

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa de Pós - Graduação - INFIS
Gisele Iorio Luiz

Interação elétron-fônon e efeito Kondo em impurezas quânticas multiorbitais

Uberlândia

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa de Pós - Graduação - INFIS
Gisele Iorio Luiz

Interação elétron-fônon e efeito Kondo em impurezas quânticas multiorbitais

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito parcial para obtenção do título de
doutor(a) em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador:
Prof. Dr. Edson Vernek

Uberlândia

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

L953i Luiz, Gisele Iorio, 1984-
2013 Interação elétron-fônon e efeito Kondo em impurezas quânticas
 multiorbitais / Gisele Iorio Luiz. - 2013.
 108 f. : il.

 Orientador: Edson Vernek.

 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
 Inclui bibliografia.

 1. Física - Teses. 2. Kondo, Efeito - Teses. 3. Moléculas - Teses.
 4. Interação elétron-fônon - Teses. I. Vernek, Edson. II. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
 Título.

CDU: 53

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Vernek
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Profa. Dra. Maria Carolina Aguiar
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



Prof. Dr. Luis Gregório Godoy de Vasconcellos Dias da Silva
Universidade de São Paulo - USP

Resumo

Neste trabalho estudamos o efeito combinado das interações elétron-elétron e elétron-fônon em uma molécula de dois orbitais acopladas a contatos metálicos, no regime de baixas temperaturas. As interações elétron-elétron e elétron-fônons são incorporadas através das interações de Coulomb e um acoplamento do tipo Holstein de fônons nas ocupações moleculares, respectivamente. Além disso, para uma descrição mais completa da interação elétron-fônon, introduzimos um termo adicional descrevendo um tunelamento interorbital mediado por fônons. Através de combinações de transformações canônicas com cálculos não perturbativos do grupo de renormalização numérica obtemos uma descrição compreensiva da física do sistema de muitos corpos no regime anti-adiabático, onde os fônons ajustam rapidamente a mudanças nas ocupações orbitais, afetando fortemente a física Kondo. A interação elétron-fônon modifica fortemente as energias dos orbitais e a repulsão Coulombiana entre os elétrons na molécula e tendem a inibir o tunelamento de elétrons entre a molécula e os reservatórios. As consequências destes efeitos são consideravelmente mais pronunciadas quando ambos os orbitais moleculares estão próximos da energia de Fermi dos reservatórios do que quando somente um dos orbitais está ativo. Em situações onde se forma o momento magnético local na molécula, há um cruzamento suave com o aumento do acoplamento elétron-fônon de um regime de blindagem Kondo do momento magnético para o limite em que a supressão do momento magnético é dominado pela interação dos elétrons com os fônons locais. Em baixas temperaturas, este cruzamento é associado a um rápido aumento na ocupação eletrônica da molécula bem como a queda acentuada na condutância linear através da junção de uma única molécula.

Palavras Chaves: Efeito Kondo, Bloqueio de Coulomb, Moléculas, Interação elétron-fônon, Transporte.

Abstract

In this we study the interplay between strong electron-electron and electron-phonon interactions in a two-orbital molecule coupled to metallic contacts, in the low-temperature regime. The electron-electron and electron-phonon interactions are incorporated by mean of a Coulomb interaction term and a Holstein-like coupling of phonons to the molecular occupancies, respectively. Moreover, for a more complete description of the electron-phonon interaction, we introduce an additional term accounting for a phonon-mediated interorbital tunneling. By combining canonical transformations with nonperturbative numerical renormalization-group calculations, we obtain a comprehensive description of the system's many-body physics in the anti-adiabatic regime, where the phonons adjust rapidly to changes in the orbital occupancies, and are thereby able to strongly affect the Kondo physics. The electron-phonon interactions strongly modify the bare orbital energies and the Coulomb repulsion between electrons in the molecule, and tend to inhibit tunneling of electrons between the molecule and the leads. The consequences of these effects are considerably more pronounced when both molecular orbitals lie near the Fermi energy of the contacts than when only one orbital is active. In situations where a local magnetic moment forms in the molecule, there is a crossover with increasing electron-phonon coupling from a regime of collective Kondo screening of the moment to a limit where the suppression of the moment is dominated by the interaction of the electrons with local phonons. At low temperatures, this crossover is associated with a rapid increase of the electronic occupancy of the molecule as well as with a marked drop in the linear electrical conductance through the single-molecule junction.

Keywords: Kondo effect, Coulomb blockade, Molecules, Electron-phonon interaction, Transport.

"Quando contemplo os céus, obra dos teus dedos,
e a lua e as estrelas que estabeleceste, o que é o
homem, que dele te lembres? E o filho do homem,
que o visites?" Salmo 8:3-4.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar aqui meus agradecimentos:

- Primeiramente ao Senhor Jesus Cristo pela sabedoria e força para continuar;
- À minha mãe Deolinda ao meu pai e Renato e às minhas irmãs Cláudia e Vanesa pelo apoio;
- Aos meus irmãos em Cristo e amigos que estiveram sempre comigo durante o desenvolvimento deste trabalho;
- Aos amigos e colegas de laboratório;
- Ao meu orientador Prof. Edson Vernek pela paciência e ótimo trabalho;
- Aos colaboradores, Profs. Enrique Anda, Prof. Kevin Ingersent e Lili Deng, cujos esforços foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho;
- A todos os funcionários do instituto de física, especialmente às secretárias da pós-graduação;
- Por fim, às agências CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 11
1.1	Pontos Quânticos (PQs) e Moléculas	p. 13
1.2	Efeito Kondo	p. 16
1.3	Objetivo	p. 18
2	Modelo microscópico de impurezas magnéticas	p. 20
2.1	Modelo de Anderson	p. 21
2.2	Anderson interagente ($U \neq 0$)	p. 27
2.3	Origem do modelo Kondo no modelo de Anderson interagente	p. 29
3	Abordagem numérica: Grupo de Renormalização Numérico (NRG)	p. 34
3.1	O Hamiltoniano	p. 36
3.2	Discretização logarítmica da banda de condução	p. 38
3.3	Mapeamento numa cadeia linear semi-infinita	p. 44
3.4	Diagonalização iterativa do Hamiltoniano	p. 47
3.5	Cálculo das propriedades físicas	p. 54
3.5.1	Efeito Kondo em uma impureza de um único nível: Resultados numéricos .	p. 57
4	Efeito Kondo em impurezas multiorbitais	p. 62

4.1	Efeito Kondo em uma impureza de dois níveis	p. 62
4.2	Efeito Kondo em uma impureza de dois níveis sob a influência da interação elétron-fônon	p. 65
4.2.1	O Hamiltoniano modelo	p. 65
4.2.2	Resultados analíticos preliminares via transformação canônica	p. 67
4.3	Resultados numéricos	p. 77
4.3.1	Grande separação de energia entre os orbitais moleculares $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$	p. 78
4.3.2	Pequena separação de energia entre os orbitais moleculares $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$	p. 85
5	Conclusões	p. 96
	Referências Bibliográficas	p. 98

Lista de Figuras

- 1 Em (a) temos a formação da heteroestrutura de AlGaAs e GaAs na direção z e a formação do gás de elétrons bidimensional no plano $x - y$ e em (b) temos a diferença entre os gaps dos materiais AlGaAs e GaAs e os elétrons abaixo do nível de Fermi confinados em um poço quântico. Os elétrons fluem do AlGaAs para o GaAs deixando um excesso de cargas positivas no AlGaAs. p. 14

- 2 Três eletrodos, um à direita e à esquerda os eletrodos no topo e abaixo controlam a barreira de tunelamento do reservatório do gás de elétrons bidimensional controlando o número de elétrons confinados. O eletrodo do meio (lado esquerdo da figura) é utilizado como uma porta para mudar a energia do confinamento relativa ao gás de elétrons bidimensional (figura retirada de Nature vol. **391**, 156, (1998)). p. 14

- 3 Configuração de uma junção molecular com três terminais, fonte e dreno e um gate adicional permitindo o deslocamento do potencial eletrostático (figura retirada da tese *Quantum transport through single-molecule devices: spin and vibration*, Florian Elste, Department of Physics at the Freie Universitat Berlin).

p. 14

- 4 (a) Variação da resistência em amostra de liga metálica em condições de baixas temperaturas. A linha vermelha é a amostra sem a presença de uma impureza magnética. A linha preta é a amostra com a presença de uma impureza magnética, abaixo de uma temperatura mínima, que é próxima da temperatura Kondo, a resistência aumenta. (b) Variação da condutância com a temperatura em pontos quânticos de semicondutores. Em pontos quânticos a condutância aumenta até o valor $G_0 = 2e^2/h$ quando $T < T_{min}$ p. 17

- 5 Correlação antiferromagnética entre um elétron presente em uma impureza e os elétrons na banda de condução. U é a interação coulombiana, energia necessária para se acrescentar um segundo elétron na impureza. p. 17

6	Estrutura da densidade de estados de largura Γ , observado na figura, com o pico Kondo no nível de Fermi.	
	p. 17	
7	No modelo de Anderson de uma impureza magnética assume somente um elétron no nível da impureza ϵ_d abaixo do nível de Fermi. Acrescentar um segundo elétron no nível é proibido pelo bloqueio de Coulomb U . Sendo uma partícula quântica, o elétron com spin up pode tunelar do sítio da impureza e ocupando brevemente o estado proibido classicamente, o "estado virtual". O nível ϵ_d pode ser ocupado por um outro elétron do metal. Neste processo o estado final do elétron será diferente do estado inicial.	p. 21
8	Comportamento da ocupação média por spin em função de ϵ_d a baixas temperaturas para o caso não interagente. Consideramos o nível de Fermi em $\epsilon_d = 0$	p. 26
9	Possíveis estados fundamentais no modelo de Anderson para a situação $V_k = 0$: (i) e (v) são os estados não magnéticos, (ii) e (iv) são os estados de flutuação de valência e (iii) é o estado magnético.	p. 28
10	Comportamento da ocupação média por spin em função de ϵ_d/U a baixas temperaturas para o caso interagente com $U = 0.5$. Diferente do comportamento apresentado na figura 8 é possível observar um platô na ocupação média que corresponde ao bloqueio de Coulomb, ao adicionar esta quantidade na energia da impureza o segundo elétron entra. O nível de Fermi em $\epsilon_d = 0$	p. 28
11	Passos iniciais do NRG método ilustrado para o modelo de Anderson de uma única impureza onde uma impureza (círculo preenchido) está acoplado a uma banda de condução via a função de hibridização $\Delta(\omega)$	p. 35
12	Um conjunto logarítmico de intervalos é introduzido através do parâmetro de discretização Λ do grupo de renormalização numérico. O espectro contínuo dentro de cada um desses intervalos é aproximado por um único estado.	p. 35
13	O mapeamento do Hamiltoniano discretizado é mapeado em uma cadeia semi-infinita onde a impureza acopla ao primeiro sítio do elétron de condução pela hibridização V . Os outros sítios se acoplam com t_n	p. 35

- 14 Discretização logarítmica dos estados da banda de condução. A energia de Fermi está localizada em zero e a energia da banda de condução em $+D$ e $-D$ p. 38
- 15 Em cada passo da diagonalização iterativa um sítio da cadeia é adicionado no Hamiltoniano H_N . Uma base $|\phi_i\rangle$ para o Hamiltoniano resultante H_{N+1} é formado pelos autoestados de H_N , $|\Psi\rangle_N$ e uma base é adicionada ao sítio $|m\rangle_{N+1}$ p. 48
- 16 Desenho esquemático de uma impureza com energia ε_d conectada diretamente a um sítio da banda de condução com energia ε_0 com acoplamento V . O primeiro sítio da banda está conectado ao segundo sítio da banda com acoplamento t p. 52
- 17 (a) Energia $E^{(N)}$ espectral de muitas partículas de uma Hamiltoniano H_N com a energia do estado fundamental em zero. (b) Relação entre os Hamiltonianos sucessivos com o fator de escala $\sqrt{\Lambda}$. (c) Espectro de muitas partículas $E^{(N+1)}$ de H_{N+1} calculada pela diagonalização da matriz Hamiltoniana. (d) O mesmo espectro após o truncamento onde somente os menores estados N_s são mantidos. p. 53
- 18 Fluxo de energia dos menores estados de muitas partículas para o modelo de Anderson de uma única impureza [figura foi retirada do artigo Rev. of Mod. Phys., **80**, 395 (2008)].

p. 53
- 19 Impureza com um nível de energia ε_d conectada a dois reservatórios, um à direita com acoplamento V_R e outro à esquerda com acoplamento V_L p. 56
- 20 Entropia da impureza em função do logaritmo da temperatura para um impureza com um nível de energia, para $\varepsilon_d = -0.25$ e os outros parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o platô na entropia em $\ln 2$.

p. 59
- 21 Momento magnético da impureza em função do logaritmo da temperatura com os parâmetros $\varepsilon_d = -0.25$, $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o cruzamento da suscetibilidade em $\chi_{imp} = 0.0707$ ponto de onde se extrai a temperatura Kondo. p. 59

- 22 Número de ocupação por spin em função do nível de energia ε_d para o sistema de dois níveis para diferentes valores de δ . Os outros parâmetros são escritos como $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. O inset mostra na meia altura do pico o valor aproximado para T_K p. 59
- 23 Condutância para uma impureza com um nível de energia em função do estado localizado ε_d/U para $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$.

p. 59
- 24 Figura esquemática de uma impureza com dois níveis, ε_α e ε_β , acoplado a reservatórios de elétrons com acoplamento V_α e V_β p. 63
- 25 Condutância para um sistema de dois níveis com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$ e diferentes valores de δ .

p. 63
- 26 Número de ocupação por spin em função do nível de energia ε_α para o sistema de dois níveis para diferentes valores de δ . Os outros parâmetros são escritos como $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$ p. 63
- 27 Entropia da impureza em função do logaritmo da temperatura para um impureza com dois níveis de energia, para $\varepsilon_\alpha = -0.25$ e $\varepsilon_\beta = \varepsilon_\alpha + \delta$, os outros parâmetros são $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o platô na entropia em $\ln 2$.
p. 64
- 28 Momento magnético da impureza em função do logaritmo da temperatura com os parâmetros $\varepsilon_\alpha = -0.25$, $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada em $T\chi_{imp} = 0.0707$ mostra a transição do regime de momento localizado para o regime de blindagem Kondo neste ponto determina-se a temperatura Kondo. p. 64
- 29 Representação esquemática do modelo de dois orbitais de uma molécula com interações elétron-elétron e elétron-fônon. p. 68
- 30 À esquerda temos a carga total a temperatura zero e à direita a ocupação fonônica como função de ε_α para diferentes valores de λ^2/ω_0 e $U = 0$ no topo, $U = 5$ no meio e $U = 0.5$ na base. Fixamos $\varepsilon_\beta = 4$ p. 81

- 31 Condutância G a temperatura zero versus a energia do orbital ε_α para (a) $U = 0$, (b) $U = 0.5$ e (c) $U = 5$. A energia do orbital β é considerado como $\varepsilon_\beta = 4$, $U' = U$, $\lambda' = \lambda$ e para quatro valores de λ^2/ω_0 listados na legenda. O inset em (b) mostra os mesmos dados em (b) regraficados como função de G versus $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$ p. 82
- 32 (a) Condutância em função do orbital ε_α para diferentes valores de λ e $\lambda' = 0$; em (b) mostramos o colapso das curvas para $\lambda = \lambda'$ em função de $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$ e em (c) mostramos o colapso das curvas para $\lambda' = 0$ também em função de $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$. Para todas estas situações consideramos a repulsão coulombiana $U = 0.5$ e o acoplamento V entre os contatos metálicos e a molécula igual a 0.075. p. 82
- 33 Variação com λ^2/ω_0 (a) carga molecular total $\langle n_{mol} \rangle$ no estado fundamental, (b) ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$ do estado fundamental, (c) temperatura de característica T^* , e (d) condutância linear G a temperatura zero, todos calculados para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, $\varepsilon_\beta = 4$ e quatro valores de ε_α que estão listados na legenda. p. 83
- 34 Variação com λ^2/ω_0 da temperatura característica T^* calculada para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = 0$, $\varepsilon_\beta = 4$ e quatro valores de ε_α listados na legenda. No inset os mesmos valores para T^* plotado em função da razão $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$ dos parâmetros renormalizados. p. 83
- 35 Variação com λ^2/ω_0 do estado fundamental da carga molecular total (a) $\langle n_{mol} \rangle = \langle n_e + n_o \rangle$, (b) o estado fundamental da ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$, (c) a temperatura de cruzamento T^* , e (d) a condutância linear a temperatura zero, todos calculados para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$ e para quatro valores diferentes de $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha$ listados na legenda. Para $\delta = 0.05$, a energia do orbital está em ressonância com a energia do modo fonônico, $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = 2\delta = \omega_0$ p. 88
- 36 Ocupação dos orbitais moleculares individuais em função de λ^2/ω_0 para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, e quatro valores distintos de $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha$ listados na legenda. (a) $\langle n_\alpha \rangle$ (símbolos abertos) e $\langle n_\beta \rangle$ (símbolos fechados); (b) $\langle n_e \rangle$ (símbolos abertos) e $\langle n_o \rangle$ (símbolos fechados). p. 90

- 37 Temperatura de cruzamento reescalada em função de $(\lambda/\lambda_x)^2$. Os painéis da esquerda mostram diferentes razões U'/U para $\lambda' = \lambda$ enquanto os painéis da direita mostram um diferente razão para λ'/λ para $U' = U$. Os painéis superiores em (a) e (b) correspondem a uma separação do orbital $\delta = 0.05$, e os painéis inferiores (c) e (d) correspondem a $\delta = 0.1$. Todos os dados são para $U = 0.5$. As linhas verticais passam em $\lambda = \lambda_x$ separam o regime Kondo do regime dominado por fônons. . . . p. 91
- 38 Dependência com a temperatura da (a) entropia molecular, (b) temperatura vezes a suscetibilidade molecular $T\chi_{mol}$, e (c) a ocupação fonônica. Os dados são $U' = U$, $\delta = 0.1$, $\lambda' = \lambda$, e quatro valores de λ^2/ω_0 listados na legenda. Em (a), as linhas horizontais pontilhadas definem $S_{mol} = \ln 2$, $\ln 3$ e $\ln 5$. Em (c) a linha pontilhada mostra a ocupação do fônon livre com modo de energia $\omega_0 = 0.1$ p. 92
- 39 Momento magnético $\mu^2 = T\chi_{mol}$ em função da temperatura escalada como T/T^* para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, $\delta = 0.1$ e vários valores de λ^2/ω_0 que mostra o cruzamento de um regime Kondo para um regime duplamente ocupado. O colapso sobre a região $T \lesssim 10T^*$ de todas as curvas correspondem a $\lambda^2/\omega_0 \leq 0.0391$ mostra a universalidade da física no regime Kondo. Nenhuma universalidade está presente no limite fonônico. p. 93
- 40 Condutância à temperatura zero como função de $\epsilon_\alpha = -\delta - V_g$ (onde V_g é uma tensão de porta) para 5 valores de λ^2/ω_0 que estão listados na legenda e três diferentes valores para a diferença de energia entre os orbitais moleculares (a) $\delta = 0.025$, (b) $\delta = 0.05$ e $\delta = 0.1$. Os outros parâmetros são $U' = U = 0.5$ e $\lambda' = \lambda$ p. 94
- 41 Carga molecular total (a) e ocupação fonônica (b) como função $\epsilon_\alpha = -\delta - V_g$ (onde V_g é uma tensão de porta aplicada) para $\delta = 0.1$ e os valores de λ^2/ω_0 que estão listados na legenda. Os outros parâmetros são $U' = U = 0.5$ e $\lambda' = \lambda$.
p. 94
- 42 Correlação em função da temperatura para diferentes valores de λ para $\delta = 0.1$, com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$ p. 95
- 43 Correlação em função de λ^2/ω_0 para diferentes valores de δ , com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$ p. 95

Lista de Tabelas

- 1 Autoestados de menores energias de $\hat{P}_0 \hat{H}_e \hat{P}_0$, onde $\hat{H}_e$ descreve a molécula isolada definida na equação 4.61 e $\hat{P}_0$ é o operador projeção no espaço de Fock tendo ocupação $\hat{n}_b = 0$ para o modo fonônico transformado definido na equação 4.69. Os autoestados $|\phi_i^{n_{mol}}(\delta = 0)\rangle$ para $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha = 0$ são agrupados de acordo com a carga total molecular n_{mol} , e especificado em termos dos operadores $d_{i\sigma}^\dagger$ definido em 4.42, atuando em $|\hat{0}\rangle$, o estado tendo $n_{mol} = \hat{n}_b = 0$; c_1 e c_2 são coeficientes reais que satisfazem a relação $c_1^2 + c_2^2 = 1$ que reduz para $U' = U$ para $c_1 = 1$, $c_2 = 0$. $E_i^{n_{mol}}(\delta = 0)$ é a energia do estado $|\phi_i^{n_{mol}}(\delta = 0)\rangle$, expressa em termos de $x = \lambda/\sqrt{\omega_0}$, $x' = \lambda'/\sqrt{\omega_0}$, $\bar{U} = (U + U')/2$. $E_i^{n_{mol}}(\delta > 0)$ é a energia do mesmo estado no caso especial $U' = U$ e $\lambda' = \lambda > 0$, incluindo a correção perturbativa para $\delta > 0$ expressa em termos de $y = \omega_0(\delta/\lambda)^2 \exp[-4(\lambda/\omega_0)^2]$. Para $U' = U$ e $-\lambda' = \lambda > 0$, os valores para as energias $E_i^{n_{mol}}(\delta > 0)$ seriam os mesmos, independente da paridade das energias de troca em $n_{mol} = 1$ p. 87

1 Introdução

O rápido avanço das técnicas experimentais tem possibilitado a observação de comportamentos exóticos dos elétrons em sistemas de baixa dimensionalidade. Um exemplo, a formação de estados eletrônicos de grandes spins, devido a um aumento nas correlações eletrônicas do sistema resultando na modificação das suas propriedades magnéticas e de transporte (1–4). Tais sistemas tem demandado esforços de pesquisadores de diversas áreas na busca por uma melhor compreensão das suas propriedades físicas. Dentre estas propriedades destacamos, por exemplo, o transporte eletrônico que é de fundamental importância quando deseja-se construir dispositivos capazes de controlar a corrente de poucos elétrons [ou de um único elétron nos chamados *single electron transistors* (5)]. Neste contexto de desenvolvimento de dispositivos e circuitos eletrônicos, é necessário compreender o comportamento desses sistemas em contato com sua vizinhança, ou seja, com os reservatórios de elétrons que funcionam como fonte e dreno, permitindo o fluxo de elétrons através da estrutura.

Dispositivos de pontos quânticos de semicondutores ganharam muito destaque neste contexto de transistores eletrônicos (6, 7). Devido as dimensões reduzidas destas estruturas, o caráter quântico dos portadores de carga (elétrons ou buracos) se manifestam pronunciadamente surgindo fenômenos físicos extremamente interessantes. Dentre eles destacamos o bloqueio de Coulomb (8–11) que resulta do confinamento de cargas. Uma das consequências do bloqueio de Coulomb é o efeito Kondo (12–14) resulta da interação de elétrons desemparelhados na impureza com elétrons itinerantes de condução sob condições de baixas temperaturas. O estudo de sistemas com dois ou mais pontos quânticos (15–17) tem aumentado de forma significativa, uma vez que pontos quânticos acoplados, tanto verticalmente quanto lateralmente, podem ser tratados como moléculas artificiais (15, 18, 19).

Uma outra forma de dispositivo que tem atraído muita atenção é a junção de uma única molécula [*single molecule junction* (20–22)] que é uma estrutura constituída por uma molécula conectando os eletrodos de fonte e dreno de elétrons, permitindo o transporte eletrônico ao se aplicar uma diferença de potencial através da estrutura. Sistemas como estes, nos quais se manifesta uma rica variedade da física quântica acessível experimentalmente em configurações relativamente simples (23), têm

atraído esforços teóricos e experimentais no contexto da eletrônica molecular (21, 24). Um dos principais objetivos desses esforços é a vantagem de utilizar tanto moléculas artificiais quanto naturais para propostas tecnológicas. O interesse em utilizar sistemas com junção molecular em lugar de estruturas semicondutoras está na possibilidade de explorar interações específicas intramoleculares para formar estruturas em nanoescala. Além disso o estudo das disposições espaciais de moléculas que possuem múltiplas estruturas geométricas ou enantiômeros podem revelar diferentes propriedades óptico-eletrônicas (25).

