

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

CENTRO DE ESTUDOS GERAIS

INSTITUTO DE FÍSICA

MESTRADO EM FÍSICA

Tomás Sobreira Machado

**MÉTODO DA FUNÇÕES DE GREEN CUMULANTES
PARA O MODELO DE ANDERSON DA IMPUREZA**

Niterói-RJ

2022

TOMÁS SOBREIRA MACHADO

**MÉTODO DA FUNÇÕES DE GREEN CUMULANTES PARA O MODELO DE ANDERSON DA
IMPUREZA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. MARCOS SERGIO FIGUEIRA DA SILVA

Niterói-RJ

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S677m Sobreira, Tomás Machado
Método das Funções de Green Cumulantes para o Modelo de
Anderson da Impureza / Tomás Machado Sobreira. - 2022.
85 f.: il.

Orientador: Marcos Sergio da Silva Figueira.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Física, Niterói, 2022.

1. Matéria condensada. 2. Sistemas fortemente
correlacionados. 3. Computação quântica. 4. Produção
intelectual. I. Figueira, Marcos Sergio da Silva, orientador.
II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física.
III. Título.

CDD - XXX



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RUA GAL MILTON TAVARES DE SOUZA, SN

24210-346 – NITERÓI - RIO DE JANEIRO

TEL: (21)2629-5878 - FAX: 2629-5887

E-MAIL: cpg@ if.uff.br

Ata dos trabalhos finais da Comissão Examinadora da dissertação apresentada por **Tomás Sobreira Machado**. No trigésimo dia do mês de novembro de dois mil e vinte e dois, às quatorze horas, reuniram-se remotamente os membros da Comissão Examinadora constituída pelos professores doutores Marcos Sergio Figueira da Silva (IF/UFF), Caio Henrique Lewenkopf (IF/UFF) e Edson Vernek (UFU); sob a presidência do primeiro, para prova pública de apresentação da dissertação intitulada **“MÉTODO DA FUNÇÕES DE GREEN CUMULANTES PARA O MODELO DE ANDERSON DA IMPUREZA”**, tendo em vista as exigências do Regulamento Específico do curso de Física relacionadas com a conclusão do Mestrado em Física pela Universidade Federal Fluminense. A dissertação foi elaborada sob a orientação do professor Marcos Sergio Figueira da Silva. Após a exposição do trabalho, o aluno respondeu às questões formuladas pelos integrantes da Comissão Examinadora, que apresentou parecer no sentido de aprová-lo. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora e pelo mestrando.

Niterói, trinta de novembro de dois mil e vinte e dois.

Dr. Marcos Sergio Figueira da Silva

Marcos Sergio Figueira da Silva

Dr. Caio Henrique Lewenkopf

[Handwritten signature]

Dr. Edson Vernek

Tomás Sobreira Machado

Tomás Sobreira

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Silvia Garcia Sobreira.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe, por ter me dado todo apoio que eu precisei para minha formação. Ao professor Marcos Sergio, pela sua orientação nesse trabalho. Aos meus amigos que estiveram comigo durante todo o percurso. Gostaria também de agradecer cada membro do grupo de estudos NRG. Ao Renan Lira, com quem tive reuniões extensivas para desenvolver esse trabalho. Ao Marco Manyá pela sua ajuda com o código NRG que utilizamos nesse trabalho. Ao Tharnier Puel pelo apoio no desenvolvimento do código deste trabalho e do método NRG. Ao professor Georges Balster pelos ensinamentos sobre o método NRG no nosso grupo de estudos. E à todos os professores que participaram da minha formação acadêmica. E por último agradecer ao CNPQ pela bolsa de estudos oferecida durante meu mestrado.

Resumo

Desde 1930, diversos estudos identificaram anomalias na resistividade de certas ligas metálicas. Foi somente 30 anos depois que Jun Kondo explicou esse fenômeno que seria posteriormente nomeado efeito Kondo. Com o avanço da nanotecnologia, esse mesmo efeito seria observado em nanoestruturas semicondutoras, conhecidas como *quantum dots*. Esse tipo de sistema pode ser descrito pelo modelo de impureza de Anderson e sua aplicação permite a criação de portas lógicas quânticas. Dessa forma, esse trabalho visa apresentar o método das funções de Green cumulantes (MFGC) para solucionar o modelo da impureza de Anderson. Para isso, resolvemos a cadeia de Wilson para $N=2,4,6,8$ sítios e usamos essa solução atômica como uma “semente” para o cálculo das funções de Green atômica. Calculando as funções de Green de atômica podemos utilizar esse resultado como uma aproximação na expansão de cumulantes para calcular a função de Green exata e assim obter as propriedades dinâmicas do sistema. Comparamos os resultados do MFGC com o Grupo de Renormalização Numérico (NRG) para discutimos as diferenças e similaridades entre os métodos, tendo em mente que o NRG não é a solução exata do Hamiltoniano da impureza de Anderson.

Palavras-chave: Efeito Kondo; Modelo de Anderson; Método das Funções de Green Cumulantes; Sistemas fortemente correlacionados.

Abstract

Since 1930, several studies have identified anomalies in the resistivity of certain metal alloys. It was only 30 years later that Jun Kondo explained this phenomenon that would later be named the Kondo effect. With the advancement of nanotechnology, this same effect would be observed in semiconductor nanostructures, known as quantum dots. This type of system can be described by the Anderson impurity model and its application allows the creation of quantum logic gates. Thus, this work aims to present the method of Cumulative Green functions (MFGC) to solve the Anderson impurity model. For this, we solve the Wilson chain for $N=2,4,6,8$ sites and use this atomic solution as a “seed” for the calculation of atomic Green’s functions. By calculating the atomic Green’s functions we can use this result as an approximation in the cumulant expansion to calculate the exact Green’s function and thus obtain the dynamic properties of the system. We compare the results of our method with the Numerical Renormalization Group (NRG) to discuss the differences and similarities between the methods, keeping in mind that the NRG is not the exact solution of the Hamiltonian of the Anderson impurity.

Keywords: Kondo Effect; Anderson model; Cumulant Green’s Function Method; Strongly correlated systems.

Lista de Figuras

2.1	Resistividade em função da temperatura de ligas metálicas do tipo $(Mo_xNb_{(1-x)})_{0,99}Fe_{0,01}$.	5
2.2	Possíveis processos de espalhamento de elétrons sem inversão de spin	7
2.3	Possíveis processos de espalhamento de elétrons com inversão de spin	9
2.4	TUE de Goldhaber-Gordon	11
3.1	Passos iniciais do método NRG. A impureza (círculo verde) acopla continuamente (cinza) com a banda de condução quadrada. a) Divisão logarítmica do espectro de energia da banda em potências de Λ ; b) Discretização do espectro contínuo; c) Mapeamento do modelo discretizado na cadeia semi infinita de Wilson. A impureza se acopla com o primeiro sítio com uma hibridização V , enquanto ϵ_n e t_n são os parâmetros do modelo de <i>tight binding</i> da banda. Imagem retirada de BULLA, 2008.	24
3.2	A figura apresenta o acoplamento dos estados discretizados $q = 0$ com a impureza. A impureza se acopla indiretamente com estados $q \neq 0$ que são descartados considerando que são contribuições pequenas. Imagem retirada de BULLA, 2008.	27
3.3	Cada passo do processo iterativo ordenados de cima para baixo. Primeiramente temos os estados de H_{N-1} . Em seguida um novo sítio de condução com energia ϵ_N é adicionado a cadeia. Por fim, expandimos a nova base $\{ r_N^k\rangle\}$ formada pelo produto tensorial dos autoestados do passo anterior com os estados do novo sítio de condução. Imagem retirada de BULLA, 2008.	31
3.4	Diagrama dos níveis de energia do sistema conforme aplicamos o método NRG. a) Autoenergias de H_N previamente diagonalizado; b) Relação entre hamiltonianas sucessivas; c) Espectro de energia de H_{N+1} , após a diagonalização da nova hamiltoniana; d) Corte de energia onde somente N_s estados de mais baixa energia são mantidos. Imagem retirada de BULLA, 2008.	32
4.1	Densidade de estados localizados em função da frequência	38
4.2	Densidade de estados localizados em função da frequência com $U = 0, 20D$	39
4.3	Densidade de estados localizados em função da frequência com $U = 0, 40D$	39
4.4	Densidade de estados localizados em função da frequência para diferentes temperaturas	40
4.5	Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -9.5\Delta$, $U = 19\Delta$, $\mu = 0$ com diferentes números de sítio na cadeia ($N = 2, 4, 6, 8$).	41

4.6	Pico de Kondo para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -9.5\Delta$, $U = 19\Delta$, $\mu = 0$ com diferentes números de sítios na cadeia ($N = 2, 4, 6, 8$).	42
4.7	Gráfico do número de ocupação total n_f para os elétrons localizados como função de correlação U	42
4.8	Densidade de estados localizados $\rho_f(\mu)$ pela função de correlação U for $\epsilon_f = -0.10\Delta$, $\mu = 0$ e $T = 0.001\Delta$	43
4.9	Números de ocupação parciais n_{vac} , n_{up} , n_{down} e n_d como função do nível E_f , com o potencial químico fixo μ . Assim como o número de ocupação total e sua completudeza para $N = 8$	44
4.10	Regra de soma de Friedel para diferentes números de sítios na cadeia de Wilson. Fixamos o potencial químico $\mu = 0$, a correlação $U = 10.0\Delta$ e a temperatura $T = 0.001\Delta$, enquanto variamos o nível de energia E_f	45
4.11	Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.	46
4.12	Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para $N \approx 50$ sítios. Em amarelo temos a fórmula DS.	47
4.13	Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.	48
4.14	Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.	48
4.15	Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.	49
4.16	Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -5.0\Delta$, $U = 10.0\Delta$ e $\mu = 0$	50
4.17	Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$, $U = 20.0\Delta$ e $\mu = 0$	50
4.18	Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -15.0\Delta$, $U = 30.0\Delta$ e $\mu = 0$	51
4.19	Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do resíduo responsável pelo pico de Kondo.	51
4.20	Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do resíduo responsável por uma das sub-bandas de Hubbard.	52
4.21	Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do polo inferior que forma o pico de Kondo.	52
4.22	Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do polo que forma a sub-banda de Hubbard inferior.	53
4.23	Densidade de estados para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	53
4.24	Densidade de estados do pico de Kondo para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	54
4.25	Densidade de estados da sub-banda de Hubbard para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	55
4.26	Densidade de estados da sub-banda de Hubbard para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	56

4.27	Densidade de estados do pico de Kondo para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	56
4.28	Densidade de estados para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.	57
C.1	Gráfico da energia interna em função da temperatura para $\mu = 0$	67
C.2	Entropia interna em função da temperatura com $\mu = 0$	68
C.3	Calor específico em função da temperatura com $\mu = 0$	68
C.4	Susceptibilidade magnética em função do tempo $\mu = 0$	69
C.5	Número de ocupação em função do potencial químico para temperaturas $T = 10^{-4}$	69
C.6	Número de ocupação em função da temperatura para um potencial químico $\mu = 0$	69
C.7	Densidade de estados em função da frequência com o potencial químico $\mu = 0$ e $T = 10^{-4}$	70

Lista de Tabelas

2.1	Representação das possíveis transições presentes no hamiltoniano para o caso atômico do MAIU para U finito. $I_x = 1, 3$ destroem um elétron com spin para cima e $I_x = 2, 4$ destroem um elétron com spin para baixo.	21
A.1	Os 16 estados da hamiltoniana de Anderson para uma impureza no limite $2D = V = 0$. . .	63
A.2	Exata solução atômica de Anderson no limite onde a hibridização é local e bando de condução tem largura zero. Os desseis autoestados $ n, r\rangle$ tem energia $E_{n,r}$, onde n é o número de elétrons e S_z o spin. Abreviamos $ j\rangle \equiv n, r\rangle$ e $E_j \equiv E_{n,r}$ para $(j = 1, \dots, 16)$.	64
B.1	Pólos das funções de Green para todas as possíveis transições na solução atômica.	66

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
1 Introdução	1
2 Conceitos fundamentais	4
2.1 Problema da impureza magnética e resistividade dos metais	4
2.2 Efeito Kondo	6
2.3 Motivação Experimental	10
2.4 Computação reversível e <i>Quantum Dots</i>	11
2.5 Funções de Green de Zubarev	13
2.6 Regra de Soma de Friedel	17
2.7 Modelo de Anderson	19
3 Grupo de Renormalização Numérico de Wilson (NRG)	23
3.1 Discretização logarítmica	25
3.2 Cadeia semi-infinita de Wilson	28
3.3 Diagonalização iterativa	30
4 Método das funções de Green cumulantes (MFGC) para o modelo da impureza de Anderson	33
4.1 Método das Funções de Green cumulantes (MFGC)	33
4.2 Resultado do dímero de Anderson $N = 2$	37
4.3 Resultados do método das funções de Green cumulantes para $N > 2$	40
4.4 Comparação entre os resultados do MFGC e o NRG	45
5 Conclusões e Perspectivas	58

Apêndice A	Solução da Hamiltoniana de Anderson	63
Apêndice B	Funções de Green atômicas	65
Apêndice C	Propriedades atômicas	67

Capítulo 1

Introdução

O estudo de transporte eletrônico é uma área fundamental da Física para o desenvolvimento de novas tecnologias. O avanço desse tema, paralelamente com a mecânica quântica, possibilitou o progresso de nanodispositivos que cada vez mais são incorporados à tecnologias de ponta como os computadores quânticos. Porém, a modelagem do transporte em sistemas nanoscópicos não é nada trivial, pois muitas vezes esses sistemas nanoscópicos estão fora do equilíbrio termodinâmico [1]. Ademais, muitos desses sistemas exibem uma forte correlação eletrônica e para a sua descrição se necessita de uma formulação de teoria de muitos corpos. Em alguns sistemas mais simples como o grafeno e muitos sistemas topológicos associados à Física da cadeia de Kitaev, a correlação eletrônica não é relevante e o transporte eletrônico pode ser descrito por um modelo do tipo *tight-binding*. Entretanto, sistemas que exibem o efeito Kondo exigem o emprego de teorias mais elaboradas como o Grupo de Renormalização Numérico (NRG).

A teoria de bandas usual já havia provado a capacidade de descrever uma impureza não magnética diluída num semicondutor [2], porém é inadequada para impurezas magnéticas. Isso se deve ao fato dos níveis de energia dos estados localizados estarem imersos na banda de condução, o que torna a teoria de banda inapropriada para descrever esse problema, pois é necessário um mecanismo físico para impedir que esse estado localizado se dilua na banda de condução. Esse mecanismo seria a correlação eletrônica e descoberto por Anderson em seu trabalho [3].

Os primeiros dados confirmando o efeito Kondo foram obtidos dos experimentos de Myriam Sarachik et al. [4] que mediram a resistividade em função da temperatura das impurezas magnéticas diluídas em um metal hospedeiro e mostraram que o mínimo está associado a formação de momentos magnéticos localizados nas impurezas. Eles obtiveram que a resistividade diminui monotonicamente com a temperatura até uma certa temperatura característica, abaixo da qual aumenta novamente com o logaritmo da temperatura $\ln(T)$. Porém, esse resultado diverge para baixas temperaturas e somente é válida no regime de simetria partícula-buraco.

O primeiro modelo simples e eficaz para descrever o efeito Kondo para todos os regimes foi apresentado por Phillip Anderson que demonstrou que as correlações entre elétrons localizados eram responsáveis pela formação de momento magnético das impurezas [3]. Anderson resolveu o Hamiltoniano empregando a aproximação Hartree-Fock e calculou o diagrama de fases magnético/não magnético do

modelo. No entanto, a solução de Hartree-Fock obtida por Anderson em seu artigo não conseguiu descrever o mínimo da resistividade em função da temperatura. Alguns anos depois, J. Kondo demonstrou, empregando a teoria da perturbação de segunda ordem, que o mínimo na resistividade era produzido pelo espalhamento *spin-flip* dos elétrons de condução com o momento magnético localizado [5]. Este processo de espalhamento compete com as vibrações térmicas da rede hospedeira e só se torna dominante em temperaturas muito baixas.

Kondo obteve que a contribuição para a resistividade *spin-flip* é dada por $J^3 \ln(T)$, onde J é o acoplamento de troca. Quando $J < 0$, o sistema é dominado por correlações antiferromagnéticas, e abaixo de uma temperatura característica específica conhecida como temperatura de Kondo T_K , este termo diverge, indicando uma divergência logarítmica não física. Isso acontece, pois o modelo de Kondo considera somente um regime específico do modelo de Anderson para energias próximas a T_K . Nesse regime a energia da impureza está muito afastada da banda de condução e portanto não há flutuação de carga, somente de spin. É possível relacionar os dois modelos através de uma transformação de Schrieffer-Wolff [6]. Essa transformação unitária renormaliza os parâmetros de tal forma que seja possível diagonalizar a matriz de uma maneira perturbativa. Porém, se mudarmos a escala de energia o modelo de Kondo perde sua validade.

Sistemas que exibem espalhamento *spin-flip* são conhecidos como sistemas Kondo. Usando uma expansão perturbativa até a quarta ordem em potências da correlação eletrônica U , Yamada [7] mostrou que a densidade de impurezas dos estados na temperatura $T = 0$ consiste em três picos: duas estruturas localizadas no nível de energia localizado E_f e $E_f + U$ (sub-bandas de Hubbard), e um pico estreito localizado no nível de Fermi e relacionado diretamente com o efeito Kondo.

Posteriormente, o modelo da impureza de Anderson foi realizado experimentalmente em pontos quânticos (*Quantum dots* ou QD), com o controle de todos os parâmetros do modelo. Goldhaber-Gordon [8], demonstrou ser possível formar estados de Kondo no sistema. Uma aplicação direta desse experimento é a formação de transistores de um único elétron (TUE). Esses dispositivos tem as mesmas características de um transistor convencional, porém a sua dimensão nanoscópica admite a formação de efeitos quânticos. Tal propriedade estabelece uma possível rota para construir um sistema quântico que permita a construção de um computador quântico [9]. Desta forma, a aplicação do efeito Kondo em QDs pode ser utilizada para a construção de portas lógicas quânticas. Controlando os potenciais, podemos definir seus estados iniciais e preparar um sistema de dois níveis.

Para obter as propriedades físicas de um sistema como o de Goldhaber-Gordon devemos calcular a densidade de estados da impureza. Porém, o método perturbativo utilizado por Kondo para explicar o mínimo na resistividade em sistemas Kondo não permite descrever toda a física do fenômeno. De fato, o efeito Kondo não é causado por uma perturbação de um único elétron, mas sim pelo efeito da interação de muitas partículas com a impureza. Portanto, é necessário um método para sistemas de muitos corpos e para isso, o formalismo das funções de Green se encaixa perfeitamente para a resolução do problema. Com isso em mente, este trabalho tem como objetivo apresentar o Método das Funções de Green Cumulantes (MFGC) para solucionar o modelo de impureza de Anderson em presença de correlação eletrônica finita usando o MFGC para calcular as funções de Green da impureza.

O MFGC usa como ponto de partida a solução exata da expansão em cumulantes no limite de dimensão infinita [10]. Esse é o mesmo ponto de partida da teoria do campo médio dinâmico [11]. Para obter os resultados, aplicamos uma aproximação que consiste em substituir o cumulante exato da equação de movimento pela sua solução atômica que podem ser calculadas através de métodos de diagonalização exata. Também demonstraremos que conforme aumentamos o número de elétrons do sistema a aproximação tende a ficar mais precisa. Também checamos a regra de soma de Friedel (RSF)[12, 13] para verificar o cálculo da densidade de estados. Nota-se que a RSF é sempre satisfeita na simetria de partícula-buraco e quando adicionamos mais sítios os resultados do MFGC para outros regimes de energia aproxima-se do esperado.

Outro método padrão para resolver o problema de uma impureza é o Grupo de Renormalização Numérico (NRG), desenvolvido por Kenneth Wilson. Existem outras abordagens como o método de equações de movimento [14],[15] que também utiliza o formalismo das funções de Green, porém falha em satisfazer a regra de soma de Friedel. Outra abordagem possível é a teoria de *slave boson* [16], mas esse método apresenta transições de fase espúrias no limite de altas temperaturas. Outros métodos mais robustos são a teoria de campo médio dinâmico (DMFT)[11] e grupo de renormalização de matriz densidade (DMRG)[17], entretanto eles são usados para solucionar problemas de rede como a de Anderson. Já o NRG, além de baixo custo computacional, é um método exclusivamente para sistemas com impurezas e amplamente utilizado. Portanto, nesse trabalho focaremos em comparar o método dos cumulantes com o NRG a fim de demonstrar sua aplicabilidade.

No capítulo 2 vamos introduzir alguns conceitos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho: discutimos o problema de transporte eletrônico com impurezas magnéticas e a solução de Kondo para o mínimo na resistividade de ligas de Mo-Nb. Também demonstraremos uma aplicação direta desse efeito realizado por Goldhaber-Gordon *et al.*, assim como um resumo sobre as condições fundamentais da computação para a criação de uma porta lógica. Para fechar o capítulo, apresentaremos o formalismo das funções de Green que será amplamente usado no desenvolvimento do método das funções de Green cumulantes e a fundamentação física associada à regra de soma de Friedel. No capítulo 3, introduzimos o método do grupo de renormalização numérico (NRG). No Cap. 4 apresentamos os resultados do MFGC para cadeias de Wilson com $N = 2$ (método atômico) e para cadeias de Wilson com $N > 2$, assim como fazemos uma discussão crítica dos resultados do MFGC com o NRG. Por fim, no capítulo 5 concluímos o trabalho discutindo sobre perspectivas do método e futuros trabalhos. Nos apêndices encontram-se os cálculos exatos da solução atômica do dímero de Anderson (Apêndice A), as funções de Green efetivas (Apêndice B) e as propriedades termodinâmicas da solução do dímero de Anderson (Apêndice C).

Capítulo 2

Conceitos fundamentais

2.1 Problema da impureza magnética e resistividade dos metais

No estudo de transporte de elétrons em ligas metálicas semicondutoras dopadas de impurezas magnéticas foram observadas diversas anomalias na resistividade (ρ) baixas temperaturas[18]. A teoria vigente previa que, em teoria, a resistividade de um material estaria associada ao espalhamentos de fônons na rede cristalina devido a impurezas no metal. A baixas temperaturas, a vibração dos átomos seria menor, logo esperava-se que a resistividade deveria tender a zero. Em um caso mais realista, a resistividade também está associada à defeitos na rede e impurezas. Ao adicionar impurezas magnéticas em matrizes metálicas, devido aos defeitos da estrutura cristalina da liga esperava-se que o sistema diminuísse sua resistividade até um limite residual.

Sarachik *et.al.* estudaram ligas metálicas de metais não magnéticos de Molibdênio-Nióbio (Mo-Nb) e Molibdênio-Rênio (Mo-Re) com diferentes dopagens e uma concentração de impureza de 1% de ferro (Fe)[4] (ver figura 2.1). Nota-se que para dopagens de até 60% de Molibdênio o comportamento está dentro do esperado. Contudo, notou-se um mínimo na resistividade em uma certa temperatura característica para ligas metálicas para dopagens de 80% e 90% de Mo. Essa temperatura foi posteriormente nomeada como temperatura de Kondo (T_K) e abaixo dessa temperatura, a resistividade do material aumentava até saturar a partir da temperatura de aproximadamente $10K$. As resistividades são normalizadas (para cada amostra) pelo seu valor residual a temperatura de $4,2K$. Esta temperatura é a de liquefação do hélio, que é responsável pelo resfriamento das amostras em experimentos de transporte eletrônico.

Foi somente em 1961 que Anderson descreveu um modelo para uma impureza magnética sujeita a uma correlação eletrônica U , dissolvida em uma rede de elétrons condutores. Anderson [3] afirma que haverá momentos magnéticos localizados sempre que U for suficientemente grande, dado um único nível de energia da impureza E_f abaixo da superfície de Fermi. Assim, em 1964, Jun Kondo [5] propôs uma explicação física na qual considerava o espalhamento de um íon magnético interagindo com spins dos elétrons de condução da banda. Kondo calculou essa interação como uma perturbação e encontrou, no seu segundo termo de aproximação, uma dependência logarítmica com a temperatura. Esse resultado explicaria o mínimo na resistividade encontrada nas ligas de Mo-Nb e Mo-Re com impurezas de ferro.

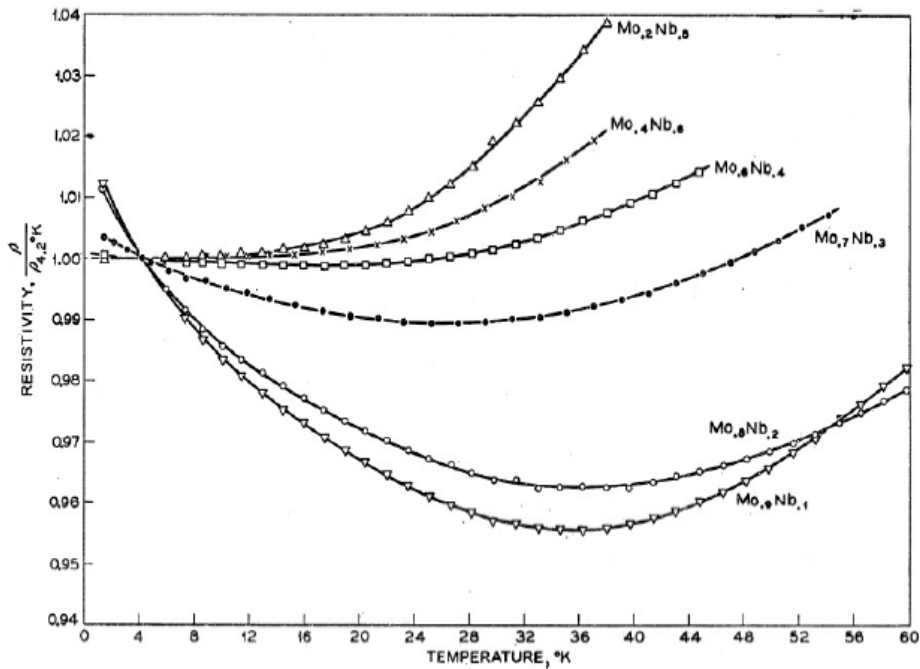


Figura 2.1: O gráfico representa a resistividade em função da temperatura de ligas metálicas do tipo $(Mo_xNb_{(1-x)})_{0,99}Fe_{0,01}$. As resistividades foram normalizadas para $4.2K$. [4]

Esse fenômeno seria posteriormente conhecido como efeito Kondo. Entretanto, o modelo falha em explicar a saturação da resistividade a baixas temperaturas, pois a temperaturas próximas de zero, a resistividade tende a infinito. Segundo Kouwenhoven e Glazman [18], somente uma década depois, Kenneth Wilson desenvolveu um método conhecido por Grupo de Renormalização Numérico (GRN ou, no inglês, NRG), baseando-se na teoria de escala de Anderson.

Para solucionar o problema da impureza magnética, a proposta de Anderson baseava-se num hamiltoniano que descrevesse a interação desta impureza, com energia bem definida E_f , que está sujeita a uma correlação eletrônica U e dissolvida numa rede de elétrons condutores. Esse nível energético pode ser associado a um orbital eletrônico bem localizado (d ou f) considerando apenas a sua camada de valência. Esse nível, pelo princípio de exclusão de Pauli, pode ser ocupado por no máximo dois elétrons com spins opostos. Considerando que haja correlação entre esses elétrons é possível observar que quanto maior for a correlação e mais negativo (i.e abaixo do nível de Fermi) for E_f , mais fácil será a formação do momento magnético na impureza. Nesse caso, um elétron preso à impureza pode tunelar para o nível de Fermi enquanto outro elétron da banda de condução ocupa o “buraco” deixado na impureza. Durante esse processo, pode ocorrer uma troca do valor de seu spin. Esse processo é chamado de inversão de spin (*spin flip*) e produz como uma dependência logarítmica da resistividade do material com a temperatura. Esse tipo de transição seria posteriormente comprovada por Jun Kondo como a responsável pelo mínimo na resistividade das ligas metálicas de Mo-Nb. Em outras palavras, no efeito Kondo, nos processos de espalhamento de *spin-flip* o estado inicial e final da impureza tem spin diferente.

