2
Modelos de impurezas

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

2.1
Modelo de Anderson não interagente

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

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

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

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

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

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

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

$$(\omega - \epsilon_k)G^{\sigma}_{kd}(\omega) = V^{*}_k G^{\sigma}_{dd}(\omega). \tag{2.3}$$

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

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

que pode ser escrita na forma

$$G^{\sigma}_{dd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \Sigma^0_{\sigma}(\omega)}, \tag{2.5}$$

onde definimos a auto-energia por,

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

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

$$\Lambda(\omega) = \sum_k V^2_k \frac{\omega - \epsilon_k}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \eta^2} \tag{2.7}$$

e

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

A densidade de estados da impureza é dada por

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathtt{Im}G^{\sigma}_{dd}(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\Delta(\omega)}{(\omega - \epsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Delta^2(\omega)}. \tag{2.10}$$

Para os elétrons de condução temos

$$(\omega - \epsilon_k)G^{\sigma}_{kk}(\omega) = 1 + V^*_k G^{\sigma}_{dk}(\omega), \tag{2.11}$$

e

$$(\omega - \epsilon_d)G^{\sigma}_{dk}(\omega) = \sum_{k'} V_{k'} G^{\sigma}_{k'k}(\omega). \tag{2.12}$$

Resolvendo as equações (2.11) e (2.12) obtemos

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

e

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

A densidade de estados total do sistema é dada por

$$\begin{aligned} \rho_{\sigma}(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\mathtt{Im}\left[G^{\sigma}_{dd}(\omega) + \sum_k G^{\sigma}_{kk}(\omega)\right] \\ &= \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) - \frac{1}{\pi}\mathtt{Im}\left[1 + \frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma^0_{\sigma}(\omega)\right] G^{\sigma}_{dd}(\omega), \end{aligned} \tag{2.15}$$

ou ainda sob a forma,

$$\rho_{\sigma}(\omega) = \rho^0_{c\sigma}(\omega) + \rho_d(\omega) - \mathtt{Im}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma^0_{\sigma}(\omega)\right] G^{\sigma}_{dd}(\omega)\right\}, \tag{2.16}$$

Onde

$$\rho^0_{c\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathtt{Im}\sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\eta} = \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k). \tag{2.17}$$

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

$$\langle n_{\sigma}\rangle = \langle n_{c\sigma}\rangle + \Delta\langle n_{\sigma}\rangle, \tag{2.18}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

$$\begin{aligned}\langle n_\sigma\rangle &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F}\rho_\sigma(\omega)d\omega \\ &= \langle n_c\rangle + \langle n_d\rangle - \mathtt{Im}\int_{-\infty}^{\epsilon_F}\left[\frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma^0_\sigma(\omega)\right]G^\sigma_{dd}(\omega)d\omega. \qquad (2.19)\end{aligned}$$

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

$$\mathtt{Im}\int_{-\infty}^{\epsilon_F}\left[\frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma_\sigma(\omega)\right]G^\sigma_{dd}(\omega)d\omega = 0, \qquad (2.20)$$

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

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

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

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

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

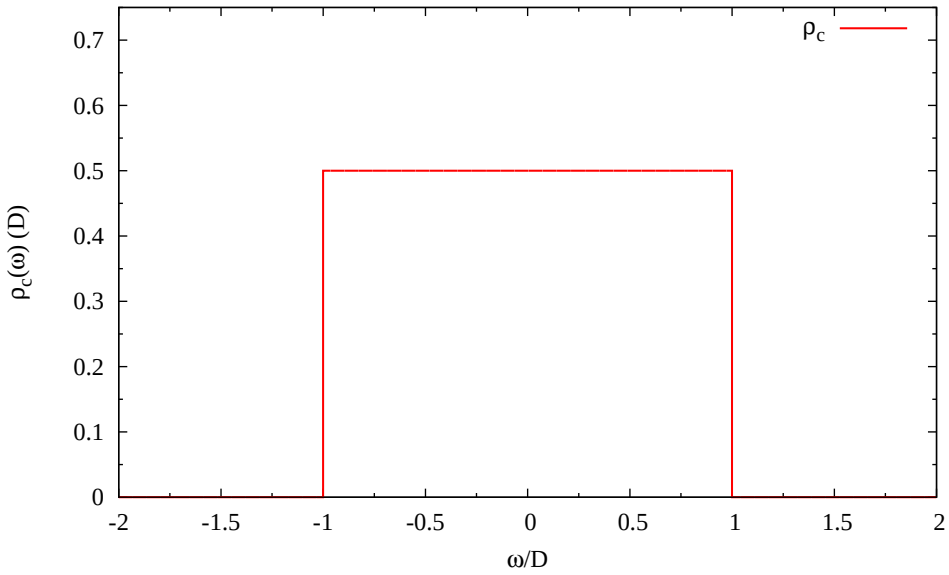

Figura 2.1: Densidade de estados constante para elétrons de condução.