Além da interação coulombiana que mencionamos anteriormente, um outro ingrediente importante na física de sistemas moleculares é a interação elétron-fônon. Essa interação é amplificada em elétrons confinados que se acoplam com as vibrações quantizadas (fônons) da molécula (26), resultando em efeitos interessantes nas propriedades do transporte eletrônico (27–31). Em linguagem de segunda quantização, esse acoplamento resulta na emissão e absorção de fônons pelos elétrons localizados.

Estudos experimentais tem investigado o efeito provocado pelo acoplamento da interação elétron-fônon nos graus de liberdade moleculares (32), relatando comportamentos anômalos no transporte eletrônico no regime Kondo (33), os quais têm sido atribuídos à energia dos modos de vibração local (34). Do ponto de vista teórico, a física essencial de muitos experimentos (35) é descrita por variantes do modelo de Anderson-Holstein que é uma extensão do bem conhecido modelo de Anderson, que será descrito em seções seguintes. Abordagens numéricas não perturbativas, como os cálculos da do grupo de renormalização numérico, mostram que no equilíbrio o acoplamento Holstein reduz a repulsão coulombiana entre dois elétrons na impureza. Aumentando o acoplamento elétron-fônon a partir de zero é possível produzir um suave cruzamento do regime Kondo, o qual envolve a blindagem do spin da impureza pelos elétrons de condução para um regime que extingue este efeito (36).

Estruturas de junção de uma única molécula (20, 37) fornecem uma oportunidade ímpar para estudar transferência de carga em sistemas com forte competição de interações. Estes tipos de sistema são estruturas consistindo da ligação de uma única molécula depositada entre dois dispositivos eletrônicos que funcionam como fonte e dreno de elétrons, permitindo dessa forma o transporte eletrônico quando uma tensão é aplicada através da estrutura. Têm-se demonstrado recentemente que as energias dos orbitais moleculares na junção de uma única molécula podem ser ajustados em relação a energia de Fermi dos eletrodos pela variação da tensão aplicada a um *gate* (38), analogamente ao que tem sido feito com muita facilidade em pontos quânticos em contato com um gás de elétron bidimensional (12, 15). Em geral, elétrons confinados em pontos quânticos acoplam-se fracamente com as vibrações coletivas do sistema (39). Ao contrário, elétrons confinados em dispositivos de uma única

molécula interagem eficientemente com os modos de vibração local da molécula, produzindo importantes modificações nos orbitais eletrônicos moleculares. Dessa forma espera-se que as interações elétron-elétron e elétron-fônon sejam mais pronunciados em moléculas do que em pontos quânticos.

1.1 Pontos Quânticos (PQs) e Moléculas

Nos últimos anos, os pontos quânticos semicondutores tem atraído uma atenção considerável como um sintonizador de impurezas magnéticas. Devido ao pequeno tamanho dos PQs, o transporte eletrônico é fortemente influenciado pela interação coulombiana (40). Fenômenos de muitos corpos, como o efeito Kondo (12), também são encontrados em pontos quânticos com um número ímpar de elétrons confinados. Definimos os PQs como estruturas no estado sólido capazes de confinar portadores de carga nas três dimensões (41), comportam-se como átomos artificiais onde o potencial do núcleo é substituído pelo potencial de confinamento, resultando em uma quantização dos níveis de energia. O número de elétrons dentro de um PQ pode variar de 0 a centenas. A interação coulombiana nesta dimensão se torna mais pronunciada. Assim, em um PQ que possui N número de elétrons, para acrescentar $N + 1$ elétrons é necessário uma energia U , proveniente da repulsão coulombiana, para que mais 1 elétron entre no PQ. Este efeito provocado pela repulsão coulombiana é chamado de bloqueio de Coulomb (8). A figura 2 mostra o exemplo da formação de um ponto quântico semiconductor através de um gás de elétrons bidimensional descrito a seguir.

Para a formação de pontos quânticos semicondutores temos a junção de dois materiais semicondutores (por exemplo os materiais *AlGaAs* e *GaAs*) que possuem diferentes gaps que unidos causarão uma descontinuidade nas bandas de energia da estrutura resultante. A finalidade é confinar elétrons em uma pequena região do espaço (eixo z), cujos níveis de energia serão quantizados na direção de crescimento enquanto que os elétrons ficam livres para se moverem nas outras duas direções (plano xy). Os elétrons fluem do *AlGaAs* para o *GaAs* deixando um excesso de cargas positivas *AlGaAs*, no equilíbrio o rearranjo de cargas ocorre de modo a alinhar os níveis de Fermi dos dois materiais. A deformação na banda de condução provoca uma descontinuidade de modo que a base da banda de condução fique por baixo do nível de Fermi. Os elétrons livres no plano constituem o gás de elétrons bidimensional-2DEG (*two-dimensional electron gas*) (42). A forma do ponto quântico e a entrada e saída de elétrons serão controlados pelo ajuste da voltagem do dispositivo depositado sobre o semiconductor (6). A figura 1 mostra a disposição da junção das camadas de *AlGaAs* e *GaAs* e o perfil da energia dos elétrons na amostra.

Muitos estudos tem revelado que as mesmas características apresentadas pelos PQs, como blo-

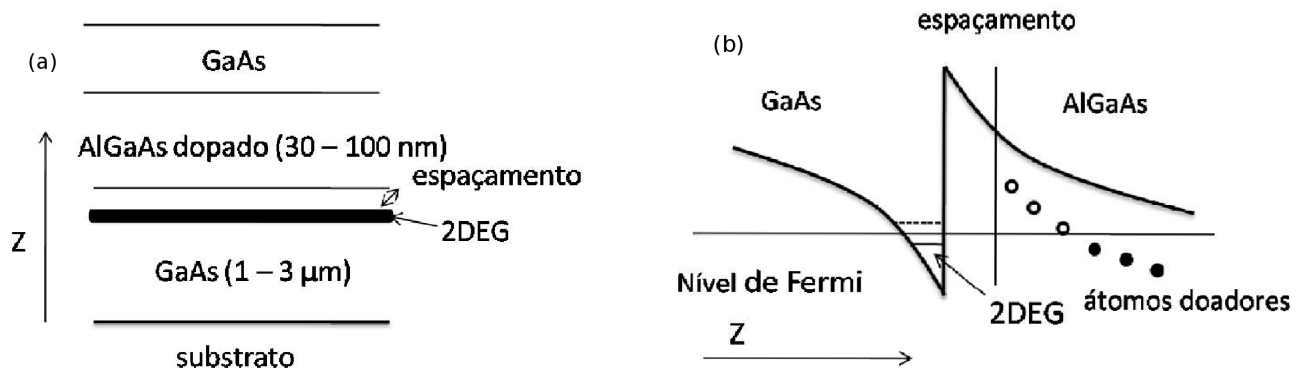


Figura 1: Em (a) temos a formação da heteroestrutura de AlGaAs e GaAs na direção z e a formação do gás de elétrons bidimensional no plano $x-y$ e em (b) temos a diferença entre os gaps dos materiais AlGaAs e GaAs e os elétrons abaixo do nível de Fermi confinados em um poço quântico. Os elétrons fluem do AlGaAs para o GaAs deixando um excesso de cargas positivas no AlGaAs.

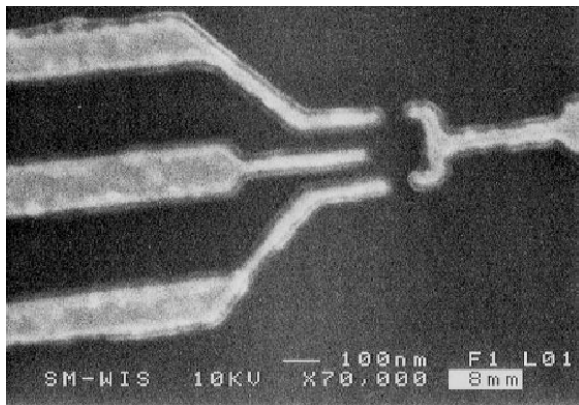


Figura 2: Três eletrodos, um à direita e à esquerda os eletrodos no topo e abaixo controlam a barreira de tunelamento do reservatório do gás de elétrons bidimensional controlando o número de elétrons confinados. O eletrodo do meio (lado esquerdo da figura) é utilizado como uma porta para mudar a energia do confinamento relativa ao gás de elétrons bidimensional (figura retirada de Nature vol. **391**, 156, (1998)).

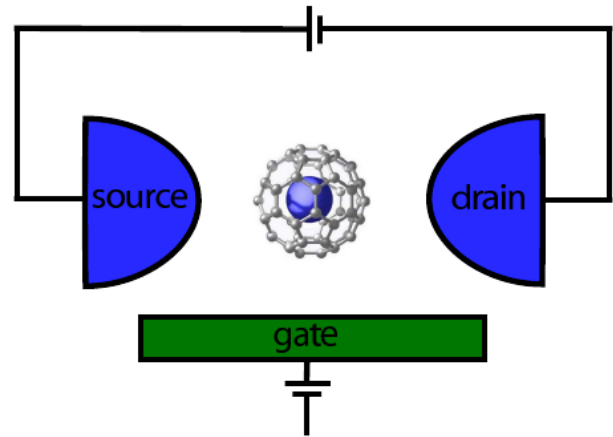


Figura 3: Configuração de uma junção molecular com três terminais, fonte e dreno e um gate adicional permitindo o deslocamento do potencial eletrostático (figura retirada da tese *Quantum transport through single-molecule devices: spin and vibration*, Florian Elste, Department of Physics at the Freie Universität Berlin).

queio de Coulomb e o efeito Kondo, também tem sido observadas em outros sistemas quânticos. Um exemplo é o movimento dos elétrons em sistemas moleculares. A vantagem de se estudar transporte em moléculas é que pode-se substituir moléculas artificiais (18) por orgânicas (20). Neste caso o transporte eletrônico é influenciado pelas propriedades intrínsecas das moléculas incluindo o seu comprimento, conformação e o gap entre o maior orbital molecular ocupado e o menor orbital mole-

cular desocupado e o alinhamento desse gap com o nível de Fermi do metal, neste caso os eletrodos (43).

Os pontos quânticos podem estar acoplados tanto lateralmente quanto verticalmente para formar uma molécula artificial (44). Já no caso de molécula, este ponto é um dos principais objetos de estudo do sistema, ou seja, o acoplamento entre os eletrodos e a molécula e seus efeitos no transporte eletrônico. Por exemplo, o quanto este acoplamento poderá resistir a uma voltagem (45). Trabalhos experimentais propõem medir a condutividade em dispositivos de uma única molécula (19, 46–50) divididos essencialmente de duas formas: (1) baseada em microscopia de tunelamento de varredura (51), onde uma molécula é depositada sobre uma superfície, em que a ponta do microscópio e a superfície funcionam como fonte e dreno de elétrons. (2) é constituída de uma junção molecular (52) criado por uma técnica de quebra de junção ou eletromigração, nesta situação a molécula está localizada em um fio metálico ligado a dois contatos metálicos depositados sobre a superfície de um substrato, a queda de voltagem entre os dois contatos metálicos cria a fonte e o dreno de elétrons (38). A configuração de uma junção molecular está ilustrada na figura 3.

Da mesma forma que ocorre em nanoestruturas de PQs, os efeitos de bloqueio de Coulomb e Kondo podem ser observados em estrutura de junção molecular (10, 53) devido a grande energia de ionização e ao pequeno tamanho da estrutura. O regime Kondo de uma estrutura de uma junção molecular foi estudada recentemente por Resende e Vernek (54), onde foi encontrado que a temperatura Kondo depende dramaticamente da configuração da molécula entre os contatos. Um outro fator que também pode provocar uma influência significativa na condutância são os modos de vibração da molécula interagindo com os elétrons da estrutura da junção molecular, a interação elétron-fônon. No ponto quântico o surgimento dos fônons está associado com as vibrações do substrato sobre o qual o gate está depositado, enquanto que na junção molecular está associado com o modo de vibração da molécula. É interessante observar que na medida em que a interação elétron-fônon se torna mais importante no contexto da eletrônica molecular, as deformações locais da molécula provocam um deslocamento nos níveis eletrônicos, em um sistema molecular que possui níveis discretos de energia as vibrações produzem efeitos importantes quando a energia dos modos vibracionais são da mesma ordem que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos. Como resultado a interação elétron-fônon produz mecanismos de relaxação (espalhamento inelástico) que afeta a condutância do sistema (55, 56).

1.2 Efeito Kondo

O efeito Kondo (12, 15) foi descoberto por volta de 1930, mas foi na década de 60 que este efeito foi devidamente explicado por Jun kondo (57) e publicado em seu trabalho sobre resistência elétrica de ligas metálicas com baixa concentração de impurezas magnéticas, onde ele resolveu o problema da resistência mínima observada ao resfriar uma amostra deste material. Kondo atribuiu esse fenômeno a um efeito da correlação entre os momentos magnéticos itinerantes (spin dos elétrons) da banda de condução e o momento magnético localizado das impurezas (58). Em 1964 Kondo propôs um modelo em que um momento localizado da impureza se acopla antiferromagneticamente por uma interação $\mathbf{J}$ com o spin dos elétrons de condução. Usando a teoria de perturbação de segunda ordem em $\mathbf{J}$, Kondo mostrou que essa interação gera um processo de espalhamento dos elétrons de condução próximo ao nível de Fermi e uma contribuição proporcional a $\ln(1/T)$ para a resistividade (59). Por volta de 1978 Duncan Haldane (60) mostrou que a temperatura Kondo está relacionada com os parâmetros do modelo de Anderson (42), apresentando uma dependência exponencial com Γ , U e ε_d ,

$$T_K \simeq \sqrt{\Gamma U} e^{\pi \varepsilon_d (\varepsilon_d + U) / 2\Gamma U}, \quad (1.1)$$

onde Γ é a hibridização do orbital da impureza com a banda de condução, U a energia da interação coulombiana entre os elétrons e ε_d é a energia do nível da impureza.

A resistência elétrica de uma liga metálica usualmente cai quando a temperatura diminui. Isso se deve à facilidade na locomoção dos elétrons quando as vibrações nos átomos é pequena. Contudo a resistência satura a partir de uma dada temperatura devido a defeitos no material, observe a figura 4. Alguns metais podem perder toda a sua resistência para corrente elétrica e tornam-se supercondutores. Esta transição de fase de um estado condutor para um supercondutor ocorre à temperatura crítica T_c . Outros metais como o cobre e o ouro permanecem condutores e apresentam uma resistência finita e constante a baixa temperatura. Contudo, este efeito muda drasticamente quando há uma impureza magnética presente no metal. A presença de impurezas nesses metais faz com que a resistência elétrica volta a aumentar ao diminuir a temperatura. A chamada temperatura Kondo - temperatura a partir da qual a resistência torna a aumentar novamente - determina completamente as propriedades eletrônicas do material a temperaturas baixas. Isto se relaciona com os espalhamentos sofridos pelos elétrons devido a presença da impureza magnética no metal dificultando o movimento dos elétrons através do cristal. Kondo considerou um espalhamento dos elétrons de condução, que interagem com os momentos magnéticos localizados.

O efeito Kondo surge da correlação entre os momentos magnéticos itinerantes (spin dos elétrons

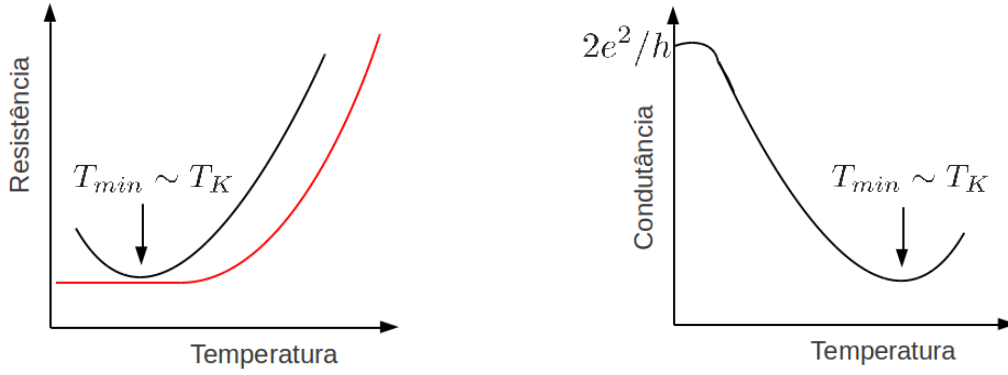


Figura 4: (a) Variação da resistência em amostra de liga metálica em condições de baixas temperaturas. A linha vermelha é a amostra sem a presença de uma impureza magnética. A linha preta é a amostra com a presença de uma impureza magnética, abaixo de uma temperatura mínima, que é próxima da temperatura Kondo, a resistência aumenta. (b) Variação da condutância com a temperatura em pontos quânticos de semicondutores. Em pontos quânticos a condutância aumenta até o valor $G_0 = 2e^2/h$ quando $T < T_{min}$.

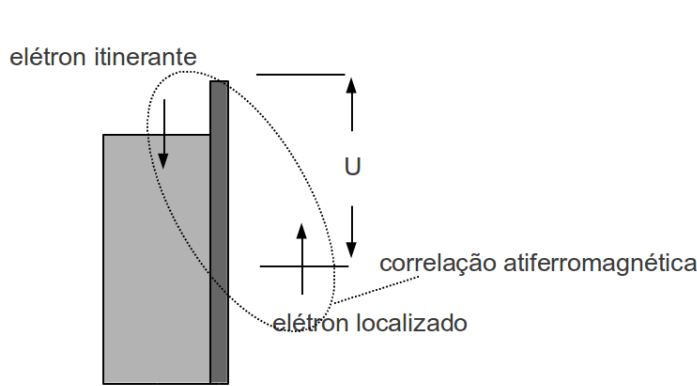


Figura 5: Correlação antiferromagnética entre um elétron presente em uma impureza e os elétrons na banda de condução. U é a interação coulombiana, energia necessária para se acrescentar um segundo elétron na impureza.

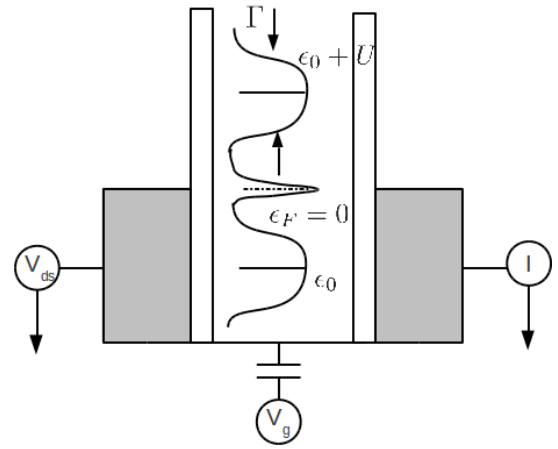


Figura 6: Estrutura da densidade de estados de largura Γ , observado na figura, com o pico Kondo no nível de Fermi.

da banda de condução) e o momento magnético localizado da impureza, onde $S_z \neq 0$. O interesse em estudar as propriedades termodinâmicas e de transporte no regime Kondo, se deve a possibilidade de compreender as propriedades eletrônicas em diversos materiais onde as interações eletrônicas são particularmente fortes. Na figura 5 apresentamos um desenho esquemático do acoplamento antiferromagnético entre o spin do elétron da impureza com o spin do elétron da banda de condução. Para acrescentar um segundo elétron na impureza é necessário pagar uma quantidade " U " de energia.

Em $T = 0$ todos os estados com energia abaixo do nível de Fermi estão ocupados, enquanto que os

estados com energia acima de ε_F estão vazios. Para o caso em que a impureza possui um único nível de energia o elétron pode quanticamente tunelar da impureza para a banda de condução se considerar a sua energia acima do nível de Fermi, caso contrário permanecerá confinado. O spin na impureza pode apresentar-se como spin "up" ou "down". Os modelos microscópicos para a impureza magnética estão descritos nas próximas seções. O modelo Kondo que descreve explicitamente o espalhamento de spin sofrido pelos elétrons da banda de condução e o modelo de Anderson que descreve um sistema mais realista por considerar a energia da impureza, porém no modelo de Anderson o termo de espalhamento de spin será observado mediante uma transformação canônica. O mais interessante é que mesmo quando os elétrons não possuem energia suficiente para acessar níveis mais elevados, processos virtuais envolvendo tais estados são responsáveis para o surgimento Kondo. Em pontos quânticos, tais processos são compreendidos em termos dos parâmetros do modelo de Anderson (que será descrito a seguir) que são ε_d , Γ e U , cuja relação entre eles fornece a única escala relevante do problema que é a temperatura Kondo na equação 1.1.

1.3 Objetivo

Neste trabalho estudaremos o transporte eletrônico em um sistema molecular no equilíbrio termodinâmico, para isso calcularemos a condutância pela abordagem do grupo de renormalização numérico. O nosso interesse está em estudar os efeitos provocados pelas combinações das interações elétron-elétron e elétron-fônon no transporte do sistema.

A questão que se coloca naturalmente é: quais são os parâmetros relevantes num sistema molecular e qual será a relação entre tais parâmetros que caracteriza a física de baixas temperaturas desses sistemas? Qual o efeito provocado pela mudança destes parâmetros nos orbitais moleculares? O que ocorre com a temperatura Kondo? A procura por respostas a tais perguntas constituem o principal objetivo deste trabalho.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 descreveremos os modelos de impurezas quânticas com uma discussão detalhada da física capturada por esses modelos. Como utilizamos o modelo de Anderson para descrever as moléculas como “impurezas quânticas” no regime Kondo, por questões didáticas apresentamos a derivação detalhada da relação entre o modelo de Anderson e o modelo Kondo por meio de uma transformação no Hamiltoniano do modelo de Anderson. No capítulo 3 descreveremos a abordagem do grupo de renormalização numérico, neste capítulo explicitamos de forma detalhada todos os passos desenvolvidos por esta abordagem bem como a construção dos elementos de matrizes utilizados no cálculo computacional. Apresentaremos também o cálculo das

propriedades físicas como a entropia, o momento magnético, a condutância e a temperatura característica relevante, a temperatura Kondo (T_K) que determina o efeito da blindagem Kondo do sistema.

No capítulo 4 abordaremos o problema central desta tese, apresentando um rigoroso estudo das propriedades físicas de baixas temperaturas de uma junção de uma única molécula formada por uma molécula de dois orbitais conectada a contatos metálicos. Utilizamos o método do grupo de renormalização numérico que fornece um tratamento não perturbativo dos efeitos das interações elétron-elétron e elétron-fônon combinadas. Apresentaremos os resultados analíticos e numéricos obtidos por meio do grupo de renormalização para o modelo de Anderson-Holstein que considera a presença de fônons no sistema. Em todos os nossos cálculos utilizaremos as funções de Green no grupo de renormalização numérico. Por simplicidade consideraremos as constantes de Planck ($\hbar$) e de Boltzmann (k_B) iguais a 1. Desta maneira as frequências e as temperaturas terão unidades de energia. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2 *Modelo microscópico de impurezas magnéticas*

Por muito tempo observou-se que impurezas magnéticas em metais não magnéticos à baixas temperaturas provocam uma anomalia no comportamento da resistividade. Impurezas magnéticas são aquelas que possuem um momento causado por um parcial preenchimento dos orbitais eletrônicos d ou f . Esta anomalia no comportamento da resistividade foi explicado por Kondo como sendo um espalhamento *spin-flip* entre os elétrons de condução e o spin localizado. Este efeito pode ser melhor entendido pela figura 2.64 no modelo de Anderson que ilustra o que ocorre com um elétron que é retirado de um nível localizado da impureza e colocado em um estado desocupado no nível de Fermi. Em mecânica quântica, o tempo de vida de um elétron na impureza pode ser estimado com o auxílio do princípio de incerteza, $\Delta t \propto \hbar/|\varepsilon_F - \varepsilon_d|$. Dentro deste intervalo de tempo um outro elétron pode tunelar do nível de Fermi para o nível ε_d da impureza. Neste processo observa-se um flip do spin do elétron. Ou seja, os estados inicial e final terão diferentes spins.