2.2 Efeito Kondo

O trabalho de Jun Kondo [5] resultou no primeiro resultado satisfatório para o mínimo de resistividade encontrado nos metais. Apresentaremos aqui um resumo de seus cálculos para encontrar a condutividade e, conseqüentemente, a resistividade de um metal em função da temperatura, usando a mesma notação apresentada por Kondo. Para isso, considerou que a interação dos entre elétrons de orbitais diferentes poderia ser tratada como uma perturbação. Dessa forma, o Hamiltoniano não perturbado referente à banda de condução é dada por

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma}, \quad (2.1)$$

onde ϵ_k é a energia de um elétron de condução com vetor de onda \mathbf{k} , σ determina a componente do spin na direção z e $a_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ e $a_{\mathbf{k},\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. A hamiltoniana perturbada é dada por

$$H' = -\frac{J}{N} \sum_{n,k,k'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_n} \times \left[(a_{\mathbf{k}',+}^\dagger a_{\mathbf{k},+} - a_{\mathbf{k}',-}^\dagger a_{\mathbf{k},-}) S_{n,z} + a_{\mathbf{k}',+}^\dagger a_{\mathbf{k},-} S_{n-} + a_{\mathbf{k}',-}^\dagger a_{\mathbf{k},+} S_{n+} \right], \quad (2.2)$$

sendo \mathbf{R}_n o vetor posição do n -ésimo átomo da impureza, do qual os operadores de spin são $S_{n,z}$ e $S_{n,\pm}$ para um número total N de átomos e J é o parâmetro que controla a intensidade da perturbação. Em seguida, Kondo calcula a probabilidade de transição de um estado inicial (a) para um estado final (b), usando a aproximação de Bohr de segunda ordem

$$W(a \rightarrow b) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_a - E_b) \times \left[H'_{ab} H'_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{(H'_{ac} H'_{cb} H'_{ba} + H'_{ac}^\dagger H'_{cb}^\dagger H'_{ba}^\dagger)}{(E_a - E_b)} \right], \quad (2.3)$$

onde a , b , e c denotam o número total de estados do sistema e E_a , E_b e E_c são suas respectivas energias. Então, são definidos quatro processos intermediários possíveis de espalhamento dos elétrons. Nestes processos são considerados que um elétron com vetor de onda \mathbf{k} é espalhado para um estado final \mathbf{k}' com o mesmo sinal de spin. Assim os quatro processos possíveis são:

1. O elétron com vetor de onda \mathbf{k} e spin positivo ($\mathbf{k}+$) é primeiramente espalhado para um estado desocupado $q'+$ e depois para um estado $\mathbf{k}'+$;
2. Um elétron ocupado $q+$ é espalhado para um estado $\mathbf{k}'+$ e em seguida o elétron de estado $\mathbf{k}+$ ocupa o estado $q+$ que foi esvaziado;
3. O elétron de estado $\mathbf{k}+$ é espalhado para um estado $q'-$, enquanto a componente z do n -ésimo átomo (M_n) aumenta em uma unidade ($M_n \rightarrow M_n + 1$). Por fim, o elétron é espalhado novamente para um estado $\mathbf{k}'+$ retornando a componente z para seu valor inicial;
4. O processo inverso de 3. Um elétron ocupado $q-$ é espalhado para um estado $\mathbf{k}'+$, decrescendo M_n em uma unidade. Em seguida, um elétron $\mathbf{k}+$ ocupa o estado $q-$, retornando ao valor inicial da componente z do spin.

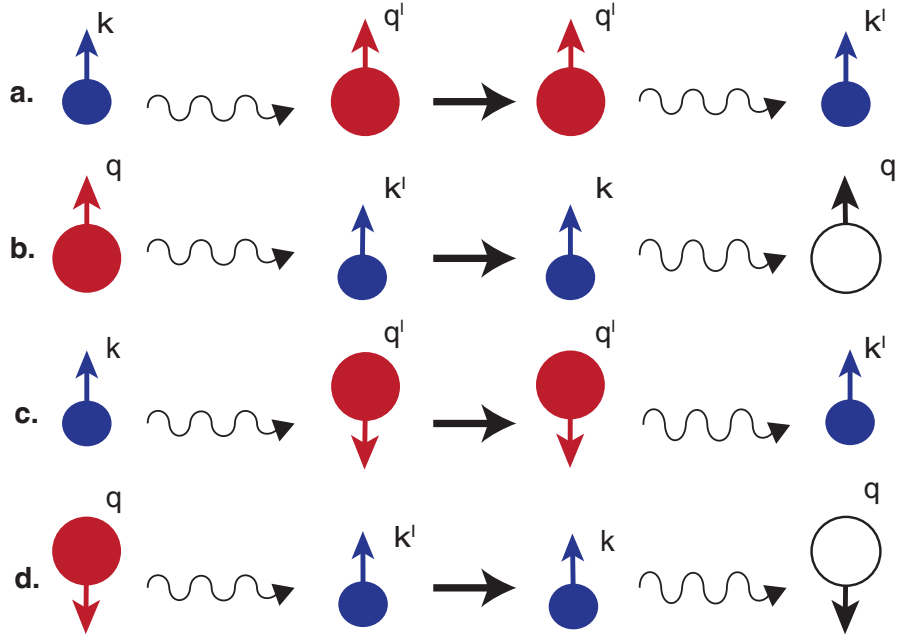


Figura 2.2: Possíveis processos de espalhamento de elétrons sem inversão de spin. Os processos 1, 2, 3 e 4 estão ilustrados nas suas respectivas imagens a, b, c e d

Considerando estas transições podemos reescrever o somatório na equação 2.3 para:

$$\begin{aligned}
\sum_{c \neq a} \frac{(H'_{ac} H'_{cb} H'_{ba} + H'_{ac}{}^\dagger H'_{cb}{}^\dagger H'_{ba}{}^\dagger)}{(E_a - E_b)} &= \sum_{q'} H'_{\mathbf{k}+, q'} H'_{q'+, \mathbf{k}'} H'_{\mathbf{k}'+, \mathbf{k}} (1 - f_{q'}^0) / (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{q'}) \\
&\quad - \sum_q H'_{q+, \mathbf{k}'} H'_{\mathbf{k}+, q} H'_{\mathbf{k}'+, \mathbf{k}} f_q^0 / (\epsilon_q - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \\
&\quad + \sum_{nq} H'_{\mathbf{k}+M_n, q'-M_n+1} H'_{q'-M_n+1, \mathbf{k}'+M_n} H'_{\mathbf{k}'+, \mathbf{k}} (1 - f_{q'}^0) / (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{q'}) \\
&\quad - \sum_{nq} H'_{q-M_n, \mathbf{k}'+M_n-1} H'_{\mathbf{k}+M_n-1, q-M_n} H'_{\mathbf{k}'+, \mathbf{k}} f_{q'}^0 / (\epsilon_q - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \\
&\quad + \dots, \tag{2.4}
\end{aligned}$$

representando os quatro processos citados e ilustrados na figura 2.2 referentes ao primeiro termo do somatório. Os quatro termos restantes na equação 2.4 são referentes ao segundo termo conjugado. Desprezando a correlação entre quaisquer pares de spins localizados, podemos reduzir o somatório da equação

2.4 para:

$$\begin{aligned}
\sum_{c \neq a} \frac{(H'_{ac} H'_{cb} H'_{ba} + H'_{ac} H'_{cb} H'_{ba})}{(E_a - E_b)} &= 2 \left(\frac{J}{N} \right)^3 \sum_n M_n^3 \sum_{q'} \frac{1 - f_{q'}^0}{\epsilon_k - \epsilon_{q'}} - \\
& 2 \left(\frac{J}{N} \right)^3 \sum_n M_n^3 \sum_{q'} \frac{f_{q'}^0}{\epsilon_q - \epsilon_{k'}} + \\
& 2 \left(\frac{J}{N} \right)^3 \sum_n M_n (S - M_n) (S + M_n + 1) \sum_{q'} \frac{1 - f_{q'}^0}{\epsilon_k - \epsilon_{q'}} + \\
& 2 \left(\frac{J}{N} \right)^3 \sum_n M_n (S + M_n) (S - M_n + 1) \sum_{q'} \frac{f_{q'}^0}{\epsilon_q - \epsilon_{k'}}, \tag{2.5}
\end{aligned}$$

onde $f_{q'}^0$ é a distribuição de Fermi para elétrons com energia $\epsilon_{q'}$. Reorganizando os termos é possível notar uma contribuição que é independente da distribuição de Fermi, logo não considera o princípio de Pauli. Em situações como essa, o sistema perturbado não deve ter graus de liberdade de spin. Sendo assim, o problema do potencial espalhador de elétrons de condução pode ser reduzido a uma aproximação de um elétron. Desta maneira, processos de espalhamento que têm pouca dependência da energia inicial ϵ_k ou não envolvam a distribuição de Fermi foram desconsiderados. Por último, assumimos que os spins localizados são aleatoriamente orientados, assim

$$\sum_n M_n^2 = [S(S+1)/3] cN, \tag{2.6}$$

onde c é uma constante e no caso do elétron, $S = 1/2$. Por fim, obtemos a probabilidade de transição de $\mathbf{k}+$ para $\mathbf{k}'+$

$$W(\mathbf{k}+ \rightarrow \mathbf{k}'+) = \frac{2\pi J^2 S(S+1)c}{3\hbar N} (1 + 4Jg(\epsilon_k)) \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}), \tag{2.7}$$

onde $g(\epsilon)$ é dado por

$$g(\epsilon) = (1/N) \sum_q \frac{f_q^0}{\epsilon_q - \epsilon}. \tag{2.8}$$

É fácil notar que para as transições $\mathbf{k}- \rightarrow \mathbf{k}'-$ será a mesma que a equação 2.7. Faltam porém, as transições nas quais partículas de vetor de onda \mathbf{k} são espalhadas para um estado \mathbf{k}' com spin diferente. No caso $M_n \rightarrow M_n + 1$, quatro processos intermediários podem ocorrer

1. O elétron é espalhado de $\mathbf{k}+$ para $\mathbf{q}'-$ e em seguida de $\mathbf{q}'-$ para $\mathbf{k}'-$;
2. Um estado ocupado $\mathbf{q}-$ muda para um estado $\mathbf{k}'-$. Depois, um elétron $\mathbf{k}+$ ocupa o espaço de $\mathbf{q}-$;
3. O elétron $\mathbf{k}+$ é espalhado para um estado desocupado $\mathbf{q}'+$ e depois para um estado $\mathbf{k}'-$;
4. O estado $\mathbf{q}+$ é desocupado e muda para um estado $\mathbf{k}'-$ enquanto um elétron no estado $\mathbf{k}+$ ocupa o estado $\mathbf{q}+$.

Seguindo o mesmo processo para as transições $\mathbf{k}+ \rightarrow \mathbf{k}'+$, podemos calcular as probabilidades de transição para $\mathbf{k}+ M_n \rightarrow \mathbf{k}'- M_n + 1$ e $\mathbf{k}- M_n \rightarrow \mathbf{k}'+ M_n - 1$. Somando-as com as probabilidades já calculadas anteriormente, obtemos a expressão geral para probabilidade de transição em processos de *spin-flip*

$$W(\mathbf{k}\pm \rightarrow \mathbf{k}'\mp) = \frac{4\pi J^2 S(S+1)c}{3\hbar N} (1 + 4Jg(\epsilon_k)) \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}). \tag{2.9}$$

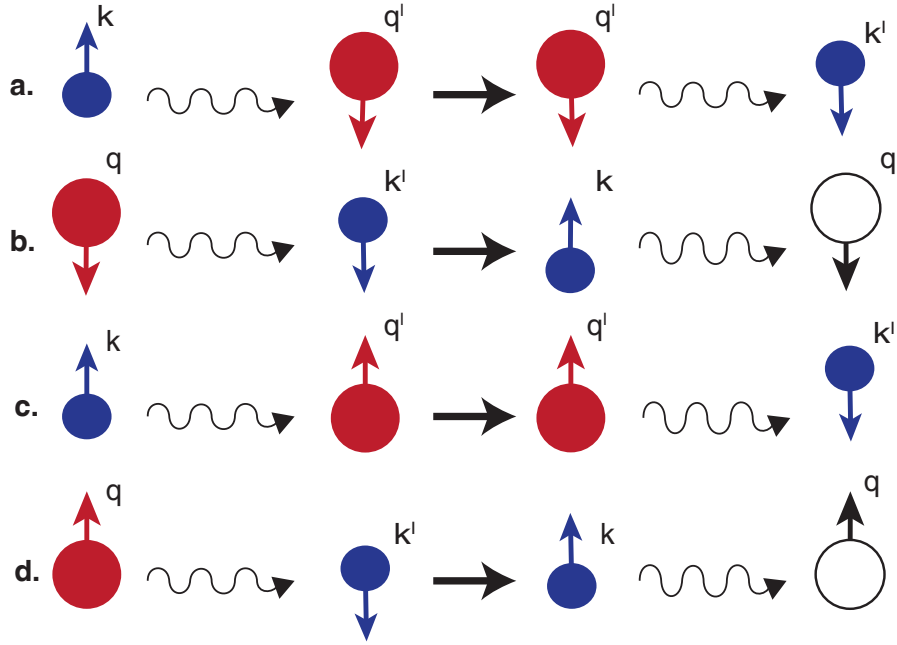


Figura 2.3: Possíveis processos de espalhamento de elétrons com inversão de spin. Os processos 1, 2, 3 e 4 estão ilustrados nas suas respectivas imagens a,b,c e d

Calculando a taxa de variação da probabilidade f_k^\pm dos quais os estados $\mathbf{k}\pm$ são ocupados devido a colisões com os spins localizados

$$\left(\frac{\partial f_k^\pm}{\partial t}\right)_{coli} = \sum_{k'} W(k\pm \rightarrow k'\pm)(f_{k'}^\pm - f_k^\pm) + \sum_{k'} W(k\pm \rightarrow k'\mp)(f_{k'}^\mp - f_k^\pm), \quad (2.10)$$

e para a distribuição estacionária de f_k^\pm quando aplicado um campo elétrico, temos que

$$\left(\frac{\partial f_k^\pm}{\partial t}\right)_{coli} = -(f_k^\pm - f_k^0) \sum_{k'} W(k\pm \rightarrow k'\pm) + W(k\pm \rightarrow k'\mp) = -\frac{(f_k^\pm - f_k^0)}{\tau_k}, \quad (2.11)$$

onde τ_k é o tempo de relaxação, definido por

$$1/\tau_k = \frac{3\pi z J^2 S(S+1)c}{2\epsilon_f \hbar} (1 + 4Jg(\epsilon_k)), \quad (2.12)$$

onde z é o número de elétrons de condução por átomo e ϵ_f é a energia de Fermi. Finalizando, calcula-se a condutividade do sistema dentro da aproximação de Boltzmann

$$\sigma(T) = -\frac{e^2}{12\pi^3} \int \tau_k v_k^2 \left(\frac{df^0}{d\epsilon_k}\right) d^3\mathbf{k}, \quad (2.13)$$

onde $v_k = \hbar k/m$. Invertendo essa equação para obter a resistividade e escrevendo em termos de $g(\epsilon_k)$

$$\rho = c\rho_M \left[1 - \frac{\hbar^2 J}{\pi m k_0} \int g(\epsilon_k) \left(\frac{df^0}{d\epsilon_k}\right) d^3\mathbf{k}\right], \quad (2.14)$$

com ρ_M definido por

$$\rho_M = 3\pi m J^2 S(S+1) \frac{V}{2e^2 \hbar \epsilon_F N}, \quad (2.15)$$

e V é o volume do metal. Calculando a integral chegamos na expressão final da resistência dada por:

$$\rho = c\rho_M \left[1 + \frac{3zJ}{\epsilon_F} \log(T) \right], \quad (2.16)$$

mostrando a dependência logarítmica da resistência com a temperatura. Derivando essa equação, podemos encontrar a temperatura onde ocorre o mínimo da resistividade para diferentes materiais, bastando adaptar os parâmetros aos dados experimentais.

2.3 Motivação Experimental

É importante ressaltar que o efeito Kondo é um fenômeno de muitos corpos e para sua detecção é necessário que ocorra diversos espalhamentos via processos de *spin-flip*. A troca constante de spin cria um novo estado chamado de ressonância de Kondo, representado por um pico na densidade de estados exatamente no nível de Fermi. Este resultado demonstra que o efeito Kondo é gerado a partir da interação de um elétron localizado com uma rede de elétrons de condução. Entretanto, tais efeitos são incontrolláveis quando temos impurezas magnéticas diluídas em metais e, fora a temperatura, não podemos controlar os potenciais de tunelamento ou a energia do elétron localizado.

Contudo, em 1988 Goldhaber-Gordon *et al.* desenvolveram um mecanismo conhecido como transistores de um único elétron (TUE). Esses dispositivos funcionam similarmente a transistores clássicos, permitindo a passagem ou bloqueio de elétrons através de *quantum dots* que interagem com um canal de elétrons de condução. Como seus efeitos são regidos pela mecânica quântica, o TUE é consequência da quantização de carga e energia causada pelo confinamento de um elétron num canal pequeno. Com o controle dos potenciais de tunelamento e a baixa energia do estado fundamental (ϵ_f) do *quantum dot* é possível acentuar o efeito Kondo, como foi observado acidentalmente por Ralph e Burhman [19], num ponto de contato de um metal, porém não tinham total controle sob o sistema. Goldhaber-Gordon e seus colaboradores obtiveram sucesso em executar um TUE e detectar o efeito Kondo.

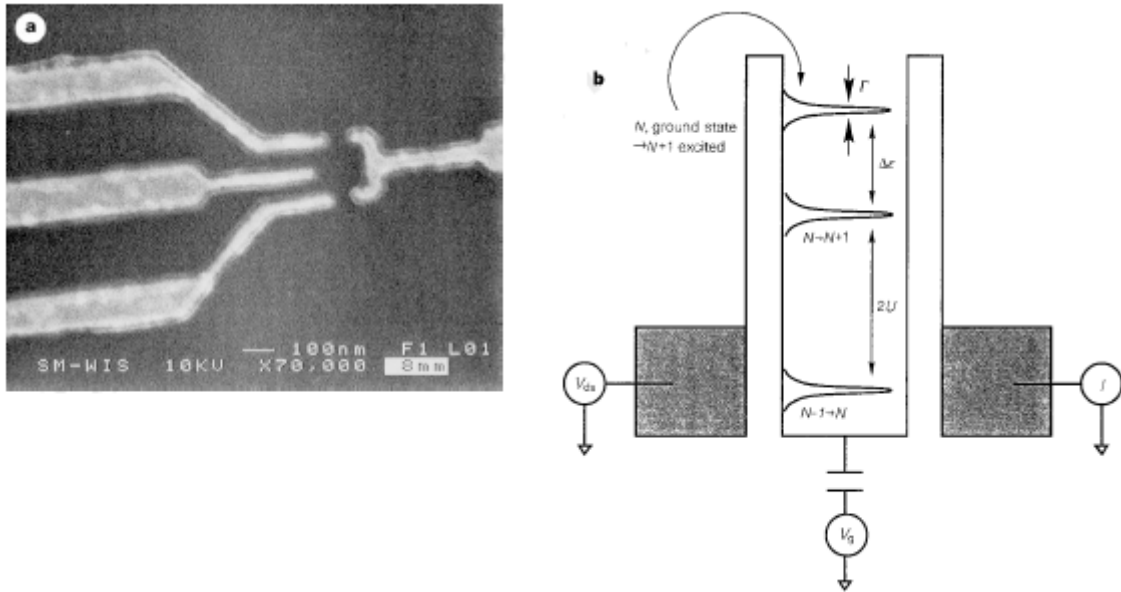


Figura 2.4: a) imagem do TUE utilizado no trabalho de Goldhaber-Gordon *et al.*. Existem três portas de eletrodos (à direita, e à esquerda na parte superior e inferior) que controlam os potenciais de tunelamento entre o QD (região escura ao centro) e os reservatórios. O eletrodo central controla a energia do QD. b) Diagrama de energia do QD no limite onde $V_{ds} < kT$ onde a energia de Fermi da fonte e do dreno são praticamente iguais e V_g se aproxima do mínimo de condutância do par de picos que representa o mesmo estado espacial. Imagens retiradas de [8]

Variando o potencial do QD (V_g) e o potencial de tunelamento (Γ) para temperaturas da ordem de mK, observaram que, para $\Gamma \leq k_B T_K$, onde k_B é a constante de Boltzmann, a densidade de estados do sistema apresentava três picos altos e estreitos. Esses picos são manifestações dos elétrons localizados no QD: os dois externos, referentes ao estado fundamental ϵ_f e o estado excitado duplamente ocupado $\epsilon_f + U$, e o pico central, devido à ressonância no nível de Fermi, é o característico pico de Kondo. A diferença crucial entre o dispositivo de Goldhaber-Gordon *et al.* e as ligas metálicas estudadas nas décadas de 1950 e 1960 é que nas ligas metálicas não temos controle sobre os parâmetros do problema, enquanto nos QDs temos controle sobre todos os parâmetros através de contatos metálicos onde são estabelecidas diferenças de potencial. Também podemos controlar a geometria do sistema construindo QDs imersos ou paralelos ao canal balístico. Já em ligas metálicas as impurezas estão diluídas na rede que é intrínseca à amostra. Diversos trabalhos já exploram a aplicação de QDs para sistemas físicos lógicos ([20, 21, 22, 23]), pela facilidade na sua construção, a miniaturização do sistema e a simplificação da solução da equação de Schrödinger para o QD. Podemos então, criar um sistema de dois níveis que é a base fundamental da computação.

2.4 Computação reversível e *Quantum Dots*

Segundo Ashok [24], a computação teve o seu início na década de 1930 quando Turing e Church independentemente publicaram suas contribuições sobre lógica clássica irreversível. Mas foi somente em

1973 que a lógica reversível tomou força quando Benett construiu uma máquina projetada por Turing aplicando apenas portas lógicas reversíveis. Este trabalho foi de extrema importância para fins práticos, pois não há energia dissipada em cada processo computacional. Em outras palavras, a lógica irreversível leva em conta uma quantidade arbitrária de entradas (*input*) a_n enquanto uma função lógica $f(a_1, \dots, a_n)$ devolve uma saída (*output*) b . Por outro lado, a lógica reversível considera um número de inputs a_n e uma função $f(a_1, \dots, a_n)$ que devolve b_n *outputs*. Desta forma, processos reversíveis não perdem informação, já que podem sempre fazer a função inversa e retornar os valores de entrada. Dito isso, as informações de entrada e saída são descritas usando o sistema binário. Ou seja, os valores atribuídos à a_n e b_n são 0 ou 1. Esses são os *bits* clássicos.

Diante dos conceitos clássicos da ciência da computação apresentados, podemos fazer uma analogia com a computação quântica. Nesse caso, a diferença mais perceptível em comparação à computação clássica é a forma como a informação é armazenada. Os *bits* quânticos ou *qubits*, além dos estados clássicos normais $|0\rangle$ e $|1\rangle$, podem ser encontrados numa superposição desses estados. Portanto, de uma forma mais geral, os *qubits* denotam-se como $|\Psi\rangle = c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle$, onde c_0 e c_1 são coeficientes complexos unitários. Uma singularidade dos *qubits*, é que podem formar estados emaranhados e um sistema de n -*qubits* deverá ter 2^n dimensões no seu espaço de Hilbert. Uma vez definido os *qubits*, o próximo passo é o processamento de dados. No caso quântico, as funções lógicas reversíveis serão operadores unitários controlados pelo hamiltoniano do sistema, como por exemplo a evolução temporal do sistema

$$U(t_f, t_i) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} H(t) dt \right], \quad (2.17)$$

onde t_i e t_f são o tempo inicial e final da operação e $H(t)$ é um hamiltoniano qualquer do sistema. Nota-se que a lógica reversível é imposta na computação quântica, pois o operador U é unitário, portanto $U^{-1} = U^\dagger$.

Devido à arbitrariedade do Hamiltoniano em questão, os operadores lógicos podem ser feitos de diversas maneiras, desde que seja um sistema de dois níveis. Existem métodos distintos para a realização de uma porta lógica, e uma das áreas mais promissoras é a aplicação de *quantum dots* (QD) semicondutores como *qubits*. Os *Quantum dots* são nanoestruturas semicondutoras produzidas em laboratório. A estrutura é composta de várias camadas para isolar o sistema e uma camada central onde há um gás bidimensional de elétrons formado, normalmente, por uma heteroestrutura de GaAs/GaAlAs. Nas extremidades da estrutura são implementadas uma fonte e um dreno que geram um canal balístico por onde os elétrons fluem.

A partir disso, DiVincenzo e Loss [9] propuseram certos critérios que deveriam ser satisfeitos para que um sistema físico fosse um bom candidato para uma plataforma de processamento de informação quântica :

1. Um sistema escalável com *qubits* bem caracterizados.
2. A possibilidade de iniciar os *qubits* num estado de referência como $|00 \dots 0\rangle$.
3. Tempo de decoerência seja muito maior que o tempo de operação das portas.
4. Um conjunto universal de portas quânticas.

5. A capacidade de medir *qubits* específicos.

A maioria dos sistemas físicos criados satisfazem as condições 2 a 5 com suas respectivas vantagens e limitações. Contudo, em longo prazo, é necessário que esses sistemas satisfaçam a condição 1. Em outras palavras, o processamento de informação do sistema físico deve crescer linearmente com o crescimento dos recursos físicos necessários para sua aplicação. Portanto, segundo DiVincenzo e Loss, os QD seriam uma boa alternativa para satisfazer a primeira condição, dada a relativa facilidade em construir esses sistemas e acoplá-los a outros QDs.

Seguindo os critérios de DiVincenzo-Loss, e como um desdobramento desse trabalho, é possível modelar uma porta lógica universal de dois QDs controlando os seus parâmetros e preparando o estado inicial do sistema (*input*). Baseado nos conceitos do trabalho de Goldhaber e utilizando a solução de Anderson para impureza, teoricamente, é possível calcular as condutâncias G nos QD e criar dois estados possíveis onde $G = 2e^2/\hbar$ (regime Kondo) ou $G = 0$ (*empty dot*). Desta forma, podemos criar um sistema de dois níveis (*qubit*) com energias bem definidas e, aplicando um pulso elétrico controlado, podemos perturbá-lo para um estado final (*output*).

2.5 Funções de Green de Zubarev

Para definir o conceito de funções de Green (FG) considere um hamiltoniano de uma única partícula dada pela equação

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r), \quad (2.18)$$

que consiste em uma parte cinética livre $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ e um potencial espalhador que consideramos ser independente do tempo. É possível resolver duas equações de Schrödinger

$$i\hbar\frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_s |\Psi(t)\rangle = (H_0 + V(r)) |\Psi(t)\rangle \quad (2.19)$$

$$i\hbar\frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_0 |\Psi(t)\rangle. \quad (2.20)$$

A primeira linha se refere o Hamiltoniano completo, enquanto a segunda, somente a sua contribuição cinética. Seja \hat{L} um operador diferencial tal que

$$\hat{L} = i\hbar\frac{d}{dt} - H. \quad (2.21)$$

Essas equações tem uma forma geral do tipo

$$\hat{L} |\Psi(t)\rangle = f(t), \quad (2.22)$$

para $f(t) = 0$. Esse tipo de equação também é conhecido como equação de Lippmann-Schwinger e sua solução é a função de Green ou propagador $\hat{G}(t)$, tal que satisfaz

$$\hat{L}\hat{G}(t) = \hat{1}\delta(t), \quad (2.23)$$

onde $\hat{1}$ é a identidade. Podemos ir além e associar duas equações de movimento para duas FG distintas com condições de contorno

$$\hat{G}^+(t) = 0, \quad t > 0 \quad (2.24)$$

$$\hat{G}^-(t) = 0, \quad t < 0, \quad (2.25)$$

que são respectivamente as FG retardada e avançada. Relacionamos as funções de Green totais com sua parte associada ao hamiltoniano H_0 denominadas G_0^\pm . Primeiramente reescrevemos a equação de movimento de H_0 como

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0) = \hat{1}\delta(t)[G_0^\pm(t)]^{-1}, \quad (2.26)$$

e substituímos na equação 2.23 temos que

$$\delta(t)[\hat{G}_0^\pm(t)]^{-1}\hat{G}^\pm(t) - \hat{V}\hat{G}^\pm(t) = \delta(t), \quad (2.27)$$

ou

$$\delta(t)\hat{G}^\pm(t) = \delta(t)\hat{G}^\pm(t) + \hat{G}^\pm(t)\hat{V}\hat{G}_0^\pm(t). \quad (2.28)$$

Integrando a equação 2.28 para \hat{G}^+ no intervalo $[t_0, t]$ obtemos que

$$\hat{G}^+(t - t_0) = \hat{G}_0^+(t - t_0) + \int_{t_0}^t dt' \hat{G}^+(t - t')\hat{V}\hat{G}_0^+(t' - t_0), \quad (2.29)$$

e para \hat{G}^- integramos no intervalo $[t, t_0]$ obtendo a relação

$$\hat{G}^-(t - t_0) = \hat{G}_0^-(t - t_0) + \int_t^{t_0} dt' \hat{G}^-(t - t')\hat{V}\hat{G}_0^-(t' - t_0). \quad (2.30)$$

Para resolver essas equações utilizamos a aproximação de Born para fazer uma expansão diagramática em termos das FG \hat{G}_0 . A FG retardada então pode ser aproximada em uma expansão perturbativa

$$\begin{aligned} \hat{G}^+(t - t_0) &= \hat{G}_0^+(t - t_0) + \int_{t_0}^t dt' \hat{G}_0^+(t - t')\hat{V}\hat{G}_0^+(t' - t_0) \\ &+ \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{G}_0^+(t - t')\hat{V}\hat{G}_0^+(t' - t'')\hat{V}\hat{G}_0^+(t'' - t_0) + \dots \end{aligned} \quad (2.31)$$

Essa expansão pode ser interpretada como a soma de sucessivos processos de espalhamento. O primeiro se refere ao evento no qual não há espalhamento. Em seguida temos o processo que constitui de uma propagação livre num intervalo de t_0 até t' quando ocorre um espalhamento seguido de uma propagação livre de t' até t_0 . O termo de segunda ordem em \hat{V} segue o mesmo raciocínio. Temos um processo de propagação livre onde ocorrem dois eventos de espalhamentos nos tempos t' e t'' . Se a série desses processos converge, podemos reunir a contribuição de todos esses processos num única quantidade conhecida como autoenergia retardada $\hat{\Sigma}^+$. Assim, reescrevemos a equação 2.31 na forma Essa expansão pode ser interpretada como a soma de sucessivos processos de espalhamento. O primeiro se refere ao evento no qual não há espalhamento. Em seguida temos o processo que constitui de uma propagação livre num intervalo de t_0 até t' quando ocorre um espalhamento seguido de uma propagação livre de t' até t_0 . O termo de segunda ordem em \hat{V} segue o mesmo raciocínio. Temos um processo de propagação

livre onde ocorrem dois eventos de espalhamentos nos tempos t' e t'' . Se a série desses processos converge, podemos reunir a contribuição de todos esses processos num única quantidade conhecida como autoenergia retardada $\hat{\Sigma}^+$. Assim, reescrevemos a equação 2.31 na forma

$$\hat{G}^+(t-t_0) = \hat{G}_0^+(t-t_0) + \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{G}^+(t-t') \hat{\Sigma}^+(t'-t'') \hat{G}_0^+(t''-t_0). \quad (2.32)$$

A equação 2.32 é conhecida como equação de Dyson, na qual poderíamos novamente fazer uma expansão trocando \hat{G}^+ por \hat{G}_0^+ . Podemos definir a equação de Dyson para as FG avançadas de forma análoga. Comparando as equações 2.29 e 2.32 vemos que a relação da autoenergia com o potencial espalhador é

$$\hat{\Sigma}(t'-t'') = \hat{V} \delta(t'-t''). \quad (2.33)$$

Ou seja, para esse problema de espalhamento efetivo de uma única partícula obtemos a aproximação de campo médio. Porém, quando adicionamos a interação entre diversas partículas a autoenergia não tem a forma da equação 2.33. Portanto, é mais útil descrever as interações entre partículas pelas suas autoenergias através da equação de Dyson.

