1966.
- [35] SAKAI, O.; SHIMIZU, Y.; KASUYA, T. Excitation spectra of the impurity Anderson model calculated by the numerical renormalization group method. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, n. 108, p. 73–88, 1992.
- [36] ZIMAN, J. *Principles of the Theory of Solids*. London: Cambridge University Press, second edition, 1972.

- [37] HERSHFIELD, S. T.-S. K. Thermopower of an Aharonov-Bohm interferometer: Theoretical studies of quantum dots in the Kondo regime. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 13, p. 136601–136604, abr. 2002.
- [38] FETTER A. L.; WALECKA, J. *Quantum Theory of Many-Particle Physics*. New York: McGraw-Hill Inc., 1971.
- [39] MEIR Y.; WINGREEN, N. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Physical Review Letters*, v. 46, n. 16, p. 2512–2515, abr. 1992.