Originalmente, Kondo (1964) propôs um Hamiltoniano que ficou conhecido como o Hamiltoniano Kondo (58):

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} - \frac{J}{N} \sum_{j \mathbf{k} \mathbf{p}} e^{i \mathbf{R}_j \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{p})} \left[(c_{\mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{p} \uparrow} - c_{\mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{p} \downarrow}) S_j^z + c_{\mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{p} \downarrow} S_j^{-} + c_{\mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{p} \uparrow} S_j^{+} \right], \quad (2.1)$$

que descreve um sistema de elétrons de condução interagindo com um único spin localizado permitindo explicar as anomalias na resistência elétrica.

O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons de condução. Os outros termos representam o espalhamento do spin local no sítio $\mathbf{R}_j$ e N é o número de átomos no sólido. O segundo termo da equação 2.1 pode ser chamado também como o potencial V_{s-d} . Esta interação pode ser escrita como $\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}$, onde $\mathbf{s}$ pequeno é o spin do elétron de condução e $\mathbf{S}$ é para o spin localizado. O primeiro termo do espalhamento corresponde ao produto $s^{(z)} S^{(z)}$ e os outros dois termos correspondem aos processos de spin-flip do spin da banda de condução e o spin localizado. Os operadores que

definem o spin localizado, $S^{(z)}$ e $S^\pm$ são escritos na forma,

$$S^{(z)}|m\rangle = m|m\rangle, \quad (2.2)$$

$$S^+|m\rangle = [S(S+1) - m(m+1)]^{1/2}|m+1\rangle, \quad (2.3)$$

$$S^-|m\rangle = [S(S+1) - m(m-1)]^{1/2}|m-1\rangle, \quad (2.4)$$

os operadores $S^{+(-)}$ levantam (abaixam) o número quântico m .

Na próxima seção descreveremos o modelo não interagente de Anderson onde é possível calcular analiticamente a função de Green e determinar a densidade de estados bem como a função de hibridização necessária nos cálculos NRG.

2.1 Modelo de Anderson

O modelo de Anderson (61) (1961) é um outro modelo para um sistema de elétrons de condução que interagem com um spin local. Mais a frente mostraremos que mediante a transformação de Schrieffer-Wolff o modelo de Anderson terá alguns termos similares ao modelo de Kondo.

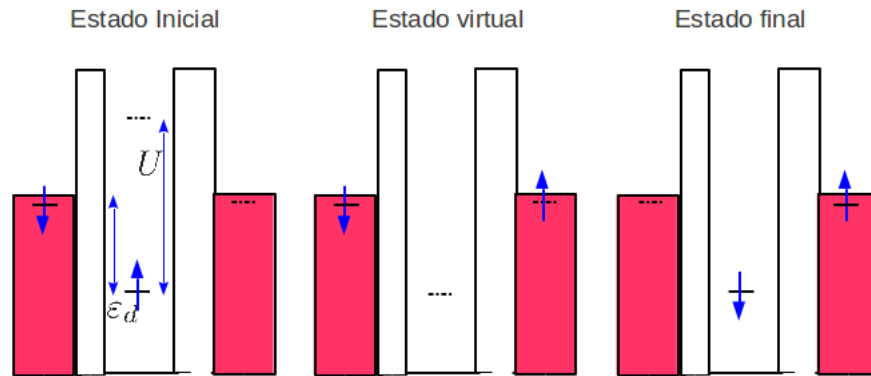


Figura 7: No modelo de Anderson de uma impureza magnética assume somente um elétron no nível da impureza ϵ_d abaixo do nível de Fermi. Acrescentar um segundo elétron no nível é proibido pelo bloqueio de Coulomb U . Sendo uma partícula quântica, o elétron com spin up pode tunelar do sítio da impureza e ocupando brevemente o estado proibido classicamente, o "estado virtual". O nível ϵ_d pode ser ocupado por um outro elétron do metal. Neste processo o estado final do elétron será diferente do estado inicial.

O problema de uma impureza em contato com elétrons itinerantes pode ser descrito especificando

todos os elétrons e suas interações. O Hamiltoniano geral é escrito como:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) + V_{imp}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_0} \frac{Ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_0} \lambda(\mathbf{r}_i) \mathbf{l}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i, \quad (2.5)$$

para N_0 elétrons. O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo o potencial periódico do metal devido ao núcleo (antes da impureza ser introduzida). O terceiro termo corresponde ao potencial adicional devido as núcleos da impureza. O quarto termo é interação coulombiana entre os elétrons, e o último termo se refere a interação spin-órbita (62). Não consideramos este termo em nosso trabalho. Esse modelo de impureza foi formulado por Anderson, desconsiderando inicialmente o quarto termo da interação de muitos corpos temos o Hamiltoniano de Anderson não interagente. Em segunda quantização, o Hamiltoniano para uma única impureza será da forma

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \right), \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo corresponde à impureza (orbital localizado) e o segundo termo à banda de condução do reservatório considerando isotrópica e os elétrons da banda (gás de elétrons livres) não interagem entre si. O terceiro termo é devido à hibridização que está relacionada com o acoplamento entre a impureza e os elétrons do reservatório. Os operadores $c_{d\sigma}^{\dagger}(c_{d\sigma})$ são operadores criação (aniquilação) da impureza, $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(c_{\mathbf{k}\sigma})$ são operadores criação (aniquilação) dos elétrons do reservatório, ϵ_d é a energia do nível da impureza. O Hamiltoniano 2.5 corresponde ao modelo de Anderson sem o termo de interação elétron-elétron (o modelo de Anderson completo será descrito na próxima seção). O cálculo analítico para o caso não interagente, descrito no Hamiltoniano 2.6, será feito pelo método das funções de Green retardadas $G(t, t')$ (63, 64), que permite verificar o comportamento dos estados localizados da impureza acoplados os estados eletrônicos da banda de condução. A função de Green retardada dependente do tempo pode ser definida de forma geral como (63, 64):

$$G_r(t, t') = -i\theta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle, \quad (2.7)$$

onde $A(t)$, $B(t)$ são na representação de Heisemberg dos operadores arbitrários A e B .

Podemos escrever um conjunto de equações de movimento para a função de Green (equação 2.7):

$$i \frac{d}{dt} \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle = \delta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \left\langle \left\langle \frac{dA(t)}{dt}; B(t') \right\rangle \right\rangle \quad (2.8)$$

$$i \frac{d}{dt} \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle = \delta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \langle \langle (A(t)H(t) - H(t)A(t)); B(t') \rangle \rangle, \quad (2.9)$$

$$\delta(t - t') = \frac{d\theta(t - t')}{dt}.$$

Para resolver as equações de movimento para as funções de Green é importante obter a representação espectral que complementa o conjunto de equações com as condições de contorno necessárias. Consideraremos agora a representação espectral para a função de Green retardada ($G_r(t)$). Pela transformada de Fourier denotada por $\mathcal{F}$, obtemos

$$\mathcal{F} \left[i \frac{d}{dt} \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle \right] = \mathcal{F} [\delta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle] + \mathcal{F} \left[\langle \langle \frac{dA(t)}{dt}; B(t') \rangle \rangle \right], \quad (2.10)$$

que pode ser escrito como,

$$\omega \langle \langle A; B \rangle \rangle_\omega = \langle [A, B]_\eta \rangle + \langle \langle [A, H]_-; B \rangle \rangle_\omega, \quad (2.11)$$

onde $\eta = +(-)$ para férmions (bósons). Dessa forma podemos resolver a função de Green:

$$G_{dd}^\sigma(\omega) \equiv \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (2.12)$$

com a equação de movimento 2.11, que resultam

$$\omega \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \langle [c_{d\sigma}, c_{d\sigma}^\dagger]_+ \rangle + \langle \langle [c_{d\sigma}, H]_-; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (2.13)$$

A solução para a função de Green será:

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1 + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}d}^\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_d + i\gamma}, \quad (2.14)$$

onde $\gamma = 0^+$. O termo que define o tunelamento dos elétrons da banda de condução para a impureza é

$$G_{\mathbf{k}d}^\sigma(\omega) \equiv \langle \langle c_{\mathbf{k}\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (2.15)$$

Resolvendo a equação de movimento

$$\omega \langle \langle c_{\mathbf{k}\sigma}; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \langle [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{d\sigma}^\dagger]_+ \rangle + \langle \langle [c_{\mathbf{k}\sigma}, H]_-; c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega, \quad (2.16)$$

encontramos:

$$G_{\mathbf{k}d}^\sigma(\omega) = \frac{\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} G_{dd}^\sigma(\omega)}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\gamma}. \quad (2.17)$$

A equação 2.15 é o propagador que conecta os elétrons de condução à impureza e a equação 2.17 é a respectiva função de Green. Combinando as equações 2.14 e 2.17 escrevemos a função de Green

referente à impureza como:

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_d - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\gamma}}. \quad (2.18)$$

Definindo a autoenergia da função de Green:

$$\Sigma_{\sigma}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\gamma}, \quad (2.19)$$

em que as partes real e imaginária se escrevem da forma:

$$\text{Re } \Sigma_{\sigma}(\omega) \equiv \Lambda(\omega) \quad (2.20)$$

e

$$\text{Im } \Sigma_{\sigma}(\omega) \equiv -\Delta(\omega), \quad (2.21)$$

explicitamente,

$$\Lambda(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}}|^2 \frac{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + \gamma^2}, \quad (2.22)$$

$$\Delta(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}}|^2 \frac{\gamma}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + \gamma^2}. \quad (2.23)$$

Utilizando a representação da função delta de Dirac:

$$\delta(x - a) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - a)^2 + \gamma^2}, \quad (2.24)$$

podemos reescrever a equação 2.23 da forma:

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (2.25)$$

A equação 2.18 será escrita na forma:

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) + i\Delta(\omega)}. \quad (2.26)$$

Na aproximação atômica, onde $V_{\mathbf{k}} = 0$, determina-se a função de Green despida:

$$g_{dd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_d + i\gamma}, \quad (2.27)$$

e a equação 2.26 será reescrita como

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{g_{dd}(\omega)}{1 - g_{dd}(\omega) [\Lambda(\omega) + i\Delta(\omega)]}. \quad (2.28)$$

Calculando $\Delta(\omega)$ para uma banda de condução plana com densidade de estados constante,

$$\rho_0(\omega) = \frac{1}{2D} \Theta(D - |\omega|), \quad (2.29)$$

onde D é a semilargura da banda, considerando ainda $V_{\mathbf{k}} = V$, temos

$$\Delta(\omega) = \frac{\pi V^2}{2D} \int_{-D}^D \delta(\omega - \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.30)$$

$$= \frac{\pi V^2}{2D} \Theta(D - |\omega|), \quad (2.31)$$

$$= \pi V^2 \rho_0(\omega) = \Gamma. \quad (2.32)$$

A densidade de estados é definida por (13, 63):

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{dd}^{\sigma}(\omega)], \quad (2.33)$$

ou

$$\rho_d(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\omega)}{[\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega)]^2 + \Delta^2(\omega)}. \quad (2.34)$$

A partir da densidade de estados podemos então calcular a carga total na impureza, supondo uma densidade de estados constante ρ_0 já definida anteriormente, para os elétrons de condução, entre $-D$ e D , sendo que $2D$ é a largura da banda:

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (2.35)$$

onde

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\omega - \varepsilon_F)} + 1}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.36)$$

é a função de Fermi e $\beta = 1/k_B T$. A $T = 0$ temos então:

$$f(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{se } \omega < \varepsilon_F, \\ 0 & \omega > \varepsilon_F. \end{cases} \quad (2.37)$$

A carga total por spin na impureza é determinada da forma:

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_d(\omega) d\omega. \quad (2.38)$$

Podemos determinar de forma analítica o número médio de ocupação a temperatura zero:

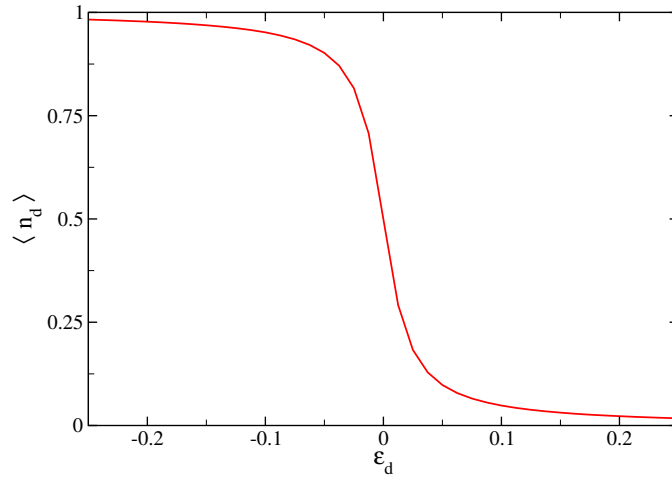


Figura 8: Comportamento da ocupação média por spin em função de ε_d a baixas temperaturas para o caso não interagente. Consideramos o nível de Fermi em $\varepsilon_d = 0$.

$$\langle n_d \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{\Delta(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Delta^2(\omega)} d\omega \quad (2.39)$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_d}{\Gamma}. \quad (2.40)$$

A figura 8 mostra o comportamento da média da ocupação eletrônica em função de ε_d a baixas temperaturas para o caso de $U = 0$, para ε_d grande a ocupação média é zero e ao se aproximar do nível de Fermi quando $\varepsilon_d = 0$ a ocupação média atinge o valor $1/2$ por spin e para ε_d abaixo do nível de Fermi a ocupação média atinge o valor 1 por spin uma vez que $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle$.

É possível observar que a equação 2.40 não prediz o momento magnético local, já que $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle$ e a ocupação total passa diretamente de 0 a 2. Para descrever o momento magnético localizado é preciso considerar a interação coulombiana. Na seção seguinte consideraremos a interação coulombiana no Hamiltoniano de Anderson e determinaremos a mudança na função de Green da impureza devido à interação.

2.2 Anderson interagente ($U \neq 0$)

Para descrever o momento local no modelo de Anderson interagente é necessário incluir a interação coulombiana U entre os elétrons localizados no nível d da impureza:

$$U = \int \phi_d^*(\mathbf{r}) \phi_d^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_d(\mathbf{r}) \phi_d(\mathbf{r}'). \quad (2.41)$$

O Hamiltoniano para o modelo de Anderson interagente consiste da equação 2.6 que descreve o nível d da impureza hibridizada com os elétrons de condução, mais o termo de interação coulombiana:

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + U n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \right). \quad (2.42)$$

Este modelo é capaz de descrever fenômenos físicos observados experimentalmente como o bloqueio de Coulomb (8, 10, 65) e o efeito Kondo (11, 13, 42). Para o caso interagente não é possível obter a solução do sistema exatamente, ou seja, o Hamiltoniano não possui solução analítica exata, ou pelo menos não se conhece tal solução. Considerando inicialmente o caso de aproximação atômica onde $V_{\mathbf{k}} = 0$, que é analiticamente solúvel devido ao desacoplamento dos estados localizados com os elétrons de condução, podemos resolver as equações de movimento apresentadas na seção anterior e encontrar a função de Green para o estado localizado:

$$(\omega - \epsilon_d) \langle \langle c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega} = 1 + U \langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}. \quad (2.43)$$

Determinando a função do lado direito da equação dada acima:

$$\langle \langle n_{d\bar{\sigma}} c_{d\sigma}; c_{d\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega} = \frac{\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U}, \quad (2.44)$$

e substituindo na equação 2.43 encontra-se a função de Green despida para o caso interagente com $V_{\mathbf{k}} = 0$:

$$g_{dd}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d} + \frac{\langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_d - U}. \quad (2.45)$$

A função de Green 2.45 possui dois pólos, um em ϵ_d , correspondendo a possibilidade de colocar um elétron com esta energia na impureza vazia, e outro pólo em $\epsilon_d + U$, correspondendo a possibilidade de colocar um segundo elétron na impureza e U a energia necessária para vencer a repulsão coulombiana.

As ocupações desses estudos estão representadas na figura 9, correspondendo a três configura-

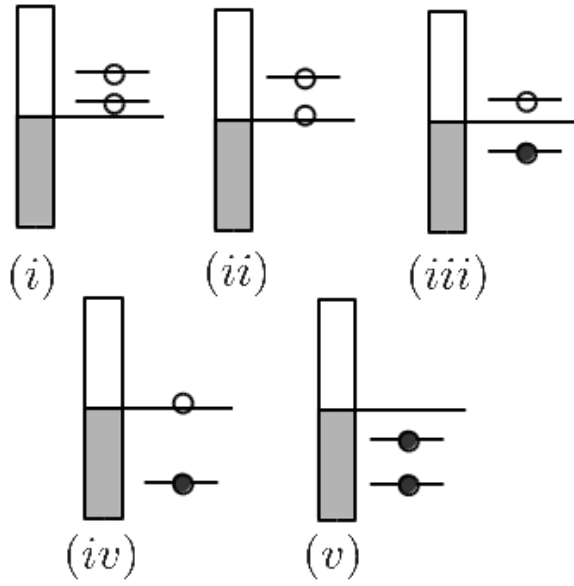


Figura 9: Possíveis estados fundamentais no modelo de Anderson para a situação $V_k = 0$: (i) e (v) são os estados não magnéticos, (ii) e (iv) são os estados de flutuação de valência e (iii) é o estado magnético.

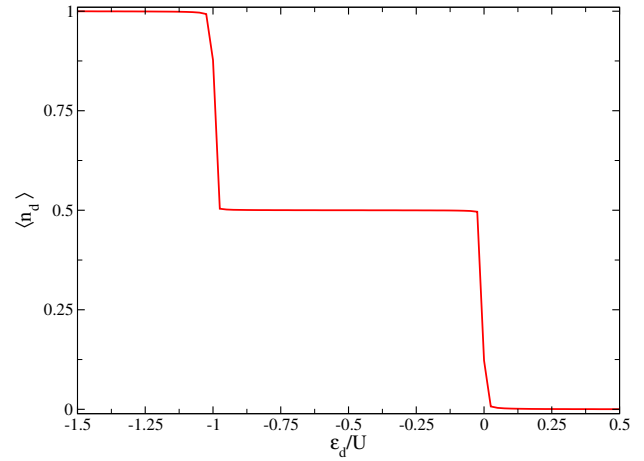


Figura 10: Comportamento da ocupação média por spin em função de ϵ_d/U a baixas temperaturas para o caso interagente com $U = 0.5$. Diferente do comportamento apresentado na figura 8 é possível observar um platô na ocupação média que corresponde ao bloqueio de Coulomb, ao adicionar esta quantidade na energia da impureza o segundo elétron entra. O nível de Fermi em $\epsilon_d = 0$.

ções diferentes para a energia total localizada na aproximação atômica: (i) zero ocupação $E_0 = 0$, (iii) uma única ocupação com energia $E_{1,\sigma} = \epsilon_d$ onde $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ("up", "down") e (v) dupla ocupação com um elétron de spin $\uparrow$ e $\downarrow$ e a energia total será $E_2 = 2\epsilon_d + U$. As configurações (ii) e (iv) são chamadas de estados de flutuação de valência. A configuração (iii) corresponde a uma única ocupação então o estado será duplamente degenerado correspondendo ao spin $\frac{1}{2}$ tendo um momento magnético associado. As outras duas configurações não são degeneradas e consequentemente sem momento magnético. Neste limite a condição para o momento local existir é que a configuração da ocupação de um único elétron seja o estado de menor energia, o qual requer que $\epsilon_d < \epsilon_F$ de modo a ser favorável a acrescentar um elétron, e $\epsilon_d + U > \epsilon_F$ é desfavorável a acrescentar um segundo elétron.

Esta aproximação nos fornece uma idéia a respeito do bloqueio de Coulomb que pode ser observado na figura 10 da ocupação média. Para o cálculo da ocupação média na situação interagente escrevemos a equação 2.28 substituindo a função $g_{dd}(\omega)$ pela função descrita na equação 2.45. A ocupação média será calculada pela equação 2.38, essa aproximação é chamada de Hubbard I (66, 67) onde o efeito do acoplamento entre o reservatório e a impureza é considerado. Esta aproximação produz resultados razoáveis na condição de $T > T_K$, mas fracassa $T < T_K$, por não considerar a correlação de spins, que se torna importante quando o sistema se encontra abaixo da temperatura T_K . A situação em que $T < T_K$ no contexto das funções de Green não será discutida nesta tese já que

abordamos um outro tratamento descrevendo a conexão entre o Hamiltoniano de Anderson e o Hamiltoniano Kondo. O nosso objetivo não está em simplesmente demonstrar a conexão entre os dois Hamiltonianos uma vez que encontramos os cálculos feitos na literatura. No entanto, por razões didáticas, achamos conveniente apresentar a solução dos cálculos analíticos por não serem encontrados detalhados na literatura. Isto será feito na próxima seção.

2.3 Origem do modelo Kondo no modelo de Anderson interagente

Como mencionado anteriormente ao considerar $V_{\mathbf{k}} \neq 0$, ou seja, o acoplamento entre os estados localizados com os estados dos elétrons de condução, podemos obter a equivalência entre os modelos de Anderson e Kondo. Nesta seção apresentaremos de forma mais detalhada os cálculos realizados por Hewson (13).

Considere que o sistema se encontre na situação em que o estado fundamental é ocupado por um único elétron e todos os outros são considerados excitações virtuais. Podemos procurar deduzir um Hamiltoniano efetivo considerando estas excitações. Estes estados excitados envolverão estados de zero e dois elétrons na impureza.

Escrevamos a função de onda total ψ como a sobreposição das funções de onda correspondentes a estas ocupações, ψ_0 , ψ_1 e ψ_2 , ou seja $\psi_n = (\psi_0, \psi_1, \psi_2)$, onde n é o número da ocupação. A equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ pode ser escrita na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}. \quad (2.46)$$

O Hamiltoniano H é dado pela equação 2.42. Onde $H_{nn'} = P_n H P_{n'}$ e P_n é operador projeção no subespaço de ocupação n . Não há no Hamiltoniano um termo onde dois elétrons são adicionados ou removidos simultaneamente então $H_{02} = H_{20} = 0$. Em termos dos operadores número da ocupação impureza, os operadores projeção são escritos como:

$$P_0 = (1 - n_{d,\uparrow})(1 - n_{d,\downarrow}), \quad P_1 = n_{d,\uparrow} + n_{d,\downarrow} - 2n_{d,\uparrow}n_{d,\downarrow}, \quad P_2 = n_{d,\uparrow}n_{d,\downarrow}. \quad (2.47)$$

Por definição, os operadores de projeção obedecem a relação

$$P_n^2 = P_n. \quad (2.48)$$

Como aqui o nosso interesse é quando o estado localizado está ocupado com um único elétron, então elimina-se ψ_0 e ψ_2 da 2.46 e escrevemos um Hamiltoniano efetivo na forma:

$$[H_{11} + H_{12}(E - H_{22})^{-1}H_{21} + H_{10}(E - H_{00})^{-1}H_{01}]\psi_1 = E\psi_1. \quad (2.49)$$

Os elementos de matriz fora da diagonal surgem do termo de hibridização dados por:

$$H_{12} = P_1 H P_2 \quad e \quad H_{10} = P_1 H P_0. \quad (2.50)$$

Vamos calcular cada um dos termos fora da diagonal. Escrevemos o primeiro termo como:

$$H_{12} = P_1 H P_2 \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} (n_{d,\uparrow} + n_{d,\downarrow} - 2n_{d,\uparrow}n_{d,\downarrow}) c_{d,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} \left[((n_{d,\uparrow} + n_{d,\downarrow}) c_{d,\sigma}^\dagger n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} c_{\mathbf{k},\sigma}) - 2n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} c_{d,\sigma}^\dagger n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} c_{\mathbf{k},\sigma} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} \left[n_{d,\uparrow} (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) + n_{d,\downarrow} (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) - 2n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) \right] n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d,\downarrow}^\dagger n_{d,\uparrow} c_{\mathbf{k},\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d,\uparrow}^\dagger n_{d,\downarrow} c_{\mathbf{k},\uparrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d,\sigma}^\dagger n_{d,\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k},\sigma}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Todos os outros termos do Hamiltoniano da equação 2.42, ao aplicarmos os operadores de projeção P_1 e P_2 , se anularão.