Esse formalismo se constitui na teoria de perturbação aplicada por Kondo para resolver o problema das impurezas magnéticas diluídas em matrizes metálicas. É importante ressaltar que essa equação é exata para sistemas que são fechados, mas não para sistemas abertos. Assumimos que o sistema no tempo inicial t_0 se encontra em equilíbrio com um banho térmico à temperatura T . Também consideramos a aproximação adiabática o que significa que o tempo de evolução induzido pela perturbação é quase estática se comparado com o tempo de relaxamento da energia. Portanto, nenhuma transição entre estados do Hamiltoniano não perturbado H_0 é permitida na presença de um banho. Reforçamos que as perturbações, nesse caso, se referem a perturbações de muitos corpos. A equação de Dyson para muitas partículas é dada por

$$G(r, t; r', t') = G_0(r, t; r', t') + \int dr_1 \int dr_2 \int dt_1 \int dt_2 G(r, t; r_1, t_1) \times \Sigma(r_1, t_1; r_2, t_2) G(r_2, t_2; r', t'). \quad (2.34)$$

As FG dependem somente da diferença de tempo $t-t'$ e considerando que o sistema é homogêneo de tal forma que a FG dependa somente da diferença de posições $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$, podemos simplificar as equação 2.34 a partir de uma transformada de Fourier nas FG e nas suas autoenergias.

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'; t-t') = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-iE(t-t')/\hbar} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \mathbf{G}(\mathbf{k}; E), \quad (2.35)$$

e portanto a equação 2.34 pode ser reescrita como

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}; E) = G_0(\mathbf{k}; E) + \mathbf{G}(\mathbf{k}; E) \Sigma(\mathbf{k}; E) G_0(\mathbf{k}; E). \quad (2.36)$$

Podemos também definir as FG como na representação de Zubarev. Para isso considere um operador X qualquer tal que seu valor médio é dado por

$$\langle X \rangle = Z^{-1} \text{tr}[X e^{-\beta(H-\mu N)}], \quad (2.37)$$

onde $Z = \text{tr}[e^{-\beta(H-\mu N)}]$, H é o Hamiltoniano, N é o operador número total, e $\beta = 1/k_b T$ para k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e μ o potencial químico. Considere agora dois operadores $A(t)$ e $B(t')$ escritos na representação de Heisenberg ($A(t) = e^{iHt} A(0) e^{-iHt}$) em unidades de $\hbar = 1$). As funções de Green podem então ser definidas como

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^\pm = \mp i \theta[\pm(t-t')] \langle[A(t), B(t)]_\nu\rangle \quad (2.38)$$

onde $[A, B]_\nu = AB - \nu BA$, sendo $\nu = \pm 1$ positivo para férmions e negativo para bósons e $\theta(\tau)$ é a função degrau $\theta(\tau) = 1$ se $x > 1$ e nula caso contrário. Utilizando a equação 2.38 e sabendo que na representação de Heisenberg a evolução temporal dos operadores $\hat{A}(t)$ deve satisfazer a equação de evolução temporal

$$i \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \hat{A}(t) \hat{H} - \hat{H} \hat{A}(t), \quad (2.39)$$

podemos derivar as equações de movimento que satisfazem essas FG

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^\pm = \delta(t-t') \langle[A(t), B(t')]_\nu\rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle^\pm. \quad (2.40)$$

Dessa forma, vemos que temos uma função de Green de três operadores enquanto sua função original só possui dois operadores. Ou seja, ao desenvolver as equações de movimento elas necessitam ser desacopladas para poder resolver o sistema e reduzi-lo a um número finito de equações. Ainda podemos aplicar uma transformada de Fourier para obter as FG $\langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega^{(+)}$ que é uma função de ω definida na metade superior do plano complexo de ω e $\langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega^{(-)}$ definida na metade inferior do mesmo plano. Também é possível demonstrar que essas FG satisfazem a equação de movimento

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega = \langle[A, B]_\nu\rangle + \langle\langle [A, H]_-; B \rangle\rangle_\omega, \quad (2.41)$$

que é a expressão que usaremos para calcular as funções de Green desse trabalho. Portanto, como estamos interessados no estudo da impureza localizada, devemos substituir os operadores \hat{A} e \hat{B} pelos operadores de aniquilação e criação. Assim, definimos a FG localizada para cada spin como

$$G_{f,f}^\sigma = \langle\langle f(t); f^\dagger(t') \rangle\rangle, \quad (2.42)$$

que pode ser definida tanto para um tempo retardado como avançado. Considerando que conhecemos os autoestados e as autoenergias do hamiltoniano é possível utilizar a equação 2.38 para calcular $G_{f,f}$ escrevendo a média desses autoestados

$$\langle\langle [f_\sigma(t), f_\sigma^\dagger(t)]_+ \rangle\rangle = \frac{\sum_{n,m} |\langle n | f_\sigma | m \rangle|^2 e^{iE_n - E_m}(t-t') (e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m})}{\sum_n e^{-\beta E_n}}, \quad (2.43)$$

onde consideramos somente a FG retardada para ilustrar o procedimento matemático. Por fim, aplicando uma transformada de Fourier obtemos a expressão final conhecida como a relação de Lehmann

$$G_{f,f}^\sigma(z) = e^{\beta\Omega} \sum_{n,m} |\langle n | f_\sigma | m \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{z - (E_m - E_n)}, \quad (2.44)$$

onde $z = \omega + i\delta$ é uma frequência complexa, com ω sendo a parte real, e a parte imaginária $i\eta$ garante a convergência da FG para $1/\omega$ no infinito e Ω é o potencial grand-canônico. Veremos na próxima seção

que além dos elétrons localizados o hamiltoniano de Anderson possui também elétrons não localizados na banda de condução. Isso implica na existência de novos operadores c_σ e c_σ^\dagger associados à destruição e criação de um elétron de condução. Também é possível calcular de forma análoga as funções de green para os elétrons de condução $G_{c,c}^\sigma$ e as FG cruzadas $G_{f,c}^\sigma$ e $G_{c,f}^\sigma$.

2.6 Regra de Soma de Friedel

A Regra de Soma de Friedel (RSF) é uma expressão de autoconsistência que pode ser interpretada como a relação entre a variação na densidade de estados no potencial químico com o número de ocupação deste mesmo nível. Essas propriedades do sistema podem ser obtidas através das funções de Green apresentadas na seção anterior. Uma abordagem mais detalhada é encontrada em [6]. A densidade de estados dos elétrons localizados é dada por

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im}(\text{Tr}[G(\epsilon)]), \quad (2.45)$$

onde $\text{Tr}[G(\epsilon)]$ representa a soma de todos os termos diagonais da Função de Green total. A variação na densidade de estados da impureza $\Delta\rho_{imp} = \rho(\epsilon) - \rho_0$ pode ser calculado através da equação 2.45

$$\Delta\rho_{imp} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\text{Tr}[G(\epsilon)] - \text{Tr}[G_0(\epsilon)]). \quad (2.46)$$

Usando a identidade,

$$\{\text{Tr}[G(\epsilon)]\} = -\frac{\partial}{\partial\epsilon} \text{Det}(G(\epsilon)), \quad (2.47)$$

podemos reescrever a equação 2.46 como

$$\Delta\rho_{imp} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{\partial}{\partial\epsilon} \ln[\text{Det}(G(\epsilon)(G_0(\epsilon))^{-1})] \right\}. \quad (2.48)$$

Ainda podemos substituir a equação de movimento 2.36 na equação anterior, assim obtendo

$$\Delta\rho_{imp} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{\partial}{\partial\epsilon} \ln[\text{Det}(\hat{1} - G_0 V)^{-1}] \right\}, \quad (2.49)$$

e finalmente, assumindo que $T(\epsilon) = V(\hat{1} - G_0 V)^{-1}$, temos que

$$\Delta\rho_{imp} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{\partial}{\partial\epsilon} \ln[\det(T(\epsilon))] \right\}. \quad (2.50)$$

Definindo o fator de fase $\nu(\epsilon)$ como

$$\nu(\epsilon) = \arg\{\text{Det}[T(\epsilon)]\}, \quad (2.51)$$

a expressão 2.50 se simplifica na forma

$$\Delta\rho_{imp} = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial\epsilon} \nu(\epsilon). \quad (2.52)$$

Isso significa que a variação da densidade de estados na impureza é devido a um potencial espalhador que gera uma variação no fator de fase da função de onda de um elétron espalhado. Podemos também associar essa variação na densidade de estados a uma mudança no número de ocupação da

impureza n_{imp} . O número de ocupação pode ser obtido integrando a variação da densidade para todas as energias. Considerando o caso degenerado i.e. $T = 0$,

$$n_{imp} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta \rho_{imp} = \frac{\nu(\epsilon_F)}{\pi}, \quad (2.53)$$

considerando que as interações ocorrem no nível de Fermi energias muito negativas não alteram suas funções de onda i.e. $\nu(-\infty) = 0$. A equação 2.53 é conhecida como Regra de Soma de Friedel (RSF) que significa que os estados extras induzidos abaixo do nível de fermi devem ser tais para que acomodem os elétrons os elétrons necessários para blindar a impureza. Se o núcleo da impureza, mais os seus elétrons tem um excesso de carga ΔZe (relativo a liga metálica), então $n_{imp} = \Delta Z$. Se nesse modelo essas interações são descritas por um potencial espalhador, então a RSF deve ser imposta como uma condição de auto consistência em V .

Calculando as funções de Green localizadas a partir das equações de movimento, encontramos as seguintes equações

$$(\epsilon - \epsilon_f)G_{f,f}(\epsilon) = 1 + \sum_k V_k^* G_{k,f}(\epsilon), \quad (2.54)$$

$$(\epsilon - \epsilon_k)G_{k,f}(\epsilon) = V_k^* G_{f,f}(\epsilon), \quad (2.55)$$

onde $G_{p,q} = \langle p | G(\epsilon) | q \rangle$; $p, q = f, k$ e como o spin não tem papel explícito no hamiltoniano, omitimos o seu índice. Resolvendo as equações acopladas 2.54 e 2.55 encontramos que a FG da impureza é igual a (para $\epsilon = E + i\eta$)

$$G_{f,f}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_f - \sum_k |V_k|^2 / (\epsilon - \epsilon_k)}, \quad (2.56)$$

onde usamos a relação $\epsilon_i = E_q - \mu$; $i = f, k$. Podemos ainda encontrar a FG localizada dos elétrons de condução

$$(\epsilon - \epsilon_k)G_{k,k'}(\epsilon) = \delta_{k,k'} + V_k G_{f,k'}(\epsilon), \quad (2.57)$$

$$(\epsilon - \epsilon_k)G_{f,k'}(\epsilon) = \sum_{k''} V_{k''}^* G_{k'',k'}(\epsilon), \quad (2.58)$$

utilizando as outras duas equações acopladas 2.57 e 2.58, obtemos

$$G_{k,k'}(\epsilon) = \frac{\delta_{k,k'}}{(\epsilon - \epsilon_k)} + \frac{V_k}{(\epsilon - \epsilon_k)} G_{f,f}(\epsilon) \frac{V_{k'}^*}{(\epsilon - \epsilon_k)}. \quad (2.59)$$

Usando esse resultado obtemos o traço da FG total como sendo

$$Tr(G(\epsilon)) = \sum_k \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_k)} + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln \left(\epsilon - \epsilon - \sum_k \frac{|V_k|^2}{\epsilon - \epsilon_k} \right). \quad (2.60)$$

onde utilizamos a identidade

$$Tr(G(\epsilon)) = -\frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln (\det(G(\epsilon))). \quad (2.61)$$

Finalmente usando a RSF obtemos que o fator de fase e dado por

$$\nu(\epsilon) = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{\epsilon_f + \phi_0(\epsilon) - \epsilon}{\Delta(\epsilon)} \right), \quad (2.62)$$

onde definimos $\phi_0(\epsilon)$ e $\Delta(\epsilon)$ por

$$\phi_0(\epsilon) = P \sum_k \frac{|V_k|^2}{(\epsilon - \epsilon_k)} \quad (2.63)$$

$$\Delta(\epsilon) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k), \quad (2.64)$$

sendo P o termo principal da integração. Se avaliarmos para uma banda quadrada de largura $2D$ temos que a densidade do termo não perturbativo é constante ($\rho_0(\epsilon) = \rho_0$) negligenciando a dependência em k do potencial $V_k = V$ temos que $\Delta(\epsilon) = \pi \rho_0 |V|^2 = \Delta$ para $-D < \epsilon < D$ e zero caso contrário. O parâmetro Δ é conhecido como parâmetro de Anderson que corresponde a hibridização entre os sítios de condução e o localizado. A RSF ajusta esse parâmetro de tal forma que o número de ocupação da impureza seja satisfeito. Nessas condições também podemos escrever $\phi_0(\epsilon)$ como

$$\phi_0(\epsilon) = \rho_0 |V|^2 \ln \left| \frac{D + \epsilon}{D - \epsilon} \right|, \quad (2.65)$$

que representa a banda de condução. Se ϵ_f está imerso na banda, então o fator de fase próximo ao nível da impureza é aproximadamente dado por [6]

$$\nu(\epsilon) = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left[\frac{(\tilde{\epsilon}_d - \epsilon)}{\Delta} \right], \quad (2.66)$$

onde $\tilde{\epsilon}$ é a solução de $\epsilon - \epsilon_f - \phi_0(\epsilon) = 0$. Portanto, a densidade de estados $\Delta\rho(\epsilon)$ é dada por

$$\Delta\rho(\epsilon) = \frac{\Delta/\pi}{(\epsilon - \epsilon)^2 + \Delta^2}, \quad (2.67)$$

que corresponde a uma ressonância de um estado ligado virtual. Portanto, o número de ocupação total da impureza para $T = 0$ é dado por

$$n_f = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta\rho(\epsilon) d\epsilon = 1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{(\tilde{\epsilon}_f - \epsilon_F)}{\Delta} \right]. \quad (2.68)$$

Vale ressaltar que até o momento não consideramos o termo de correlação do hamiltoniano de Anderson. Na próxima seção estudaremos um comportamento similar porém, a principal diferença entre esses dois modelos é considerar como potencial espalhador o termo de correlação dos elétrons da impureza.

2.7 Modelo de Anderson

O modelo mais satisfatório que descreve a interação de uma banda (ou bandas) de condução com uma impureza localizada foi introduzido por Anderson em 1961 [3],[6]. O modelo de impureza única de Anderson (MAIU) foi proposto com o propósito de explicar o aumento de resistividade em certas ligas metálicas, já que a teoria de um único elétron não conseguia descrever adequadamente energias localizadas de impurezas magnéticas. O primeiro problema é que metais polivalentes como o Ferro tem comprimentos de bandas tão largos que as autoenergias de estados de um único elétron podem coincidir com as bandas de elétrons livres o que não permite localizar tais estados. O segundo problema é como explicar que a ocupação da impureza para spin opostos estão vazias enquanto de spins paralelos estão cheias considerando uma aproximação de Hartree-Fock usual. Esse efeito é observado em soluções de Fe nas ligas de Mo-Nb, onde o Fe passa a ter um momento magnético local. Esse fato não pode ser descrito

com a teoria de um único elétron, o que indica que precisamos considerar os estados de um sistema de muitos corpos. Anderson assumiu que os momentos magnéticos locais eram consequência da interação coulombiana de elétrons em orbitais mais internos (d e f). Essa interação é dada pela repulsão dos elétrons com spins opostos e é definido como uma integral de troca dada por

$$U = \int \phi_f^\dagger(r)\phi_f^\dagger(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \phi_f(r)\phi_f(r') dr dr'. \quad (2.69)$$

Se adicionarmos a repulsão coulombiana localizada na impureza ao potencial de Hartree, observamos que elétrons de spin *up* irão interagir repulsivamente com elétrons de spin *down*. Portanto, se um nível localizado ϵ_f de um elétron com spin *up* está abaixo do nível de Fermi. Então, para adicionarmos o segundo elétron temos que a energia do mesmo será $-\epsilon_f + U$, onde U é a repulsão coulombiana. O estado de dupla ocupação deve se encontrar acima do nível de Fermi uma vez que assumimos que ele se encontra vazio. Anderson também demonstrou que para ligações covalentes entre elétrons livres da banda e de orbitais localizados tem o efeito de diminuir o número de elétrons de spin *up* ($-\epsilon_f \rightarrow -\epsilon_f + \delta n U$) enquanto aumenta os de spin *down* ($-\epsilon_f \rightarrow -\epsilon_f + U(1 - \delta n)$), onde δn é a diferença de ocupações para diferentes spins. Esse efeito tende a diminuir a diferença de energias e portanto, não é mais possível manter o momento localizado. Isso significa que os as duas ocupações n_{up} e n_{down} estão igualmente ocupadas.

Para o modelo de Anderson de uma impureza devemos considerar um sítio com uma impureza isolada. Assim, na matriz hamiltoniana pode ser diagonalizada. Na hamiltoniana de Anderson existem quatro possíveis estados de ocupação ($0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow$) dos elétrons de condução para cada sítio, e mais quatro possibilidades para os elétrons localizados f da impureza ($0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, d$). Então, o dímero de Anderson é caracterizado por 16 autoestados da solução atômica de Anderson $|m, \sigma\rangle$, como mostra a tabela A.1 do apêndice A onde a hibridização mistura os estados com número igual de partículas e com mesma componente de *spin* z . Logo, a solução atômica de Anderson (SAA) são os autovalores e os autoestados correspondentes à diagonalização da matriz 16x16 correspondente aos estados possíveis dos elétrons localizados e de condução. No regime Kondo essa solução é exata e satisfaz automaticamente a regra de soma de Friedel[13].

O modelo de Anderson pode ser expresso pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}, \sigma} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{j, \sigma} E_\sigma f_{j, \sigma}^\dagger f_{j, \sigma} + U \sum_j n_{j, \sigma} n_{j, \bar{\sigma}} + H_h, \quad (2.70)$$

onde $c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger$ e $c_{\vec{k}, \sigma}$ são os operadores de criação e destruição da banda de condução de elétrons, respectivamente. Todos os termos do hamiltoniano de Anderson são tratados usando a aproximação de Hartree-Fock sendo o primeiro termo devido à energia da banda de condução dos elétrons livres. Da mesma forma, o segundo termo representa a energia da impureza localizada, onde $f_{j, \sigma}^\dagger$ e $f_{j, \sigma}$ são os operadores de criação e destruição dos elétrons localizados. É importante ressaltar que impurezas de átomos como o de ferro são estruturas mais complexas que constituem de multipletos, porém para simplificação dos resultados consideramos um único nível. Mesmo que essa simplificação seja irrealista, é totalmente possível aplicar esse modelo para vários níveis localizados. Por outro lado, essa separação só é viável se para as autofunções localizadas ϕ_f forem ortogonais às funções de Wannier pertencentes a todos os elétrons livres. Esse passo é extremamente crucial, já que a perturbação nas bandas de energias é causada pelas correlações

da impureza.

O terceiro termo é devido à repulsão coulombiana entre os elétrons localizados f em cada sítio, onde $n_{j,\sigma} = f_{j,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma}$ é o número de elétrons f com spin σ no estado j e $\bar{\sigma}$ denota o spin oposto a σ . As correlações dos elétrons livres é desprezada uma vez que as suas bandas são muito mais largas e os estados de condução são itinerantes. Podemos também considerar o fato de que os elétrons de condução estão mais espalhados que os da impureza, portanto a sua contribuição nesse termo da hamiltoniana pode ser negligenciada. O hamiltoniano de hibridização é representado por

$$H_h = \sum_{jba,\mathbf{k}\sigma} \left(V_{jba,\mathbf{k}\sigma} X_{j,ba}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{jba,\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger X_{j,ba} \right), \quad (2.71)$$

onde consideramos as simetrias esféricas dos orbitais d e f sendo constante de hibridização, $V_{j,\mathbf{k},\sigma}$ escrita em termo das funções de Wannier $V_\sigma(\mathbf{k})$ pertencentes a banda,

$$V_{j,\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} V_\sigma(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j\}, \quad (2.72)$$

com N_s sendo o número de sítios diferentes da rede e o índice $\alpha = (b, a)$ em H_h descreve a transição $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$. Consequentemente, o estado localizado $|a\rangle$ tem um elétron a mais que o estado $|b\rangle$.

Tabela 2.1: Representação das possíveis transições presentes na hamiltoniana no caso atômico do MAIU para U finito. $I_x = 1, 3$ destroem um elétron com spin para cima e $I_x = 2, 4$ destroem um elétron com spin para baixo. Usamos $\sigma = +$ e $\sigma = -$ ao invés de $\sigma = \uparrow$ e $\sigma = \downarrow$ para enfatizar que o spin pertence ao elétron localizado.

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

Aqui introduzimos o operador de Hubbard [25, 26] $X_{j,ab} = |j, b\rangle \langle j, a|$ para substituir os operadores fermiônicos usuais f_σ . Eles são responsáveis por transformar estados locais num mesmo sítio. Com esses operadores é possível descrever de uma maneira mais simples as projeções do sistema em um subespaço de estados mais relevantes, contudo eles não satisfazem as propriedades de comutação de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein. Usando os índices $I_x = 1, 2, 3, 4$ da Tabela 2.1, para caracterizar esses operadores X , definimos quatro estados localizados $|0\rangle, |+\rangle, |-\rangle$ e $|d\rangle = |+, -\rangle$ por sítio e apenas quatro operadores X que destroem um elétron localizado em um dado sítio. E a relação de identidade no espaço reduzido dos estados localizados no sítio j é

$$X_{j,oo} + X_{j,\sigma\sigma} + X_{j,\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_{j,dd} = I, \quad (2.73)$$

onde os quatro operadores $X_{f,aa}$ são os projetores dos seus correspondentes estados $|f, a\rangle$ e os números de ocupação para a impureza ($n_{f,a} = \langle X_{f,aa} \rangle$) deve satisfazer a relação de completudeza:

$$n_{f,0} + n_{f,\sigma} + n_{f,\bar{\sigma}} + n_{f,d} = 1, \quad (2.74)$$

definindo $n_{f,0}$ como o número de ocupação da impureza no estado vazio e $n_{f,\sigma}, n_{f,\bar{\sigma}}, n_{f,d}$ como os números de ocupação para os estados de spin para cima, spin para baixo e dupla ocupação, respectivamente.

Para obter os números de ocupação devemos calcular os resíduos das funções de Green. Para isso, devemos considerar que exista uma autoenergia que esteja associada a expansão perturbativa causada pelas correlações localizadas. Dessa forma, a FG da impureza pode ser expressa como

$$G_{f,f}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_f - \sum_k |V_k|^2 / (\epsilon - \epsilon_k) - \Sigma(\epsilon)}, \quad (2.75)$$

e de forma análoga podemos calcular o número de ocupação obtendo a seguinte expressão

$$n_f = 1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{(\tilde{\epsilon}_f - \epsilon_F - \Sigma^R(\epsilon_F))}{\Delta}, \quad (2.76)$$

onde $\Sigma^R(\epsilon_F)$ é a parte real da auto energia $\Sigma(\epsilon)$. Também é possível demonstrar que o fator de fase é dado por [6]

$$\nu(\omega) = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{\omega}{T_K} \right), \quad (2.77)$$

onde T_K é a temperatura de Kondo. Portanto, assim como fizemos na equação 2.67, podemos deduzir que esse fator de fase provoca uma ressonância no nível de fermi com largura T_K . Assim, obtemos uma densidade espectral (por spin) na forma

$$\rho_f(\omega) = \frac{(\Delta + \Sigma^I(\Sigma(\omega))) / \pi}{(\omega - E_f - \Sigma^R(\omega))^2 + (\Delta + \Sigma^I(\omega))^2}, \quad (2.78)$$

onde $\Sigma^I(\omega)$ é a parte imaginária da autoenergia e consideramos unidades de $\hbar = 1$. Por fim, Uma vez calculado o número de ocupação e a densidade espectral podemos relacioná-las usando identidades trigonométricas e obtendo a expressão final para RSF numa rede quadrada de largura $2D$

$$\rho_{f\sigma}(\mu) = \frac{\text{sen}^2(\pi n_{f,\sigma})}{\pi \Delta}, \quad (2.79)$$

onde $\rho_{f\sigma}(\mu)$ é a densidade de estados no potencial químico. É importante ressaltar que tecnicamente a RSF é válida somente para $T = 0$, porém ainda podemos usar como uma aproximação no caso de $T < T_K$.

Capítulo 3

Grupo de Renormalização Numérico de Wilson (NRG)

Esse capítulo é baseado no *review* do Bulla [27] para apresentar um método para solução do modelo de Anderson, o Grupo de Normalização Numérico ou NRG. Esse método numérico foi desenvolvido por Wilson [28] para tratar de problemas de uma impureza sem utilizar aproximações perturbativas. Isso é possível pois, Wilson considerou dividir seu espectro em diferentes grupos de renormalização. Basicamente, os grupos de renormalização dividem o espectro em energias mais elevadas, como as da banda, e energias mais baixas, associadas a escala Kondo. Existem diversos tipos de grupos de renormalização, porém nesse trabalho iremos focar no método de Wilson onde consideramos uma discretização do espectro numa forma logarítmica. Esse primeiro passo é extremamente crucial para a convergência do método.

Uma vez discretizado o espectro, podemos partir para o método de diagonalização. Para isso, mapeamos a hamiltoniana discretizada numa cadeia semi-infinita (cadeia de Wilson). A hamiltoniana então é solucionada para cada sítio iterativamente, no qual o primeiro sítio corresponde a impureza, enquanto os sítios seguintes são associados aos estados atômicos de condução. A discretização logarítmica implica que as hibridizações entre os sítios decaem exponencialmente com o número de sítios, e assim, as contribuições de sítios mais afastados da impureza não são relevantes. Conforme adicionamos mais sítios a escala de energia relevante é reduzida, portanto podemos fazer um truncamento dos estados mais relevantes para o sistema descartando os de energia mais elevada.

Devido ao corte de estados, esse método numérico permite que seja possível adicionar muito mais sítios a cadeia de Wilson que o MFGC. Porém, ao descartar estados, o NRG não satisfaz as relações de completude e a área da sua densidade de estados não é preservada. Portanto, as funções de Green não são completamente definidas e não é possível calcular a densidade de estados pela equação 2.45. Dessa forma, o NRG é um método que determina o estado fundamental e os estados excitados até certo nível de energia. Entretanto, para calcular a densidade de estados e obter propriedades dinâmicas do sistema é necessário fazer uma reconstrução da densidade de estados, que mantenha sua área igual a unidade e preserve o pico de Kondo.

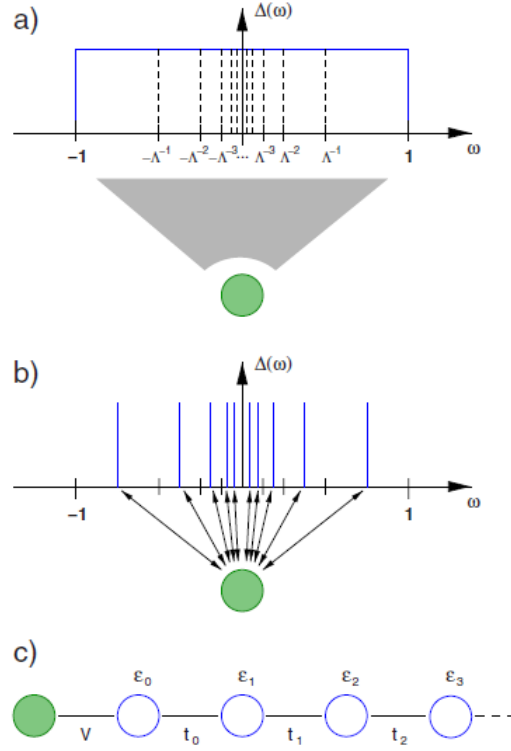


Figura 3.1: Passos iniciais do método NRG. A impureza (círculo verde) acopla continuamente (cinza) com a banda de condução quadrada. a) Divisão logarítmica do espectro de energia da banda em potências de Λ ; b) Discretização do espectro contínuo; c) Mapeamento do modelo discretizado na cadeia semi infinita de Wilson. A impureza se acopla com o primeiro sítio com uma hibridização V , enquanto ϵ_n e t_n são os parâmetros do modelo de *tight binding* da banda. Imagem retirada de BULLA, 2008.