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

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

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

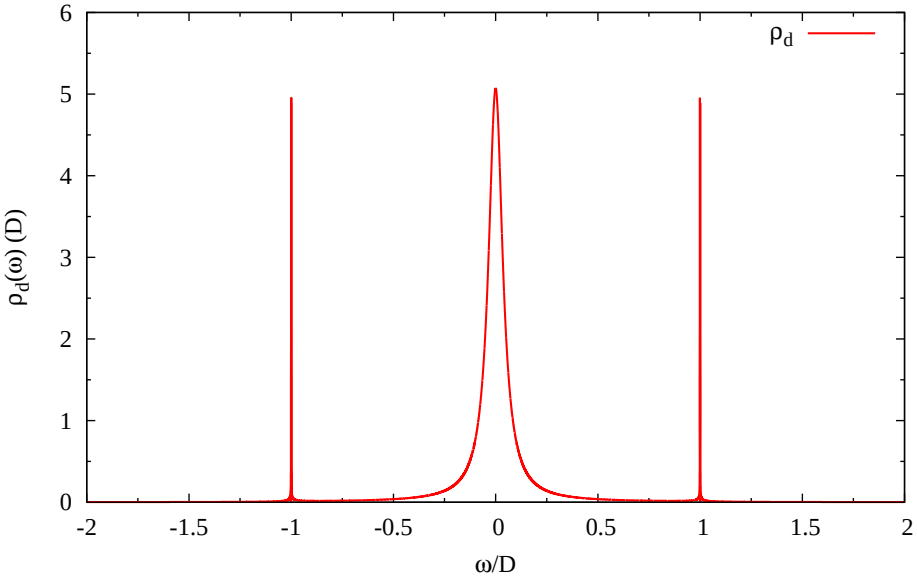

Figura 2.2: Densidade de estados de uma impureza colocada em contato com uma densidade de estados constante. O nível da impureza está fixado em 0.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

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

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

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

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

2.2 Modelo de Anderson interagente

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.1 Regime de Bloqueamento de Coulomb

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

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

Aproximação Atômica

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

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

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

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

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

Aproximação Hubbard I

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Um pouco de manipulação algébrica nos permite escrever,

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

2.2.2 Regime Kondo

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

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

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

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

e

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

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

$$\langle c^\dagger_{k\sigma} c_{k'\sigma'}\rangle = \langle n_{k\sigma}\rangle \delta_{k'k}\delta_{\sigma'\sigma}. \tag{2.42}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

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

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

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

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

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

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

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

onde

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

logo,

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

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

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

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

$$\mathtt{Im}\Sigma^I_\sigma(\omega) = \frac{1}{2D}\int_{-D}^{D} V^2\pi\delta(\omega-\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon = \pi V^2\rho_0 f(\omega). \tag{2.55}$$

Por outro lado, a parte real

$$\mathtt{Re}\Sigma^I_\sigma(\omega) = \frac{V^2}{2D}\int_{-D}^{D}\frac{(\omega-\epsilon)f(\epsilon)}{(\omega-\epsilon)^2+\eta^2}d\epsilon. \tag{2.56}$$

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

$$\begin{aligned}\mathtt{Re}\Sigma^I_\sigma(\omega) &= \frac{V^2}{2D}\int_{D}^{\epsilon_F-aT}\frac{(\omega-\epsilon)f(\epsilon)}{(\omega-\epsilon)^2+\eta^2}d\epsilon + \frac{V^2}{2D}\int_{\epsilon_F-aT}^{\epsilon_F+aT}\frac{(\omega-\epsilon)f(\epsilon)}{(\omega-\epsilon)^2+\eta^2}d\epsilon \\ &\quad + \frac{V^2}{2D}\int_{\epsilon_F+aT}^{D}\frac{(\omega-\epsilon)f(\epsilon)}{(\omega-\epsilon)^2+\eta^2}d\epsilon,\end{aligned} \tag{2.57}$$

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA

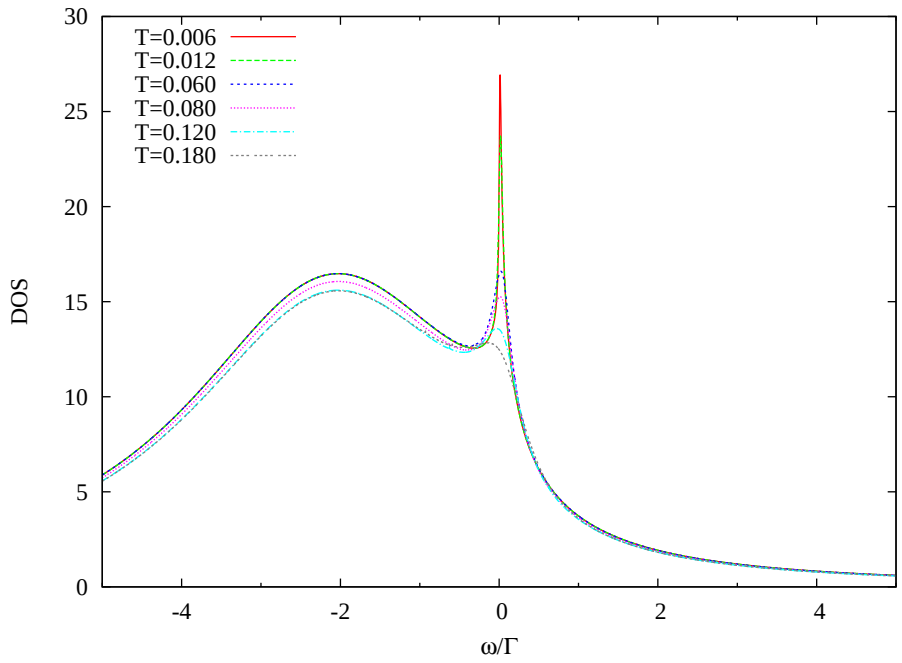

Figura 2.3: Densidade de estados em função da energia para diversos valores de temperatura. Note que o pico Kondo vai se extinguindo à medida que a temperatura aumenta. Em unidade de Γ, os parâmetros relevantes são: $D \approx 10^3$, $\epsilon_d = -4$ e $T_K \approx 0.06$.

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312440/CA