Procedendo da mesma maneira para o elemento de matriz H_{10} , encontramos:

$$\begin{aligned} H_{10} &= P_1 H P_0 \quad (2.53) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (n_{d,\uparrow} + n_{d,\downarrow} - 2n_{d,\uparrow}n_{d,\downarrow}) (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) (1 - n_{d,\uparrow})(1 - n_{d,\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \left[(n_{d,\uparrow} + n_{d,\downarrow}) (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) - 2n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} (c_{d,\uparrow}^\dagger + c_{d,\downarrow}^\dagger) \right] (1 - n_{d,\uparrow})(1 - n_{d,\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} c_{d,\downarrow}^\dagger (1 - n_{d,\uparrow}) c_{\mathbf{k},\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} c_{d,\uparrow}^\dagger (1 - n_{d,\downarrow}) c_{\mathbf{k},\uparrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d,\sigma}^\dagger (1 - n_{d,\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k},\sigma}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Resumindo, temos:

$$H_{10} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^\dagger (1 - n_{d,\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k},\sigma} \quad e \quad H_{12} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{d\sigma}^\dagger n_{d,\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad (2.55)$$

e os hermitianos conjugados $H_{21} = H_{12}^\dagger$ e $H_{01} = H_{10}^\dagger$.

Agora que os elementos de matriz estão devidamente calculados, podemos determinar o segundo e o terceiro termo da equação 2.49.

$$H_{22} = P_2 H P_2 = (2\varepsilon_d + U + H_0) n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow}, \quad (2.56)$$

onde $H_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}$ é o Hamiltoniano que descreve os elétrons da banda de condução.

Fazendo uma expansão em série de Taylor no primeiro termo entre parênteses da equação 2.49,

$$\frac{1}{E} H_{12} \left(1 - \frac{H_{22}}{E} \right)^{-1} H_{21} = \frac{1}{E} H_{12} \left[1 + \frac{H_{22}}{E} + \left(\frac{H_{22}}{E} \right)^2 + \dots \right] H_{21}, \quad (2.57)$$

$$= \frac{1}{E} H_{12} \left[1 + \frac{2\varepsilon_d + U + H_0}{E} + \left(\frac{2\varepsilon_d + U + H_0}{E} \right)^2 + \dots \right] n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} H_{21}, \quad (2.58)$$

e substituindo a equação 2.56 na expansão 2.57 obtemos a equação 2.58.

Então, aplicando o elemento de matriz H_{12} e após algumas manipulações algébricas encontramos:

$$H_{12} (E - H_{22})^{-1} H_{21} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} \frac{-V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \left(1 - \frac{E - \varepsilon_d - H_0}{U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} \right)^{-1} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{d,\sigma} c_{d,\sigma'}^\dagger n_{d,\bar{\sigma}}. \quad (2.59)$$

Tratando o terceiro termo da equação 2.49 da mesma forma obtemos:

$$\begin{aligned} H_{10} (E - H_{00}) H_{01} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} [E - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d + H_0 + \varepsilon_d)]^{-1} c_{d,\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger (1 - n_{d,\bar{\sigma}'}) (1 - n_{d,\bar{\sigma}}) c_{d,\sigma} c_{\mathbf{k}',\sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} \frac{-V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d} \left(1 - \frac{E - H_0 + \varepsilon_d}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d} \right)^{-1} c_{d,\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger (1 - n_{d,\bar{\sigma}'}) (1 - n_{d,\bar{\sigma}}) c_{d,\sigma} c_{\mathbf{k}',\sigma'}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Em ambos os casos das equações acima consideramos a menor ordem de $V_{\mathbf{k}}$ desprezando o segundo termo dentro do colchetes. Isto significa que os processos virtuais do subspaço $n = 2$ sobre o subspaço $n = 1$ são tomados em ordem zero no segundo termo dentro do colchetes. Para verificar o acoplamento antiferromagnético desenvolvemos a soma sobre σ e σ' explicitamente. Fazendo $\sigma = \sigma'$

e somando as equações 2.59 e 2.60 obtemos:

$$H_{10}(E - H_{00})H_{01} + H_{12}(E - H_{22})H_{21} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{-V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d} \left(-c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} n_{d, \downarrow} - c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow} n_{d, \uparrow} \right) \\ + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{-V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \left(c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} n_{d, \downarrow} + c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow} n_{d, \uparrow} \right). \quad (2.61)$$

Agrupando adequadamente os termos da equação 2.61 podemos escrever:

$$H_{10}(E - H_{00})H_{01} + H_{12}(E - H_{22})H_{21} = \\ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} \left[\frac{1}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d)} \right] (c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} - c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow}) \frac{1}{2} (n_{d, \uparrow} - n_{d, \downarrow}) \\ + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{2} \left[\frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d)} - \frac{1}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \right] (c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} + c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow}) (n_{d, \uparrow} + n_{d, \downarrow}). \quad (2.62)$$

Tendo em mente as relações

$$S_z = \frac{1}{2} (n_{d, \uparrow} - n_{d, \downarrow}), \quad n_{d, \uparrow} + n_{d, \downarrow} = 1, \quad n_{d, \uparrow} n_{d, \downarrow} = 0, \quad (2.63)$$

observamos na equação 2.62 que o primeiro termo corresponde ao acoplamento dos elétrons de condução com o momento S_z do elétron localizado e o segundo termo corresponde a um potencial de espalhamento sem spin flip.

Considerando agora $\sigma \neq \sigma'$, $\sigma = \downarrow$ ($\sigma' = \uparrow$) e $\sigma = \uparrow$ ($\sigma' = \downarrow$) observamos que correspondem ao acoplamento do spin flip dos elétrons da banda de condução com aos operadores do spin localizado S^+ e S^- no subspaço $n_d = 1$:

$$H_{10}(E - H_{00})H_{01} + H_{12}(E - H_{22})H_{21} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} \left[\frac{1}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d)} \right] \\ \times \left(c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} c_{d, \uparrow}^\dagger c_{d, \downarrow} + c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow} c_{d, \downarrow}^\dagger c_{d, \uparrow} \right). \quad (2.64)$$

Somando as relações encontradas nas equações 2.62 e 2.64 obtemos o termo de acoplamento antiferromagnético:

$$H_{acopl} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(S^+ c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} + S^- c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow} + S_z (c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} - c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow}) \right), \quad (2.65)$$

com um acoplamento efetivo de troca $J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$:

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} \left[\frac{1}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d)} \right]. \quad (2.66)$$

Obtemos também um termo adicional que é o potencial de espalhamento sem spin flip,

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma'} K_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma}, \quad (2.67)$$

onde,

$$K_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'}}{2} \left[\frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_d)} - \frac{1}{(U + \varepsilon_d - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \right]. \quad (2.68)$$

No regime de momento local $U + \varepsilon_d > \varepsilon_F$, $\varepsilon_d < \varepsilon_F$ o acoplamento efetivo de troca entre o spin localizado e os elétrons de condução é antiferromagnético para espalhamento dos elétrons de condução na região do nível de Fermi $\varepsilon_{\mathbf{k}} \sim \varepsilon_F$, $\varepsilon_{\mathbf{k}'} \sim \varepsilon_F$. Schrieffer e Wolff (68) (1966) obtiveram o mesmo resultado de 2.65 utilizando transformação canônica.

3 *Abordagem numérica: Grupo de Renormalização Numérico (NRG)*

A abordagem apresentada pelo grupo de renormalização numérico (69, 70) (NRG do inglês *Numerical Renormalization Group*) é um método não perturbativo utilizado para tratar a física de sistemas fortemente interagentes a baixas temperaturas, em particular o efeito Kondo descrito pelo modelo Kondo que descreve uma impureza magnética de spin S acoplada a um reservatório de elétrons com um espectro de energia contínuo. Esta abordagem numérica foi desenvolvida por Wilson (71) na década de 70¹. A idéia central do grupo de renormalização numérico é substituir o contínuo de energia do reservatório de elétrons por um conjunto discreto de energia, cujos intervalos diminuem logaritmicamente à medida que a energia se aproxima do nível de Fermi. Inicialmente a idéia de grupo de renormalização foi proposta para estudar o problema do cálculo dos expoentes críticos para sistemas submetidos a transição de fase de segunda ordem. Mais tarde, Kenneth Wilson adotou esta abordagem para o problema Kondo $S = \frac{1}{2}$. O método não perturbativo forneceu uma compreensão quantitativa completa das propriedades de transporte das amostras magnéticas. O NRG foi aplicado na investigação do modelo de Anderson de uma única impureza (70) por Krishna-murthy (76) que descreveu em detalhe a análise para pontos fixos e o cálculo de quantidades estáticas.

O método NRG pode ser aplicado com muito sucesso a sistemas de impurezas quânticas possuem um pequeno número de graus de liberdade. A impureza encontra-se acoplada a reservatórios fermiônicos ou bosônicos não interagentes com um espectro de excitação contínuo. A aplicação do NRG baseia-se no seguinte procedimento:

(a) Divisão da função espectral do reservatório de energia em um conjunto de intervalos logarítmicos.

(b) Redução do espectro contínuo para um conjunto discreto de estados (discretização logarít-

¹Exstem diversos outros métodos utilizados para descrever o efeito Kondo em impurezas, dentre os quais podemos mencionar: Grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG)(72), Aproximação do cluster embebido (ECA/LDECA)(73), Bosons Escravos(4, 74). Existe também variantes do método original do NRG (75).

mica).

(c) Mapeamento do modelo discretizado em uma cadeia semi-infinita.

(d) Diagonalização numérica desta cadeia.

(e) Cálculo das quantidades físicas relevantes a partir dos autoestados e das autoenergias de muitas partículas. O processo de diagonalização iterativa produz um fluxo do espectro de energia que apresentam pontos fixos e propriedades estáticas e dinâmicas do modelo de impureza quântica.

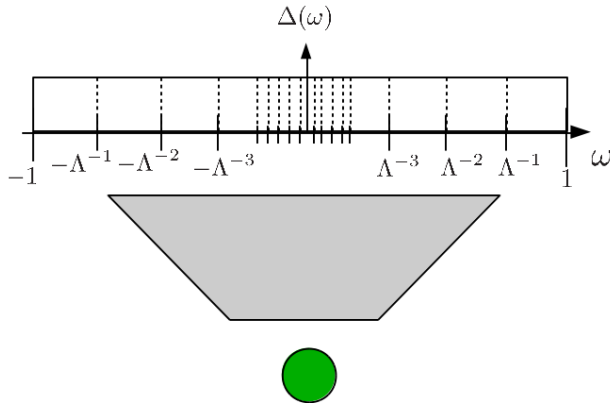


Figura 11: Passos iniciais do NRG método ilustrado para o modelo de Anderson de uma única impureza onde uma impureza (círculo preenchido) está acoplado a uma banda de condução via a função de hibridização $\Delta(\omega)$.

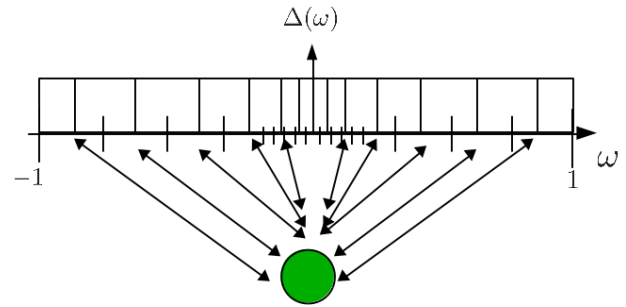


Figura 12: Um conjunto logarítmico de intervalos é introduzido através do parâmetro de discretização Λ do grupo de renormalização numérico. O espectro contínuo dentro de cada um desses intervalos é aproximado por um único estado.

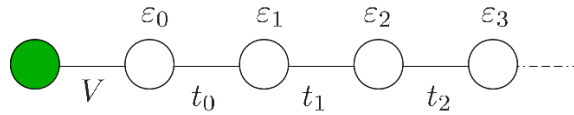


Figura 13: O mapeamento do Hamiltoniano discretizado é mapeado em uma cadeia semi-infinita onde a impureza acopla ao primeiro sítio do elétron de condução pela hibridização V . Os outros sítios se acoplam com t_n .

As partes de (a)-(c) citadas no procedimento do NRG estão representadas nas figuras 11, 12 e 13. Considera-se a função espectral do reservatório dentro do intervalo $[-D, D]$, onde D representa a semilargura da banda de condução e é tomada como a unidade de energia. O parâmetro de discretização do grupo de renormalização numérico Λ define um conjunto de pontos de discretização $\pm\Lambda^{-n}$, $n = 0, 1, 2, \dots$ e um correspondente conjunto de intervalos. A figura 11 mostra uma banda de condução com um espectro contínuo de energia acoplada a uma impureza representada pelo círculo preenchido.

Aqui introduz-se um conjunto de intervalos discretos de energia na forma logarítmica, (mais adiante discutiremos a justificativa porque os intervalos devem ser da forma logarítmica), este é o passo (a) do processo NRG. Isto está ilustrado na figura 12.

Após a discretização do espectro contínuo da banda de condução os estados discretos de energia são mapeados na forma de uma cadeia semi-infinita, como ilustrado na figura 13 e descrito em (c). No mapeamento da cadeia semi-infinita, o primeiro sítio da cadeia representado pela impureza, está acoplado diretamente somente a um sítio da banda de condução com um acoplamento V . E por último os passos (d) e (e) correspondem a diagonalização da cadeia e cálculo das propriedades físicas. Cada um destes passos estão melhor descritos nas seções seguintes.

Após uma sequência de transformações, o modelo discretizado na figura 12 é mapeado em uma cadeia semi-infinita, como ilustrado na figura 13, com o spin da impureza (círculo preenchido) correspondendo ao primeiro sítio desta cadeia. O Hamiltoniano correspondente à cadeia semi-infinita é resolvida pela diagonalização iterativa, isto é, em cada passo do esquema iterativo um sítio da cadeia é acrescentado ao sistema e as matrizes do Hamiltoniano estendido são diagonalizadas numericamente. A diagonalização iterativa produz um conjunto de energias de muitas partículas $E_N(r)$ com $r = 1, \dots, N_s$ que nos permite extrair informações sobre a física de um dado modelo pela análise do espectro de energia, ou seja, a dependência de $E_N(r)$ com a iteração N . Esse procedimento resulta em um rápido aumento do número de estados do sistema, onde a dimensão do Hamiltoniano cresce exponencialmente com N . Isto resulta num dramático crescimento da demanda por memória e tempo computacional. Este problema é remediado com um esquema de truncamento, onde de uma iteração para outra consideramos um número máximo N_s de autoestados com menores autoenergias de muitas partículas. Com tamanho do espaço de Hilbert fixo em N_s estados de base, o tempo computacional agora cresce linearmente com o comprimento da cadeia e a memória se estabiliza. As seções a seguir descreverão o Hamiltoniano de Anderson escrito da forma discretizada bem como todo o processo do grupo de renormalização numérico.

3.1 O Hamiltoniano

Escrevemos o Hamiltoniano do modelo de uma impureza em três partes, um termo da impureza H_{imp} , o termo para o reservatório de elétrons H_{res} e o termo de acoplamento entre o reservatório e a impureza:

$$H = H_{imp} + H_{res} + H_{imp-res}. \quad (3.1)$$

No modelo de Anderson para uma única impureza, os termos do Hamiltoniano podem ser escrito como:

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} \varepsilon_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + U c_{d\uparrow}^{\dagger} c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^{\dagger} c_{d\downarrow}, \quad (3.2)$$

$$H_{res} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.3)$$

e

$$H_{imp-res} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}} (c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}), \quad (3.4)$$

onde o operador fermiônico $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) cria (aniquila) elétrons da banda de condução com spin σ , momento $\mathbf{k}$ e energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ e o operador $c_{d\sigma}^{\dagger}$ corresponde aos estados da impureza com energia ε_d . A influência do reservatório na impureza é determinada pela função de hibridização $\Delta(\omega)$ definida nas equações 2.21 e 2.23:

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.5)$$

Ao considerarmos a densidade de estados dos elétrons de condução constante dentro da banda como foi definida na equação 2.29, podemos assumir que $\Delta(\omega)$ está dentro do intervalo $[-D, D]$ com $D = 1$ sendo a unidade de energia. Para um acoplamento independente de $\mathbf{k}$ ($V_{\mathbf{k}} \equiv V$) a função de hibridização pode ser escrita de acordo com a equação 2.32.

Uma possível reformulação do Hamiltoniano é reescrevê-lo na representação da energia dada por:

$$H = H_{imp} + \sum_{\sigma} \int_{-1}^1 d\varepsilon g(\varepsilon) a_{\varepsilon\sigma}^{\dagger} a_{\varepsilon\sigma} + \sum_{\sigma} \int_{-1}^1 d\varepsilon h(\varepsilon) (c_{d\sigma}^{\dagger} a_{\varepsilon\sigma} + a_{\varepsilon\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}). \quad (3.6)$$

Introduz-se aqui uma representação de energia unidimensional para a banda de condução com energia de corte na banda de ± 1 , uma dispersão $g(\varepsilon)$ e hibridização $h(\varepsilon)$. Os operadores da banda satisfazem as relações de comutação fermiônica $\{a_{\varepsilon\sigma}^{\dagger}, a_{\varepsilon'\sigma'}\} = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta_{\sigma\sigma'}$. As duas funções $g(\varepsilon)$ e $h(\varepsilon)$ são relacionados pela função de hibridização $\Delta(\omega)$ através de um cálculo de ação efetiva (77–79):

$$\Delta(\omega) = \pi \frac{d\varepsilon(\omega)}{d\omega} h[\varepsilon(\omega)]^2, \quad (3.7)$$

onde $\varepsilon(\omega)$ é a função inversa para $g(\varepsilon)$.

Para um $\Delta(\omega) = \Delta_0$ constante dentro do intervalo $[-1, 1]$ a equação 3.7 pode ser satisfeita escolhendo $\varepsilon(\omega) = \omega$ o que corresponde a $g(\varepsilon) = \varepsilon$, a função de hibridização constante dentro deste mesmo intervalo será da forma $h^2(\varepsilon) = \Delta_0/\pi$.

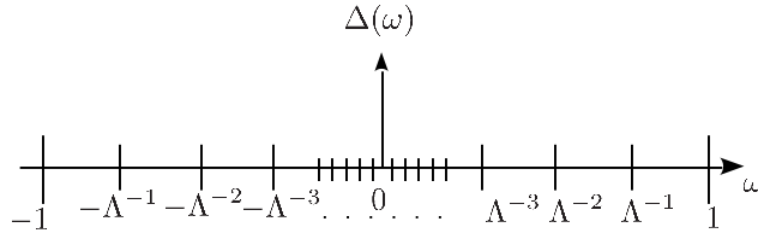


Figura 14: Discretização logarítmica dos estados da banda de condução. A energia de Fermi está localizada em zero e a energia da banda de condução em $+D$ e $-D$.

Precisamos agora discretizar o Hamiltoniano representado na equação 3.6, introduzindo o parâmetro de discretização Λ , que transforma a banda de condução de um espectro de energia contínuo para um discretizado.

3.2 Discretização logarítmica da banda de condução

A discretização nas integrais da equação 3.6 que descrevem a banda de condução e o acoplamento entre a banda e a impureza é feita em uma escala logarítmica. A motivação para a discretização logarítmica vem das divergências logarítmicas que aparecem nas propriedades físicas do sistema. No problema Kondo (13) encontramos integrais da forma

$$\int_{k_B T}^D \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \sim \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right), \quad (3.8)$$

que conduzem ao colapso da teoria da perturbação, revelando que no problema Kondo não há escala de energia definida, onde todas as escalas de energia contribuem.

A discretização logarítmica (80) consiste em substituir a energia contínua da banda de condução por um conjunto de níveis discretos, conservando a invariância de escala em torno do nível de Fermi e diminuindo os graus de liberdade. Para refletir esta dependência logarítmica, Wilson dividiu a escala de energia dentro dos intervalos da banda da forma:

$$D\Lambda^{-(n+1)} < |\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F| < D\Lambda^{-n}, \quad (3.9)$$

com $n = 1, 2, \dots$. Assim cada subintervalo contribui igualmente para a integral logarítmica e Λ é escolhido maior do que 1.

O Hamiltoniano na representação integral da equação 3.6 será um conveniente ponto de partida para a discretização logarítmica da banda de condução. Com $\Lambda > 1$, definimos um conjunto de

intervalos com os seguintes pontos de discretização:

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

As larguras dos intervalos,

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

decrecem exponencialmente com n .

Dentro de cada intervalo introduz-se um conjunto de funções ortonormais

$$\psi_{np}^{\pm}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{d_n}} e^{\pm i \omega_n p \varepsilon} & x_{n+1} < \pm \varepsilon < x_n, \\ 0 & \text{fora do intervalo.} \end{cases} \quad (3.12)$$

onde o índice p toma todos os valores entre $-\infty$ e ∞ , $\omega_n = 2\pi/d_n$ é a frequência fundamental para cada intervalo. O próximo passo é expandir os operadores dos elétrons de condução $a_{\varepsilon\sigma}$ como:

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

o qual corresponde a expansão de Fourier em cada um dos intervalos. A transformada inversa será:

$$\begin{aligned} a_{np\sigma} &= \int_{-1}^1 d\varepsilon [\psi_{np}^+(\varepsilon)]^* a_{\varepsilon\sigma}, \\ b_{np\sigma} &= \int_{-1}^1 d\varepsilon [\psi_{np}^-(\varepsilon)]^* a_{\varepsilon\sigma}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Os operadores $a_{np\sigma}^{(\dagger)}$ e $b_{np\sigma}^{(\dagger)}$ definidos desta maneira obedecem a relações de comutação fermiônicas usuais. Vamos desenvolver cada termo da equação 3.6 separadamente. A primeira parte do termo de hibridização ficará da forma:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 d\varepsilon h(\varepsilon) c_{d\sigma}^{\dagger} a_{\varepsilon\sigma} &= c_{d\sigma}^{\dagger} \sum_{np} \left[a_{np\sigma} \int^{+,n} d\varepsilon h(\varepsilon) \psi_{np}^+(\varepsilon) + b_{np\sigma} \int^{-,n} d\varepsilon h(\varepsilon) \psi_{np}^-(\varepsilon) \right] \\ &= c_{d\sigma}^{\dagger} \sum_{np} \left[a_{np\sigma} \int^{+,n} d\varepsilon h(\varepsilon) \psi_{np}^+(\varepsilon) + b_{np\sigma} \int^{-,n} d\varepsilon h(\varepsilon) \psi_{np}^-(\varepsilon) \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Seguindo a notação usada por Bulla, definimos as integrais definidas $+, n$ e $-, n$ como:

$$\int^{+,n} d\varepsilon \equiv \int_{x_{n+1}}^{x_n} d\varepsilon, \quad \int^{-,n} d\varepsilon \equiv \int_{-x_n}^{-x_{n+1}} d\varepsilon. \quad (3.16)$$

Para uma função hibridização constante dentro de cada intervalo n pode-se definir $h(\varepsilon) = h$ para todo

ε . Substituindo a equação 3.12 em cada intervalo apropriado encontra-se

$$\int^{\pm,n} d\varepsilon h \psi_{np}^{\pm}(\varepsilon) = \frac{h}{\sqrt{d_n}} \int^{\pm,n} e^{\pm i \omega_n p \varepsilon} d\varepsilon \quad (3.17)$$

$$= \sqrt{d_n} h \delta_{p,0}, \quad (3.18)$$

o que mostra que a impureza acopla-se somente com as componentes $p = 0$ dos estados da banda de condução. O primeiro termo da equação 3.15 agora fica:

$$c_{d\sigma}^{\dagger} \sum_{np} \left[a_{np\sigma} h \sqrt{d_n} \delta_{p,0} + b_{np\sigma} h \sqrt{d_n} \delta_{p,0} \right] = c_{d\sigma}^{\dagger} h \sum_n \sqrt{d_n} [a_{n0\sigma} + b_{n0\sigma}]. \quad (3.19)$$

Procedemos da mesma maneira para o segundo termo da equação 3.15 e escrevendo todos os termos juntos encontramos:

$$\int_{-1}^1 d\varepsilon h(\varepsilon) c_{d\sigma}^{\dagger} a_{\varepsilon\sigma} = h \sum_n \sqrt{d_n} \left[c_{d\sigma}^{\dagger} (a_{n0\sigma} + b_{n0\sigma}) + (a_{n0\sigma}^{\dagger} + b_{n0\sigma}^{\dagger}) c_{d\sigma} \right]. \quad (3.20)$$

A equação 3.20 é a discretização do terceiro termo do Hamiltoniano da equação 3.6 para uma hibridização constante em cada intervalo.