Utilizaremos a hamiltoniana de Anderson dada pela expressão

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}, \sigma} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} E_{\sigma} f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + U n_{\sigma} n_{\bar{\sigma}} + \sum_{\vec{k}, \sigma} V_{\vec{k}} \left(f_{\sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} + c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\sigma} \right), \quad (3.1)$$

consideramos que o sistema seja isotrópico de tal forma que $\vec{k} \rightarrow k$. Também impomos que as hibridizações sejam localizadas, ou seja, o acoplamento entre a banda e a impureza tem simetria esférica. Reinteramos que essas simplificações não são necessárias para ambos os métodos, porém facilitam as contas sem afetar consideravelmente o resultado esperado. A primeira aproximação que utilizaremos para o NRG é considerar uma banda com um espectro contínuo ($\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d^3k$). Os operadores fermiônicos são reescritos na forma $c_{k, \sigma} \rightarrow a_{k, \sigma}$ sendo $a_{k, \sigma}$

$$a_{k, \sigma} = \frac{1}{k} \sum_{l, m} a_{k, \sigma, l, m} Y_{l, m}(k), \quad (3.2)$$

sendo $Y_{l, m}(k)$ os harmônicos esféricos. Portanto, a hamiltoniana de Anderson terá os seu termo referente a banda e hibridização modificados, enquanto os termos que dependem apenas da impureza permanecem iguais. O termo da banda é reescrito na forma

$$H_{banda} = \sum_{\sigma} \int dk \epsilon_k a_{k, \sigma, 0, 0}^\dagger a_{k, \sigma, 0, 0} + \sum_{\sigma, l, m} \int dk \epsilon_k a_{k, \sigma, l, m}^\dagger a_{k, \sigma, l, m}. \quad (3.3)$$

Separamos explicitamente a contribuição esférica ($l, m = 0$) dos outros orbitais representados no segundo termo da equação 3.3. Como consideramos que a impureza só se acopla com orbitais do tipo s, então podemos descartar a segunda contribuição na hamiltoniana. Levando esse resultado na representação das energia, reescrevemos o termo de banda como

$$H_{banda} = \sum_{\sigma} \int_{-D}^D d\epsilon g(\epsilon) a_{\epsilon, \sigma, 0, 0}^{\dagger} a_{\epsilon, \sigma, 0, 0}, \quad (3.4)$$

onde D é metade da largura da banda e $g(\epsilon)$ é a relação de dispersão que também é a função inversa de ϵ . Aplicando as mesmas condições para H_h obtemos que a sua hamiltoniana é dada por

$$H_h = \sum_{\sigma} \int_{-D}^D d\epsilon h(\epsilon) (f_{\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon, \sigma, 0, 0} + a_{\epsilon, \sigma, 0, 0}^{\dagger} f_{\sigma}), \quad (3.5)$$

definindo $h(\epsilon)$ como a hibridização. Repare que a soma dos termos não esféricos do operador fermiônico não foram consideradas na equação 3.5. Porém, isso não é uma aproximação, mas se deve ao fato da característica dos harmônicos esféricos que somente para $l = 0$ suas funções de onda são não-nulas na origem. As equações 3.3 e 3.5 foram escritas de formas mais gerais onde não explicitamos a forma de sua hibridização ou dispersão. Esses dois parâmetros se relacionam com a função hibridização na forma [27]

$$\Delta(\omega) = \pi \frac{d\epsilon(\omega)}{d\omega} h[\epsilon(\omega)]^2. \quad (3.6)$$

Se desejamos uma função de hibridização constante como no MFGC $\Delta(\omega) = \Delta_0 = \pi \rho_0 V^2$, devemos então considerar que a densidade de estados seja praticamente constante e as energias dependam somente da frequência na forma $\epsilon(\omega) = \omega$ i.e. $g(\epsilon) = \epsilon$ e $h[\epsilon(\omega)]^2 = \Delta_0/\pi$. Assim reescrevemos a contribuição da hibridização como

$$H_h = \left(\frac{\Delta_0}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} \int_{-D}^D d\epsilon (f_{\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon, \sigma} + a_{\epsilon, \sigma}^{\dagger} f_{\sigma}), \quad (3.7)$$

onde omitimos os índices $l = 0, m = 0$ para simplificar a notação. Para finalizar, é conveniente escrever os parâmetros externos da hamiltoniana em termos de D para que as propriedades dependentes da temperatura sejam dadas apenas pela razão $k_B T/D$. Então, a hamiltoniana de Anderson é reescrita na forma

$$H = D \left[\int_{-1}^1 d\epsilon \frac{\epsilon}{D} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} + \left(\frac{\Delta_0}{\pi D}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} \int_{-1}^1 d\epsilon (f_{\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon, \sigma} + a_{\epsilon, \sigma}^{\dagger} f_{\sigma}) + H_{imp} \right], \quad (3.8)$$

onde H_{imp} é a parte da hamiltoniana referente a impureza dada por

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} \frac{\epsilon_f}{D} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \frac{U}{D} n_{\sigma} n_{\bar{\sigma}}. \quad (3.9)$$

Os parâmetros externos ϵ/D , ϵ_f/D , U/D e Δ_0/D são *on inputs* necessários para inicialização do método. Para as próximas seções do capítulo, iremos tratar esses parâmetros como adimensionais. Observamos também como a aproximação para o contínuo não afeta a hamiltoniana da impureza, e portanto, a sua forma não é relevante para o método.

3.1 Discretização logarítmica

Uma vez que reescrevemos a hamiltoniana na representação de integrais, podemos partir para o início do método que consiste em dividir o espectro contínuo da banda de condução em grupos de norma-

lização de Wilson. os pontos de discretização são definidos de acordo com o parâmetro de discretização

$$x_n = \pm\Lambda^{-n}, \quad n = 0, 1, 2 \dots, \quad (3.10)$$

e a largura de seus intervalos é dado por

$$d_n = \Lambda^{-n}(1 - \Lambda^{-1}), \quad (3.11)$$

ilustrados na figura 3.1a. Para cada intervalo n , introduzimos um conjunto de funções ortonormais ψ_n

$$\psi_{np}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{d_n}} e^{\pm i\omega_n q \epsilon}, \quad (3.12)$$

onde q é o índice harmônico de Fourier, o índice (\pm) indica se a função de onda está contida num intervalo acima (+) do nível de Fermi ou abaixo (-) e $\omega_n = 2\pi/d_n$ são as frequências de Fourier para o n -ésimo intervalo. Cada função ψ_n é definida somente no seu intervalo, sendo nula em pontos fora desse intervalo. Expandindo em uma série de Fourier os operadores fermiônicos dos elétrons de condução em termos dessas funções ortogonais são dadas por

$$a_{\epsilon, \sigma} = \sum_{n, q} [a_{n, q, \sigma} \psi_{n, q}^+(\epsilon) + b_{n, q, \sigma} \psi_{n, q}^-(\epsilon)], \quad (3.13)$$

$$a_{n, q, \sigma} = \int_{-1}^1 d\epsilon [\psi_{n, q}^+(\epsilon)]^* a_{\epsilon, \sigma}, \quad (3.14)$$

$$b_{n, q, \sigma} = \int_{-1}^1 d\epsilon [\psi_{n, q}^-(\epsilon)]^* a_{\epsilon, \sigma}, \quad (3.15)$$

sendo que os novos operadores $a_{n, q}$ e $b_{n, q}$ satisfazem as relações de comutação fermiônicas. Com os novos operadores temos que o termo de hibridização é

$$\int_{-1}^1 d\epsilon h(\epsilon) (f_{\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon, \sigma} + c.c) = f_{\sigma}^{\dagger} \sum_{n, q} [a_{n, q, \sigma} \int_{-1}^{+, n} d\epsilon h(\epsilon) \psi_{n, q}^+(\epsilon) + b_{n, q, \sigma} \int_{-1}^{-, n} d\epsilon h(\epsilon) \psi_{n, q}^-(\epsilon)] + c.c, \quad (3.16)$$

onde omitimos o complexo conjugado e definindo

$$\int_{-1}^{+, n} d\epsilon = \int_{x_{n+1}}^{x_n} d\epsilon, \quad \int_{-1}^{-, n} d\epsilon = \int_{-x_n}^{-x_{n+1}} d\epsilon. \quad (3.17)$$

Considerando uma aproximação de hibridização $h(\epsilon) = h_n^{\pm}$ constante temos que as integrais acima se resumem a

$$\int_{-1}^{\pm, n} d\epsilon h_n^{\pm} \psi_{n, q}^{\pm}(\epsilon) = \sqrt{d_n} h_{q, 0}, \quad (3.18)$$

sendo $h_n^{\pm}(\epsilon)$ dado pela média da função de hibridização em cada intervalo

$$[h_n^{\pm}(\epsilon)]^2 = \frac{1}{d_n} \int_{-1}^{\pm, n} d\epsilon \frac{1}{\pi} \Delta(\epsilon). \quad (3.19)$$

Em outras palavras, a impureza só se conecta diretamente com as componentes $q = 0$ dos estados da banda de condução. Portanto, o termo de hibridização da hamiltoniana é reescrito como

$$H_{hib} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\sigma, n} [f_{\sigma}^{\dagger} (\gamma_n^+ a_{n, 0, \sigma} + \gamma_n^- b_{n, 0, \sigma}) + c.c], \quad (3.20)$$

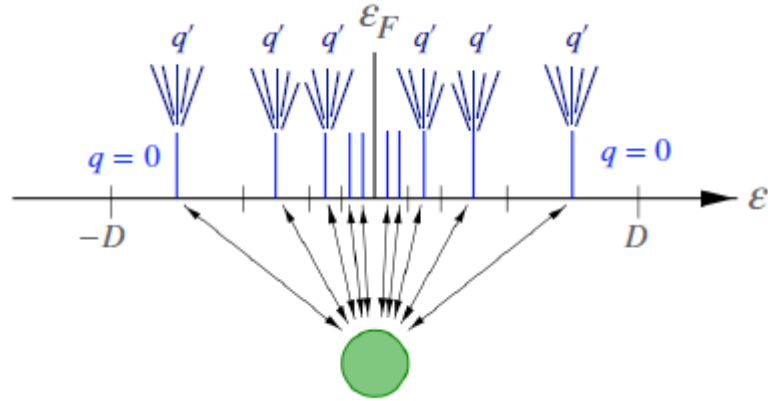


Figura 3.2: A figura apresenta o acoplamento dos estados discretizados $q = 0$ com a impureza. A impureza se acopla indiretamente com estados $q \neq 0$ que são descartados considerando que são contribuições pequenas. Imagem retirada de BULLA, 2008.

com $(\gamma_n^\pm)^2 = \int^{\pm, n} d\epsilon \Delta(\epsilon)$. Em seguida faremos o mesmo tratamento com os termos da banda de condução, obtendo assim

$$H_{banda} = \int_{-1}^1 g(\epsilon) a_{\epsilon, \sigma}^\dagger a_{\epsilon, \sigma} = \sum_{n, q} (\xi_n^+ a_{n, q, \sigma}^\dagger a_{n, q, \sigma} + \xi_n^- b_{n, q, \sigma}^\dagger b_{n, q, \sigma}) + \sum_{n, q \neq q'} [\alpha_n^+(q, q') a_{n, q, \sigma}^\dagger a_{n, q', \sigma} - \alpha_n^-(q, q') b_{n, q, \sigma}^\dagger b_{n, q', \sigma}]. \quad (3.21)$$

As autoenergias discretizadas ξ_n^\pm podem ser expressas na forma

$$\frac{\int^{\pm, n} d\epsilon \Delta(\epsilon) \epsilon}{\int^{\pm, n} d\epsilon \Delta(\epsilon)}, \quad (3.22)$$

que para uma função de hibridização constante se reduz a $\xi_n^\pm = \Lambda^{-n}(1 + \Lambda^{-1})/2$.

O primeiro somatório pode ser reduzido considerando que a impureza só irá conectar diretamente com termos de $q = 0$. Já o segundo termo da equação 3.21 possui acoplamentos indiretos a impureza de estados $q \neq 0$, ilustrados na figura 3.2. Se considerarmos esses termos resgatamos o limite do contínuo, porém isso tornaria o método ineficaz. Para isso, usamos uma aproximação e descartamos o segundo termo da equação 3.21. Essa aproximação pode ser motivada pela forma como esses estados se acoplam com a impureza. Considerando uma função de dispersão $g(\epsilon) = \epsilon$, temos que o fator α_q^\pm é o mesmo para intervalos positivos e negativos e é dado por

$$\alpha_q^\pm = \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} \frac{\Lambda^{-1}}{q' - q} \exp\left(\frac{2\pi i(q' - q)}{1 - \Lambda^{-1}}\right). \quad (3.23)$$

Portanto o acoplamento entre estados q e q' desaparecem quando $\Lambda \rightarrow 1$, o que significa que esses acoplamentos são pequenos se comparados com o termo de ordem zero $q = 0$. Assim a hamiltoniana na sua forma discreta pode ser escrita como

$$H = H_{imp} + \sum_{n, \sigma} (\xi_n^+ a_{n, 0, \sigma}^\dagger a_{n, 0, \sigma} + \xi_n^- b_{n, 0, \sigma}^\dagger b_{n, 0, \sigma}) + \frac{1}{\pi} \sum_{n, \sigma} [f_\sigma^\dagger (\gamma_n^+ a_{n, q, \sigma} + \gamma_n^- b_{n, q, \sigma}) + h.c.]. \quad (3.24)$$

Uma deficiência desse método é que a função de hibridização $\Delta(\epsilon)$ é subestimada. Portanto, é conveniente

multiplicá-la por um fator A_Λ que acelere a convergência para o limite do contínuo dado por

$$A_\Lambda = \frac{1}{2} \frac{\Lambda - 1}{\Lambda + 1} \ln(\Lambda). \quad (3.25)$$

Porém, esse fator não é estritamente necessário e pode ser desconsiderado fazendo devidas modificações na discretização [29].

3.2 Cadeia semi-infinita de Wilson

Terminando o procedimento de discretização, precisamos agora mapear esses novos estados discretizados numa cadeia semi-infinita. Para isso devemos caracterizar os operadores fermiônicos originais com os novos operadores do modelo discretizado. Essa relação está explícita se compararmos o termo de hibridização da hamiltoniana discretizada da equação 3.24 com a hamiltoniana original dada pela equação 3.1

$$c_{0,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\xi_0}} \sum_n (\gamma_n^+ a_{n,\sigma} + \gamma_n^- b_{n,\sigma}), \quad (3.26)$$

onde o índice zero se refere ao acoplamento direto do elétron de condução com a impureza e sua normalização é dada por

$$\xi_0 = \sum_n [(\gamma^+)^2 + (\gamma^-)^2] = \int_{-1}^1 d\epsilon \Delta(\epsilon). \quad (3.27)$$

Então, a hibridização é reescrita na forma

$$H_{hib} = \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} f_\sigma^\dagger c_{0,\sigma} + c_{0,\sigma}^\dagger f_\sigma, \quad (3.28)$$

note que para uma hibridização localizada i.e. $V_k = V$ temos que o acoplamento entre os elétrons localizados e de condução é dado por $V = \sqrt{\xi_0/\pi}$. Esse operador $c_{0,\sigma}$ não é diagonal a $a_{n,\sigma}$ e $b_{n,\sigma}$, portanto é necessário definir um novo conjunto de operadores que seja mutuamente ortogonal a esses três operadores

$$\begin{aligned} c_{n,\sigma} &= \sum_{m=0}^{\infty} (u_{n,m} a_{n,\sigma} + v_{n,m} b_{n,\sigma}), \\ a_{n,\sigma} &= \sum_{m=0}^{\infty} u_{n,m} c_{m,\sigma}, \quad b_{n,\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} v_{n,m} c_{m,\sigma}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

A partir da definição de $c_{0,\sigma}$ temos que os coeficientes $u_{0,m}$ e $v_{0,m}$ são dados por

$$u_{0,m} = \frac{\gamma_m^+}{\sqrt{\xi_0}}, \quad v_{0,m} = \frac{\gamma_m^-}{\sqrt{\xi_0}}, \quad (3.30)$$

enquanto os seus outros coeficientes são calculados através de relações de recorrência. Para esse procedimento, devemos então reescrever a hamiltoniana na sua forma de cadeia

$$H = H_{imp} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_\sigma (f_\sigma^\dagger c_{0,\sigma} + c_{0,\sigma}^\dagger f_\sigma) + \sum_{\sigma,n=0}^{\infty} [\epsilon_n c_\sigma^\dagger c_\sigma + t_n (c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} + c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma})]. \quad (3.31)$$

Para obter as relações de recorrência devemos analisar o termo de banda que agora possui um novo termo referente ao acoplamento entre sítios de condução. Comparando com o resultado do hamiltoniano discreto temos que

$$\sum_{n,\sigma} (\xi_n^+ a_{n,\sigma}^\dagger a_{n,\sigma} + \xi_n^- b_{n,\sigma}^\dagger b_{n,\sigma}) = \sum_{\sigma,n=0}^{\infty} [\epsilon_n c_\sigma^\dagger c_\sigma + t_n (c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} + c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma})]. \quad (3.32)$$

As relações iniciais são dadas por

$$\begin{aligned}
\epsilon_0 &= \frac{1}{\xi_0} \int_{-1}^1 d\epsilon \Delta(\epsilon) \epsilon, \\
t_0^2 &= \frac{1}{\xi_0} \sum_m [(\xi_m^+ - \epsilon_0)^2 (\gamma_m^+)^2 + (\xi_m^- - \epsilon_0)^2 (\gamma_m^-)^2], \\
u_{1,m} &= \frac{1}{t_0} (\xi_m^+ - \epsilon_0) u_{0,m}, \\
v_{1,m} &= \frac{1}{t_0} (\xi_m^- - \epsilon_0) v_{0,m}.
\end{aligned} \tag{3.33}$$

e para $n \geq 1$ temos que

$$\begin{aligned}
\epsilon_n &= \sum_m (\xi_{m,\sigma}^+ u_{n,m}^2 + \xi_{m,\sigma}^- v_{n,m}^2), \\
t_n^2 &= \sum_m [(\xi_m^+)^2 (u_{n,m}^2 + (\xi_m^-)^2 (v_{n,m})^2) - t_{n-1}^2 - \epsilon_n^2], \\
u_{n+1,m} &= \frac{1}{t_n} [(\xi_m^+ - \epsilon_n) u_{n,m} - t_{n-1} u_{n-1,m}], \\
v_{n+1,m} &= \frac{1}{t_n} [(\xi_m^- - \epsilon_n) v_{n,m} - t_{n-1} v_{n-1,m}].
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Note que para simetria partícula buraco com função de hibridização simétrica temos que $\epsilon_n = 0$ para todos os n . Para uma hibridização mais geral, essas relações necessitam ser resolvidas numericamente. Mesmo que a implementação seja através de relações simples, o método iterativo é interrompido depois de cerca de 20 a 30 passos [27]. Essa instabilidade é oriunda de um grande intervalo de valores nas equações de relação como as autoenergias discretizadas ξ_n^\pm . Esse problema pode ser contornado utilizando rotinas de precisão numérica. Para trabalhar analiticamente com esse problema utilizamos o caso para uma função de hibridização constante. Dessa forma, é possível demonstrar que obtemos um acoplamento entre os sítios de condução constante para cada intervalo n

$$t_n = \frac{(1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-n-1})}{2\sqrt{1 - \Lambda^{-2n-1}}\sqrt{1 - \Lambda^{-2n-3}}} \Lambda^{-n/2}. \tag{3.35}$$

A equação 3.35 demonstra o que já havíamos enunciado no início do capítulo, os acoplamentos entre os sítios decai exponencialmente com a distância da impureza. Podemos concluir que a equação 3.31 é um caso especial do modelo de Anderson de uma única impureza para um sistema unidimensional. A diferença está no termo de *hopping* entre sítios de condução no qual sua intensidade é dada por t_n . Entretanto, essa representação não é exata uma vez que omitimos os acoplamentos para $q \neq 0$. É importante também ressaltar que a dimensionalidade da cadeia de Wilson não está atrelada com a dimensão da hamiltoniana do modelo original.

De qualquer modo, cada sítio da cadeia tem um significado físico no modelo, no qual pode ser visto como uma sequência de camadas ao redor da impureza. O primeiro sítio de condução da cadeia corresponde a uma primeira camada com o máximo de funções de onda próximas ao nível da impureza. Em seguida, essa camada é acoplada com uma próxima camada na qual as funções de ondas estão mais distantes da impureza e assim sucessivamente. Esse processo pode ser observado na figura 3.1c, onde a impureza representa o primeiro sítio que é acoplado com o primeiro sítio de condução através de uma hibridização V . Os próximos sítios são acoplados através do modelo de *tight binding* ligados por um *hopping* t_n .

3.3 Diagonalização iterativa

Até o momento, todos os procedimentos adotados foram com o intuito de descrever o modelo na forma de uma cadeia de Wilson onde o processo iterativo dos grupos de renormalização são definidos. A hamiltoniana de Wilson pode ser compreendida como uma série de hamiltonianas H_n ($N = 0, 1, 2, \dots$) que se aproxima da hamiltoniana real no limite $N \rightarrow \infty$

$$H = \lim_{N \rightarrow \infty} \Lambda^{-(N-1)/2} H_N, \quad (3.36)$$

com

$$H_{N+1} = \Lambda^{(N-1)/2} [H_{imp} + \sum_{\sigma} \epsilon_0 c_{0,\sigma}^{\dagger} c_{0,\sigma} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^{\dagger} c_{0,\sigma} + c_{0,\sigma}^{\dagger})]. \quad (3.37)$$

Essa hamiltoniana corresponde a um *cluster* de dois sítios: o localizado e o primeiro sítio de condução. Note que também é possível escolher $H_{-1} = \Lambda^{-1} H_{imp}$ como ponto de partida para interação, pois o termo de hibridização tem a mesma estrutura que o termo de *hopping* dos elétrons de condução. Consideramos que seja possível diagonalizar esses hamiltonianos de tal forma que

$$H_N |r^k\rangle_N = E_N^k |r^k\rangle_N, \quad k = 1, 2, \dots, N_s, \quad (3.38)$$

sendo $|r\rangle_N$ seus autoestados, E_N suas autoenergias e N_s a dimensão da Hamiltoniana H_N . Antes da diagonalização a base na qual a hamiltoniana foi escrita é dada por $\{|N\rangle \otimes |r_{N-1}^i\rangle\}$, onde usamos o índice i para demonstrar que a dimensão da hamiltoniana não é a mesma e a base $\{N\}$ é definida por

$$\{|N\rangle\} = \{|\downarrow\rangle, |0\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\} = \{|j\rangle\}, \quad (3.39)$$

para $j = -1, 0, 1, 2$. Sendo que antes da n -ésima diagonalização a hamiltoniana já havia sido diagonalizada, então podemos denotar essa base para o $N - 1$ passo como

$$\{|N\rangle \otimes |r_{N-1}^i\rangle\} \equiv \{|j, r_{N-1}^i\rangle\}, \quad (3.40)$$

e portanto, os os autoestados $|r_N^k\rangle$ podem ser expandidos na forma

$$|r_N^k\rangle = \sum_{j=-1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_{j,i}^k |j, r_{N-1}^i\rangle. \quad (3.41)$$

Esse processo iterativo é demonstrado na figura 3.3.

Agora queremos escrever a equação 3.37 na nova base $\{|N+1\rangle \otimes |r_N^k\rangle\} \equiv \{|l, r_N^k\rangle\}$. Note que a hamiltoniana tem forma do tipo $H_{N+1} = \sqrt{\Lambda} H_N + H_1 + H_2$ e atua em diferente subespaços da base. Podemos calcular os dois primeiros termos diretamente

$$\sqrt{\Lambda} \langle l', r_N^{k'} | \hat{1} \otimes H_N |l, r_N^k\rangle = \sqrt{\Lambda} \delta_{ll'} E_N^k \delta_{kk'} \quad (3.42)$$

$$\langle l', r_N^{k'} | H_1 \otimes \hat{1} |l, r_N^k\rangle = \Lambda^{N/2} \sum_{\sigma} \langle l' | \epsilon_{N+1,\sigma} c_{N+1,\sigma}^{\dagger} c_{N+1,\sigma} |l\rangle \delta_{kk'}, \quad (3.43)$$

onde os elementos de matriz restante de H_1 são diagonais e seus valores são

$$\begin{aligned} \epsilon_{N+1,\downarrow} & , \quad l = -1 \\ 0 & , \quad l = 0 \\ \epsilon_{N+1,\uparrow} & , \quad l = 1 \\ \epsilon_{N+1,\downarrow} + \epsilon_{N+1,\uparrow} & , \quad l = 2. \end{aligned} \quad (3.44)$$

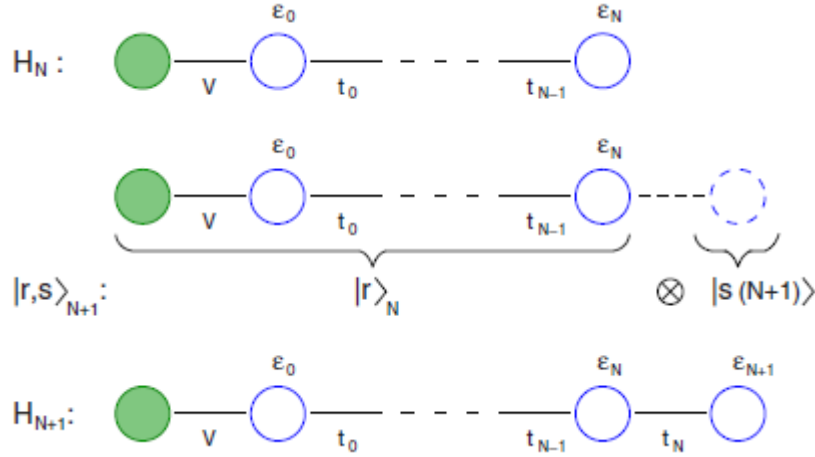


Figura 3.3: Cada passo do processo iterativo ordenados de cima para baixo. Primeiramente temos os estados de H_{N-1} . Em seguida um novo sítio de condução com energia ϵ_N é adicionado a cadeia. Por fim, expandimos a nova base $\{|r_N^k\rangle\}$ formada pelo produto tensorial dos autoestados do passo anterior com os estados do novo sítio de condução. Imagem retirada de BULLA, 2008.

Ambos os termos só contribuem diagonalmente para a matriz completa de H_{N+1} , enquanto H_2 é responsável pelas contribuições fora da diagonal. Entretanto, para calcular os elementos de matriz precisamos da expansão 3.41. Calculando os elementos de H_2 obtemos

$$(H_2)_{kk'}^{ll'} = \Lambda^{N/2} t_N \sum_{j,j'=-1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{\sigma} (\alpha_{j',i}^{k'})^* \alpha_{j,i}^k \langle l', j' | (c_{N,\sigma}^\dagger c_{N+1,\sigma} + c_{N+1,\sigma}^\dagger c_{N,\sigma}) | l, j \rangle. \quad (3.45)$$

Para simplificar a notação definimos

$$\begin{aligned} \langle l', j' | c_{N,\sigma}^\dagger c_{N+1,\sigma} | l, j \rangle &= \langle l' | \otimes \langle j' | c_{N,\sigma}^\dagger \otimes c_{N+1,\sigma} | l \rangle \otimes | j \rangle \\ &= \langle j' | c_{N,\sigma}^\dagger | j \rangle \langle l' | c_{N+1,\sigma} | l \rangle \equiv (c_{N,\sigma}^\dagger)_{j'j} (c_{N+1,\sigma})_{l'l}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Utilizando as regras de produto tensorial, podemos escrever o elemento de matriz de H_2 na m -ésima linha e n -ésima coluna em termos de k, k', l, l' através das expressões $m = (l' + 1)N_s + k'$ e $n = (l + 1)N_s + k$. Por fim, $\alpha_{j',i}^{k'}$ e $\alpha_{j,i}^k$ são elementos de matrizes da hamiltoniana no passo anterior. Dessa forma, H_2 tem sua forma final dada por

$$(H_2)_{m,n} = \Lambda^{-N/2} t_N \sum_{j,j'=-1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{\sigma} (\alpha_{j',i}^{k'})^* \alpha_{j,i}^k [(c_{N,\sigma}^\dagger)_{j'j} (c_{N+1,\sigma})_{l'l} + (c_{N+1,\sigma}^\dagger)_{j'j} (c_{N,\sigma})_{l'l}]. \quad (3.47)$$

Uma vez definida a base inicial podemos começar o processo iterativo. A base a ser escolhida deve conter algumas simetrias para facilitar a diagonalização. Se definirmos uma base $|Q, S_z\rangle$ onde Q é a carga do estado e S_z seu spin na direção z , podemos separar a hamiltoniana em blocos onde seus estados possuam os mesmos números quânticos. Resumidamente, o processo iterativo necessita trabalhar nessa base original para construir o novo hamiltoniano. Uma vez calculado os seus elementos de matriz, diagonalizamos a hamiltoniana e um novo conjunto de autoestados é obtido. Para o próximo passo, aumentamos em um sítio a hamiltoniana e os novos estados são um produto dos obtidos na diagonalização anterior vezes os estados do novo sítio que são escritos na base original do processo. Para calcular os novos elementos

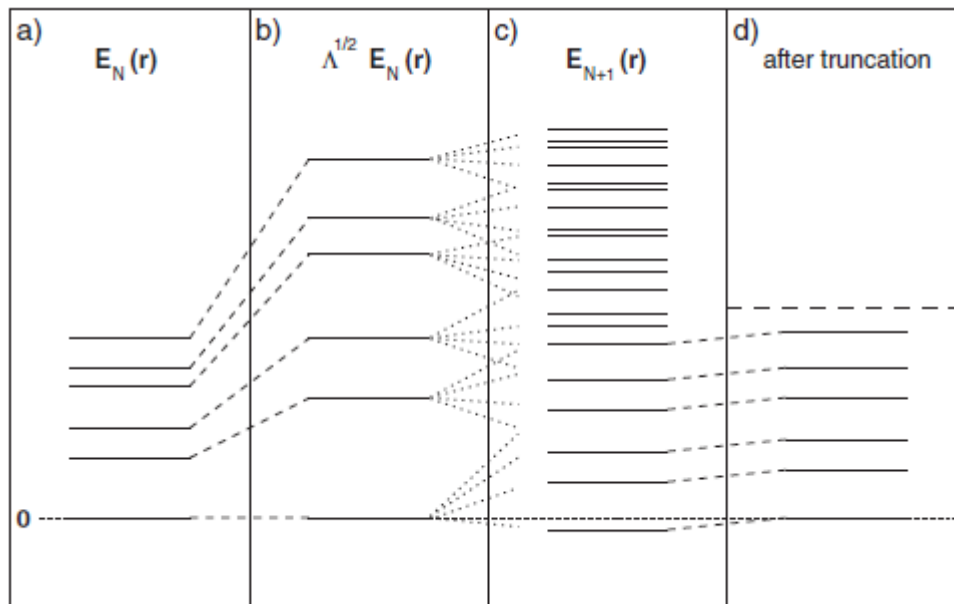


Figura 3.4: Diagrama dos níveis de energia do sistema conforme aplicamos o método NRG. a) Autoenergias de H_N previamente diagonalizado; b) Relação entre hamiltonianas sucessivas; c) Espectro de energia de H_{N+1} , após a diagonalização da nova hamiltoniana; d) Corte de energia onde somente N_s estados de mais baixa energia são mantidos. Imagem retirada de BULLA, 2008.

de matriz precisamos expandir a hamiltoniana do passo anterior para a base original para que possamos efetuar o produto tensorial de maneira adequada. Assim, o processo continua até a convergência dos resultados.

Porém, somente esse artifício não resolve o problema do crescimento exponencial do espaço de Hilbert do sistema. Para isso, fazemos um corte nos estados de maior energia. Esse processo é demonstrado na figura 3.4 que apresenta o processo iterativo (a-c) seguido de um corte nas autoenergias do sistema. Após o corte somente N_s estados de mais baixa energia são preservados, e assim, garantimos que conforme a cadeia aumenta o custo computacional cresça linearmente. Dessa forma, é possível alcançar um maior número de sítios no sistema se comparado com o MFGC. Porém, não existe garantia que o corte não afetará drasticamente o resultado, mas podemos variar o valor seu valor máximo N_s^{max} e observar se os resultados são muito discrepantes. Também devemos notar que quando $\Lambda \rightarrow 1$ as hamiltonianas decaem mais lentamente, o que implica que devemos manter cada vez mais estados para obter resultados satisfatórios. O fato de podermos eliminar certos estados está diretamente relacionado a estrutura da cadeia de hamiltonianas, que por sua vez, se deve a discretização logarítmica do modelo original. Para banhos fermiônicos, como é o caso do modelo de Anderson, os únicos parâmetros responsáveis pela resolução dos resultados são o parâmetro de discretização Λ e número de estados N_s mantidos em cada iteração.

Capítulo 4

Método das funções de Green cumulantes (MFGC) para o modelo da impureza de Anderson

4.1 Método das Funções de Green cumulantes (MFGC)

Neste trabalho usaremos o método das Funções de Green cumulantes (MFGC), pois além de ser válido para todos os regimes do modelo de Anderson, o método é em sua maioria analítico e de baixo custo computacional até cadeias de Wilson com $N = 6$ sítios, entretanto para a solução de cadeias de Wilson com $N > 8$ exige aproximadamente duas horas para uma *workstation* de 196GB de memória de RAM e um processador AMD Threadripper 3960X – 24-Core 3.8 Ghz (4.5 GHz Boost). Primeiramente, consideramos uma expansão de cumulantes do modelo periódico de Anderson (MPA), sendo a hibridização uma perturbação na hamiltoniana total [30]. No próximo capítulo iremos comparar os resultados obtidos pela aproximação de cumulantes com o NRG. Para isso considere a Função de Green de uma partícula em equilíbrio com um banho térmico

$$G_{ij,\sigma}(\tau) = -\langle T[f_{i,\sigma}(\tau), c_{j,\sigma}^\dagger(0)] \rangle \quad (4.1)$$

onde T é o operador de ordenamento temporal para férmions de operadores de aniquilação e criação f e f^\dagger definidos num “tempo” τ no intervalo $\tau = [-\beta, \beta]$ sendo $\beta = 1/k_B T$. Podemos representar a equação (4.1) numa expansão diagramática que é constituído de partes irreduzíveis do processo de espalhamento possível do sistema. É possível provar que no limite de dimensão infinita dessa série perturbativa pode ser devidamente somada resultando numa equação de Dyson [10]. Resolver essa série diagramática é encontrar os cumulantes exatos que caracterizam o problema. Contudo, calcular exatamente os cumulantes é uma tarefa árdua e por isso usaremos uma aproximação para esse cumulante. A aproximação consiste em substituir os cumulantes exatos por cumulantes atômicos que podem ser calculados através das funções de Green atômicas. As FG atômicas possuem solução analítica e são determinadas utilizando métodos

de diagonalização exata. Para simplificar os cálculos, introduzimos duas matrizes,

$$\{\mathbf{M}\}_{\alpha,\alpha'} = M_{\alpha\alpha'}^{eff}(\mathbf{k}, z, u), \quad (4.2)$$

e

$$\{\mathbf{W}\}_{\alpha,\alpha'} = W_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \sigma, z), \quad (4.3)$$

das quais o cumulante efetivo ($M_{\alpha\alpha'}^{eff}$) e \mathbf{W} é derivação generalizada dos cálculos do modelo de Anderson periódico, e portanto, pode ser aplicado no MAIU definido por

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

onde $z_n = i\omega_n$ são as frequências de Matsubara [31] e

$$\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z_n) = \frac{-1}{z_n - \varepsilon(\mathbf{k}, \sigma)}, \quad (4.4)$$

é a função de Green para os elétrons de condução livres. No caso da impureza temos uma matriz análoga dada por

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

com elementos de matriz

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

Assumindo que a hibridização é independente do spin e apenas local, a equação (4.1) pode ser reescrita como

$$\mathbf{W}_{\uparrow}(\mathbf{k}, z) = |V|^2 \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

$$\mathbf{W}_{\downarrow}(\mathbf{k}, z) = |V|^2 \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

onde $\mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z)$ é dado por Eq.(4.4). Já para uma impureza localizada na origem, encontramos

$$\mathbf{W}_{\uparrow}(z) = |V|^2 \varphi_{\uparrow}(z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

$$\mathbf{W}_{\downarrow}(z) = |V|^2 \varphi_{\downarrow}(z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

onde

$$\varphi_{\sigma}(z) = \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{G}_{c,\sigma}^0(\mathbf{k}, z). \quad (4.9)$$

Para uma banda retangular onde D é metade da largura da banda no intervalo $[A, B]$, com $B = A + 2D$, desta forma temos que

$$\varphi_\sigma(z) = \frac{1}{2D} \ln \left(\frac{z - B + \mu}{z + A + \mu} \quad z \in \mathcal{C} \right), \quad (4.10)$$

onde o potencial químico μ aparece em $\varphi_\sigma(z)$ pois, $\varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) = E_{\mathbf{k}, \sigma} - \mu$ em $\mathcal{G}_{c, \sigma}^0(\mathbf{k}, z)$. E quando a hamiltoniana independe do spin ou comuta com a componente de spin z , as matrizes 4×4 \mathbf{G}^{ff} , \mathbf{M} , \mathbf{W} e \mathbf{A} podem ser colocadas em uma forma bloco diagonal em duas matrizes 2×2 :

$$\mathbf{G}^{ff} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_\uparrow^{ff} & 0 \\ 0 & \mathbf{G}_\downarrow^{ff} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Nessa matriz, os índices I_x estão definidos na tabela I e foram rearranjados da tal maneira que $I_x = 1, 3$ apareça em \mathbf{G}_\uparrow^{ff} e $I_x = 2, 4$ na matriz $\mathbf{G}_\downarrow^{ff}$.

Assumindo que $\mathbf{A} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{M}$, com elementos de matriz dados por

$$A_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \sigma, z) \equiv (\mathbf{W} \cdot \mathbf{M})_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha_1} W_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}, \sigma, z) M_{\alpha_1\alpha'}(\mathbf{k}, \sigma, z), \quad (4.12)$$

portanto, as funções de Green exatas são dadas por

$$\mathbf{G}_\sigma^{ff} = \mathbf{M}_\sigma \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A}_\sigma)^{-1}. \quad (4.13)$$

Após calcular as funções de Green (4.13), obtemos a solução geral para qualquer limite do modelo de Anderson, uma vez que se conheça os cumulantes efetivos exatos. Portanto, descobrindo os cumulantes, as funções de Green podem ser facilmente calculadas. Usando a aproximação atômica para o MAIU é possível substituir os cumulantes efetivos exatos \mathbf{M}_σ pelos cumulantes atômicos exatos \mathbf{M}_σ^{at} . Assim, substituindo e invertendo a equação matricial (4.13)

$$\mathbf{M}_\sigma^{at} = \left(\mathbf{I} + \mathbf{G}_\sigma^{ff, at} \cdot \mathbf{W}_\sigma^o \right)^{-1} \cdot \mathbf{G}_\sigma^{ff, at}. \quad (4.14)$$

A partir desta equação obtemos o cumulante atômico exato. Para uma impureza localizada na origem, substituímos as Eqs.(4.7) e (4.8) por

$$\mathbf{W}_\uparrow^o(z) = |\Delta|^2 \varphi_\uparrow^o(z) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.15)$$

$$\mathbf{W}_\downarrow^o(z) = |\Delta|^2 \varphi_\downarrow^o(z) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

onde

$$\varphi_\sigma^o(z) = \frac{-1}{z - \varepsilon_\sigma - \mu}, \quad (4.17)$$

é obtido trocando $\mathcal{G}_{c, \sigma}^0(\mathbf{k}, z)$ na equação (4.9) pelos correspondentes à banda de largura zero, localizada em ε_0 , ou seja a própria função de Green de condução. Esse procedimento superestima a contribuição dos elétrons c , pois concentramos os elétrons num único nível de energia ε_0 , e para moderar esses efeitos é necessário substituir V^2 por Δ^2 nas equações (4.15) e (4.16), onde $\Delta = \pi V^2/2D$ é o parâmetro de Anderson. Considerando as Equações (4.15) e (4.16), podemos obter os cumulantes atômicos

$$\mathbf{M}_{\uparrow}^{at}(i\omega) = \begin{pmatrix} m_{11}^{at} & m_{13}^{at} \\ m_{31}^{at} & m_{33}^{at} \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} g_{11} & g_{13} \\ g_{31} & g_{33} \end{pmatrix} + |\Delta|^2 \varphi_{\uparrow}^o(i\omega) (g_{11}g_{33} - g_{13}g_{31}) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}{1 + |\Delta|^2 \varphi_{\uparrow}^o(i\omega) (g_{11} + g_{33} + g_{13} + g_{31})}, \quad (4.18)$$

$$\mathbf{M}_{\downarrow}^{at}(i\omega) = \begin{pmatrix} m_{22}^{at} & m_{24}^{at} \\ m_{42}^{at} & m_{44}^{at} \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} g_{22} & g_{24} \\ g_{42} & g_{44} \end{pmatrix} + |\Delta|^2 \varphi_{\downarrow}^o(i\omega) (g_{22}g_{44} - g_{24}g_{42}) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{1 + |\Delta|^2 \varphi_{\downarrow}^o(i\omega) (g_{22} + g_{44} - g_{24} - g_{42})}, \quad (4.19)$$

onde g_{ij} são as funções de Green atômicas dos elétrons f calculadas no Apêndice B. Substituindo os cumulantes atômicos exatos M_{σ}^{at} , obtemos as funções de Green dos elétrons f localizados na aproximação atômica. Essa aproximação pode ser otimizada se considerar o cumulante efetivo de outros sítios vizinhos. Porém, a aproximação atômica já satisfaz o propósito desse trabalho. Finalmente, as função de Green são adquiridas usando as seguintes equações:

$$\mathbf{G}_{\uparrow}^{ff}(i\omega) = \begin{pmatrix} G_{11}^{ff} & G_{13}^{ff} \\ G_{31}^{ff} & G_{33}^{ff} \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} m_{11} & m_{13} \\ m_{31} & m_{33} \end{pmatrix} - |V|^2 \varphi_{\uparrow}((i\omega)) (m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}((i\omega)) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})}, \quad (4.20)$$

$$\mathbf{G}_{\downarrow}^{ff}(i\omega) = \begin{pmatrix} G_{22}^{ff} & G_{24}^{ff} \\ G_{42}^{ff} & G_{44}^{ff} \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} m_{22} & m_{24} \\ m_{42} & m_{44} \end{pmatrix} - |V|^2 \varphi_{\downarrow}((i\omega)) (m_{22}m_{44} - m_{24}m_{42}) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}((i\omega)) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}. \quad (4.21)$$

Da mesma forma, podemos obter as funções de Green dos elétrons de condução $\mathbf{G}_{\sigma}^{cc}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', i\omega)$ e os seus termos cruzados $\mathbf{G}_{\sigma}^{fc}(\mathbf{k}, i\omega)$ e $\mathbf{G}_{\sigma}^{cf}(\mathbf{k}, i\omega)$. Os cálculos em detalhes podem ser encontrados em [32]

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\uparrow}^{cc}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', i\omega) &= \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \delta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \\ & \frac{|V|^2}{N_s} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{(m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}', i\omega), \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\downarrow}^{cc}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', i\omega) &= \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \delta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \\ & \frac{|V|^2}{N_s} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{(m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}', i\omega), \end{aligned} \quad (4.23)$$

e o termo cruzado das funções de Green G_{σ}^{cf} é definido pelo vetor coluna com duas componentes e G_{σ}^{fc} definido pelo vetor linha

$$G_{\sigma}^{cf} = \begin{pmatrix} G_{0\sigma,\sigma}^{cf} & G_{\sigma d,\sigma}^{cf} \end{pmatrix}, \quad (4.24)$$

$$\mathbf{G}_{\uparrow}^{cf}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{11} + m_{31} & , m_{13} + m_{33} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})}, \quad (4.25)$$

$$\mathbf{G}_{\downarrow}^{cf}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{22} - m_{42} & , m_{24} - m_{44} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}. \quad (4.26)$$

$$G_{\sigma}^{fc} = \begin{pmatrix} G_{0\sigma,\sigma}^{fc} \\ G_{\sigma d,\sigma}^{fc} \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

$$\mathbf{G}_{\uparrow}^{fc}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V^*}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\uparrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{11} + m_{13} \\ m_{31} + m_{33} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\uparrow}(i\omega) (m_{11} + m_{33} + m_{13} + m_{31})}, \quad (4.28)$$

$$\mathbf{G}_{\downarrow}^{fc}(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{V^*}{\sqrt{N_s}} \mathcal{G}_{c,\downarrow}^0(\mathbf{k}, i\omega) \frac{\begin{pmatrix} m_{22} - m_{24} \\ m_{42} - m_{44} \end{pmatrix}}{1 - |V|^2 \varphi_{\downarrow}(i\omega) (m_{22} + m_{44} - m_{24} - m_{42})}. \quad (4.29)$$

Nesse trabalho focaremos na FG localizada na impureza, ja que é nela onde ocorre o processo de espalhamento. Assim, podemos reescrever as equações (4.20) e (4.21) na forma

$$G_{\sigma}^{at}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_i^M \frac{m_i}{\omega - u_i} \quad (4.30)$$

Onde m_i são os valores dos resíduos de pólo u_i para todas as M possíveis transições atômicas do sistema.

4.2 Resultado do dímero de Anderson $N = 2$

Inicialmente vamos considerar o caso mais simples que corresponde ao dímero de Anderson; que corresponde a uma cadeia de Wilson com $N = 2$ (que chamamos de aproximação ou método atômico). Uma vez obtida a função de Green exata para um único elétron em termos dos seus cumulantes efetivos, a aproximação garante que quando a banda de condução tiver largura zero e a hibridização for local, o hamiltoniano da impureza de Anderson tem solução exata e as funções de Green (FG) podem ser calculadas analiticamente tal como descrito em detalhes nos Apêndices A e B. Desta forma, precisamos apenas estudar dois sítios que possuem até quatro elétrons (dois elétrons de condução e dois localizados) cada um com quatro estados. Uma vez calculada as FGs para o caso atômico, substituímos pela solução exata. A aproximação atômica já fornece dados qualitativos importantes para uma análise inicial do sistema, entretanto o método atômico não consegue descrever o comportamento exponencial associado à largura do pico de Kondo. Para obter a temperatura de Kondo correta devemos aumentar o tamanho da cadeia do sistema e obter seus autoestados.

Nessa seção estudaremos o comportamento da impureza quando variamos seus parâmetros (energia do estado fundamental, correlação eletrônica e temperatura), observando o comportamento dos números de ocupação e também a densidade de estado para os elétrons localizados em diferentes regimes. Também avaliaremos como a FG de green total da impureza melhora seu resultado conforme adicionamos mais partículas no *cluster*. A solução exata do dímero de Anderson foi calculada em [33]. considerando apenas uma cadeia linear composta de dois sítios, um localizado representando a impureza e outro de condução. A solução pode ser calculada analiticamente onde obtemos 16 estados possíveis para o sistema. Esses autoestados com suas respectivas autoenergias são apresentados no apêndices A. Aplicando as funções de Green calculadas na seção anterior, podemos obter as densidades de estados através da equação

$$\rho_f(\omega) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \text{Im}(G^{ff}). \quad (4.31)$$

Assim podemos analisar a formação do estado Kondo quando variamos a energia do estado fundamental da impureza. O gráfico 4.1 demonstra o comportamento da densidade em função da energia para uma correlação $U = 0,30D$ e temperatura $T = 10^{-5}D$ e $N = 2$.

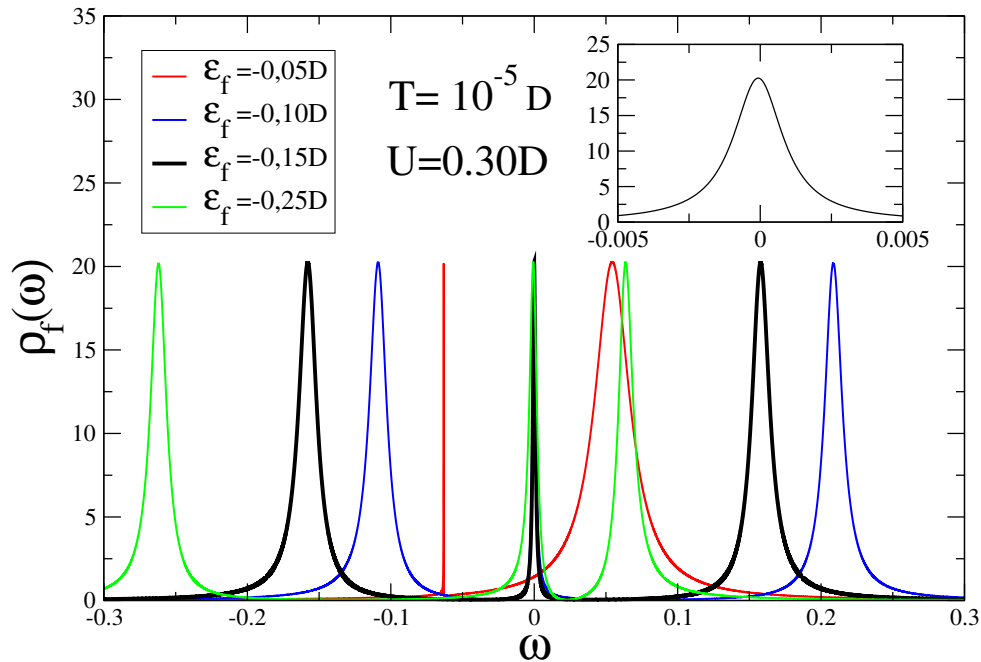


Figura 4.1: Densidade de estados localizados em função da frequência para diferentes energias do estado fundamental da impureza ϵ_f para $U = 0,30D$. *inset*, o pico de Kondo para $\epsilon_f = -0,15D$.

Na figura 4.1 podemos notar os diferentes regimes da impureza. Para $\epsilon_f = -0,15D$ temos o regime Kondo, onde o pico de Kondo está bem definido e o estado de ocupação simples (à esquerda) e o estado dupla ocupação (à direita) separados a uma distância fixa dada pela correlação eletrônica ($U = 0,30D$). Conforme diminuimos o nível de energia da impureza, o pico correspondente à dupla ocupação se aproxima do nível de Fermi, conseqüentemente aumentando o seu número de ocupação. Igualmente, quando a energia aumentar o número de ocupação do estado vazio começará subir. Quando o sistema encontra-se no regime Kondo, os números de ocupação da impureza é $n_f = 1$ que representa metade de preenchimento do sistema. Durante esse efeito, os spins do elétrons de condução blindam o spin da impureza. Portanto, os únicos estados possíveis a serem ocupados são os de ocupação simples, já que o estado duplamente ocupado é um estado inacessível por estar acima do nível de Fermi. Podemos ainda aumentar a correlação, assim definindo ainda mais os estados localizados (i.e tornando os picos ainda mais estreitos), como é possível comparar nas figuras *inset* de (4.1), (4.2) e (4.3).

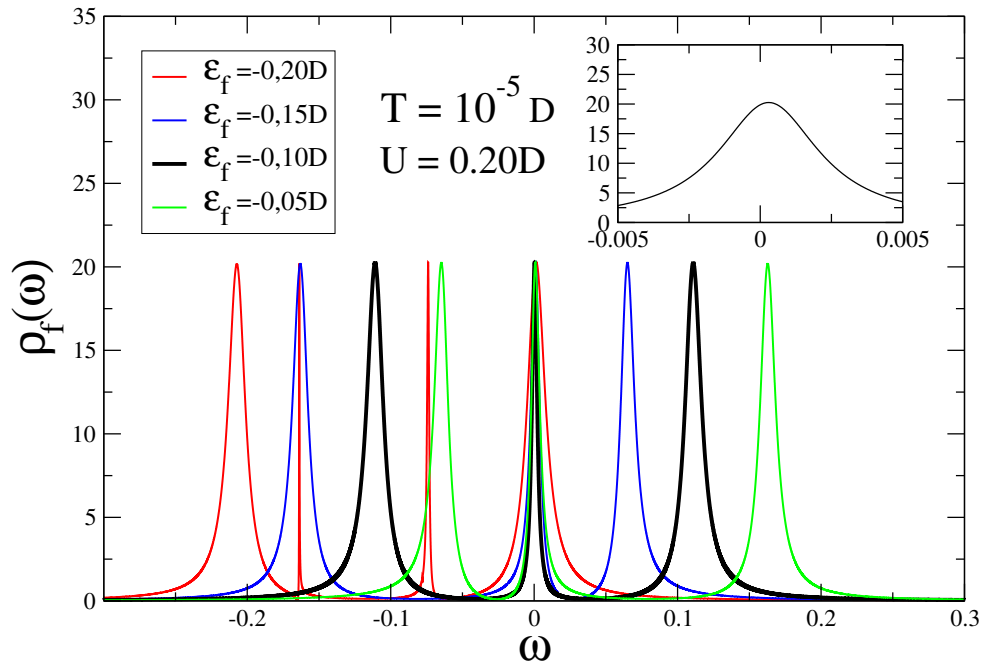


Figura 4.2: Densidade de estados localizados em função da frequência para diferentes níveis de energia da impureza ϵ_f para $U = 0,20D$. *inset*, o pico de Kondo para $\epsilon_f = -0,15D$.

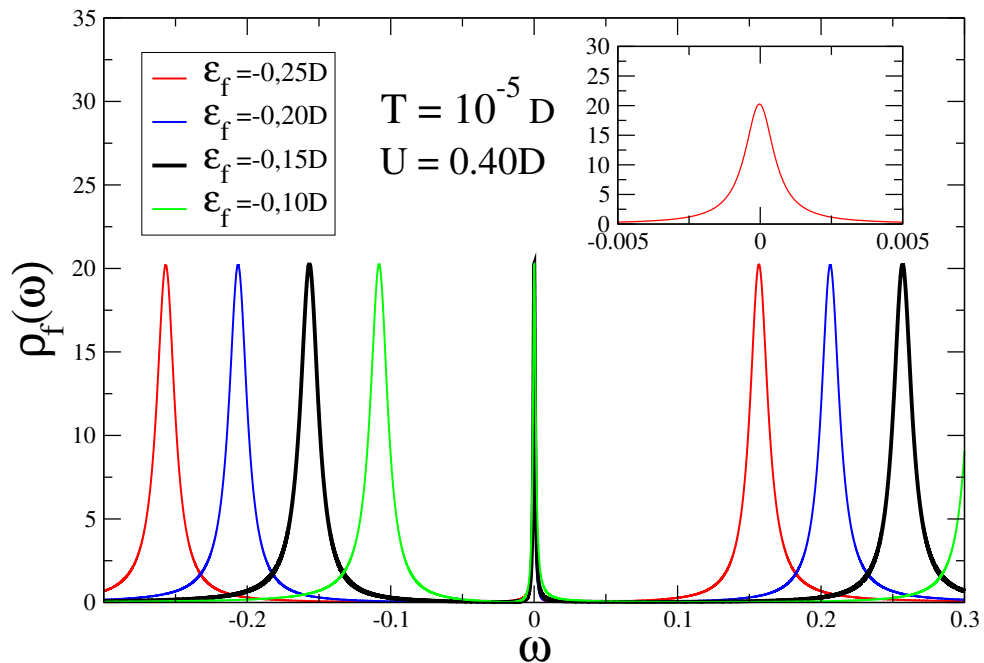


Figura 4.3: Densidade de estados localizados em função da frequência para diferentes níveis de energia da impureza ϵ_f para $U = 0,40D$. *inset*, o pico de Kondo para $\epsilon_f = -0,15D$.

Assim como descreve o modelo de Anderson, quanto maior a correlação maior é a probabilidade de se formar momentos magnéticos na impureza. Podemos ainda observar a formação do pico de Kondo quando o sistema se aproxima da temperatura de Kondo na figura 4.4. Para temperaturas da ordem de $10^{-3}D$ o estado de Kondo começa a se dismantelar em dois picos. Portanto, para um boa resolução do efeito

Kondo é necessário ter bastante controle da temperatura do sistema.

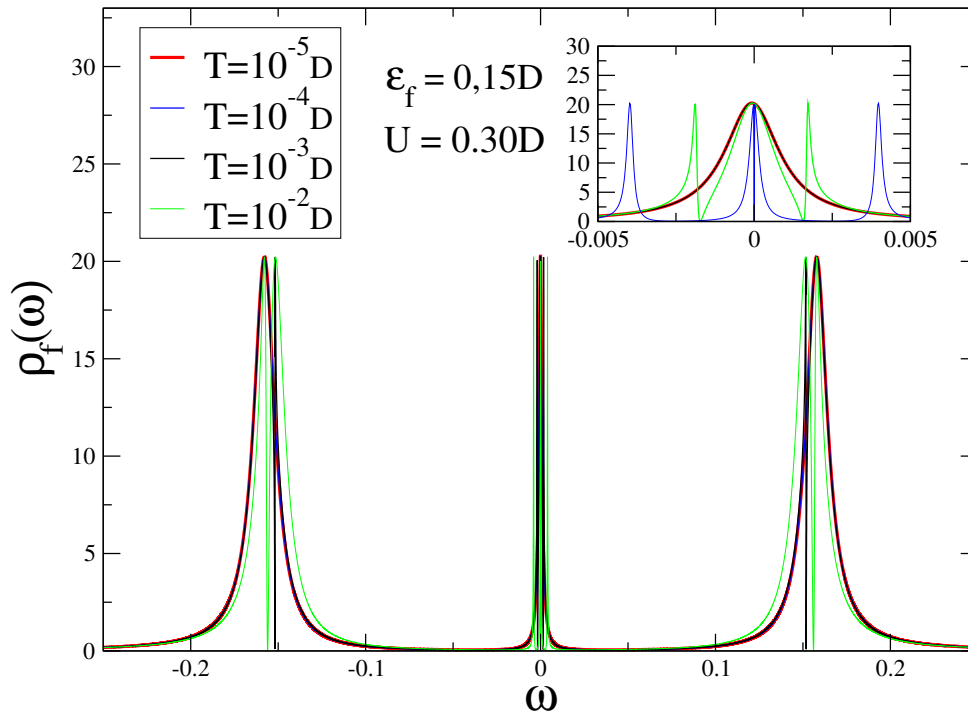


Figura 4.4: Densidade de estados localizados em função da frequência para diferentes temperaturas com $\epsilon_f = 0,15D$ e $U = 0,40D$.

Analisamos, então, que diante de pequenas variações de ϵ_f e para correlações da ordem de $U = 0,30D$ tratamos de um sistema fortemente correlacionado com estados bem definidos. Isso significa que o sistema sofre menos decoerência e ruídos externos que podem ocasionar erros na medida dos seus estados. A regra de soma de Friedel ainda é satisfeita quando calculamos a densidade de estados para uma cadeia de Wilson suficientemente grande no regime de simetria de partícula-buraco, o que torna ainda mais vantajoso explorar essa propriedade para armazenamento de informação. Assim, aplicando o problema da impureza para estruturas semicondutoras como os QD, podemos criar *qubit* que possa ser controlado e medido para identificar se o QD está sob efeito Kondo ou não. Mesmo que esse resultado seja satisfatório para obter o pico de Kondo e que sua densidade de estados satisfaça a regra soma de Friedel podemos observar que a largura do pico que está associada a temperatura de Kondo apresenta uma largura maior do que o resultado do NRG. Porém, os resultados do MFGC se aproxima do resultado exato a medida que aumentamos o números de sítios da cadeia de Wilson. De fato, é possível provar que no limite de dimensão infinita o cumulante atômico é igual ao cumulante exato, mas o custo computacional não permite alcançar esse resultado.