Agora vamos introduzir uma função $h(\varepsilon)$ [veja Bulla, Pruschke e Hewson (80)]:

$$h(\varepsilon) = h_n^{\pm}, \quad x_{n+1} < \pm \varepsilon < x_n, \quad (3.21)$$

em que $h_n^{\pm}$ é dado pela média da função de hibridização $\Delta(\omega)$ dentro dos respectivos intervalos $+, n$ e $-, n$:

$$h_n^{\pm 2} = \frac{1}{d_n} \int^{\pm,n} d\varepsilon \frac{1}{\pi} \Delta(\varepsilon). \quad (3.22)$$

Reescrevendo o primeiro termo da equação 3.15, obtemos

$$\int_{-1}^1 d\varepsilon h(\varepsilon) c_{d\sigma}^{\dagger} a_{\varepsilon\sigma} = \sum_{np} \int^{+,n} d\varepsilon h_n^{+} c_{d\sigma}^{\dagger} a_{np\sigma} \psi_{np}^{+} + \sum_{np} \int^{-,n} d\varepsilon h_n^{-} c_{d\sigma}^{\dagger} b_{np\sigma} \psi_{np}^{-}. \quad (3.23)$$

Substituindo a função dada em 3.12 e 3.22 na equação 3.23 e calculando o primeiro termo da equação dada acima, encontramos

$$\sum_{np} c_{d\sigma}^{\dagger} \int^{+,n} d\varepsilon h_n^{+} a_{np\sigma} \psi_{np}^{+} = \sum_{np} c_{d\sigma}^{\dagger} \frac{\gamma_n^{+}}{\sqrt{\pi}} a_{np\sigma} \delta_{p,0} = \sum_n c_{d\sigma}^{\dagger} \frac{\gamma_n^{+}}{\sqrt{\pi}} a_{n0\sigma}, \quad (3.24)$$

onde $\gamma_n^{\pm 2} = \int^{\pm,n} d\varepsilon \Delta(\varepsilon)$. Procedendo da mesma maneira com o segundo termo da equação 3.23

encontra-se:

$$\sum_{np} c_{d\sigma}^\dagger \int^{-,n} d\epsilon h_n^- b_{np\sigma} \psi_{np}^- = \sum_{np} c_{d\sigma}^\dagger \frac{\gamma_n^-}{\sqrt{\pi}} b_{np\sigma} \delta_{p,0} = \sum_n c_{d\sigma}^\dagger \frac{\gamma_n^-}{\sqrt{\pi}} b_{n0\sigma}. \quad (3.25)$$

Somando os termos encontrados em 3.24 e 3.25:

$$\int_{-1}^1 d\epsilon h(\epsilon) c_{d\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} c_{d\sigma}^\dagger \sum_n (\gamma_n^+ a_{n0\sigma} + \gamma_n^- b_{n0\sigma}). \quad (3.26)$$

A segunda parte da equação da hibridização da equação 3.6 é simplesmente o complexo conjugado da equação 3.26:

$$\int_{-1}^1 d\epsilon h(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^\dagger c_{d\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_n (\gamma_n^- a_{n0\sigma}^\dagger + \gamma_n^+ b_{n0\sigma}^\dagger). \quad (3.27)$$

Precisamos agora discretizar o termo do Hamiltoniano que descreve a banda de condução:

$$\int_{-1}^1 d\epsilon g(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma}, \quad (3.28)$$

escrevendo a equação 3.13 na 3.29 considerando uma soma sobre p e p' encontramos:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 d\epsilon g(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma} &= \sum_{np} (\xi_n^+ a_{np\sigma}^\dagger a_{np\sigma} + \xi_n^- b_{np\sigma}^\dagger b_{np\sigma}) \\ &+ \sum_{n,p \neq p'} \left[\alpha_n^+(p, p') a_{np\sigma}^\dagger a_{np'\sigma} - \alpha_n^-(p, p') b_{np\sigma}^\dagger b_{np'\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Note que o primeiro termo do lado direito da equação 3.29 onde $p = p'$ é diagonal no índice p . O conjunto discreto de energia $\xi_n^\pm$ (77) é definido da forma:

$$\xi_n^\pm = \frac{\int^{\pm,n} \Delta(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{\int^{\pm,n} \Delta(\epsilon) d\epsilon}. \quad (3.30)$$

Escrevamos as integrais da equação 3.30 em termos de Λ , separadamente, definindo:

$$\frac{\alpha_n^\pm}{\gamma_n^{(\pm)2}} = \frac{\int^{\pm,n} \Delta(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{\int^{\pm,n} \Delta(\epsilon) d\epsilon}, \quad (3.31)$$

em que, no intervalo apropriado, escrevemos em função de ω :

$$\alpha_n^+ = \int_{x_{n+1}}^{x_n} \Delta(\omega) \omega d\omega \quad \text{e} \quad \alpha_n^- = \int_{-x_n}^{-x_{n+1}} \Delta(\omega) \omega d\omega. \quad (3.32)$$

A função de hibridização é escrita como:

$$\Delta(\omega) = \pi V^2 \rho(\omega). \quad (3.33)$$

Para uma banda de condução plana, a densidade de estados será constante (veja equação 2.29):

$$\rho(\omega) = \rho_0 = 1/2D, \quad (3.34)$$

onde $D = 1$. Substituindo $\Delta(\omega)$ nas integrais 3.32 e resolvendo dentro do limite encontramos:

$$\alpha_n^\pm = \int^{\pm, n} \pi V^2 \frac{1}{2} \omega d\omega. \quad (3.35)$$

Substituindo o intervalo apropriado encontramos a expressão para α_n^+ :

$$\alpha_n^+ = \pi V^2 \frac{1}{2} \int_{x_{n+1}}^{x_n} \omega d\omega = \pi V^2 \frac{1}{4} (x_n^2 - x_{n+1}^2).$$

Procedendo da mesma forma para α_n^- encontramos uma expressão semelhante ao encontrado para α_n^+ :

$$\alpha_n^- = \pi V^2 \frac{1}{2} \int_{x_{n+1}}^{x_n} \omega d\omega = \pi V^2 \frac{1}{4} (x_{n+1}^2 - x_n^2). \quad (3.36)$$

Lembrando que $x_n = \pm \Lambda^n$ obtemos

$$\alpha_n^+ = \pi V^2 \frac{1}{4} \Lambda^{-2n} (1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-1}), \quad (3.37)$$

e

$$\alpha_n^- = -\pi V^2 \frac{1}{4} \Lambda^{-2n} (1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-1}). \quad (3.38)$$

Procedendo da mesma maneira para $\gamma_n^{(\pm)2}$ obtemos

$$\gamma_n^{(+)2} = \int^{+, n} \Delta(\omega) d\omega = \frac{\pi V^2}{2} \int_{x_{n+1}}^{x_n} d\omega \quad (3.39)$$

$$= \frac{\pi V^2}{2} \Lambda^{-n} (1 - \Lambda^{-1}). \quad (3.40)$$

Analogamente, obtemos um termo semelhante para $\gamma_n^{(-)2}$:

$$\gamma_n^{(+)2} = \gamma_n^{(-)2} = \frac{\pi V^2}{2} \Lambda^{-n} (1 - \Lambda^{-1}). \quad (3.41)$$

Substituindo a equação 3.41 e 3.37 em 3.31 determinamos $\xi_n^\pm$ em termos de Λ ,

$$\xi_n^\pm = \pm \frac{1}{2} \Lambda^{-n} (1 + \Lambda^{-1}). \quad (3.42)$$

Falta escrever o segundo termo da equação 3.29 em termos do parâmetro de discretização Λ . Este termo soma sobre $p \neq p'$ e recupera o contínuo da banda. Para uma dispersão linear $g(\varepsilon) = \varepsilon$ os fatores $\alpha_n^\pm(p, p')$ são definidos resolvendo a integral

$$\alpha_n^\pm(p, p') = \sum_{n, p, p'} a_{np\sigma}^\dagger a_{np'\sigma} \frac{1}{d_n} \int_{x_{n+1}}^{x_n} \varepsilon e^{2\pi i(p'-p)\varepsilon/d_n} d\varepsilon. \quad (3.43)$$

Substituindo d_n por $\Lambda^{-n}(1 - \Lambda^{-1})$ e os intervalos $x_n = \Lambda^{-n}$ e $x_{n+1} = \Lambda^{-(n+1)}$ e lembrando que $d_n = x_n - x_{n+1}$ podemos escrever que $\Lambda^{-(n+1)} = \Lambda^{-n} - \Lambda^{-n}(1 - \Lambda^{-1})$ encontra-se:

$$\alpha_n^\pm(p, p') = \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} \frac{\Lambda^{-n}}{p' - p} e^{\frac{2\pi i(p'-p)}{1 - \Lambda^{-1}}}. \quad (3.44)$$

A discretização do Hamiltoniano é obtida desconsiderando os termo de $p \neq 0$ na expressão da banda de condução. O argumento que podemos utilizar é que os estados $p \neq 0$ acoplam indiretamente à impureza e o acoplamento entre os estados $p = 0$ e $p \neq 0$ tem um prefator dado por $(1 - \Lambda^{-1})$ o qual tende à zero no limite de $\Lambda \rightarrow 1$. Sendo assim, pode-se considerar os acoplamentos dos estados com $p \neq 0$ como pequenos parâmetros e consider o acoplamento $p = 0$ como passo de ordem zero em uma expansão com relação ao coeficiente $\alpha_n^\pm(p, p')$. Os resultados obtidos dos estados $p = 0$ são bons para valores do parâmetro Λ grandes como $\Lambda = 2$. Para todos os cálculos do NRG os termos de $p \neq 0$ não foram considerados. Após eliminar $p \neq 0$ e renomeando os termos $a_{n0\sigma} \equiv a_{n\sigma}$ escrevemos o Hamiltoniano discretizado sob a forma

$$\begin{aligned} H = & H_{imp} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger \sum_n (\gamma_n^+ a_{n\sigma} + \gamma_n^- b_{n\sigma}) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\sigma} \left(\sum_n \gamma_n^+ a_{n\sigma}^\dagger + \gamma_n^- b_{n\sigma}^\dagger \right) c_{d\sigma} \\ & + \sum_{n\sigma} \left(\xi_n^+ a_{n\sigma}^\dagger a_{n\sigma} + \xi_n^- b_{n\sigma}^\dagger b_{n\sigma} \right). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Após a discretização logarítmica nos termos da banda de condução e de acoplamento o próximo passo é transformar os termos discretizados em uma cadeia linear semi-infinita. A próxima seção mostrará como esta transformação é feita no Hamiltoniano descrito na equação 4.54.

3.3 Mapeamento numa cadeia linear semi-infinita

Inicia-se a transformação do Hamiltoniano da equação 4.54 considerando o primeiro sítio da cadeia representando os graus de liberdade da impureza, veja a figura 13. Na cadeia, a impureza acopla-se diretamente apenas ao sítio da banda de condução com operador $c_{0\sigma}^{(\dagger)}$ definido da forma:

$$c_{0\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\xi_0}} \sum_n \left(\gamma_n^+ a_{n\sigma}^\dagger + \gamma_n^- b_{n\sigma}^\dagger \right), \quad (3.46)$$

com a constante de normalização sendo:

$$\xi_0 = \sum_n [(\gamma_n^+)^2 + (\gamma_n^-)^2] = \int_{-1}^1 d\varepsilon \Delta(\varepsilon), \quad (3.47)$$

e o termo de hibridização será reescrito como

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} c_{d\sigma}^\dagger \sum_n (\gamma_n^+ a_{n\sigma} + \gamma_n^- b_{n\sigma}) = \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} c_{d\sigma}^\dagger c_{0\sigma}. \quad (3.48)$$

Procede-se da mesma forma para o termo do conjugado Hermitiano. Para uma hibridização independente de $\mathbf{k}$, $V_{\mathbf{k}} = V$ na equação 3.4, então o acoplamento na equação 3.48 reduz-se a $\sqrt{\xi_0/\pi} = V$. O operador $c_{0\sigma}^\dagger$ representa o primeiro sítio da banda de condução na cadeia semi-infinita. Esses operadores não são ortogonais aos operadores $a_{n\sigma}^{(\dagger)}$ e $b_{n\sigma}^{(\dagger)}$. Construindo um novo conjunto de operadores ortogonais por um procedimento padrão de tridiagonalização (81) resulta no Hamiltoniano desejado (82),

$$H = H_{imp} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_\sigma (c_{d\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^\dagger c_{d\sigma}) + \sum_{\sigma, n=0}^\infty \left[\varepsilon_n c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + t_n (c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma}) \right], \quad (3.49)$$

com os operadores $c_{n\sigma}^{(\dagger)}$ correspondendo ao n -ésimo sítio da banda de condução na cadeia. Os parâmetros da cadeia são as energias por sítio ε_n e os elementos de acoplamento t_n . Os operadores $c_{n\sigma}^{(\dagger)}$ na equação 3.49 e os operadores $\{a_{n\sigma}^{(\dagger)}, b_{n\sigma}^{(\dagger)}\}$ 4.54 são relacionados via transformação ortogonal:

$$a_{n\sigma} = \sum_{m=0}^\infty u_{mn} c_{m\sigma}, \quad b_{n\sigma} = \sum_{m=0}^\infty v_{mn} c_{m\sigma}, \quad (3.50)$$

e

$$c_{n\sigma} = \sum_{m=0}^\infty (u_{mn} a_{m\sigma} + v_{mn} b_{m\sigma}). \quad (3.51)$$

Da definição de $c_{0\sigma}$ dada na equação 3.46 podemos determinar os coeficientes u_{0m} e v_{0m} :

$$u_{0m} = \frac{\gamma_m^+}{\sqrt{\xi_0}}, \quad v_{0m} = \frac{\gamma_m^-}{\sqrt{\xi_0}}. \quad (3.52)$$

As expressões para os outros coeficientes u_{nm} e v_{nm} , podem ser deduzidas das seguintes relações de recorrência descrito no apêndice A do artigo do Bulla de 2005, ver referência (82). Para determinar essas relações, substitui-se o correspondente de $a_{n\sigma}$ e $b_{n\sigma}$ da equação 3.51 na banda de condução do Hamiltoniano 4.54 e compara-se termo a termo da banda de condução da equação 3.49:

$$\sum_{\sigma} \sum_m (\xi_n^+ u_{nm}^2 + \xi_n^- v_{nm}^2) c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} = \sum_{\sigma, n=0}^{\infty} \left[\epsilon_n c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + t_n (c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma}) \right]. \quad (3.53)$$

Fazendo $m = 0$ na equação do lado esquerdo e abrindo o somatório na equação do lado direito encontramos:

$$\epsilon_0 = \sum_n (\xi_n^+ u_{0n}^2 + \xi_n^- v_{0n}^2). \quad (3.54)$$

Substituindo os valores de u_{0m} e v_{0m} , obtemos

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\xi_0} \sum_n (\xi_n^+ \gamma_n^{+2} + \xi_n^- \gamma_n^{-2}). \quad (3.55)$$

Como sabemos conhecemos as expressões para $\xi_n^\pm$ e $\gamma_n^\pm$, então substituindo na equação 3.55 obtemos:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\xi_0} \int_{-1}^1 d\epsilon \Delta(\epsilon) \epsilon. \quad (3.56)$$

Escrevendo outros termos da relação de recorrência obtemos

$$\sum_n (\xi_n^+ a_{n\sigma}^\dagger u_{0n} + \xi_n^- b_{n\sigma}^\dagger v_{0n}) c_{0\sigma} = \epsilon_0 c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + t_0 c_{1\sigma}^\dagger c_{0\sigma}, \quad (3.57)$$

$$t_0 c_{1\sigma}^\dagger = \sum_n \left[(\xi_n^+ a_{n\sigma}^\dagger u_{0n} + \xi_n^- b_{n\sigma}^\dagger v_{0n}) - \epsilon_0 c_{0\sigma}^\dagger \right], \quad (3.58)$$

Resolvendo para $c_{1\sigma}^\dagger$ encontramos

$$c_{1\sigma}^\dagger = \frac{1}{t_0} \sum_n \left[(\xi_n^+ - \epsilon_0) u_{0n} a_{n\sigma}^\dagger + (\xi_n^- - \epsilon_0) v_{0n} b_{n\sigma}^\dagger \right]. \quad (3.59)$$

Podemos então determinar u_{1n} e v_{1n} :

$$u_{1n} = \frac{1}{t_0} (\xi_n^+ - \epsilon_0) u_{0n}, \quad v_{1n} = \frac{1}{t_0} (\xi_n^- - \epsilon_0) v_{0n}. \quad (3.60)$$

Pela condição de normalização, a soma do módulo ao quadrado dos coeficientes u_{1n} e v_{1n} é 1.

Assim:

$$\sum_n [(u_{1n})^2 + (v_{1n})^2] = 1, \quad (3.61)$$

$$1 = \frac{1}{t_0^2} \sum_n [(\xi_n^+ - \varepsilon_0)^2 u_{0n}^2 + (\xi_n^- - \varepsilon_0)^2 v_{0n}^2]. \quad (3.62)$$

Logo,

$$t_0^2 = \sum_n [(\xi_n^+ - \varepsilon_0)^2 u_{0n}^2 + (\xi_n^- - \varepsilon_0)^2 v_{0n}^2]. \quad (3.63)$$

Substituindo o valor de u_{0n} e v_{0n} na equação 3.63, podemos então escrever o valor de t_0 da forma:

$$t_0^2 = \frac{1}{\xi_0} \sum_n [(\xi_n^+ - \varepsilon_0)^2 (\gamma_n^+)^2 + (\xi_n^- - \varepsilon_0)^2 (\gamma_n^-)^2]. \quad (3.64)$$

Para $n \geq 1$, comparamos os dois lados da igualdade da 3.53 encontramos a primeira relação:

$$\varepsilon_n = \sum_m (\xi_m^+ u_{nm}^2 + \xi_m^- v_{nm}^2). \quad (3.65)$$

Estendendo para todos os outros valores t_n obtemos:

$$t_n^2 = \sum_m [(\xi_m^+)^2 u_{nm}^2 + (\xi_m^-)^2 v_{nm}^2] - t_{n-1}^2 - \varepsilon_n^2, \quad (3.66)$$

$$u_{n+1,m} = \frac{1}{t_n} [(\xi_m^+ - \varepsilon_n) u_{nm} - t_{n-1} u_{n-1,m}], \quad (3.67)$$

e

$$v_{n+1,m} = \frac{1}{t_n} [(\xi_m^- - \varepsilon_n) v_{nm} - t_{n-1} v_{n-1,m}]. \quad (3.68)$$

Podemos escrever os termos da relação de recorrência descritas acima em função do parâmetro de discretização. As funções $\xi_n^\pm$ e $\gamma_n^{(\pm)2}$ já foram determinadas em termos de Λ . A partir disto podemos determinar as expressões para u_{0m} , v_{0m} , u_{1m} , v_{1m} e t_0 :

$$u_{0m} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \Lambda^{-1})^{1/2} \Lambda^{-m/2} \quad e \quad v_{0m} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \Lambda^{-1})^{1/2} \Lambda^{-m/2}. \quad (3.69)$$

Agora podemos escrever o mesmo para os termos u_{1m} e v_{1m} :

$$u_{1m} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \Lambda^{-3})^{1/2} \Lambda^{-3m/2}, \quad (3.70)$$

$$v_{1m} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \Lambda^{-3})^{1/2} \Lambda^{-3m/2}, \quad (3.71)$$

e para t_0 :

$$t_0 = \frac{1}{2} \frac{(1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-1})^{1/2}}{\sqrt{1 - \Lambda^{-3}}}. \quad (3.72)$$

Para os termos de recorrência $u_{n+1,m}$ e $v_{n+1,m}$ com $n \geq 1$ temos:

$$u_{n+1,m} = \frac{1}{t_n} \left[\frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \Lambda^{-m} u_{nm} - t_{n-1} u_{n-1,m} \right], \quad (3.73)$$

$$v_{n+1,m} = \frac{1}{t_n} \left[\frac{-1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \Lambda^{-m} v_{nm} - t_{n-1} v_{n-1,m} \right]. \quad (3.74)$$

O termo de acoplamento t_n pode ser escrito em termos de Λ da forma:

$$t_n = \frac{(1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-n-1})}{2\sqrt{1 - \Lambda^{-2n-1}}\sqrt{1 - \Lambda^{-2n-3}}} \Lambda^{-n/2}. \quad (3.75)$$

No limite de n grande a equação 3.75 se reduz a:

$$t_n \longrightarrow \frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \Lambda^{-n/2}. \quad (3.76)$$

3.4 Diagonalização iterativa do Hamiltoniano

O Hamiltoniano da equação 3.49 pode ser escrito como uma série de Hamiltonianos H_N ($N = 0, 1, 2, \dots$) o qual se aproxima de H no limite de $N \rightarrow \infty$:

$$H = \lim_{N \rightarrow \infty} \Lambda^{-(N-1)/2} H_N, \quad (3.77)$$

onde

$$\begin{aligned} H_N = \Lambda^{(N-1)/2} & \left[\kappa H_{imp} + \kappa \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} (c_{d\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}) + \sum_{\sigma, n=0}^N \epsilon_n c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} \right. \\ & \left. + \sum_{\sigma, n=0}^{N-1} t_n (c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+1,\sigma} + c_{n+1,\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma}) \right], \end{aligned} \quad (3.78)$$

em que $\kappa = 2(1 + \Lambda^{-1})^{-1}$ [veja Ref. (83)]. O fator $\Lambda^{(N-1)/2}$ na equação 3.78 é introduzido para cancelar a dependência N de t_{N-1} o elemento de matriz de acoplamento entre os dois últimos sítios de H_N . A partir do Hamiltoniano H_N que descreve uma cadeia de tamanho N , podemos contruir um

Hamiltoniano H_{N+1} que descreve uma cadeia de tamanho $N + 1$ por:

$$H_{N+1} = \sqrt{\Lambda} H_N + \Lambda^{N/2} \sum_{\sigma} \varepsilon_{N+1} c_{N+1,\sigma}^{\dagger} c_{N+1,\sigma} + \Lambda^{N/2} \sum_{\sigma} t_N (c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N+1,\sigma} + c_{N+1,\sigma}^{\dagger} c_{N\sigma}). \quad (3.79)$$

O ponto de partida para construir a série de Hamiltonianos é dado por:

$$H_0 = \Lambda^{-1/2} \left[\kappa H_{imp} + \kappa \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} (c_{d\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}) + \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right]. \quad (3.80)$$

Este Hamiltoniano corresponde á impureza e ao primeiro sítio da banda de condução, como observado na figura esquemática 15, onde a impureza é representada pelo círculo preenchido conectado ao primeiro sítio da banda representada pelo círculo vazio.

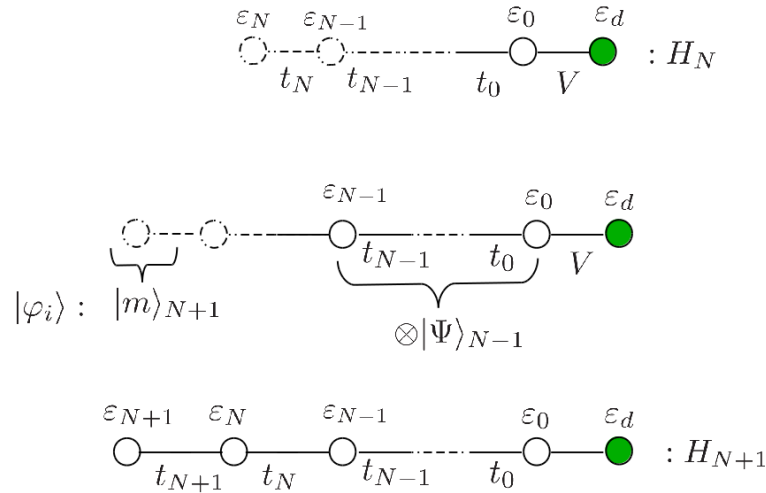


Figura 15: Em cada passo da diagonalização iterativa um sítio da cadeia é adicionado no Hamiltoniano H_N . Uma base $|\varphi_i\rangle$ para o Hamiltoniano resultante H_{N+1} é formado pelos autoestados de H_N , $|\Psi\rangle_N$ e uma base é adicionada ao sítio $|m\rangle_{N+1}$.

Dependendo das diferentes simetrias do sistema podemos considerar o Hamiltoniano em blocos diagonais. Nesta tese as simetrias usadas serão a carga total $Q_N = \sum_{n=0, \sigma}^N (c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} - 1) + (c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1)$ e a projeção total da componente na direção z , $S_z^{(N)} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N (c_{n\uparrow}^{\dagger} c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^{\dagger} c_{n\downarrow}) + \frac{1}{2} (c_{d\uparrow}^{\dagger} c_{d\uparrow} - c_{d\downarrow}^{\dagger} c_{d\downarrow})$. Vamos escrever o Hamiltoniano H_{N+1} a partir do Hamiltoniano H_N na equação 3.78. Para escrever o Hamiltoniano H_{N+1} , precisamos de uma base completa para o sistema na iteração $N + 1$. Escrevendo as bases $|\varphi_i\rangle_{N+1}$ em termos de Q e S_z encontramos os elementos de matriz:

$$H_{N+1}(Q, S_z) = {}_{N+1} \langle Q, S_z, r | H_{N+1} | Q, S_z, r' \rangle_{N+1}. \quad (3.81)$$

O Hamiltoniano H_{N+1} está definido na equação 3.79. Onde o ket $|Q, S_z, r'\rangle_{N+1}$ será escrito na forma:

$$|Q, S_z, r'\rangle_{N+1} = |\varphi_i\rangle_{N+1} = |m\rangle_{N+1} \otimes |\Psi\rangle_N, \quad (3.82)$$

que é o vetor de base em cada bloco. Podemos suprimir o subíndice $N+1$ no ket $|m\rangle$, já que todos são iguais. Notamos que o vetor de base $|\varphi_i\rangle_{N+1}$ é definido como o produto de estados $|m\rangle \otimes |\Psi\rangle_N$. Podemos justificar a escolha desta ordem ($|\Psi\rangle_N$ à direita) para que ao calcularmos os elementos de matriz do Hamiltoniano 3.79 na base $|\varphi_i\rangle$ não seja necessário conhecer o número de elétrons em $|\Psi\rangle_N$ quando $c_{N+1,\sigma}^\dagger$ atuará em $|m\rangle$.

Os vetores de base no espaço de Hilbert de um dado sítio serão escritos como:

$$S = \{|m\rangle\} = \{|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}, \quad (3.83)$$

onde adotamos a seguinte convenção: $|\uparrow\rangle = c_{\uparrow}^\dagger|0\rangle$, $|\downarrow\rangle = c_{\downarrow}^\dagger|0\rangle$ e $|\uparrow\downarrow\rangle = c_{\uparrow}^\dagger c_{\downarrow}^\dagger|0\rangle$.

Supondo que conhecemos os estados de base para o sistema na iteração $N+1$. Vamos então calcular em detalhes os termos do Hamiltoniano. Utilizando a equação 3.82 obtemos:

$${}_{N+1}\langle Q, S_z, r | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} | Q, S_z, r' \rangle_{N+1} = {}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | \otimes \langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} | m' \rangle \otimes |\Psi_\ell^{(i)}\rangle_N \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} &= {}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | \Psi_{\ell'}^{(i)} \rangle_N \langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} | m' \rangle \\ &= \varepsilon_{N+1\sigma}^m \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \end{aligned} \quad (3.85)$$

onde $|\Psi_\ell^{(i)}\rangle_N$ é o ℓ -ésimo autoestado do i -ésimo bloco do Hamiltoniano H_N da iteração anterior.

O terceiro termo da equação 3.79:

$${}_{N+1}\langle Q, S_z, r | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N\sigma} | Q, S_z, r' \rangle_{N+1} = {}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | \otimes \langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N\sigma} | m' \rangle \otimes |\Psi_\ell^{(i)}\rangle_N \quad (3.86)$$

$$= (-1)^{N_{m'}} \langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger | m' \rangle {}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | c_{N\sigma} | \Psi_\ell^{(i)} \rangle_N. \quad (3.87)$$

Observe que agora precisamos conhecer dois elementos de matriz, ${}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | c_{N\sigma} | \Psi_\ell^{(i)} \rangle_N$ e $\langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger | m' \rangle$. Note que precisamos conhecer ${}_N\langle \Psi_\ell^{(i)} | c_{N\sigma} | \Psi_\ell^{(i)} \rangle_N$ da iteração anterior. O que fazemos é calcular essa quantidade a cada iteração para utilizá-la na iteração seguinte. O fator $(-1)^{N_{m'}}$ na expressão 3.87, onde $N_{m'} = 0, 1$ é o número de elétrons no ket $|m'\rangle$, resulta das relações de comutação dos operadores fermiônicos. O termo $c_{N\sigma}$ atuará somente em $|\Psi_\ell^{(i)}\rangle_N$.

Escrevendo os elementos de matriz $\langle m | c_{N+1\sigma}^\dagger | m' \rangle$, que sempre serão uma matriz 4×4 escrito nas

bases dadas em 3.83, temos a matriz para o spin up $[c_{N\uparrow}^\dagger]_{mm'}$:

$$[c_{N\uparrow}^\dagger]_{mm'} = I_{4 \times 4}(\delta_{m2}\delta_{m'1} + \delta_{m4}\delta_{m'3}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.88)$$

onde $I_{4 \times 4}$ é a matriz identidade e, para spin down $[c_{N\downarrow}^\dagger]_{mm'}$:

$$[c_{N\downarrow}^\dagger]_{mm'} = I_{4 \times 4}(\delta_{m3}\delta_{m'1} - \delta_{m4}\delta_{m'2}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.89)$$

Dentre os vários elementos de matriz a serem calculados, precisamos determinar os elementos de matriz para $_{N+1}\langle \phi_\ell^{(i)} | c_{d\sigma} | \phi_{\ell'}^{(i')} \rangle_{N+1}$. Na próxima seção mostraremos o cálculo das propriedades termodinâmicas bem como as propriedades dinâmicas. Para isso será necessário o cálculo da função de Green, $G_{dd}(\omega)$, para a qual necessário determinar os elementos de matriz $c_{d\sigma}$. O operador $c_{d\sigma}$ aniquila um elétron na impureza e é necessário ser recalculado a cada iteração. Ao diagonalizar o Hamiltoniano na iteração $N + 1$, podemos escrever os autoestados como:

$$|\Psi_\ell^{(i)}\rangle_{N+1} = \sum_k A_{\ell k}^{(i)} |m\rangle \otimes |\Psi_j^{(r)}\rangle_N, \quad (3.90)$$

onde $A_{\ell k}^{(i)}$ é a matriz que diagonaliza o i -ésimo bloco na iteração $N + 1$. A uma dada iteração $N + 1$ o elemento de matriz é dado por:

$$\begin{aligned} {}_{N+1}\langle \Psi_\ell^{(i)} | c_{d\sigma} | \Psi_{\ell'}^{(i')} \rangle_{N+1} &= \sum_k [A_{\ell k}^{(i)}]^\dagger {}_N\langle \Psi_j^{(r)} | \otimes \langle m | c_{d\sigma} \sum_{k'} A_{j'k'}^{(i')} |m'\rangle \otimes |\Psi_{j'}^{(r')}\rangle_N \\ &= (-1)^{N_{m'}} \sum_{kk'} [A_{\ell k}^{(i)}]^\dagger A_{\ell'k'}^{(i')} {}_N\langle \Psi_j^{(r)} | c_{d\sigma} | \Psi_{j'}^{(r')}\rangle_N \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (3.91)$$

Observa-se na equação 3.91 que é preciso conhecer os elementos de matriz ${}_N\langle \Psi_j^{(r)} | c_{d\sigma} | \Psi_{j'}^{(r')}\rangle_N$ da iteração anterior, onde o ket $|\Psi_j^{(r)}\rangle_N$ é o j -ésimo vetor no r -ésimo bloco na iteração N . De fato, observa-se que este elemento de matriz deve ser calculado iterativamente a partir da impureza.

Uma vez escolhido a simetria do sistema o Hamiltoniano pode ser escrito na forma de um bloco diagonal, onde dentro de cada bloco todos os estados tem a mesma simetria. Desta maneira os blocos serão identificados através dos índices de seus números quânticos Q e S_z . Apresentamos um exemplo

para a construção dos blocos diagonais, uma impureza de um nível de energia ε_d conectado ao primeiro sítio da banda de condução. Para uma banda de condução simétrica temos $\varepsilon_0 = 0$, a equação 3.55 define o valor de ε_0 . Podemos verificar que se estende para todos os outros valores de ε_n definido na equação 3.65.

Como exemplo, vamos determinar os elementos de matriz da iteração inicial com o Hamiltoniano escrito na equação 3.80, onde consideramos somente a impureza conectada ao primeiro sítio da banda de condução com um acoplamento V , a figura 16 mostra um desenho esquemático. Escreveremos uma matriz de tamanho 16×16 dividida em 9 blocos. Construímos os blocos considerando somente a energia da impureza.

Podemos escrever os blocos da forma:

$$(Q, S_z) : \{|\varphi_i\rangle = |m\rangle_0 \otimes |\Psi_\ell^{(i)}\rangle_d, \quad (3.92)$$

onde $|\varphi_i\rangle$ é a base em cada bloco. Vamos agora escrever as bases e os elementos de matriz para cada bloco:

$$(-2, 0) : \{|\varphi_1\rangle = |0\rangle_0 \otimes |0\rangle_d \longrightarrow H(-2, 0) = \begin{pmatrix} 0 \end{pmatrix}, \quad (3.93)$$

$$(-1, 1/2) : \begin{cases} |\varphi_1\rangle = |\uparrow\rangle_0 \otimes |0\rangle_d \\ |\varphi_2\rangle = |0\rangle_0 \otimes |\uparrow\rangle_d \end{cases} \longrightarrow H(-1, 1/2) = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (3.94)$$

$$(-1, -1/2) : \begin{cases} |\varphi_1\rangle = |\downarrow\rangle_0 \otimes |0\rangle_d \\ |\varphi_2\rangle = |0\rangle_0 \otimes |\downarrow\rangle_d \end{cases} \longrightarrow H(-1, -1/2) = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (3.95)$$

$$(0, 0) : \begin{cases} |\varphi_1\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle_0 \otimes |0\rangle_d \\ |\varphi_2\rangle = |0\rangle_0 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_d \\ |\varphi_3\rangle = |\downarrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\rangle_d \\ |\varphi_4\rangle = |\uparrow\rangle_0 \otimes |\downarrow\rangle_d \end{cases} \longrightarrow H(0, 0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -V & V \\ 0 & 2\varepsilon_d + U & -V & V \\ -V & -V & \varepsilon_d & 0 \\ V & V & 0 & \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (3.96)$$

$$(0, -1) : \{|\varphi_1\rangle = |\downarrow\rangle_0 \otimes |\downarrow\rangle_d \longrightarrow H(0, -1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (3.97)$$

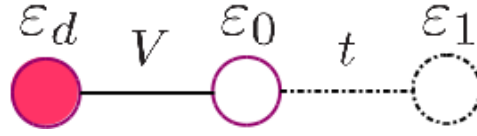


Figura 16: Desenho esquemático de uma impureza com energia ε_d conectada diretamente a um sítio da banda de condução com energia ε_0 com acoplamento V . O primeiro sítio da banda está conectado ao segundo sítio da banda com acoplamento t .

$$(0, 1) : \{|\varphi_1\rangle = |\downarrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\rangle_d \longrightarrow H(0, 1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (3.98)$$

$$(1, -1/2) : \begin{cases} |\varphi_1\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle_0 \otimes |\downarrow\rangle_d \\ |\varphi_2\rangle = |\downarrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_d \end{cases} \longrightarrow H(1, -1/2) = \begin{pmatrix} \varepsilon_d & -V \\ -V & 2\varepsilon_d + U \end{pmatrix}, \quad (3.99)$$

$$(1, 1/2) : \begin{cases} |\varphi_1\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\rangle_d \\ |\varphi_2\rangle = |\uparrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_d \end{cases} \longrightarrow H(1, 1/2) = \begin{pmatrix} \varepsilon_d & -V \\ -V & 2\varepsilon_d + U \end{pmatrix}, \quad (3.100)$$

$$(2, 0) : \{|\varphi_1\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle_0 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_d \longrightarrow (2\varepsilon_d + U). \quad (3.101)$$

O objetivo agora é estabelecer um modo iterativo para a diagonalização de H_N . Agora será construído as bases para H_{N+1} :

$$|\varphi_i\rangle_{N+1} = |m\rangle \otimes |\Psi\rangle_N, \quad (3.102)$$

que são estados produtos dos autoestados de H_N e as bases $|m\rangle$ para o sítio adicionado. A partir destes novos estados de base encontra-se novos elementos de matriz para o Hamiltoniano H_{N+1} , cuja diagonalização desta matriz irá fornecer novos autovalores e novos autoestados $E^{(N+1)}$ e $|\Psi\rangle_{N+1}$, respectivamente.

Na figura 17(a) temos o espectro de energia de muitas partículas $E^{(N)}$. A figura 17(b) mostra a escala global de energia pelo fator $\sqrt{\Lambda}$. Na figura 17(c) o conjunto de autovalores $E^{(N+1)}$ está deslocado, o número de estado aumento na adição de um novo sítio na cadeia, aumentando o número de graus de liberdade. A dimensão da matriz H_{N+1} cresce exponencialmente com N , resolve-se este problema através de um truncamento mantendo somente os autoestados N_s com as menores

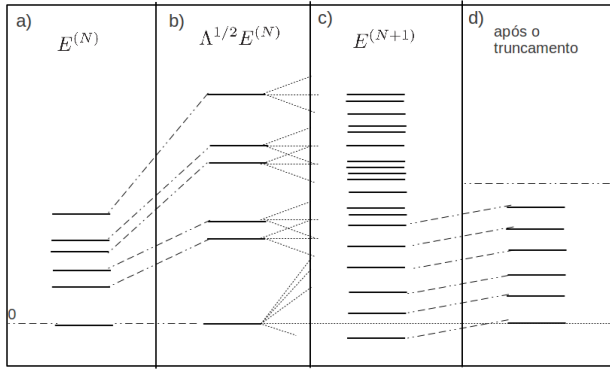


Figura 17: (a) Energia $E^{(N)}$ espectral de muitas partículas de uma Hamiltoniano H_N com a energia do estado fundamental em zero. (b) Relação entre os Hamiltonianos sucessivos com o fator de escala $\sqrt{\Lambda}$. (c) Espectro de muitas partículas $E^{(N+1)}$ de H_{N+1} calculada pela diagonalização da matriz Hamiltoniana. (d) O mesmo espectro após o truncamento onde somente os menores estados N_s são mantidos.

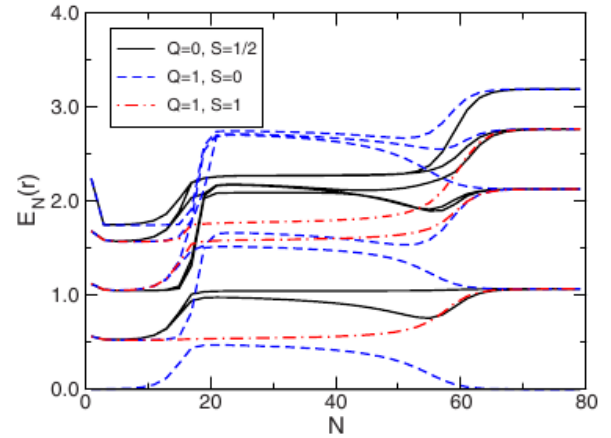


Figura 18: Fluxo de energia dos menores estados de muitas partículas para o modelo de Anderson de uma única impureza [figura foi retirada do artigo Rev. of Mod. Phys., **80**, 395 (2008)].

autoenergias de muitas partículas. Quando o espectro não varia a cada iteração, dizemos que atingiu o chamado ponto fixo de forte acoplamento. A figura 18 mostra a dependência da energia de muitas partículas $E^{(N)}$ com o número de iterações N , as energias são plotadas para um número ímpar de N . Isto é necessário devido ao espectro de muitas partículas apresentar oscilações de um sistema fermiônico de tamanho finito. Pode-se observar na figura 18 três regiões de pontos fixos, na região $N \approx 3 - 9$ o sistema está muito próximo do ponto fixo de orbital livre, sendo este ponto fixo $N \approx 11 - 17$ há um rápido cruzamento para o ponto fixo de momento local na região entre $N \approx 20 - 50$. Este ponto fixo é caracterizado pelo spin da impureza fracamente acoplado ao spin da banda de condução.

O ponto fixo de momento local é instável e após o cruzamento característico o sistema se aproxima do ponto fixo estável de forte acoplamento. Cada um destes pontos fixos estão descritos na última seção deste capítulo ao calcularmos as propriedades termodinâmicas de um sistema com um único nível de energia.

Na próxima seção apresentaremos os cálculos de algumas quantidades físicas determinadas através do grupo de renormalização numérico.

3.5 Cálculo das propriedades físicas

Na seção anterior discutimos as informações que podem ser extraídas do diagrama do fluxo de energia, bem como os pontos fixos que o sistema atinge. Vamos discutir agora como calcular as propriedades termodinâmicas, como a entropia e suscetibilidade magnética através do NRG.

Devemos primeiramente lembrar que os coeficientes t_n que surgem no Hamiltoniano 3.49 decaem com $\Lambda^{-n/2}$ para n grande, podendo ser usado para relacionar um certo comprimento de cadeia N com uma dada escala de temperatura. Diagonalizando o Hamiltoniano referente da equação 3.78 para um dado tamanho N da cadeia produz-se um conjunto de autovalores dado por $E_\ell^{(N)}$, onde a distância entre os menores autovalores é da ordem de 1 devido ao reescalamamento com $\Lambda^{(N-1)/2}$. Para uma dada temperatura T escreve-se os autovalores da forma $E_\ell^{(N)} - E_0^{(N)} \gg \Lambda^{(N-1)/2} k_B T$, $E_0^{(N)}$ é a energia do estado fundamental que será exponencialmente suprimida pelo fator de Boltzmann, não contribuindo no cálculo das propriedades físicas.

As quantidades físicas relacionadas ao grau de liberdade da impureza são definidas como S_{imp} para a entropia, e χ_{imp} para a suscetibilidade magnética. Essas grandezas físicas serão tratadas no ensemble canônico em função da temperatura T .

A entropia é definida como a primeira derivada da energia livre de Helmholtz $F = -k_B T \ln Z$ produzindo o resultado analítico:

$$S(T)/k_B = \beta \langle H \rangle + \ln Z, \quad (3.103)$$

onde

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (3.104)$$

é a função de partição escrita no ensemble canônico e $\beta = 1/k_B T$. A entropia para a impureza pode ser escrita da forma $S_{imp}(T) = S(T) - S_0(T)$, onde $S(T)$ é a entropia total do sistema e $S_0(T)$ é a entropia na ausência da impureza.

Outra quantidade de extrema relevância para estudarmos o efeito Kondo é a suscetibilidade magnética, calculada da forma:

$$\chi(T) = \beta (\langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2), \quad (3.105)$$

onde S_z é o número quântico usado para classificar os estados em termos da projeção de spin. Da mesma forma que ocorre na entropia, a suscetibilidade magnética da impureza pode ser calculada da

forma $\chi_{imp}(T) = \chi(T) - \chi_0(T)$. Em geral, costumamos calcular o momento magnético, μ^2 , ao invés da susceptibilidade, o qual é escrito como $\mu^2 = \chi/\beta$ e calculado explicitamente por:

$$\mu^2 = \frac{1}{Z} \sum_n [\langle \Psi_n | S_z^2 | \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | S_z | \Psi_n \rangle^2] \times e^{-\beta E_n}, \quad (3.106)$$

onde E_n e $|\Psi_n\rangle$ denotam, respectivamente, as autoenergias e os autoestados do Hamiltoniano calculados dentro do NRG.