4.3 Resultados do método das funções de Green cumulantes para $N > 2$

Agora, debruçamos no MFGC apresentando os seus resultados para $N > 2$. Inicialmente, preparamos o sistema em metade de preenchimento i.e. $|\epsilon_f| = U/2$. Para baixas temperaturas, o modelo de

Anderson prevê a ressonância de Kondo representada por um pico na densidade de estados no potencial químico ilustrado na figura 4.5. Calculamos a hibridização a partir do parâmetro de Anderson, que por sua vez é usado como unidade de energia $\Delta = 0.01D$.

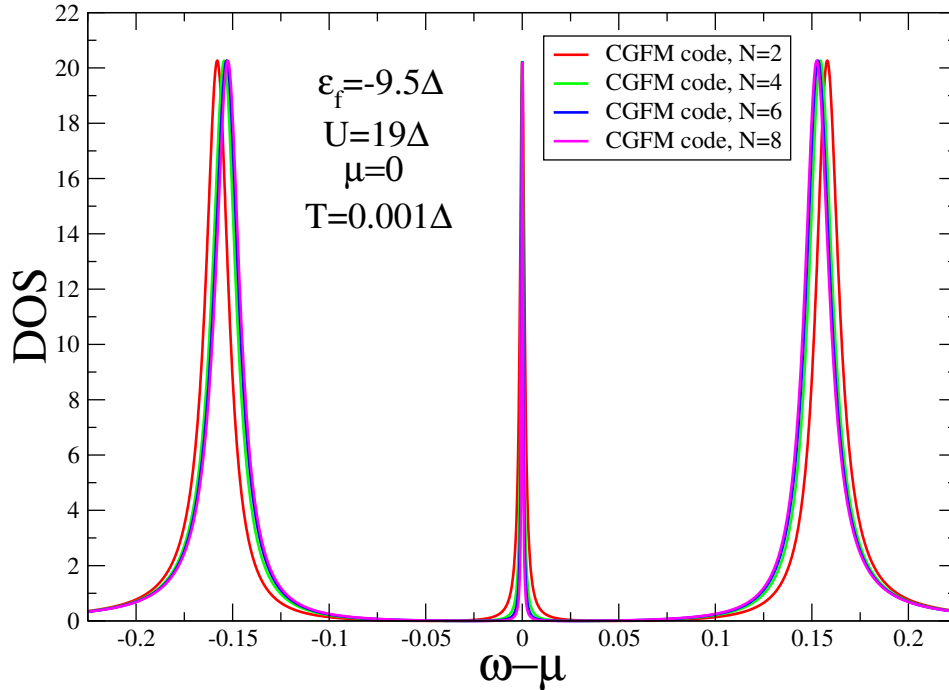


Figura 4.5: Densidade de estados para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -9.5\Delta$, $U = 19\Delta$, $\mu = 0$ com diferentes números de sítio na cadeia ($N = 2, 4, 6, 8$).

Na figura 4.5, observamos novamente a formação do pico de Kondo enquanto assim como as sub-bandas de Hubbard. Conforme aumentamos o número de sítios N , observamos que o pico de Kondo estreita enquanto as bandas de Hubbard se aproximam dos seus valores ϵ_f e $\epsilon_f + U$. A densidade de estados calculadas a partir das FG de cada possível transição atômica da solução da cadeia de Wilson. As FG cruzadas G_{13} , G_{31} , G_{24} e G_{42} são as mais relevantes para a criação do pico de Kondo. Já as FG para transições G_{11} , G_{33} , G_{22} e G_{44} são responsáveis pelas sub-bandas de Hubbard. Quando aumentamos o número de sítios as suas transições também crescem. Entretanto, as energias de transição tendem a se aproximar do potencial químico e seu efeito é observado pelo estreitamento do pico de Kondo. Na metade do preenchimento, que também é conhecido como regime Kondo, a ocupação total do estado localizado é $n_f = 1$. Portanto, a RSF diz que a densidade de estados deve ser $\rho(\mu) = 20.26$ para esses valores de parâmetros e que é automaticamente satisfeita para $\omega = \mu$.

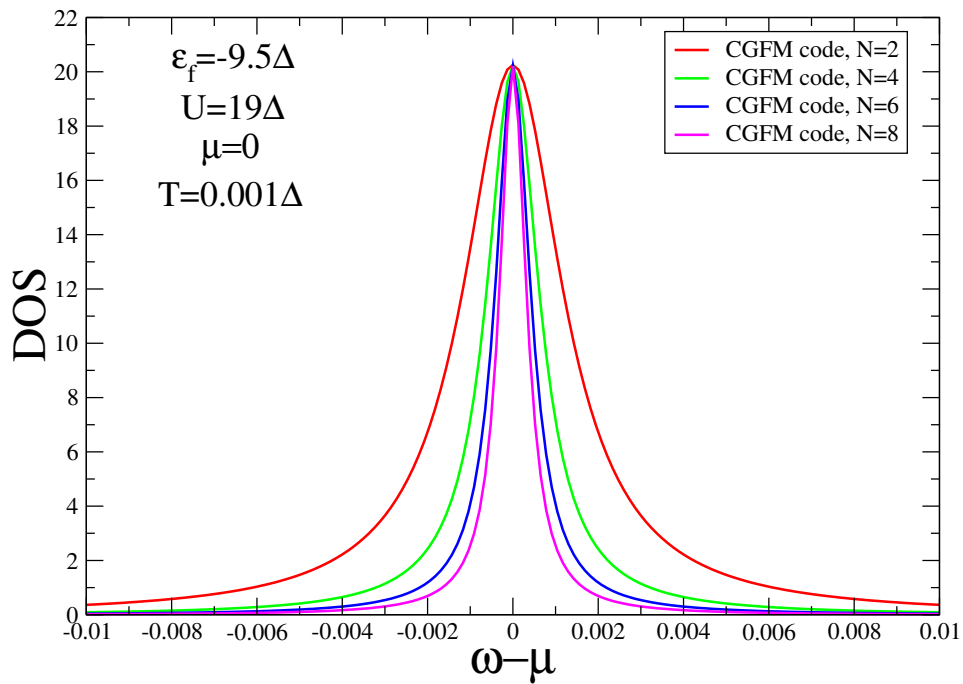


Figura 4.6: Pico de Kondo para $T = 0.001\Delta$, $E_f = -9.5\Delta$, $U = 19\Delta$, $\mu = 0$ com diferentes números de sítios na cadeia ($N = 2, 4, 6, 8$).

A figura 4.6 podemos observar mais claramente o estreitamento do pico de Kondo. Também podemos determinar a temperatura Kondo que é proporcional à metade da largura do pico. Conforme o *cluster* cresce, T_K se aproxima de seu valor real. Como vimos na seção 2.7, o efeito Kondo ocorre somente para sistemas com uma forte correlação entre os elétrons localizados e quando levamos ao limite $U \rightarrow 0$, perdemos a ressonância de Kondo.

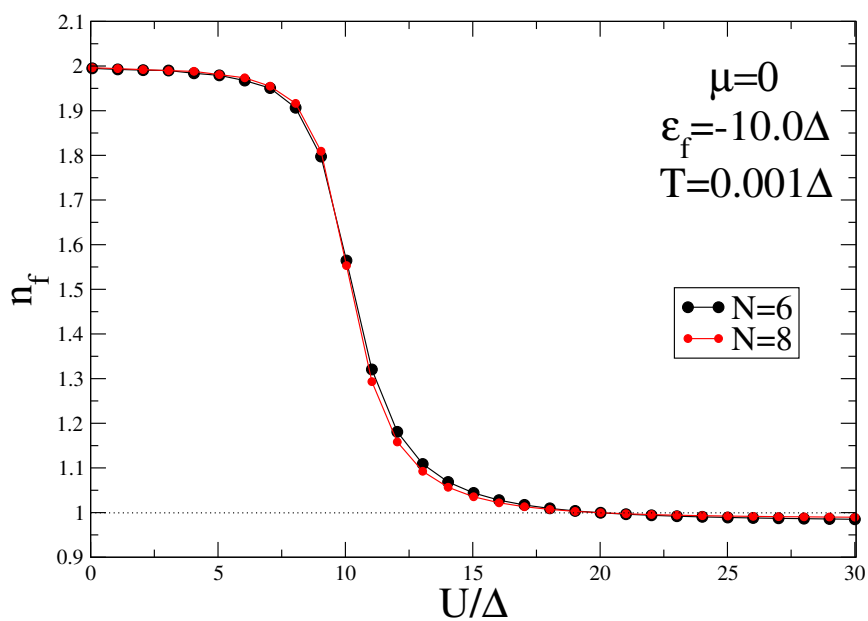


Figura 4.7: Gráfico do número de ocupação total n_f para os elétrons localizados como função de correlação U .

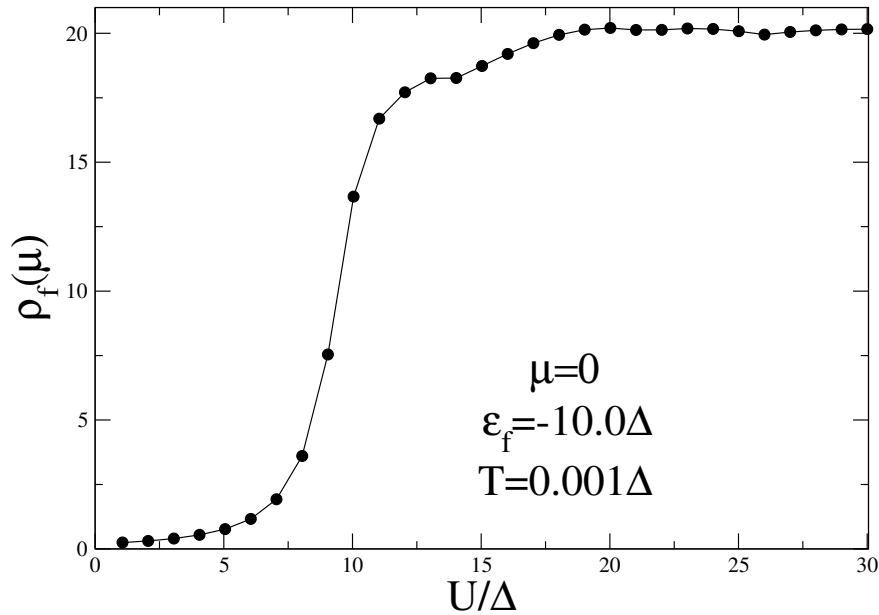


Figura 4.8: Densidade de estados localizados $\rho_f(\mu)$ pela função de correlação U for $\epsilon_f = -0.10\Delta$, $\mu = 0$ e $T = 0.001\Delta$.

Isso pode ser demonstrado na figura 4.7, onde o regime Kondo começa em aproximadamente $U = 15\Delta$. Calculamos a ocupação total para diferentes correlações com $N = 6$ e $N = 8$ enquanto fixamos as outras variáveis. Quando diminuimos a correlação o sítio localizado fica completamente ocupado e perdemos a ressonância de Kondo. Para $U \rightarrow \infty$ temos o regime Kondo forte. Para correlações $U \geq 15\Delta$ podemos observar na figura 4.8 que a densidade de estados começa a respeitar a RSF. Isso indica que existe uma fase na função de onda de um elétron no nível do potencial químico gerada por um potencial espalhador.

Outra possível análise que podemos fazer em respeito ao número de ocupação no regime Kondo é quando variamos o nível de energia localizado. Na figura 4.9 observamos os números de ocupação total para cada regime do sistema com o potencial químico fixo. O primeiro platô, em torno de $n_f = 2$, é o regime magnético caracterizado pela ocupação total da impureza. O segundo é o regime Kondo, com ocupação n_f em torno de um. E por fim temos o regime de ocupação zero com ocupação n_f baixa e tendendo a zero, já que o nível de energia da impureza está acima do potencial químico. Os intervalos de transição entre os platôs corresponde a regimes de flutuação de carga ou regimes de valência intermediária onde o número de ocupação sofre uma drástica variação.

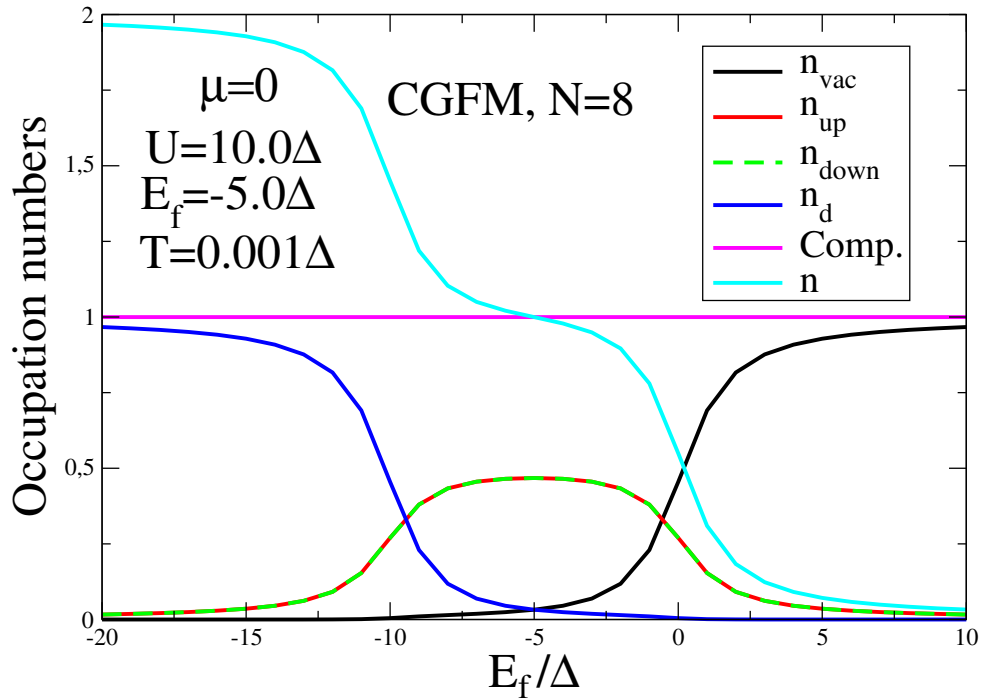


Figura 4.9: Números de ocupação parciais n_{vac} , n_{up} , n_{down} e n_d como função do nível E_f , com o potencial químico fixo μ . Assim como o número de ocupação total e sua completude para $N = 8$.

Podemos ainda analisar os números de ocupação parciais da impureza quando variamos o potencial químico. Na figura 4.9 fixamos a correlação e a energia da impureza de tal forma que para $\mu = 0$ encontramos o sistema no regime Kondo. Podemos observar que para essa energia as ocupações n_{vac} e n_d são praticamente nulas enquanto para ocupações simples $n_{up}, n_{down} \rightarrow 0,5$. Como era esperado o regime Kondo é caracterizado pela uma ocupação de um elétron na impureza que pode ter spin para cima ou para baixo com 50% de probabilidade para cada ocupação. Quando diminuimos o potencial químico temos que a ocupação do vazio começa a aumentar até $n_{vac} = 1$. Da mesma forma, quando aumentamos o potencial químico ele se torna maior que o nível localizado da impureza até o momento no qual $n_{vac} = 1$, caracterizando o regime de ocupação vazia.

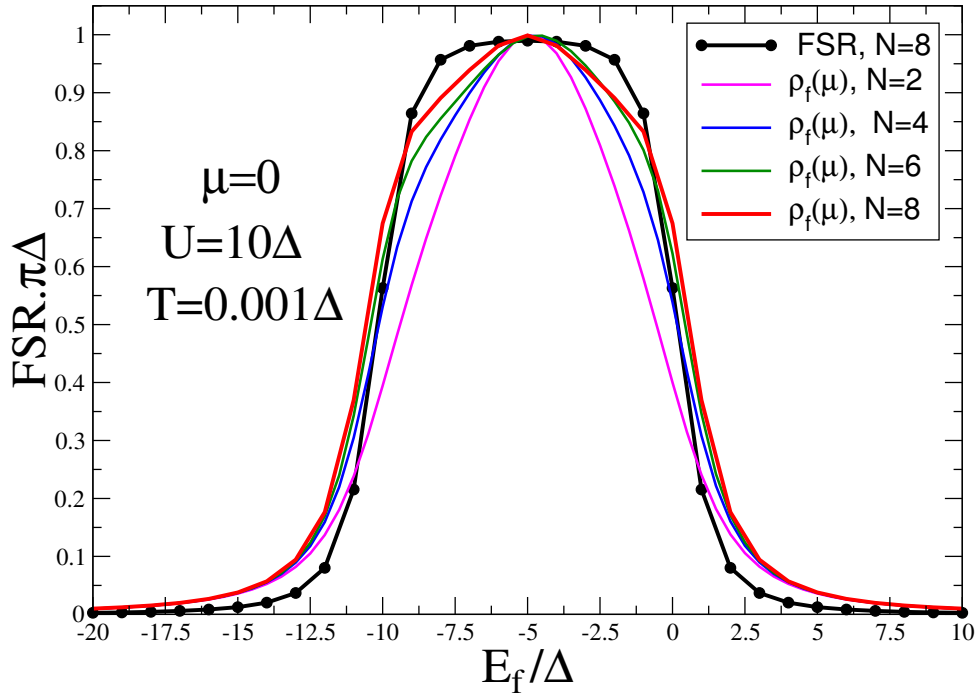


Figura 4.10: Regra de soma de Friedel para diferentes números de sítios na cadeia de Wilson. Fixamos o potencial químico $\mu = 0$, a correlação $U = 10.0\Delta$ e a temperatura $T = 0.001\Delta$, enquanto variamos o nível de energia E_f .

A Fig. 4.10 mostra a RSF em função de E_f , para $T = 0,001\Delta$, $U = 10\Delta$, $\mu = 0$ e diferentes números de sítios ($N = 2, 4, 6, 8$). A RSF para $N = 8$, refere-se ao lado direito da Eq. 2.7 e depende do número de ocupação localizado $n_{f\sigma}$. Por outro lado, as densidades dos estados $\rho_f(\mu)$ para diferentes cadeias de Wilson N correspondem ao lado esquerdo da Eq. 2.7. O resultado mostra que a concordância entre essas duas quantidades melhora com o aumento de N , porém para obter um melhor ajuste é necessário aumentar a cadeia de Wilson. Os resultados também apresentam uma excelente concordância em torno do ponto simétrico partícula-buraco $E_f = -5.0\Delta$ independente do número de sítios.

4.4 Comparação entre os resultados do MFGC e o NRG

Uma vez apresentados os dois métodos dessa dissertação: O CFGM e o NRG; podemos fazer uma avaliação comparativa entre eles. Iremos focar no regime Kondo, pois queremos avaliar a sua densidade de estados assim como a temperatura de Kondo. Na figura 4.11 observamos que os dois métodos apresentam o pico de Kondo com um comportamento similar. Porém, conforme afastamos do centro os métodos começam a divergir. Como o número de transições atômicas possíveis para a cadeia de Wilson aumenta exponencialmente é inviável com o CGFM calcular tantos sítios como no NRG. Para que os resultados do NRG convirja é necessário em torno de 50 a 60 sítios na cadeia de Wilson mantendo apenas 300 estados por iteração. Para o cálculo da densidade de estados, utilizamos o código de Ljubljana, desenvolvido por Rok Zitko. Para o MFGC, conseguimos montar uma cadeia com oito sítios. Mesmo que o número seja pequeno se comparado com o NRG, ainda é possível observar como a aproximação converge rapidamente.

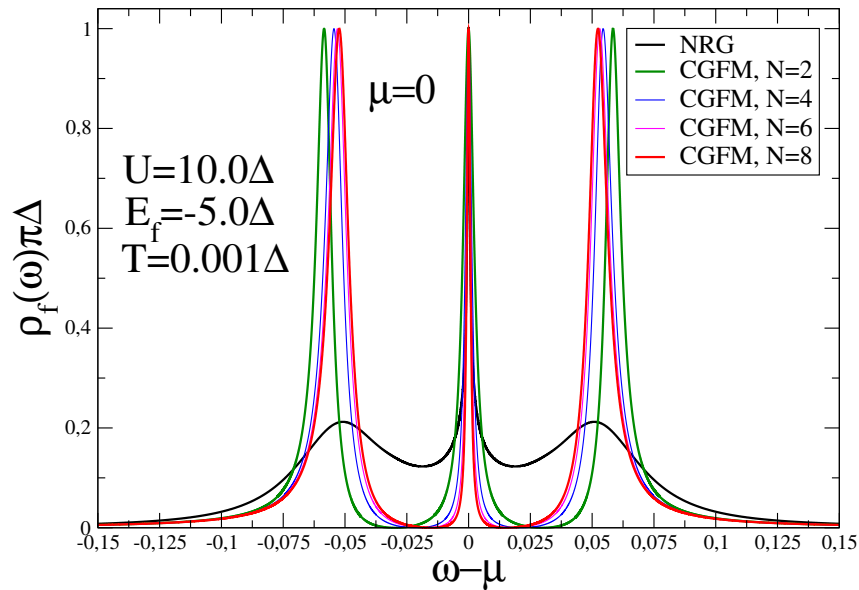


Figura 4.11: Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.

Se aumentarmos a correlação, observamos que a deformação do pico de Kondo é menor no método NRG, assim como apresentado na figura 4.11. Porém, para valores de correlação eletrônica não tão altos, o descarte desses estados afeta a formação do pico de Kondo. Na figura 4.12 temos que a largura do pico de Kondo está bem próxima ao resultado esperado do NRG e suas alturas concordam perfeitamente, pois ambos satisfazem a regra de soma de Friedel na condição de simetria partícula-buraco. Para o CGFM, no regime Kondo, a altura é satisfeita automaticamente pela RSF. Contudo, o NRG não possui tal artifício, pois o método apenas diagonaliza a hamiltoniana do sistema. Portanto, a densidade de estados e o número de ocupação não podem ser calculadas pela relação de Lehmann após a diagonalização, uma vez que essas funções tem soluções descartadas. Isso faz com que a área da curva na densidade não seja conservada, conseqüentemente perdendo a altura do pico de Kondo. Assim no NRG, é necessário reconstruir a densidade de estados após o processo de convergência.

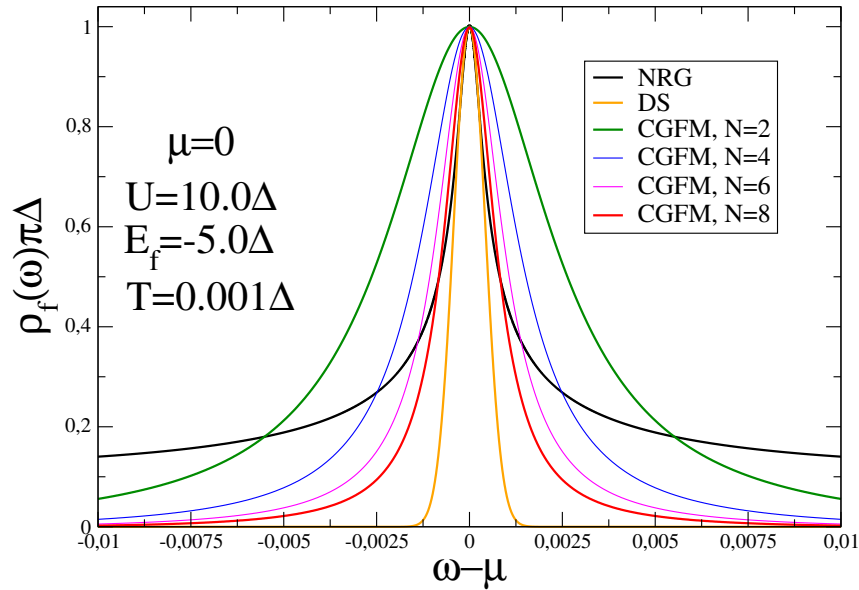


Figura 4.12: Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para $N \approx 50$ sítios. Em amarelo temos a fórmula DS.

Após a sugestão de Mahan [34] de que a excitação do elétron de um estado localizado próximo ao núcleo até a superfície de um metal pela absorção em um raio-x é análoga ao que ocorre no efeito Kondo. No entanto, este processo produz um reajuste no nível de energia de todo o gás de Fermi à presença do potencial efetivo do “buraco”gerado no processo. Levando em conta ambos os efeitos, Doniach e Sunjic mostraram [35] que o fotoelétron produz uma forma de linha espectral assimétrica, conhecida como fórmula DS, que tem sido usada para ajustar resultados experimentais. A fórmula DS foi utilizada para obter uma fórmula específica válida para os resultados do pico NRG Kondo [36] e também foi aplicada a um ponto quântico imerso em uma matriz metálica [37]. O cálculo exato das sub-bandas de Hubbard juntamente com o pico de Kondo pelo MFGC, pode ter uma aplicação imediata em problemas de “Core-level photoemission of electrons” [38]. Aqui usaremos uma variante da fórmula DS [39] definida pela relação

$$DS(\epsilon, \alpha, w) = \frac{1}{[1 + 4\epsilon^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)tg^{-1}(2\alpha)\right) \times \exp\left(\frac{-4In2\epsilon^2}{w^2}\right), \quad (4.32)$$

onde α e w são parâmetros ajustáveis. Quando aumentamos a correlação o pico de Kondo se estreita como observado na figura 4.13. Porém, nesse regime o MFGC não consegue descrever a largura do pico de Kondo adequadamente, necessitando adicionar mais sítios para melhorar a aproximação. Já no NRG o pico está muito mais definido que no caso de $U = 10.0\Delta$, o que demonstra a capacidade do NRG para o regime Kondo extremo.

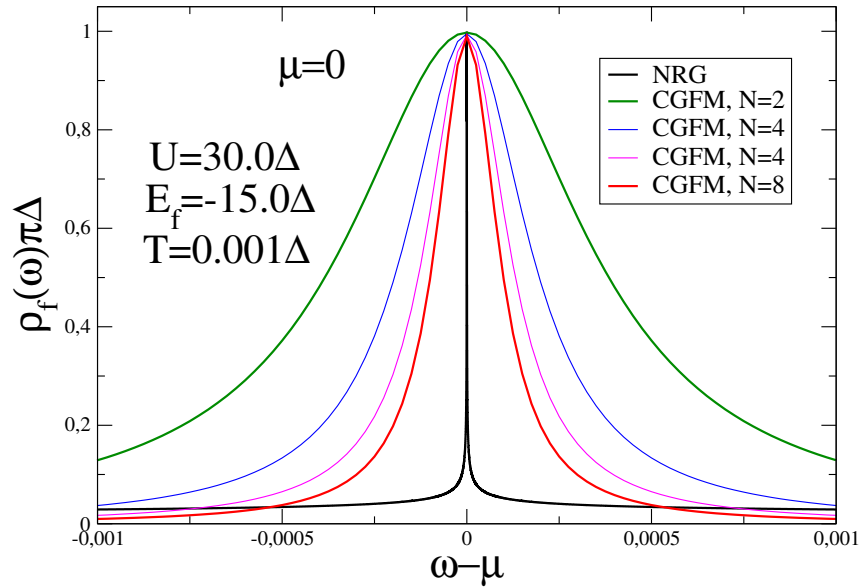


Figura 4.13: Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.

Analisando agora os picos adjacentes, figura 4.14, notamos que o MFGC gera sub-bandas de Hubbard bem definidas, pois leva em conta todos as transições permitidas no processo de diagonalização. Já o NRG, como se concentrou nos estados de baixas energias e desprezou os estados de alta energia, obtém as sub-bandas de Hubbard sem definição. No caso, esses estados desprezados contribuem com as transições das bandas de Hubbard e portanto, a densidade de estados sofre um alargamento.

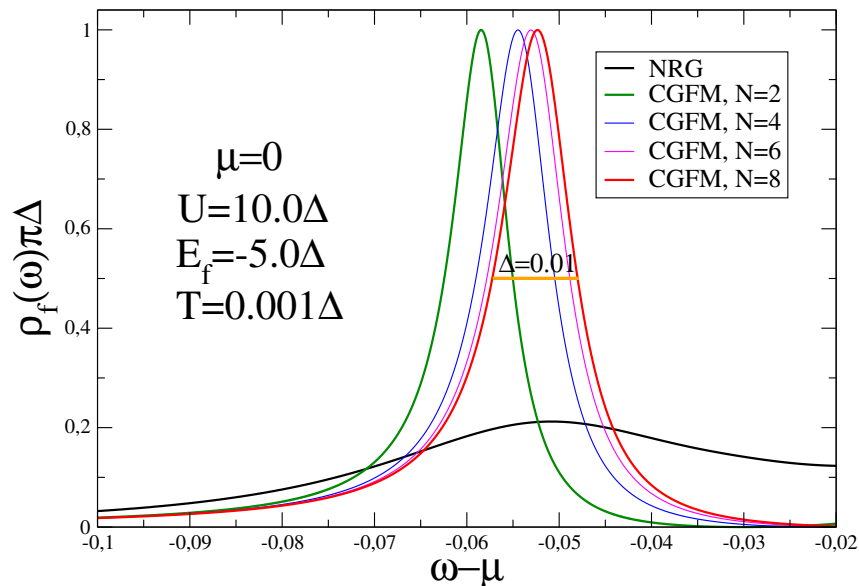


Figura 4.14: Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.

Com o MFGC, analisamos as funções de Green de todas as possíveis transições do modelo. Uma vez calculadas podemos descartar aquelas que são menos relevantes. As transições de mais alta energias

contribuem para as bandas de Hubbard que são descartadas pelo método NRG. Considerando essas contribuições temos que para $N = 8$ a largura do pico na sua meia altura possui exatamente a largura Δ . Esse efeito pode ser observado também para correlações maiores. Na figura 4.15 observamos que a largura das sub-bandas de Hubbard para o método NRG ainda são muito largas em comparação ao parâmetro de Anderson Δ .

Portanto, podemos concluir que o NRG não é um método eficiente para descrição das sub-bandas de Hubbard. Porém, seu resultado é bastante preciso em torno do pico de Kondo, principalmente para correlações altas. É importante notar que para correlações menores, ambos os métodos conseguem se aproximar da fórmula DS, porém a deformação da densidade de estados do NRG começa a afetar os resultados. Nesse caso, o MFGC tem uma melhor aproximação para o resultado esperado.

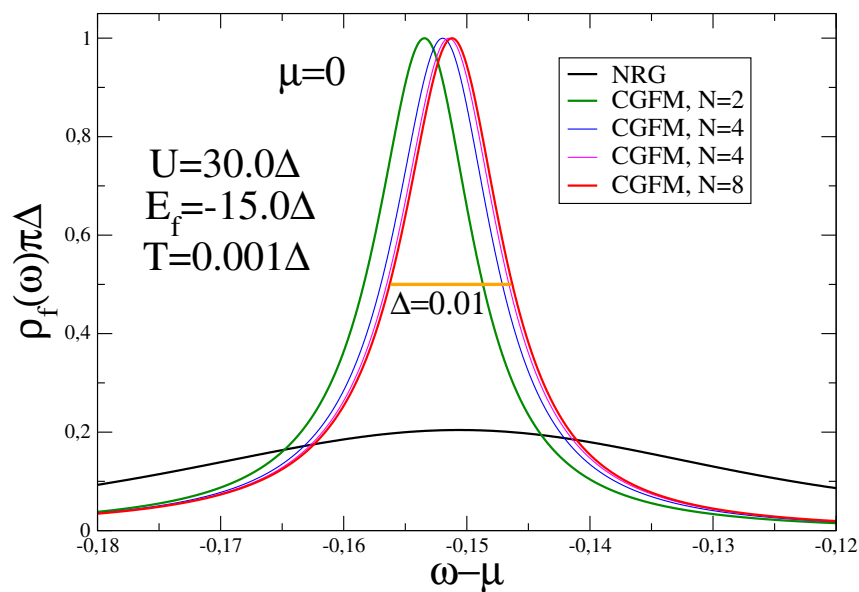


Figura 4.15: Densidade de estados para o NRG e o CGFM para correlações de $U = 0.10\Delta$. Em preto temos o resultado do NRG para N sítios.

Uma discussão fundamental sobre os dois métodos é a análise da probabilidade de transição dos estados do sistema. Considerando o regime Kondo, calculamos todas as possíveis transições atômicas da cadeia de Wilson com $N = 8$ e para baixas temperaturas somente transições relacionadas com o estado fundamental são permitidas. Nesse limite, o estado fundamental do sistema é o estado de Kondo formado por um singleto que possui um número par de elétrons, onde esse elétron tem probabilidades iguais de serem spin *up* ou *down*. Assim, podemos assumir que apenas transições com $N - 1 \leftrightarrow N$ e $N \leftrightarrow N + 1$ são necessárias. Dessa forma, quando diagonalizarmos a matriz hamiltoniana precisamos apenas dos blocos com carga iguais a $N - 1$, N e $N + 1$. Esse processo diminui o custo computacional dos cálculos. As figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam um diagrama com as transições mais relevantes.

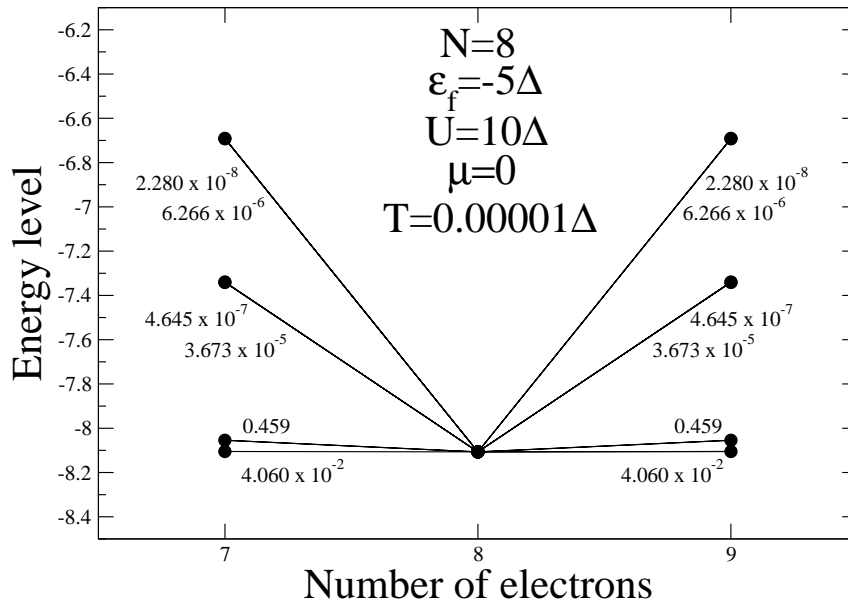


Figura 4.16: Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -5.0\Delta$, $U = 10.0\Delta$ e $\mu = 0$.

As transições atômicas da cadeia de Wilson de mais baixa energia são responsáveis pelo pico de Kondo, enquanto os resíduos de maior peso são associados às sub-bandas de Hubbard. Esse fato explica porque o NRG é tão eficaz em reconstruir o pico de Kondo, uma vez que somente os estados de mais baixa energia são responsáveis pelas transições do pico de Kondo. Porém, conforme aumentamos a energia, nem todos os estados são considerados o que diminui a contribuição nas transições responsáveis pelas sub-bandas de Hubbard. Dessa forma, a completeza da representação de Lehmann não é satisfeita consequentemente diminuindo a área da densidade de estados.

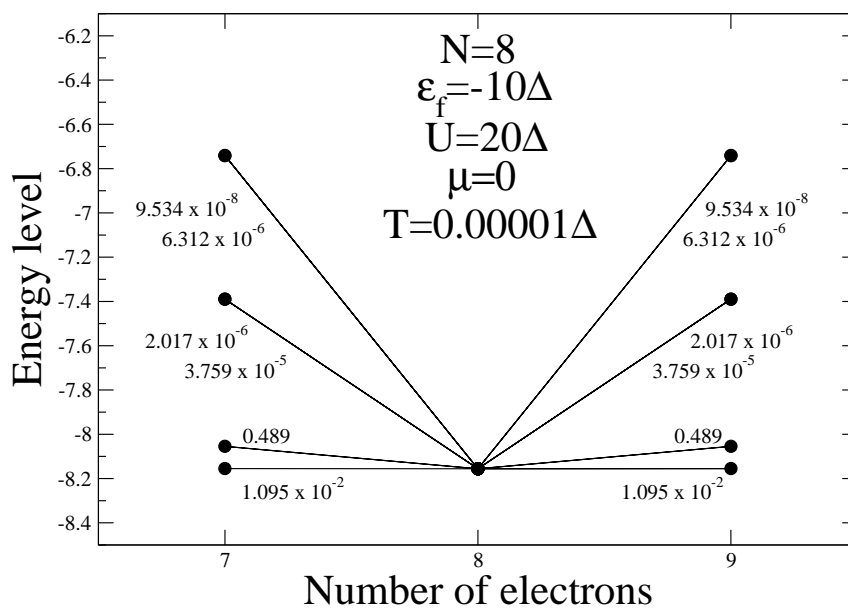


Figura 4.17: Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -10.0\Delta$, $U = 20.0\Delta$ e $\mu = 0$.

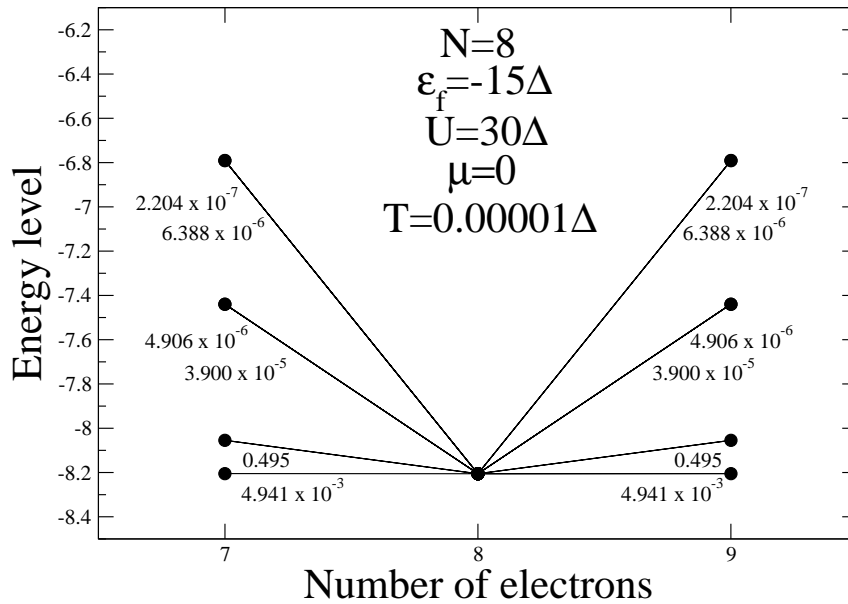


Figura 4.18: Possíveis transições atômicas para $N=8$, $T = 0.00001\Delta$, $E_f = -15.0\Delta$, $U = 30.0\Delta$ e $\mu = 0$.

Essa análise sobre os resíduos das FG só é possível, porque o MFGC garante a completude dos números de ocupação, já que consideramos todos os estados do sistema. Com o NRG, não podemos garantir isso o que afeta na descrição da densidade de estados. Existem outras transições que não foram consideradas nas figuras acima, entretanto sua contribuição para a FG total é desprezível e pode ser descartada. Podemos dessa forma, fazer um corte nos estados do sistema se garantirmos que a completude da FG seja satisfeita. Para isso, temos que os blocos relevantes da hamiltoniana devem ser diagonalizados através de um algoritmo tipo Lanczos [40]. Assim, calculamos somente os autoestados de mais baixa energia e truncamos os estados quando a completude for satisfeita. Uma vez implementado esse algoritmo, podemos alcançar uma quantidade maior de sítios da cadeia de Wilson e melhorar a precisão do MFGC.

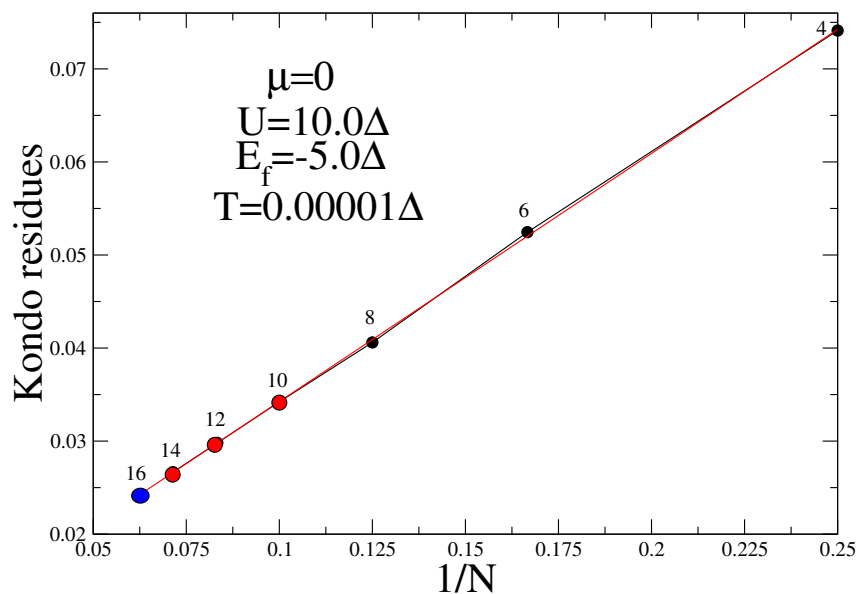


Figura 4.19: Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do resíduo responsável pelo pico de Kondo.

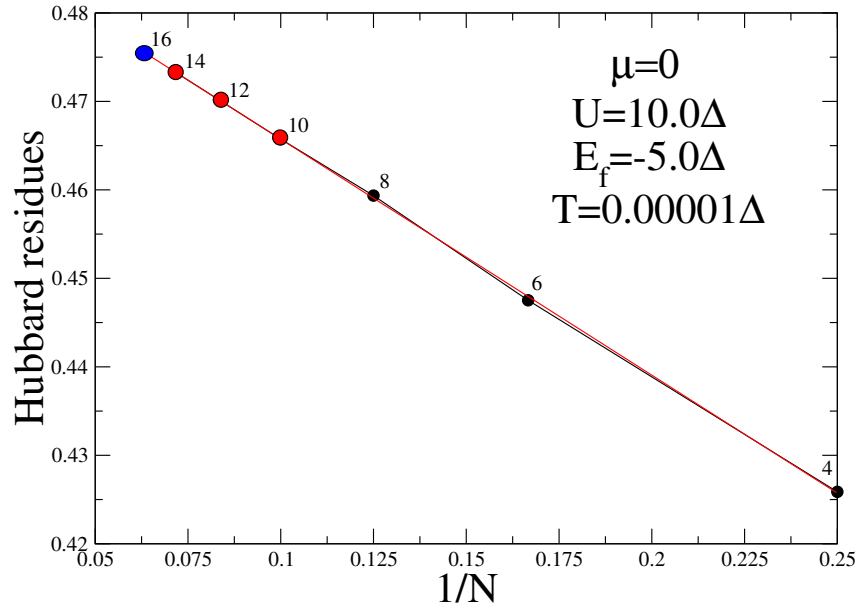


Figura 4.20: Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do resíduo responsável por uma das sub-bandas de Hubbard.

Considerando somente as quatro transições atômicas mais relevantes para o sistema, podemos obter o resultado esperado para um número maior de sítios através de uma regressão linear. Cada transição possui um resíduo e um polo de energia. No caso de simetria partícula-buraco existem dois pares de polos com mesmo módulo, enquanto seus resíduos são iguais. Portanto, só é necessário fazer a regressão linear para dois resíduos e dois polos que podem ser associados à formação do pico de Kondo e de uma das sub-bandas de Hubbard.

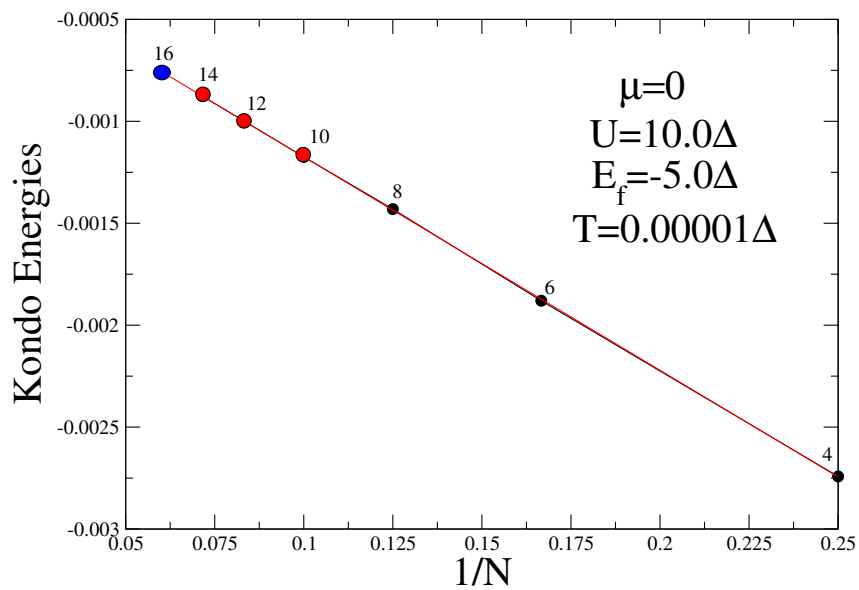


Figura 4.21: Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do polo inferior que forma o pico de Kondo.

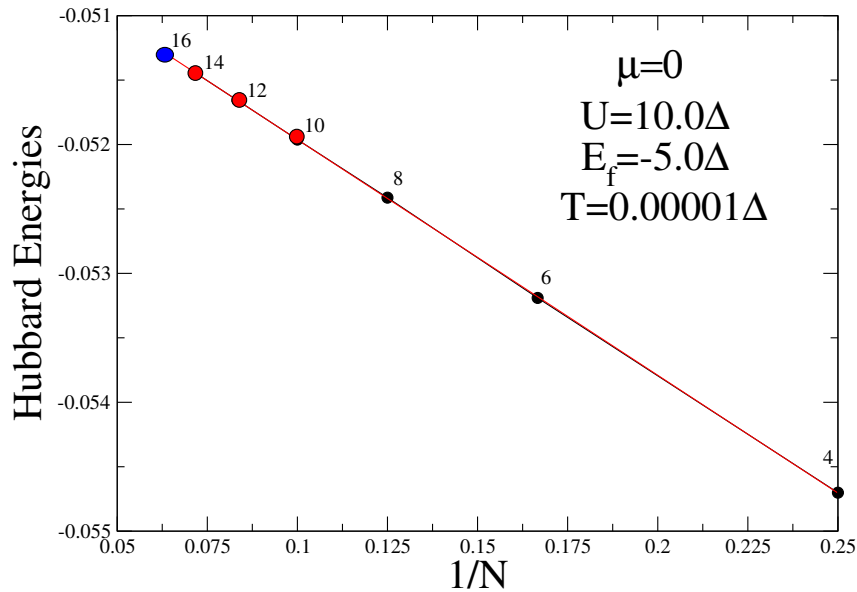


Figura 4.22: Regressão linear para $N = 10, 12, 14$ do polo que forma a sub-banda de Hubbard inferior.

Nas figuras 4.19 e 4.20 são calculados através da regressão linear os pontos para $N = 10, 12, 14$ e observamos uma convergência nos resultados conforme aumentamos o número de sítios. Também observamos que os resíduos referentes ao pico de Kondo diminuem, enquanto a contribuição das sub-bandas de Hubbard aumenta. Isso já era esperado uma vez que quanto menor a contribuição mais estreito será o pico. Dessa forma, quando o seu valor convergir podemos ter uma largura bem definida e assim calcular a temperatura de Kondo do sistema. Para as figuras 4.21 e 4.22 foi realizado o mesmo processo, porém para os polos de energia dos seus respectivos resíduos.

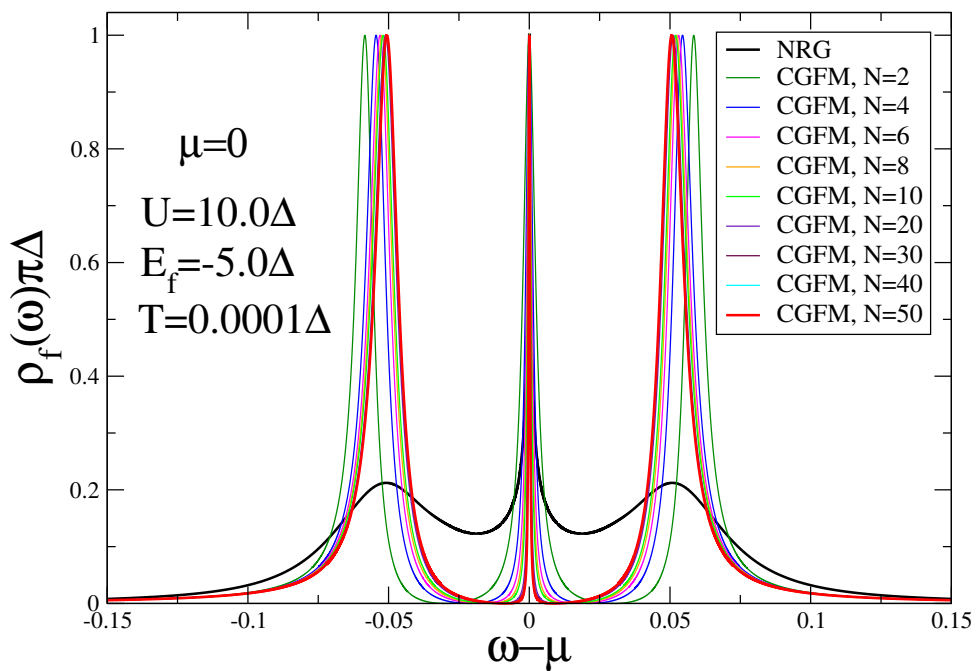


Figura 4.23: Densidade de estados para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

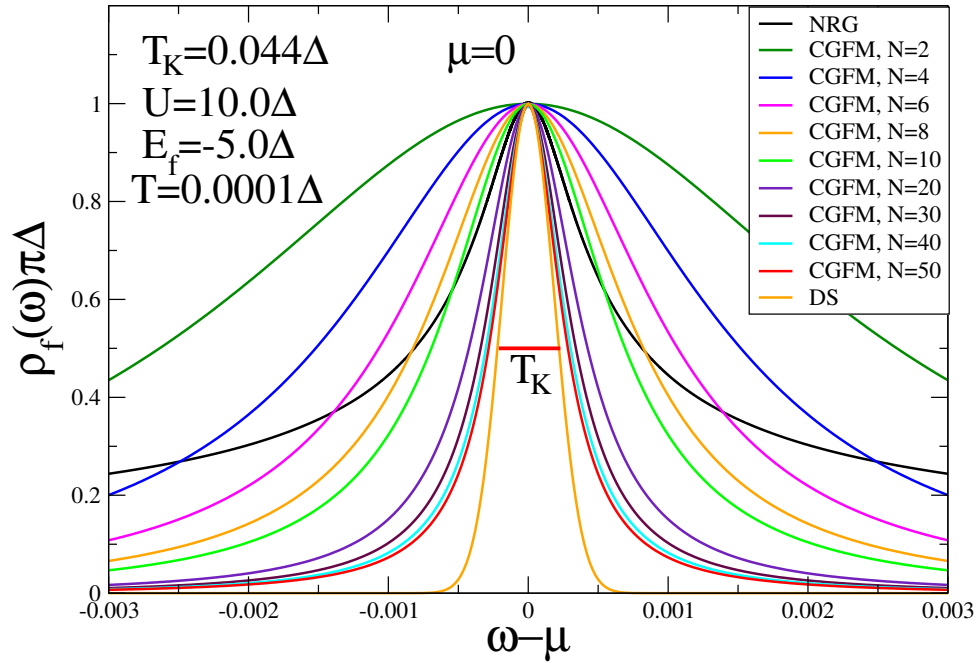


Figura 4.24: Densidade de estados do pico de Kondo para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

Por fim, com os resíduos e seus polos, reconstruímos as FG para um número maior de sítios e aplicamos o MFGC. As figuras 4.23, 4.25 e 4.24 apresentam o resultado para densidade de estados para até 50 sítios utilizando a regressão linear. Ainda é possível aumentar mais o número de sítios para obter uma convergência para a largura do pico de Kondo e assim calcular a sua temperatura de Kondo. Também podemos alcançar um maior número de sítios para diferentes correlações. Porém, conforme aumentamos a correlação a regressão se torna mais imprecisa, pois o número de sítios calculados exatamente não é suficiente.

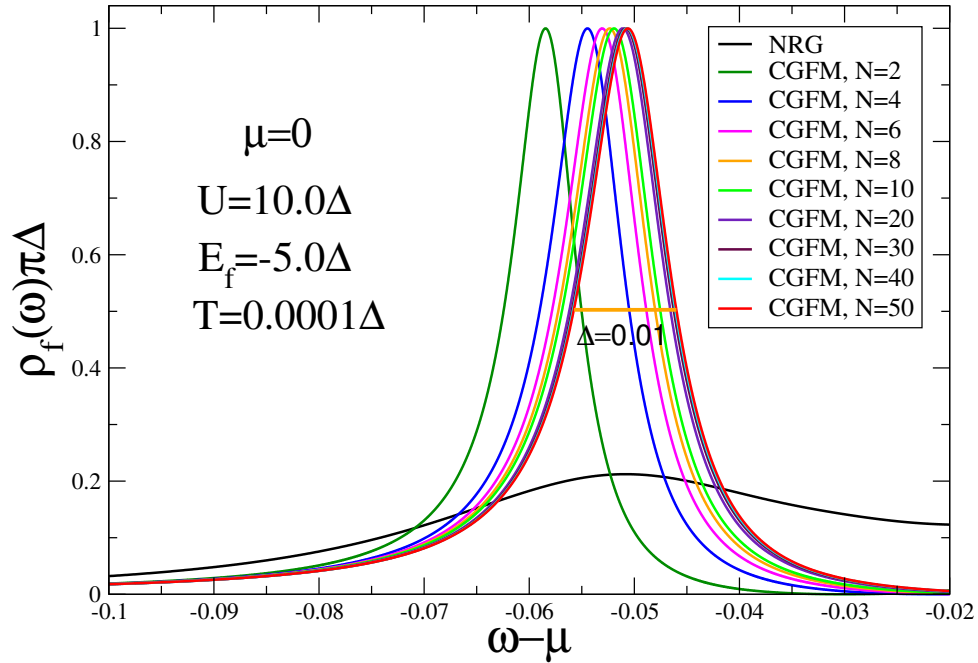


Figura 4.25: Densidade de estados da sub-banda de Hubbard para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.10\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

Calculando a largura do pico de Kondo nós podemos determinar a temperatura de Kondo. Para $N = 50$ temos que $T_K = 5.6 \times 10^{-4}$. No regime Kondo, podemos comparar com a fórmula de Haldane [6]

$$k_B T_K = \sqrt{\frac{U\Delta}{2}} \exp\left(\frac{-\pi |\epsilon_f| |\epsilon_f + U|}{2U\Delta}\right), \quad (4.33)$$

onde obtemos que $T_K = 4.405 \times 10^{-4}$. Mesmo que o resultado não seja exato, nós ainda obtemos um valor para a temperatura de Kondo da mesma ordem que o resultado esperado. Esse resultado demonstra que o MFGC é bastante útil para casos de baixas correlações eletrônicas. Porém, para correlações maiores observamos que MFGC converge mais lentamente, necessitando mais sítios para se aproximar da temperatura de Kondo real. Nesse caso, o NRG é superior ao MFGC já que sua análise está restrita ao pico de Kondo

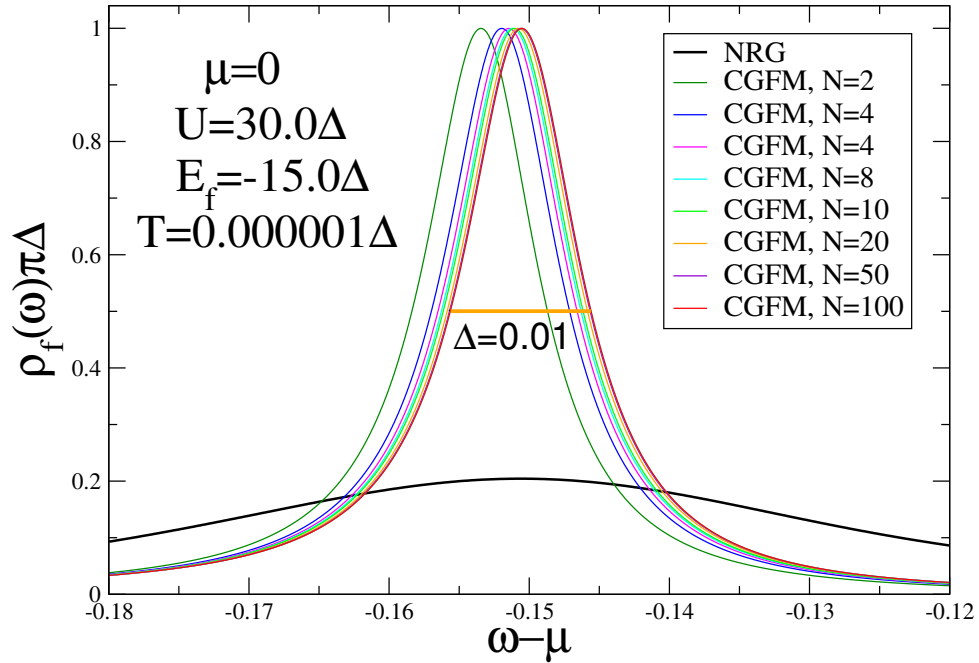


Figura 4.26: Densidade de estados da sub-banda de Hubbard para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

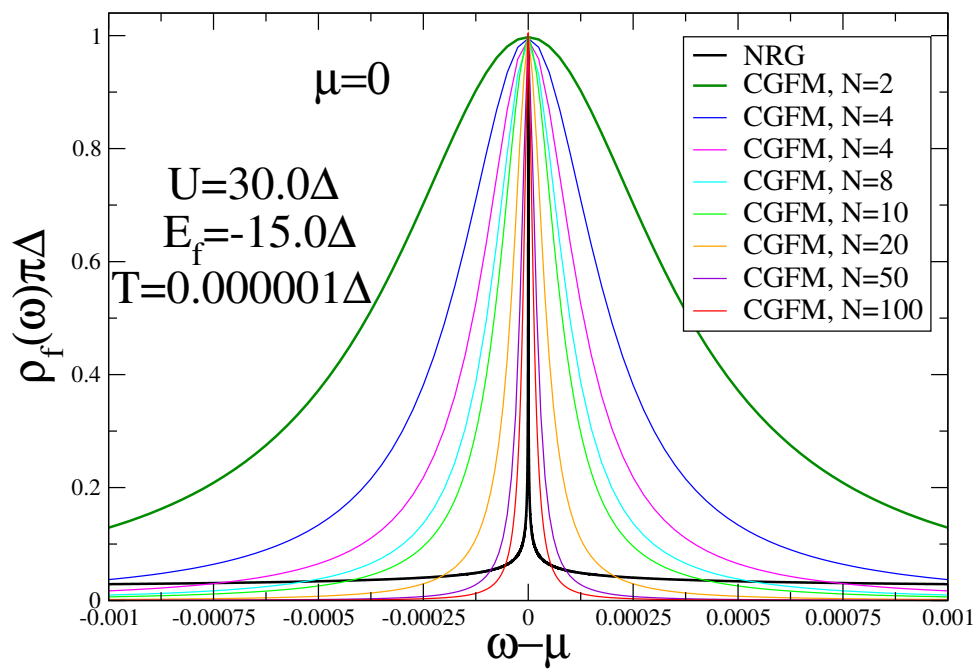


Figura 4.27: Densidade de estados do pico de Kondo para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

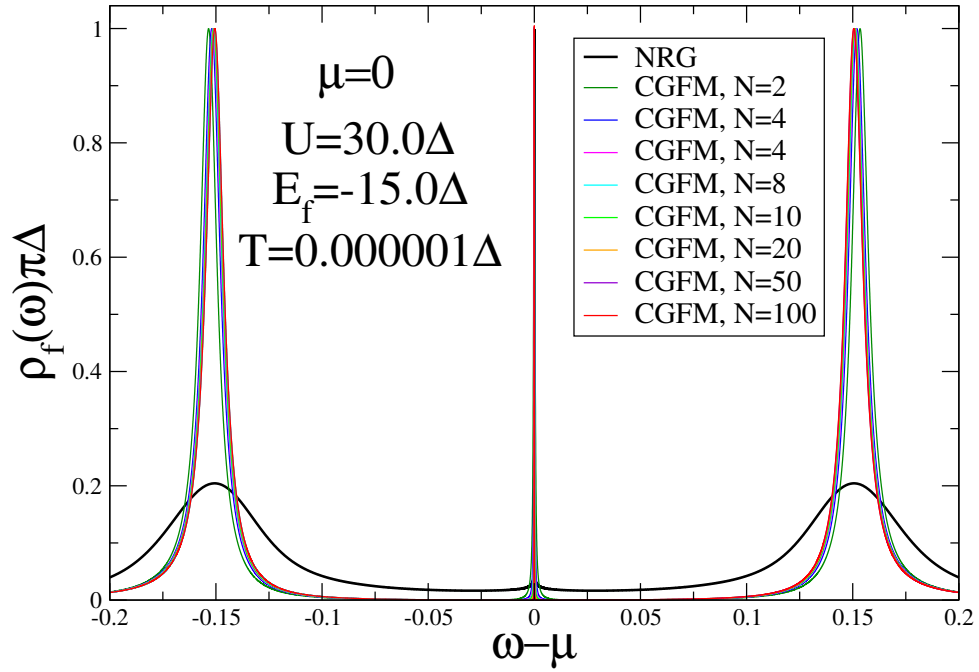


Figura 4.28: Densidade de estados para o CGFM utilizando a regressão linear, para correlações de $U = 0.30\Delta$ no regime de simetria partícula-buraco.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho apresentamos o método das funções de Green cumulantes para solucionar o problema da impureza de Anderson. Primeiramente, introduzimos o problema da resistividade em ligas de Mo-Nb e como Kondo desenvolveu uma explicação para tal efeito. Porém a técnica utilizada por Kondo tratava as interações de correlação como uma perturbação num sistema de uma única partícula. Entretanto, o efeito Kondo é um fenômeno de muitos corpos e para descrevê-lo necessitamos do formalismo que incorpore as correlações eletrônicas para calcular a densidade de estados entre outras propriedades do sistema. Utilizando a equação de Dyson, obtemos a solução exata das funções de Green através dos seus cumulantes. Porém, calcular o cumulante exato não é possível por isso, utilizamos a aproximação atômica na qual substituímos por um cumulante atômico que conseguimos calcular. Conseguimos adicionar até oito sítios na cadeia de Wilson, obtendo resultados satisfatórios quando comparados com o NRG.