Podemos agora, para uma dada temperatura, restringir o espaço de Hilbert para a interação NRG N que satisfaça a equação $\beta_N = (k_B T_N)^{-1}$, onde $\bar{\beta}$ é da ordem de 1. Com o correspondente Hamiltoniano denotado por $H^{(N)}$ introduz-se a quantidade:

$$S^{(N)}/k_B := \beta \langle H^{(N)} \rangle + \ln Z^{(N)}, \quad (3.107)$$

com

$$Z^{(N)} = \sum_i e^{-\beta_N E_i^{(N)}}. \quad (3.108)$$

A contribuição da impureza para a entropia para uma dada temperatura $k_B T_N := \Lambda^{-(N-1)/2}/\bar{\beta}$ pode ser obtida como:

$$S_{imp}(T_N) \approx S^{(N)} - S_0^{(N)}, \quad (3.109)$$

e da mesma forma para o momento magnético:

$$\mu_{imp}^2(T_N) \approx [\chi^{(N)} - \chi_0^{(N)}]/\beta_N. \quad (3.110)$$

A entropia e a suscetibilidade são quantidades físicas que podem ser obtidas diretamente do espectro do Hamiltoniano, outras quantidades locais requerem o cálculo dos elementos da matriz local. Então podemos calcular o valor esperado da ocupação local $n_\sigma = \langle c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \rangle$ da forma:

$$\langle n_{d\sigma} \rangle(T_N) = \frac{1}{Z(T_N)} \sum_n \langle \Psi_n | c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} | \Psi_n \rangle_N e^{-\beta_N E_n^{(N)}}. \quad (3.111)$$

Em experimentos de transporte em pontos quânticos ou moléculas, a impureza magnética é acoplada a dois contatos metálicos como esquematizado na figura 19. Uma quantidade de interesse é a condutância do sistema no regime em torno de zero. Está diretamente associada a função de Green da impureza, como veremos adiante. Antes, porém, vamos escrever explicitamente o acoplamento entre

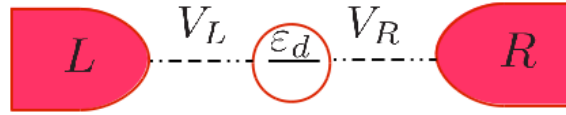


Figura 19: Impureza com um nível de energia ε_d conectada a dois reservatórios, um à direita com acoplamento V_R e outro à esquerda com acoplamento V_L .

a impureza e os dois contatos na forma:

$$H_{imp-res} = \sum_{\ell \mathbf{k} \sigma} V_{d\ell \mathbf{k}} (c_{d\sigma}^\dagger c_{\ell \mathbf{k} \sigma} + c_{\ell \mathbf{k} \sigma}^\dagger c_{d\sigma}) \quad (3.112)$$

onde $\ell = L, R$. Afim de acomodar os dois contatos no formalismo apresentado anteriormente podemos escrever o Hamiltoniano 3.112 como uma combinação linear "even" e "odd":

$$c_{e\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{R\mathbf{k}\sigma} + c_{L\mathbf{k}\sigma}) \quad (3.113)$$

e

$$c_{o\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{R\mathbf{k}\sigma} - c_{L\mathbf{k}\sigma}). \quad (3.114)$$

Então o Hamiltoniano poderá ser escrito da forma:

$$\begin{aligned} H_{imp-res} &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\sqrt{2}}{2} (V_{dR\mathbf{k}} + V_{dL\mathbf{k}}) (c_{d\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma}) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{2} (V_{dR\mathbf{k}} - V_{dL\mathbf{k}}) (c_{d\sigma}^\dagger c_{o\mathbf{k}\sigma} + c_{o\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma}). \end{aligned} \quad (3.115)$$

Assumimos o acoplamento independente de $\mathbf{k}$, $V_{d\ell \mathbf{k}} = V_{d\ell}$, e considerando que V_{dR} e V_{dL} são reais e simétricos, $V_{dR} = V_{dL} = V_d$, então o Hamiltoniano em 3.115 não dependerá do acoplamento anstissimétrico:

$$H_{imp-res} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_d (c_{d\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma}), \quad (3.116)$$

onde $t_d = \sqrt{2}V_d$. Dessa forma o Hamiltoniano do acoplamento entre a impureza e o reservatório pode ser escrito da forma dada na equação 3.4. A condutância linear através da impureza pode ser obtida através da fórmula de Landauer (84) definida como:

$$G(T) = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (-\partial f / \partial \omega) [-\text{Im } \mathcal{T}(\omega)], \quad (3.117)$$

onde

$$\mathcal{T}(\omega) = 2\pi\rho_0 \sum_{ij} V_{iL}^* G_{ij}(\omega) V_{jR}, \quad (3.118)$$

em que $G_0 = 2e^2/h$ é o quantum de condutância, $f(\omega/T) = (e^{\omega/T} + 1)^{-1}$ é a função de Fermi-Dirac os acoplamentos V_{iL}, V_{jR} são reais e simétricos $V_{iL} = V_{jR}$. Para uma impureza de um único nível $i = j = d$ (de acordo com a figura 19), então $V_{iL} = V_{jR} = V_d$. Finalmente, $G_{ij}(\omega) = G_{dd}(\omega)$ é a transformada de Fourier da função de Green escrita por $G(t-t') = -i\Theta(t-t')\langle [c_{d\sigma}(t), c_{d\sigma}^\dagger(t')] \rangle$. A função de Green será escrita na representação de Lehmann (59), calculada na frequência de $\omega_N = \frac{1}{2}(1 + \Lambda^{-1})\Lambda^{-(N-1)/2}$:

$$G_{dd}(\omega_N) = \frac{1}{Z} \sum_{nn'} \frac{|{}_N\langle \Psi_n | c_{d\sigma} | \Psi_{n'} \rangle_N|^2}{\omega_N + E_n^{(N)} - E_{n'}^{(N)} + i\eta} e^{(-\beta E_n^{(N)} + \beta E_{n'}^{(N)})}. \quad (3.119)$$

Para calcular a função de Green em 3.119, precisamos dos elementos de matriz ${}_N\langle \Psi_n | c_{d\sigma} | \Psi_{n'} \rangle_N$ já determinados em 3.91. Na próxima seção mostraremos os resultados numéricos das propriedades físicas realizados pelo NRG no modelo de Anderson de uma única impureza.

3.5.1 Efeito Kondo em uma impureza de um único nível: Resultados numéricos

Definimos também em seções anteriores o cálculo das propriedades termodinâmicas pelo método do grupo de renormalização numérico. Também em seções anteriores definimos as regiões denominadas pontos fixos que determina o truncamento no cálculo numérico. Nesta seção vamos calcular as propriedades físicas de um sistema de uma impureza com um nível de energia mostrando com os cálculos nos permitem explicar os pontos fixos, e estudar a física Kondo deste sistema.

Consideremos um sistema de uma impureza com um único nível de energia ε_d acoplado a dois reservatórios metálicos com acoplamento t , considerando $\varepsilon_d \ll \varepsilon_F$ e $\varepsilon_d + U \gg \varepsilon_F$, para baixas temperaturas, $T \ll |\varepsilon_d - \varepsilon_F|, |\varepsilon_d + U - \varepsilon_F|$, que garante que o nível da impureza estará ocupado por um único elétron. Desta forma o spin total da impureza será $S_z \neq 0$ produzindo uma correlação antiferromagnética entre o elétron localizado na impureza e os elétrons da banda de condução. A figura 5 mostra um desenho esquemático da correlação antiferromagnética. Devido a esta correlação um pico no nível de Fermi aparecerá na densidade de estados como observado na figura 22. Observa-se o pico no nível de Fermi em $\omega = 0$ que fornecerá um caminho adicional para os elétrons atravessarem a impureza, produzindo um aumento na condutância do sistema, que exibe o platô característico quando

ε_d varia por baixo de ε_F .

Vamos inicialmente discutir as propriedades termodinâmicas, a entropia e o momento magnético. As figuras 20 e 21 mostram a entropia e o momento em função da temperatura em escala logarítmica. As propriedades físicas foram calculadas para $\varepsilon_d = -0.25$, $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.0177$ valor obtido para $V = 0.075$. Nestas figuras podemos perceber as três regiões características dos pontos fixos já mencionados em seções anteriores.

A primeira região definida entre as temperaturas 10^0 e $10^{-1} \sim U$ é chamada de orbital livre, onde todos os possíveis estados são acessíveis a altas temperaturas. O nível da impureza pode estar vazio, unicamente ocupado por um elétron com spin "up" ou "down" ou duplamente ocupado com elétrons desemparelhados. Na figura 20 temos a entropia da impureza calculada de acordo com a equação 3.109, no regime de orbital livre temos um total de 4 estados acessíveis então a entropia atinge o valor de $\ln 4$. A figura 21 mostra o momento magnético da impureza que atinge o valor $1/8$ no regime de orbital livre para $T \rightarrow \infty$.

Quando a temperatura do sistema está entre 10^{-2} e 10^{-6} temos o segundo regime chamado de momento local. Neste regime o sistema está ocupado por um único elétron com spin "up" ou "down". Observe que a entropia mostra um platô em $\ln 2$ (linha pontilhada), ou seja, temos apenas dois possíveis estados acessíveis neste regime. O momento magnético atinge o valor próximo a $1/4$ no regime de momento local em acordo com o platô na entropia.

Finalmente, com a temperatura do sistema decrescendo abaixo de 10^{-6} se aproximando de zero temos o regime de forte acoplamento. Neste regime, a entropia tende a zero, como pode ser observado na figura 20. O elétron localizado na impureza possui uma correlação antiferromagnética com os elétrons itinerantes da banda de condução apresentando apenas 1 estado possível, ou seja, um elétron localizado com spin "up" ou "down". Observa-se que o momento magnético também tende a zero quando o sistema sai do regime de momento localizado para forte acoplamento. Isto resulta da blindagem sofrida pelo spin do elétron localizado pelos spins dos elétrons da banda de condução. Na figura 21 observa-se na linha pontilhada o valor da temperatura Kondo que é determinada, de acordo com o critério de Wilson (71), quando o momento magnético cruza o valor 0.0707, indicado pela seta. Neste ponto, para o conjunto de parâmetros utilizados a temperatura está próxima de 10^{-7} . Para pontos quânticos semicondutores encontramos o valor de Γ da ordem de μeV , a interação coulombiana da ordem de meV e a temperatura Kondo da ordem de mK (42). Para junções moleculares Γ está da ordem de meV (56) e a temperatura Kondo está da ordem de K .

Vimos na seção anterior que o Hamiltoniano no modelo de um única impureza de Anderson

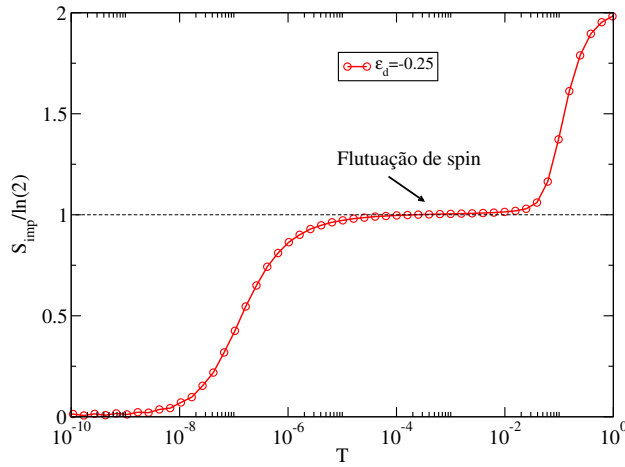


Figura 20: Entropia da impureza em função do logaritmo da temperatura para um impureza com um nível de energia, para $\epsilon_d = -0.25$ e os outros parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o platô na entropia em $\ln 2$.

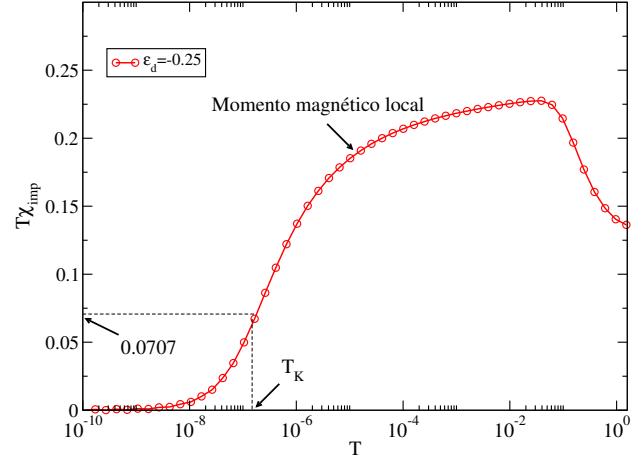


Figura 21: Momento magnético da impureza em função do logaritmo da temperatura com os parâmetros $\epsilon_d = -0.25$, $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o cruzamento da suscetibilidade em $\chi_{imp} = 0.0707$ ponto de onde se extrai a temperatura Kondo.

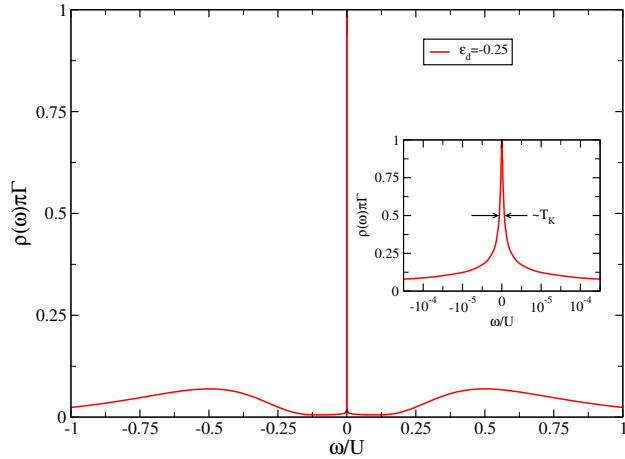


Figura 22: Número de ocupação por spin em função do nível de energia ϵ_d para o sistema de dois níveis para diferentes valores de δ . Os outros parâmetros são escritos como $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. O inset mostra na meia altura do pico o valor aproximado para T_K .

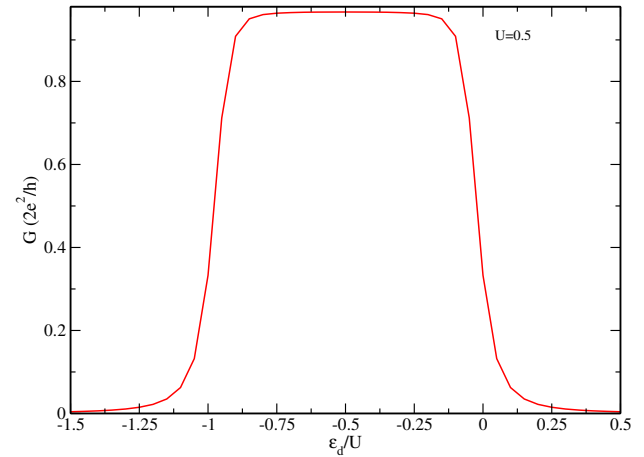


Figura 23: Condutância para uma impureza com um nível de energia em função do estado localizado ϵ_d/U para $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$.

escrito nas equações 3.2, 3.3 e 3.4 é mapeado em uma cadeia semi-infinita o qual é diagonalizado iterativamente partindo da impureza desacoplada do reservatório. A cada iteração o número de estados crescem de um fator 4 e após um certo número de iterações as bases mantidas para a próxima iteração serão truncadas. As funções espectrais a cada iteração é calculada dos elementos de matriz corres-

pondentes, os quais estão relacionados com os elementos de matriz da iteração anterior. A densidade de estados na figura 22 é calculada através da expressão:

$$\rho(\omega, T = 0) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{dd}(\omega, T = 0), \quad (3.120)$$

onde $G_{dd}(\omega, T = 0)$ é a transformada de Fourier da função de Green dada na equação 3.119:

$$\rho(\omega, T = 0) = \frac{1}{Z} \sum_{nn'} |M_{nn'}|^2 (e^{-\beta E_n^{(N)}} + e^{-\beta E_{n'}^{(N)}}) \times \delta(\omega - (E_{n'}^{(N)} - E_n^{(N)})), \quad (3.121)$$

com $M_{nn'} = \langle n | c_d \sigma | n' \rangle$ o cálculo dos elementos de matriz foi demonstrado em 3.91, o cálculo para estes elementos de matriz estão demonstrados em 3.88 e 3.89. O espectro resultante ainda é discreto e para visualizar o peso da distribuição espectral é conveniente alargar o pico δ com o uso de funções apropriadas. Utilizamos aqui uma função Gaussiana logarítmica, onde a função espectral δ com frequência ω_n é substituída por (85):

$$\delta(\omega - \omega_n) \longrightarrow \frac{e^{-b/4}}{b\omega_n\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln \omega - \ln \omega_n)^2}{b^2} \right], \quad (3.122)$$

com largura $b = 0.6$ para $T = 0$.

Na figura 22 mostramos a densidade de estados em função de ω para os mesmos valores de parâmetros das figuras 20 e 21. Note que o pico que emerge em $\omega = 0$, além dos outros dois picos de Hubbard em $\omega = \pm U/2$. O inset da figura 22 mostra como se extrai o valor de T_K na meia altura do pico Kondo com valor aproximado para $T_K \sim 1.3 \times 10^{-6}$. De acordo com Haldane (60), quando o estado localizado está bem abaixo do nível de Fermi a teoria prediz que a temperatura Kondo apresenta uma dependência exponencial como a energia ϵ_d da impureza (42):

$$T_K = \sqrt{\Gamma U} e^{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)/2\Gamma U}. \quad (3.123)$$

Aqui encontramos um valor aproximado para a temperatura Kondo pela expressão 3.123, $T_K \sim 0.9 \times 10^{-6}$. Comparando o valor da temperatura Kondo, $T_K^N/T_K \sim 1.4$. Observemos que o pico na densidade de estados atinge exatamente o valor 1, isto se justifica pela regra da soma de Friedel (13).

Na figura 23 obtemos então a condutância em função de ϵ_d/U apresentada através da densidade de estados, pode-se observar o platô na condutância que é a contribuição do pico no nível de Fermi na densidade de estados chamado também de pico Kondo. Este comportamento esta em acordo com a figura 10 que mostra o comportamento do número de ocupação em função de ϵ_d/U para uma impureza com um nível de energia, observamos a presença do platô do bloqueio de Coulomb quando

apenas 1 elétron está ocupando a impureza o que faz surgir o platô na condutância atingindo o valor 1, para valores de ε_d mais abaixo do nível de Fermi o nível da impureza passa a ser duplamente ocupado destruindo o efeito Kondo e a condutância vai a zero.

4 *Efeito Kondo em impurezas multiorbitais*

O efeito Kondo tem sido extensivamente estudado em anos recentes, a origem deste fenômeno está detalhada no capítulo 1, enquanto que no capítulo 3 apresentamos os cálculos das propriedades físicas realizado pelo NRG. Vimos que este efeito produz um aumento na resistência de um material de liga metálica que possui uma impureza magnética a baixas temperaturas. Neste capítulo vamos estudar o efeito Kondo em impurezas constituídas por pontos quânticos que possuem mais de um nível de energia. Em impurezas desta natureza pode ser observado um aumento na condutância do sistema provocada pela existência do fenômeno Kondo. Inicialmente falaremos de uma impureza com dois níveis de energia acoplada a contatos metálicos. Em seguida será descrito o caso de uma impureza com dois níveis de energia onde os elétrons localizados se acoplam aos modos de vibrações locais, e discutiremos os efeitos causados no transporte eletrônico devido a influência dessas vibrações. Sistemas com dois níveis de energia podem ser escritos em termos de orbitais moleculares, então pode ser estudado como uma junção molecular. Este tipo de sistema oferece uma variada oportunidade de estudar transferência de carga em sistema com fortes interações, como por exemplo a interação coulombiana e a interação elétron-fônon que em sistema moleculares se torna mais pronunciada. Para resolver tais sistemas aplicamos o modelo de Anderson mais os termos de interação elétron-fônon utilizando o método numérico do grupo de renormalização, ambos já discutidos em capítulos anteriores.

4.1 **Efeito Kondo em uma impureza de dois níveis**

No final do capítulo 3 discutimos as propriedades físicas determinadas em um sistema de uma impureza que possui um único nível de energia. Calculamos a densidade de estados que mostra o pico Kondo no nível de Fermi e o platô na condutância provocado por este efeito, bem como as propriedades termodinâmicas como a entropia e suscetibilidade magnética. Nesta seção vamos determinar as propriedades físicas em uma impureza de dois níveis, com diferença δ de energia entre os dois níveis.

Na figura 24 temos um desenho esquemático de uma impureza acoplada a dois reservatórios de elétrons com acoplamento $V_\alpha = V_\beta$. Os níveis de energia são definidos como ε_α e ε_β , onde $\varepsilon_\beta = \varepsilon_\alpha + 2\delta$. Temos também a interação coulombiana em cada nível de energia e entre os níveis.

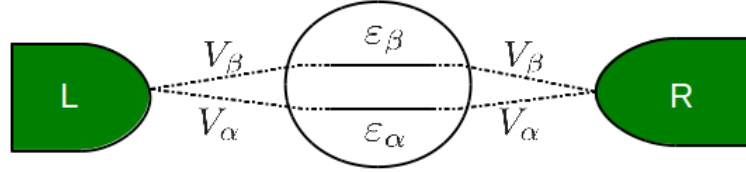


Figura 24: Figura esquemática de uma impureza com dois níveis, ε_α e ε_β , acoplado a reservatórios de elétrons com acoplamento V_α e V_β .

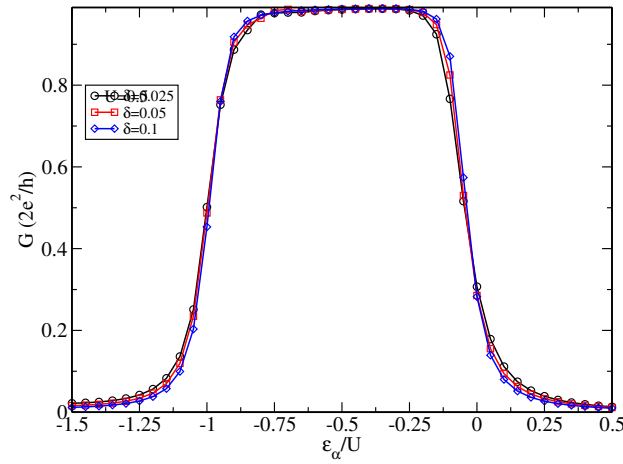


Figura 25: Condutância para um sistema de dois níveis com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$ e diferentes valores de δ .

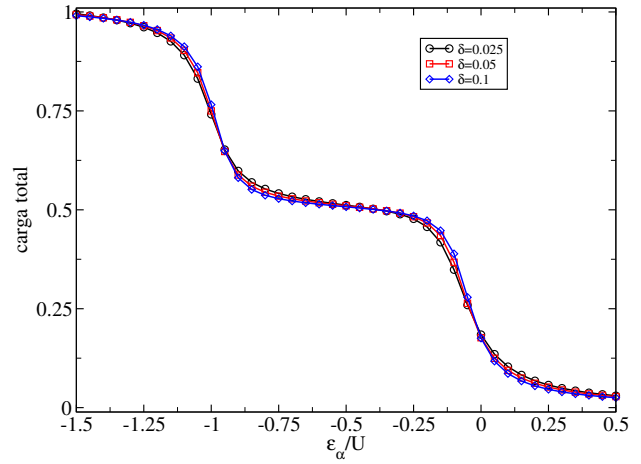


Figura 26: Número de ocupação por spin em função do nível de energia ε_α para o sistema de dois níveis para diferentes valores de δ . Os outros parâmetros são escritos como $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$.

No capítulo anterior mostramos o cálculo das propriedades físicas através da abordagem NRG, calculamos também a condutância através da equação de Landauer 3.117. Observamos o platô característico na condutância devido a presença de um único elétron na impureza e um platô em $\ln 2$ na entropia devido a flutuação de spin. A figura 25 mostra a condutância da impureza para o sistema apresentado na figura 24. Consideramos três diferentes valores de δ , onde ε_α está abaixo do nível de Fermi e ε_β está acima do nível de Fermi. Notamos o colapso entre as curvas na condutância que independe da distância entre os níveis de energia. A figura 26 mostra o número de ocupação de carga por spin em função do nível de energia ε_α/U . Observamos que a ocupação eletrônica sai de 0 para única ocupação, quando ε_α passa para baixo do nível de Fermi atingindo o platô de largura U . A condutância na figura 25 mostra um crescimento até atingir um platô em $G = G_0$ quando o sistema

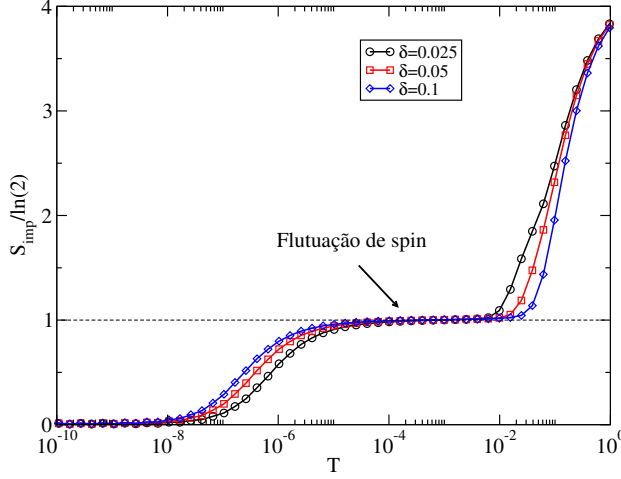


Figura 27: Entropia da impureza em função do logaritmo da temperatura para uma impureza com dois níveis de energia, para $\varepsilon_\alpha = -0.25$ e $\varepsilon_\beta = \varepsilon_\alpha + \delta$, os outros parâmetros são $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada mostra o platô na entropia em $\ln 2$.

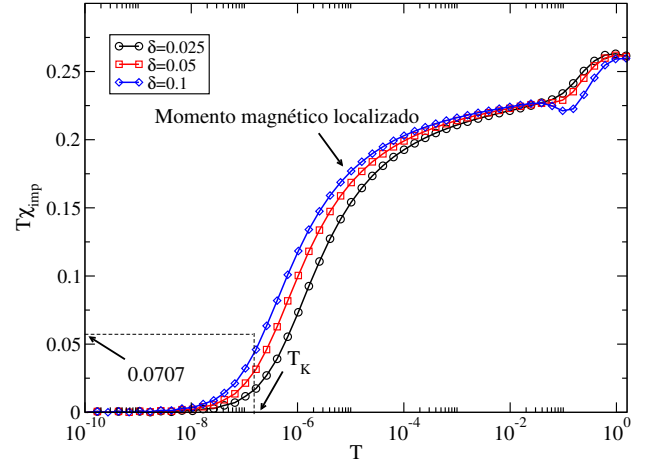


Figura 28: Momento magnético da impureza em função do logaritmo da temperatura com os parâmetros $\varepsilon_\alpha = -0.25$, $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$. A linha pontilhada em $T\chi_{imp} = 0.0707$ mostra a transição do regime de momento localizado para o regime de blindagem Kondo neste ponto determina-se a temperatura Kondo.

está com uma única ocupação. Deslocando-se o orbital ε_α para valores abaixo de $-U$, o sistema passa a ser duplamente ocupado e a condutância tende ao valor 0.