O modelo de Anderson ainda tem uma particularidade que foi detectada nos resultados. Os resíduos das FG tendem, no caso de simetria partícula-buraco, tendem a se acumular em somente quatro transições atômicas de menor energia, duas associadas ao efeito Kondo e duas conectadas com as sub-bandas de Hubbard. Em outros modelos de sistemas fortemente correlacionados isso não é necessariamente verdade. Um exemplo é o modelo de Hubbard que é definido por uma banda de condução em presença de correlação local. Essas correlações na banda fazem com que os resíduos acabem se espalhando por todo o espectro e assim devemos considerar todos os estados do sistema. Considerando este resultado foi possível calcular uma regressão linear para os próximos sítios da cadeia, aumentando a precisão do MFGC.

A maior vantagem do modelo proposto nesse trabalho é sua generalização para sistemas fortemente correlacionados. Já foi demonstrado que o MFGC consegue descrever o modelo de Hubbard [41]. A princípio, é possível aplicá-lo a qualquer sistema no qual conseguimos diagonalizar sua hamiltoniana. Já o NRG é um método que só se aplica a impurezas atômicas e no caso de modelos como de Hubbard seria necessário uma abordagem de DMRG [17]. Porém, nesses casos o custo computacional é muito maior que foge do objetivo do método. Mesmo assim, o NRG ainda é capaz de descrever o pico de Kondo com maior precisão. Porém, para as bandas de Hubbard o NRG não é capaz de trazer uma descrição fiel na densidade de estados. Para um próximo trabalho seria necessário comparar o CGFM com métodos

que tenham uma descrição mais precisa em todo o espectro. Entretanto a análise da impureza já é o suficiente para desenvolver uma aplicação para o método.

A aplicação mais direta do CGFM seria utilizar para desenvolver a solução de um modelo de porta lógica quântica. Como foi apresentado na introdução, o CGFM pode ser utilizado para descrever um sistema de QD como de Goldhaber-Gordon [8]. Sistemas fortemente correlacionados são mais resistentes a decoerência e utilizando a propriedades do efeito Kondo em QD podemos utilizar os TUE para construir os *qubits*. O próximo passo seria construir uma porta lógica baseado em trabalhos que utilizam QD para armazenar informação quântica [20, 21, 23, 42]. Esse ponto será o foco de trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- [1] Massimiliano Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge University Press, 2008.
- [2] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.*, 97:869–883, Feb 1955.
- [3] Philip Warren Anderson. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124(1):41, 1961.
- [4] E. Corenzwit M. P. Sarachik and L. D. Longinotti. Resistivity of mo-nb and mo-re alloys containing 1% fe. *Phys. Rev.*, 135:A1041–A1045, Aug 1964.
- [5] Jun Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 07 1964.
- [6] Alexander Cyril Hewson. *Models of Magnetic Impurities*, page 1–28. Cambridge Studies in Magnetism. Cambridge University Press, 1993.
- [7] Kosaku Yamada. Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian. II. *Progress of Theoretical Physics*, 53(4):970–986, 04 1975.
- [8] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391:156–159, jan 1998.
- [9] Daniel Loss and David P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57:120–126, Jan 1998.
- [10] Walter Metzner. Linked-cluster expansion around the atomic limit of the hubbard model. *Phys. Rev. B*, 43:8549–8563, Apr 1991.
- [11] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, and Marcelo J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68:13–125, Jan 1996.
- [12] J Friedel. Metallic alloys. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, 7(2):287–311, 1958.
- [13] David C. Langreth. Friedel sum rule for anderson’s model of localized impurity states. *Phys. Rev.*, 150:516–518, Oct 1966.

- [14] T. Lobo, M.S. Figueira, R. Franco, J. Silva-Valencia, and M.E. Foglio. The completeness problem in the impurity anderson model. *Physica B: Condensed Matter*, 398(2):446–449, 2007.
- [15] Piers Coleman. New approach to the mixed-valence problem. *Phys. Rev. B*, 29:3035–3044, Mar 1984.
- [16] R. Franco, M. S. Figueira, and M. E. Foglio. X-boson cumulant approach to the periodic anderson model. *Phys. Rev. B*, 66:045112, Jul 2002.
- [17] U. Schollwöck. The density-matrix renormalization group. *Rev. Mod. Phys.*, 77:259–315, Apr 2005.
- [18] Leo Kouwenhoven and Leonid Glazman. Revival of the kondo effect. *Physics World*, 14(1):33, jan 2001.
- [19] D. C. Ralph and R. A. Buhrman. Kondo-assisted and resonant tunneling via a single charge trap: A realization of the anderson model out of equilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3401–3404, May 1994.
- [20] Xin Zhang, Hai-Ou Li, Ke Wang, Gang Cao, and Tang Xiao, Ming e Ping. Qubits based on semiconductor quantum dots. *Chinese Physics B*, 27:020305, 02 2018.
- [21] T. Hayashi, T. Fujisawa, H. D. Cheong, Y. H. Jeong, and Y. Hirayama. Coherent manipulation of electronic states in a double quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 91:226804, Nov 2003.
- [22] Gang Cao, Hai-Ou Li, Tao Tu, Li Wang, Cheng Zhou, Ming Xiao, Guang-Can Guo, Hong-Wen Jiang, and Tang Ping. Corrigendum: Ultrafast universal quantum control of a quantum-dot charge qubit using landau–zener–stückelberg interference. *Nature communications*, 4:1401, 01 2013.
- [23] Hai ou Li, G. Cao, Guo dong Yu, M. Xiao, G. Guo, and H. Jiang. Conditional rotation of two strongly coupled semiconductor charge qubits. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [24] Ashok Muthukrishnan. Classical and quantum logic gates: An introduction to quantum computing quantum information seminar, 1999.
- [25] J. Hubbard and Brian Hilton Flowers. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1369):237–259, 1964.
- [26] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1369):237–259, 1964.
- [27] Ralf Bulla, Theo A. Costi, and Thomas Pruschke. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems. *Rev. Mod. Phys.*, 80:395–450, Apr 2008.
- [28] Kenneth G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47:773–840, Oct 1975.
- [29] Vivaldo L. Campo and Luiz N. Oliveira. Alternative discretization in the numerical renormalization-group method. *Phys. Rev. B*, 72:104432, Sep 2005.

- [30] M. S. Figueira, M. E. Foglio, and G. G. Martinez. Cumulant expansion of the periodic anderson model: General derivation. *Phys. Rev. B*, 50:17933–17952, Dec 1994.
- [31] D N Zubarev. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, 3(3):320–345, mar 1960.
- [32] M. E. Foglio, T. Lobo, and M. S. Figueira. Green’s functions for the anderson model: the atomic approximation, 2009.
- [33] T Lobo, M S Figueira, and M E Foglio. The atomic approach to the anderson model for the finiteUcase: application to a quantum dot. *Nanotechnology*, 21(27):274007, jun 2010.
- [34] G. D. Mahan. Excitons in metals: Infinite hole mass. *Phys. Rev.*, 163:612–617, Nov 1967.
- [35] S Doniach and M Sunjic. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(2):285, feb 1970.
- [36] H. O. Frota. Shape of the kondo resonance. *Phys. Rev. B*, 45:1096–1099, Jan 1992.
- [37] A. C. Seridonio, L.N. Oliveira, and M. Yoshida. Stm probing of local oscillations of the fano-kondo effect: a doniach-sunjic approach for the kondo peak. *Brazilian Journal of Physics*, 39:226–229, 2009.
- [38] J. J. S. Brito and H. O. Frota. Core-level photoemission spectrum for the spin-degenerate anderson model. *Phys. Rev. B*, 42:6378–6384, Oct 1990.
- [39] Behnam Moeini, Matthew R. Linford, Neal Fairley, Anders Barlow, Peter Cumpson, David Morgan, Vincent Fernandez, and Jonas Baltrusaitis. Definition of a new (doniach-sunjic-shirley) peak shape for fitting asymmetric signals applied to reduced graphene oxide/graphene oxide xps spectra. *Surface and Interface Analysis*, 54(1):67–77, 2022.
- [40] Andrew Allardt and Adrian Feiguin. A numerically exact approach to quantum impurity problems in realistic lattice geometries. *Frontiers in Physics*, 7, 06 2019.
- [41] Renan Lira Nunes. The cumulant green’s function method for the hubbard model, Maio 2022.
- [42] D.M. Cardamone, C.A. Stafford, and B.R. Barrett. Coherence and decoherence in tunneling between quantum dots. *physica status solidi (b)*, 230(2):419–423, 2002.

Apêndice A

Solução da Hamiltoniana de Anderson

Nesse apêndice apresentaremos em detalhes os cálculos da solução exata da hamiltoniana para o MAIU.

Tabela A.1: Os 16 estados da hamiltoniana de Anderson para uma impureza no limite $2D = V = 0$. As colunas indicam os estados $|n, \sigma\rangle$, As energias E_o , o número de elétrons n e o spin S_z .

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

Devemos então diagonalizar a matriz 16x16 que apresenta uma estrutura de blocos e pode ser simplificada em matrizes menores, onde a maior matriz é 3x3 e pode ser resolvida analiticamente utilizando

a fórmula de Cardano. Os resultados desses cálculos são apresentados na tabela A.2. Usamos $\varepsilon_{n,r} = E_{n,r} - n\mu$, e outros parâmetros dados por

Tabela A.2: $\Delta = [(\varepsilon_f - \varepsilon_q)^2 + 4V^2]^{1/2}$; $\Delta' = [(\varepsilon_f + U - \varepsilon_q)^2 + 4V^2]^{1/2}$;

$tg\phi = 2V/(\varepsilon_q - \varepsilon_f + \Delta)$; $tg\theta = 2V/(\varepsilon_f + U - \varepsilon_q - \Delta')$;

$a_i = \frac{1}{\sqrt{2+4V^2[(E_i-2\varepsilon_f-U)^{-2}+(E_i-2\varepsilon_q)^{-2}]}}$; $b_i = \frac{2V}{E_i-2\varepsilon_f-U}a_i$; $c_i = \frac{2V}{E_i-2\varepsilon_q}a_i$; $i = 9, 10, 11$;

$\theta_1 = \arccos \frac{R}{\sqrt{(-Q)^3}}$; $Q = -\frac{1}{9}[12V^2 + (\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2 + (2\varepsilon_f + U)^2 + (2\varepsilon_q)^2 - (\varepsilon_q + \varepsilon_f)(2\varepsilon_f + U) - (\varepsilon_q + \varepsilon_f)(2\varepsilon_q) - (2\varepsilon_f + U)(2\varepsilon_q)]$;

$R = \frac{1}{54}\{-3[(\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2(2\varepsilon_f + U) + (\varepsilon_q + \varepsilon_f)^2(2\varepsilon_q) + (2\varepsilon_f + U)^2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) + (2\varepsilon_f + U)^2(2\varepsilon_q) + (2\varepsilon_q)^2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) + (2\varepsilon_q)^2(2\varepsilon_f + U)] + 12(\varepsilon_q + \varepsilon_f)(2\varepsilon_f + U)(2\varepsilon_q) + 18V^2[2(\varepsilon_q + \varepsilon_f) - (2\varepsilon_f + U) - (2\varepsilon_q)] + 2[(\varepsilon_q + \varepsilon_f)^3 + (2\varepsilon_f + U)^3 + (2\varepsilon_q)^3]\}$.

Autoestados $ j\rangle \equiv n, r\rangle$	Autovalores $E_j \equiv E_{n,r}$	n	S_z
$ 1\rangle \equiv 0, 1\rangle = 0, 0\rangle$	$E_1 \equiv E_{0,1} = 0$	0	0
$ 2\rangle \equiv 1, 1\rangle = \cos\phi +, 0\rangle - \sin\phi 0, \uparrow\rangle$	$E_2 \equiv E_{1,1} = \frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)$	1	$+\frac{1}{2}$
$ 3\rangle \equiv 1, 2\rangle = \cos\phi -, 0\rangle - \sin\phi 0, \downarrow\rangle$	$E_3 \equiv E_{1,2} = E_2$	1	$-\frac{1}{2}$
$ 4\rangle \equiv 1, 3\rangle = \sin\phi +, 0\rangle + \cos\phi 0, \uparrow\rangle$	$E_4 \equiv E_{1,3} = \frac{1}{2}(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)$	1	$+\frac{1}{2}$
$ 5\rangle \equiv 1, 4\rangle = \sin\phi -, 0\rangle + \cos\phi 0, \downarrow\rangle$	$E_5 \equiv E_{1,4} = E_4$	1	$-\frac{1}{2}$
$ 6\rangle \equiv 2, 1\rangle = +, \uparrow\rangle$	$E_6 \equiv E_{2,1} = \varepsilon_f + \varepsilon_q$	2	1
$ 7\rangle \equiv 2, 2\rangle = -, \downarrow\rangle$	$E_7 \equiv E_{2,2} = E_6$	2	-1
$ 8\rangle \equiv 2, 3\rangle = 1/\sqrt{2}(+, \downarrow\rangle + -, \uparrow\rangle)$	$E_8 \equiv E_{2,3} = E_7$	2	0
$ 9\rangle \equiv 2, 4\rangle = a_9[+, \downarrow\rangle -, \uparrow\rangle] + b_9 d, 0\rangle + c_9 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_9 \equiv E_{2,4} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1}{3})$	2	0
$ 10\rangle \equiv 2, 5\rangle = a_{10}[+, \downarrow\rangle -, \uparrow\rangle] + b_{10} d, 0\rangle + c_{10} 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{10} \equiv E_{2,5} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1+2\pi}{3})$	2	0
$ 11\rangle \equiv 2, 6\rangle = a_{11}[+, \downarrow\rangle -, \uparrow\rangle] + b_{11} d, 0\rangle + c_{11} 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{11} \equiv E_{2,6} = 2\sqrt{-Q} \cos(\frac{\theta_1+4\pi}{3})$	2	0
$ 12\rangle \equiv 3, 1\rangle = \sin(\theta) d, \uparrow\rangle + \cos(\theta) +, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{12} \equiv E_{3,1} = \frac{1}{2}(3\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + U + \Delta')$	3	$+\frac{1}{2}$
$ 13\rangle \equiv 3, 2\rangle = \sin(\theta) d, \downarrow\rangle + \cos(\theta) -, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{13} \equiv E_{3,2} = E_{12}$	3	$-\frac{1}{2}$
$ 14\rangle \equiv 3, 3\rangle = -\cos(\theta) d, \uparrow\rangle + \sin(\theta) +, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{14} \equiv E_{3,3} = \frac{1}{2}(3\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + U - \Delta')$	3	$+\frac{1}{2}$
$ 15\rangle \equiv 3, 4\rangle = -\cos(\theta) d, \downarrow\rangle + \sin(\theta) -, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{15} \equiv E_{3,4} = E_{14}$	3	$-\frac{1}{2}$
$ 16\rangle \equiv 4, 1\rangle = d, \uparrow\downarrow\rangle$	$E_{16} \equiv E_{4,1} = 2\varepsilon_f + 2\varepsilon_q + U$	4	0

(A.1)

Apêndice B

Funções de Green atômicas

Para obter as funções de Green das impurezas localizadas no limite de banda de largura zero, usamos a equação de Zubarev [31]

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{ff,at}(i\omega_s) = -e^{\beta\Omega} \sum_{n,r,r'} \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{n-1,r}) + \exp(-\beta\varepsilon_{n,r'})}{i\omega_s + \varepsilon_{n-1,r} - \varepsilon_{n,r'}} \times \quad (\text{B.1})$$

$$\times \langle n-1, r | X_{j,\alpha} | n, r' \rangle \langle n, r' | X_{j,\alpha'}^\dagger | n-1, r \rangle,$$

onde Ω é o potencial termodinâmico e os autovalores E_{nj} e $|nj\rangle$ corresponde a solução completa da hamiltoniana. E o resultado final

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

onde u_i são os pólos das funções de Green dados na tabela B.1

e para os elétrons de condução c obtemos

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{cc,at}(i\omega_s) = -e^{\beta\Omega} \sum_{n,r,r'} \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{n-1,r}) + \exp(-\beta\varepsilon_{n,r'})}{i\omega_s + \varepsilon_{n-1,r} - \varepsilon_{n,r'}} \times \quad (\text{B.3})$$

$$\times \langle n-1, r | c_{\vec{k},\alpha}^- | n, r' \rangle \langle n, r' | c_{\vec{k},\alpha'}^+ | n-1, r \rangle,$$

$$G^{cc,at}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_{i=1}^{16} \frac{n_i}{\omega - u_i}. \quad (\text{B.4})$$

Finalmente podemos escrever as funções de Green atômicas aplicando os cálculos de aproximação atômica.

$$\mathbf{G}_{\uparrow}^{ff,at} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{13} \\ g_{31} & g_{33} \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{G}_{\downarrow}^{ff,at} = \begin{pmatrix} g_{22} & g_{24} \\ g_{42} & g_{44} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.5})$$

onde os elementos de matrizes e os resíduos para os elétrons localizados e de condução podem ser encontrados em detalhes no apêndice de [33].

Tabela B.1: Pólos das funções de Green para todas as possíveis transições na solução atômica.

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

Apêndice C

Propriedades atômicas

Aqui vamos apresentar os resultados do limite atômico do modelo de Anderson tal como descrito nos apêndices A e B. Vamos calcular as propriedades térmicas e a susceptibilidade magnética, assim como os números de ocupação e as densidades de estado. Esses resultados são úteis para modelar sistemas de dois níveis que apresentam solução analítica e que podem ser usados como *toy models* para representar as operações de SWAP em portas lógicas. A função de partição da qual as propriedades termodinâmicas são obtidas é definida por:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{\nu=1}^{16} \exp[-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})], \quad (\text{C.1})$$

e o grande potencial termodinâmico por sitio é dado por:

$$\Omega = -\frac{1}{N_s} k_B T \cdot \ln[\Xi(\beta, \mu)]. \quad (\text{C.2})$$

E a energia interna por sitio pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$u(\beta, \mu) = \frac{1}{N_s} \sum_{\nu=1}^{16} \frac{E_{\nu} \exp[-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})]}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad (\text{C.3})$$

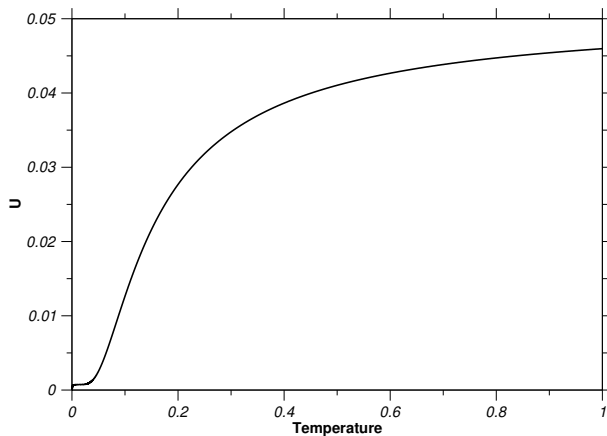


Figura C.1: Gráfico da energia interna em função da temperatura para $\mu = 0$.

e a entropia por site pode ser calculada através da equação de estado:

$$s = \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T}. \quad (\text{C.4})$$

Portanto a entropia é dada por:

$$s(\beta, \mu) = \frac{1}{N_s} k_B \cdot \ln [\Xi(\beta, \mu)] - \frac{1}{T} (u - \mu N). \quad (\text{C.5})$$

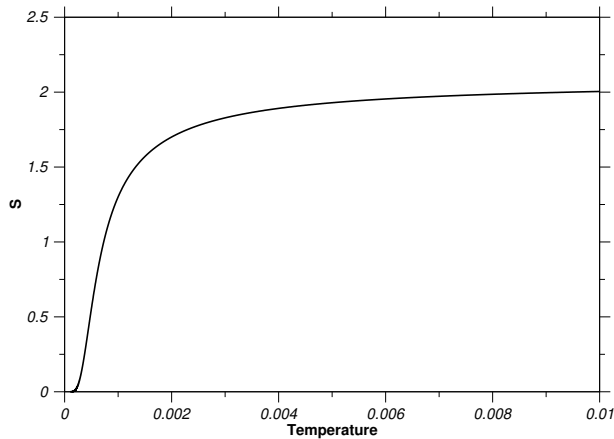


Figura C.2: Entropia interna em função da temperatura com $\mu = 0$.

Usando o grande potencial termo dinâmico podemos calcular o calor específico c_v :

$$c = \frac{\partial u}{\partial T}. \quad (\text{C.6})$$

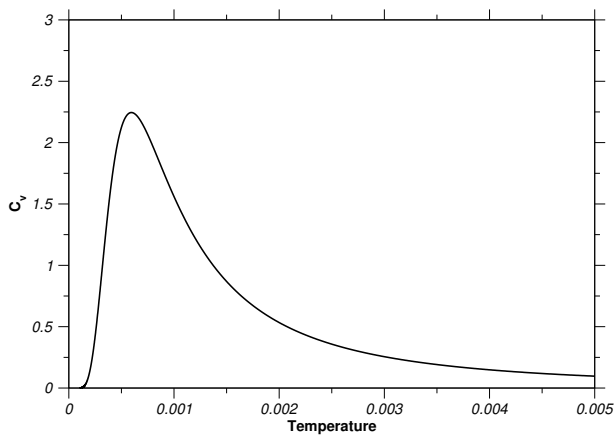


Figura C.3: Calor específico em função da temperatura com $\mu = 0$.

e finalmente a susceptibilidade magnética por sitio é igual a

$$\chi = \frac{1}{N_s} \beta g^2 \mu_b^2 \left(\langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle^2 \right), \quad (\text{C.7})$$

$$\langle (S^z)^\alpha \rangle = \sum_{\nu=1}^{16} \frac{(S_\nu^z)^\alpha \exp[-\beta (E_\nu - \mu N_\nu)]}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad \alpha = 1, 2. \quad (\text{C.8})$$

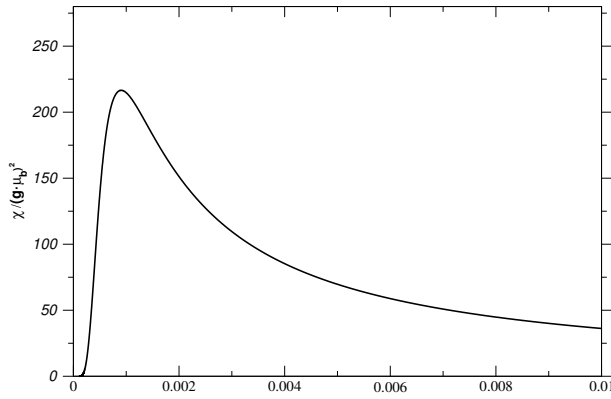


Figura C.4: Susceptibilidade magnética em função do tempo $\mu = 0$.

Supondo que a hamiltoniana é independente do spin ou comuta com S_z podemos separar as transições em dois tipos: Aqueles associados às transições $I_x = 1, 3$ correspondente aos elétrons com o spin para cima e as transições $I_x = 2, 4$ para os elétrons de spin para baixo. No caso em que a correlação U é finita, o operador identidade no espaço dos estados f das impurezas localizadas é dado por

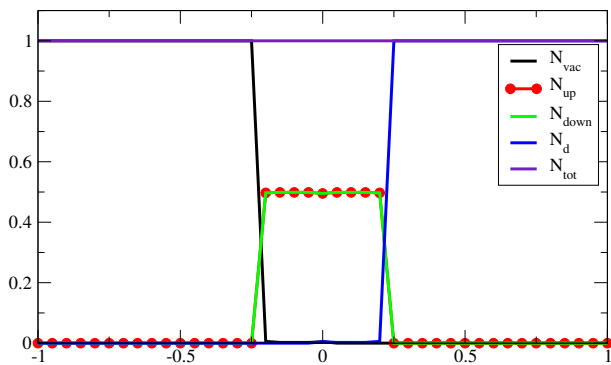


Figura C.5: Número de ocupação em função do potencial químico para temperaturas $T = 10^{-4}$.

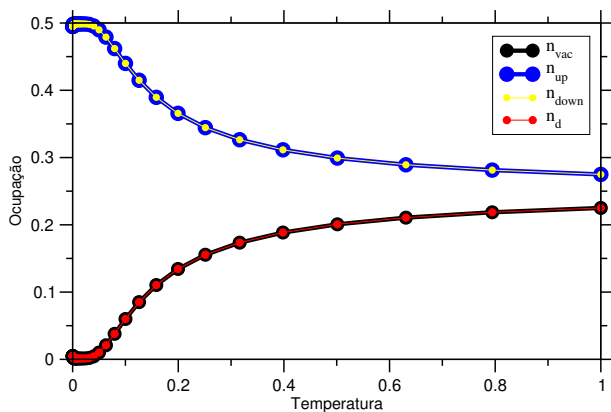


Figura C.6: Número de ocupação em função da temperatura para um potencial químico $\mu = 0$.

a densidade de estados

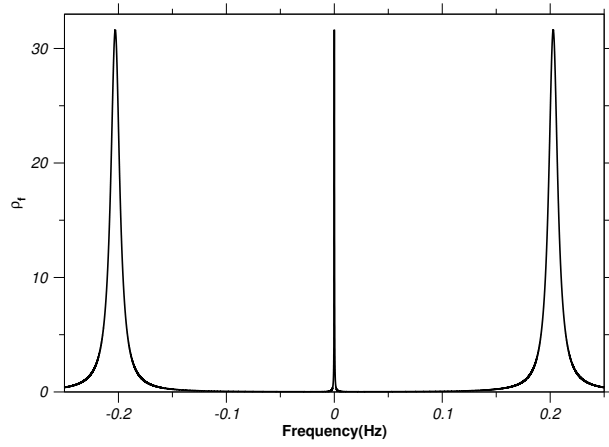


Figura C.7: Densidade de estados em função da frequência com o potencial químico $\mu = 0$ e $T = 10^{-4}$ constantes.