As figuras 27 e 28 mostram a entropia e o momento magnético para a impureza com dois níveis de energia. Observamos também o regime de orbital livre, momento localizado e forte acoplamento. Para o regime de orbital livre observa-se que a entropia atinge um valor de $\ln 16$, ou seja, a impureza possui dois níveis de energia para serem ocupados, cada nível pode ter 4 estados acessíveis para altas temperaturas. O momento magnético atinge o valor próximo a $1/4$ devido a presença do segundo nível de energia na impureza. Observa-se que quanto menor o valor de δ menor é o platô do momento local. Para uma temperatura em torno de 10^{-6} o sistema entra no regime de forte acoplamento onde podemos observar que a entropia tende a zero para todos os valores de δ . Na figura 28 onde temos o momento magnético da impureza, determina-se a temperatura Kondo quando $T\chi_{imp} = 0.0707$ e para cada δ encontra-se um valor diferente de T_K , quanto menor o valor de δ maior será T_K .

4.2 Efeito Kondo em uma impureza de dois níveis sob a influência da interação elétron-fônon

Na seção anterior verificamos qual o comportamento apresentado pela impureza com dois orbitais moleculares sem a presença dos modos de vibração locais. Nesta seção, introduziremos a interação elétron-fônon, mostraremos o resultado da competição entre as interações elétron-elétron e elétron-fônon em duas situações diferentes: a primeira quando um dos orbitais de energia está afastado do nível de Fermi e a segunda quando os dois orbitais estão próximos do nível de Fermi dos eletrodos.

Do ponto de vista teórico, abordar ambas interações elétron-elétron e elétron-fônon de início é uma tarefa complicada. Contudo, modelos simples podem fornecer bons resultados qualitativos, dependendo do parâmetro do regime e o método empregado para resolver o modelo do Hamiltoniano (21). A física essencial em certos experimentos (30), é descrita por variantes do modelo de Anderson-Holstein, que aumenta o modelo de Anderson (61) para uma impureza magnética em um metal com um acoplamento Holstein (86) da carga da impureza ao modo de fônon local. Este modelo tem sido estudado desde 1970 em conexão com outros problemas (87–89) antes da aplicação em dispositivos de uma única molécula (34, 90). Várias aproximações analíticas bem como os cálculos do grupo de renormalização numérica tem mostrado no equilíbrio que acoplamento Holstein reduz a repulsão coulombiana entre dois elétrons no nível da impureza, mesmo produzindo uma atração elétron-elétron efetiva para forte acoplamento elétron-fônon (36).

A seguir apresentaremos o Hamiltoniano geral para um sistema como este bem como análises analíticas e numéricas para dois diferentes regimes. O primeiro regime consideramos como se o sistema tivesse apenas um nível, ou seja, um dos níveis distante do nível de Fermi e o outro variando em torno do nível de Fermi. Consideramos ainda três situações sem repulsão coulombiana $U = 0$, uma repulsão forte não permitindo a dupla ocupação no nível próximo ao nível de Fermi, com $U = 5$ e um valor intermediário em $U = 0.5$. Estes mesmos valores de parâmetros foram considerados para um segundo regime onde ambos os níveis estão próximos ao nível de Fermi.

4.2.1 O Hamiltoniano modelo

O sistema é composto de uma molécula de dois níveis interagindo com um modo de fônon local acoplado a dois contatos metálicos como mostrado esquematicamente na figura 29. Este sistema é modelado pelo Hamiltoniano do tipo de Anderson:

$$H = H_{mol} + H_{bc} + H_{mol-bc}, \quad (4.1)$$

onde H_{mol} descreve a região da molécula, H_{bc} a banda de condução e H_t o acoplamento entre os orbitais da molécula e as bandas de condução. Escrevemos $H_{mol} = H_e + H_{ph} + H_{Hol} + H_{tun}$. Aqui,

$$H_e = \sum_{i=\alpha,\beta,\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i=\alpha,\beta} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + U' n_\alpha n_\beta \quad (4.2)$$

descreve a energia cinética e a repulsão coulombiana intra e inter orbital, respectivamente, onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) é o operador que cria (aniquila) um elétron com energia ϵ_i e spin σ no orbital i da molécula, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ e U_i e U' são as interações coulombiana intra e inter-orbital, sendo $i = \alpha, \beta$. O Hamiltoniano

$$H_{ph} = \hbar\omega_0 b^\dagger b \quad (4.3)$$

descreve a energia livre do fônon na molécula com energia $\hbar\omega_0$, onde $b^\dagger$ (b) é o operador bosônico que cria (aniquila) um fônon óptico.

$$H_{Hol} = \lambda \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) (b^\dagger + b) \quad (4.4)$$

é o acoplamento Holstein (91) entre a carga total e os fônons H_{tun} . Finalmente,

$$H_{tun} = \lambda' \sum_{\sigma} (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}) (b^\dagger + b), \quad (4.5)$$

descreve o tunelamento inter-orbital acompanhado da emissão e absorção de fônons.

Os reservatórios direito ($\ell = R$) e esquerdo ($\ell = L$) são representados por:

$$H_{cb} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\ell\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\ell\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.6)$$

onde $c_{\ell\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\ell\mathbf{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com energia $\epsilon_{\mathbf{k}}$, vetor de onda $\mathbf{k}$ e spin σ . Cada banda de condução é caracterizada por uma densidade de estados plana, $\rho(\omega) = \frac{1}{2D} \Theta(D - |\omega|)$, onde D é a largura de meia banda e Θ é a função Heavyside.

Para completar o Hamiltoniano 4.1 temos

$$H_{mol-bc} = \sum_{i=\alpha\beta} \sum_{\ell\mathbf{k}\sigma} (V_{\ell i} c_{i\sigma}^\dagger c_{\ell\mathbf{k}\sigma} + V_{i\ell} c_{\ell\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma}), \quad (4.7)$$

que descreve o tunelamento entre os orbitais moleculares e os reservatórios, permitindo o transporte através do sistema. Assumimos que os elementos de matriz do tunelamento são reais e simétricos podendo ser escritos $V_{\ell i} = V_{i\ell} = V_i$. Realizando uma transformação simétrica e antissimétrica entre os

operadores do reservatório,

$$c_{e\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{R\mathbf{k}\sigma} + c_{L\mathbf{k}\sigma}) \quad (4.8)$$

e

$$c_{o\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{R\mathbf{k}\sigma} - c_{L\mathbf{k}\sigma}), \quad (4.9)$$

tal que o Hamiltoniano que descreve o tunelamento torna-se

$$H_{mol-bc} = \sum_{i=\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \tilde{V}_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma}), \quad (4.10)$$

onde $\tilde{V}_i = \sqrt{2}V_i$. Observe que a combinação antissimétrica é desacoplada do resto do sistema, enquanto a combinação simétrica das bandas de condução acopla ambos os orbitais moleculares. Como resultado o problema se reduz a um canal de condução efetiva descrita por:

$$H_{bc} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma}. \quad (4.11)$$

Em capítulos anteriores mostramos como as bases e os elementos de matriz para o cálculo NRG podem ser construídos em um sistema de uma impureza com um único nível, temos aqui como as bases para o sistema de dois níveis com a presença de fônons será construída da forma:

$$|\varphi\rangle_{-1} = |\alpha\rangle_{-1} \otimes |\beta\rangle_{-1} \otimes |n_b\rangle_{-1}, \quad (4.12)$$

onde $n_b = 0, 1, 2, \dots, N_b$, com N_b o número máximo de fônons presentes no sistema. Os kets $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ correspondem aos estados de base dos níveis α e β . Os elementos de matriz são construídos da mesma forma que foi construído da equação 3.92 até a equação 3.101.

Nas seções seguintes mostraremos uma análise preliminar das propriedades do modelo do dois orbitais moleculares por meio de uma transformação unitária e os resultados numéricos obtidos para o modelo.

4.2.2 Resultados analíticos preliminares via transformação canônica

Antes de apresentar os resultados numéricos obtidos com o cálculo NRG vamos desenvolver cálculos analíticos preliminares para apresentar uma análise mais detalhada do modelo de dois orbi-

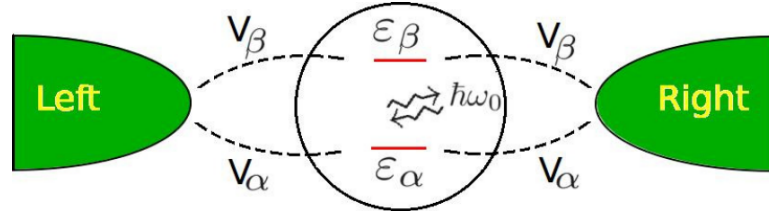


Figura 29: Representação esquemática do modelo de dois orbitais de uma molécula com interações elétron-elétron e elétron-fônon.

tais moleculares. Para isso realizamos uma transformação canônica do tipo Lang-Firsov (92, 93) no Hamiltoniano da equação 4.1:

$$\tilde{H} = e^{S_1} H e^{-S_1}, \quad (4.13)$$

com a escolha de S_1 da seguinte forma,

$$S_1 = \frac{\lambda}{\hbar\omega_0} (n_\alpha + n_\beta)(b^\dagger - b). \quad (4.14)$$

Este tipo de transformação fornece uma solução exata para o problema de um único sítio (molécula ou ponto quântico). O nosso objetivo é eliminar o acoplamento entre os elétrons e fônons no Hamiltoniano 4.4. Usando a fórmula de Baker-Hausdorff

$$e^{S_1} H e^{-S_1} = H + [S_1, H] + \frac{1}{2!} [S_1, [S_1, H]] + \frac{1}{3!} [S_1, [S_1, [S_1, H]]] + \dots, \quad (4.15)$$

realizamos a transformação para cada termo do Hamiltoniano.

Os primeiros termos ε_i , ε_k , U e U' não se alteram, já que não há nenhum operador fonônico nos termos das energias dos orbitais moleculares e elétrons livres do reservatório e nas interações coulombianas, para a energia fonônica encontramos:

$$\tilde{H}_{ph} = H_{ph} + [S_1, H_{ph}] + \frac{1}{2!} [S_1, [S_1, H_{ph}]]. \quad (4.16)$$

Efetuada os comutadores acima explicitamente, obtemos

$$\begin{aligned} [S_1, H_{ph}] &= \hbar\omega_0 u \left[\sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})(b^\dagger - b), b^\dagger b \right] \\ &= -\hbar\omega_0 u \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})(b^\dagger + b), \end{aligned} \quad (4.17)$$

e

$$\begin{aligned}
[S_1, [S_1, H_{ph}]] &= \hbar\omega_0 u^2 \sum_{\sigma} [(n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})(b^{\dagger} - b), -(n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})(b^{\dagger} + b)] \\
&= -\hbar\omega_0 u^2 \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})^2 [(b^{\dagger} - b), (b^{\dagger} + b)] \\
&= 2\hbar\omega_0 u^2 \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})^2,
\end{aligned} \tag{4.18}$$

de modo que

$$\tilde{H}_{ph} = \hbar\omega_0 b^{\dagger} b - \hbar\omega_0 u \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})(b^{\dagger} + b) + \hbar\omega_0 u^2 \sum_{\sigma} (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})^2, \tag{4.19}$$

onde $u = \lambda / \hbar\omega_0$.

Aplicando a transformação nos termos do acoplamento elétron-fônon:

$$\tilde{H}_{Hol} = H_{Hol} + [S_1, H_{Hol}] + \frac{1}{2!} [S_1, [S_1, H_{Hol}]], \tag{4.20}$$

em que

$$\begin{aligned}
[S_1, H_{Hol}] &= \sum_{\sigma, \sigma'} \lambda u (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) (b^{\dagger} b^{\dagger} - 1 - bb) \\
&\quad - \sum_{\sigma, \sigma'} \lambda u (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) (b^{\dagger} b^{\dagger} - 1 - bb) \\
&= -2\lambda u \sum_{\sigma, \sigma'} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})
\end{aligned} \tag{4.21}$$

e

$$\begin{aligned}
[S_1, [S_1, H_{Hol}]] &= - \left[\sum_{\sigma'} u (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (b^{\dagger} + b), 2\lambda u \sum_{\sigma, \sigma'} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) \right] \\
&= - \sum_{\sigma', \sigma} 2\lambda u^2 [(n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}), (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma})] (b^{\dagger} + b) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Assim,

$$\tilde{H}_{Hol} = \sum_{\sigma} \lambda (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}) (b^{\dagger} + b) - 2\lambda u \sum_{\sigma, \sigma'} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) (n_{\alpha\sigma} + n_{\beta\sigma}). \tag{4.23}$$

Aplicando a transformação no termo de tunelamento inter-orbital H_{tun} obtemos

$$\tilde{H}_{tun} = H_{tun} + [S_1, H_{tun}] + \frac{1}{2!} [S_1, [S_1, H_{tun}]] + \dots, \tag{4.24}$$

com

$$[S_1, H_{tun}] = u\lambda' \sum_{\sigma, \sigma'} [(n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'})(b^\dagger - b), (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma})(b^\dagger + b)] \quad (4.25)$$

e

$$\begin{aligned} [S_1, H_{tun}] &= \lambda' \sum_{\sigma, \sigma'} [(n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'})(b^\dagger - b), c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma}(b^\dagger + b)] \\ &\quad + \lambda' \sum_{\sigma, \sigma'} [(n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'})(b^\dagger - b), c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}(b^\dagger + b)] \\ &= -2\lambda' u \sum_{\sigma\sigma'} c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) - 2\lambda' u \sum_{\sigma\sigma'} c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{tun} &= \lambda' \sum_{\sigma} (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma})(b^\dagger + b) - \frac{2\lambda'\lambda}{\hbar\omega_0} \sum_{\sigma, \sigma'} (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma})(n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) \\ &= \lambda' \sum_{\sigma, \sigma'} (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}) \left[(b^\dagger + b) - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (n_{\alpha\sigma'} + n_{\beta\sigma'}) \right]. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Os outros comutadores da expressão 4.24 são iguais a zero.

Por fim, o último termo a ser transformado é o que descreve o tunelamento entre os orbitais moleculares e os reservatórios o Hamiltoniano, H_{mol-bc} :

$$\tilde{H}_{mol-bc} = H_{mol-bc} + [S_1, H_{mol-bc}] + \frac{1}{2!} [S_1, [S_1, H_{mol-bc}]] + \dots, \quad (4.28)$$

onde

$$[S_1, H_{mol-bc}] = u \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} [(n_\alpha + n_\beta)(b^\dagger - b), \tilde{V}_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})]. \quad (4.29)$$

na equação 4.29 a expressão $(n_\alpha + n_\beta)$ já está somando sobre todos os spins. Podemos escrever de forma geral

$$[n_i, c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}](b^\dagger - b) + [n_i, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma}](b^\dagger - b) = (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})(b^\dagger - b). \quad (4.30)$$

Com isso podemos escrever a expressão (4.29) como

$$[S_1, H_{mol-bc}] = u \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} \tilde{V}_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})(b^\dagger - b). \quad (4.31)$$

Além disso, podemos escrever

$$\begin{aligned}
[S_1, [S_1, H_{mol-bc}]] &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} u^2 \tilde{V}_i [(n_\alpha + n_\beta)(b^\dagger - b), (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})(b^\dagger - b)] \\
&= \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} u^2 \tilde{V}_i [(n_\alpha + n_\beta), (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})(b^\dagger - b)^2] \\
&= \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} u^2 \tilde{V}_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma})(b^\dagger - b)^2.
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Finalmente, podemos escrever a Eq. 4.29 como:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{mol-bc} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} [\tilde{V}_\alpha (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}) + \tilde{V}_\beta (c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma})] \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} [\tilde{V}_\alpha (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}) + \tilde{V}_\beta (c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma})] (b^\dagger - b) \\
&\quad + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} u^2 [\tilde{V}_\alpha (c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}) + \tilde{V}_\beta (c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma})] (b^\dagger - b)^2
\end{aligned} \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mathbf{k}, \sigma, i=\alpha, \beta} \left[\tilde{V}_i c_{i,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \left(1 + u(b^\dagger - b) + \frac{1}{2!} u^2 (b^\dagger - b)^2 + \dots \right) \right. \\
&\quad \left. + \tilde{V}_i c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \left(1 - u(b^\dagger - b) + \frac{1}{2!} u^2 (b^\dagger - b)^2 + \dots \right) \right],
\end{aligned} \tag{4.34}$$

ou de uma forma compacta

$$\tilde{H}_{mol-bc} = \sum_{\ell, \mathbf{k}} \sum_{\sigma, i=\alpha, \beta} \tilde{V}_i (B_\lambda^\dagger c_{i\sigma}^\dagger c_{\ell\mathbf{k}\sigma} + B_\lambda c_{\ell\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma}), \tag{4.35}$$

onde definimos:

$$B_\lambda = e^{-u(b^\dagger - b)}. \tag{4.36}$$

Lembrando que podemos escrever a expressão 4.35 de acordo com a equação 4.10 em termos da combinação dos reservatórios da esquerda e da direita dada por $c_{e\mathbf{k}}$ e $c_{o\mathbf{k}}$ simétricos e antissimétricos, respectivamente:

$$\tilde{H}_{mol-bc} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{i=\alpha, \beta} \tilde{V}_i (B_\lambda^\dagger c_{i\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_\lambda c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{i\sigma}). \tag{4.37}$$

Somando todos os termos transformados, após algumas manipulações algébricas podemos escre-

ver o Hamiltoniano total da forma:

$$\begin{aligned}
\tilde{H} = & \sum_{\sigma, i=\alpha, \beta} \tilde{\epsilon}_i n_{i\sigma} + \sum_{i=\alpha, \beta} \tilde{U}_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \tilde{U}' n_{\alpha} n_{\beta} + \hbar\omega_0 b^{\dagger} b \\
& + \lambda' \sum_{\sigma} \left[b^{\dagger} + b - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (1 + n_{\alpha\bar{\sigma}} + n_{\beta\bar{\sigma}}) \right] (c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\beta\sigma} + c_{\beta\sigma}^{\dagger} c_{\alpha\sigma}) \\
& + \sum_{\ell\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\ell\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\ell\mathbf{k}\sigma} + \sum_{i\mathbf{k}\sigma} \tilde{V}_i (B_{\lambda}^{\dagger} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}),
\end{aligned} \tag{4.38}$$

onde o termo que multiplica $\tilde{U}'$ é $n_i = (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})$. Com algumas manipulações algébricas encontramos os termos da energia dos orbitais moleculares e das interações coulombianas renormalizados são dados por:

$$\tilde{\epsilon}_i = \epsilon_i - \lambda^2 / \hbar\omega_0, \tag{4.39}$$

$$\tilde{U}_i = U_i - 2\lambda^2 / \hbar\omega_0, \tag{4.40}$$

$$\tilde{U}' = U' - 2\lambda^2 / \hbar\omega_0. \tag{4.41}$$

Observamos que agora a energia dos orbitais e a interação coulombiana estão deslocados de $\lambda^2 / \hbar\omega_0$. Ao aumentar o valor de λ a interação coulombiana se torna cada vez mais atrativa, podendo até chegar a um valor negativo dependendo do valor de λ quando $U \neq 0$. Este efeito provoca uma rápida dupla ocupação do orbital causando a destruição do efeito Kondo na molécula. Para as energias dos orbitais encontramos o deslocamento dos níveis que depende da quantidade $\lambda^2 / \hbar\omega_0$. Nas seções seguintes, mostraremos os resultados numéricos para a ocupação de carga total na molécula que apresentará um deslocamento em relação a ϵ_{α} .

Os efeitos de tunelamento interorbital dos fônons assistidos podem ser qualitativamente compreendidos reescrevendo o Hamiltoniano total dado por 4.38 em termos das combinações simétrica e antissimétrica dos orbitais moleculares α e β :

$$d_{e\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\alpha\sigma} + c_{\beta\sigma}), \quad d_{o\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\alpha\sigma} - c_{\beta\sigma}), \tag{4.42}$$

Reescrevendo termo a termo nestas bases começando pela equação 4.27:

$$\tilde{H}_{tun} = \lambda' \sum_{\sigma, \sigma'} (n_{e\sigma} - n_{o\sigma}) \left[(b^{\dagger} + b) - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (n_{e\sigma'} + n_{o\sigma'}) \right], \tag{4.43}$$

onde $n_e = d_e^{\dagger} d_e$ e $n_o = d_o^{\dagger} d_o$.

Reescrevendo a energia dos orbitais moleculares, obtemos

$$\sum_{i=\alpha,\beta} \tilde{\epsilon}_i n_{i\sigma} = \sum_{\sigma} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} n_{\alpha\sigma} + \tilde{\epsilon}_{\beta} n_{\beta\sigma}). \quad (4.44)$$

Os operadores em função das combinações simétrica e antissimétrica dadas na equação 4.42 ficam

$$n_{\alpha\sigma} = \frac{1}{2} [d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}], \quad (4.45)$$

$$n_{\beta\sigma} = \frac{1}{2} [d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} - d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} - d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}]. \quad (4.46)$$

Substituindo na equação 4.44 em termos da combinação 4.45 e 4.46 encontramos:

$$\sum_{\sigma} \left[\tilde{\epsilon}_{\alpha} \frac{1}{2} (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}) + \tilde{\epsilon}_{\beta} \frac{1}{2} (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} - d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} - d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}) \right] \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} + \tilde{\epsilon}_{\beta}) d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} + \tilde{\epsilon}_{\beta}) d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} - \tilde{\epsilon}_{\beta}) d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} - \tilde{\epsilon}_{\beta}) d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} \right] \\ &= \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} + \tilde{\epsilon}_{\beta}) (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}) + \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} - \tilde{\epsilon}_{\beta}) (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}) \right] \\ &= \sum_{\sigma} \left[\tilde{\epsilon}_e (n_{e\sigma} + n_{o\sigma}) + \tilde{\epsilon}_o (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}) \right], \end{aligned} \quad (4.48)$$

onde as energias renormalizadas dos orbitais serão $\tilde{\epsilon}_e = (\tilde{\epsilon}_{\alpha} + \tilde{\epsilon}_{\beta})/2$ e $\tilde{\epsilon}_o = (\tilde{\epsilon}_{\alpha} - \tilde{\epsilon}_{\beta})/2$.

O mesmo será feito com o termo de acoplamento dado pela equação 4.37:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{mol-bc} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{i=\alpha,\beta} \tilde{V}_i (B_{\lambda}^{\dagger} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} \left[(\tilde{V}_{\alpha} + \tilde{V}_{\beta}) B_{\lambda}^{\dagger} d_{e\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + (\tilde{V}_{\alpha} - \tilde{V}_{\beta}) B_{\lambda}^{\dagger} d_{o\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} \right. \\ &\quad \left. + (\tilde{V}_{\alpha} + \tilde{V}_{\beta}) B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma} + (\tilde{V}_{\alpha} - \tilde{V}_{\beta}) B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} \right] \\ &= 2 \sum_{\sigma} \left[V_e (B_{\lambda}^{\dagger} d_{e\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}) + V_o (B_{\lambda}^{\dagger} d_{o\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma}) \right], \end{aligned} \quad (4.50)$$

onde $V_{e,o} = (V_{\alpha} \pm V_{\beta})/2$.

Por último, os termos de interação coulombiana ficam

$$\tilde{U}' n_{\alpha} n_{\beta} = \sum_{\sigma} \tilde{U}' \frac{1}{2} (d_{e\sigma}^{\dagger} + d_{o\sigma}^{\dagger}) (d_{e\sigma} + d_{o\sigma}) \frac{1}{2} (d_{e\sigma}^{\dagger} - d_{o\sigma}^{\dagger}) (d_{e\sigma} - d_{o\sigma}) \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} (\tilde{U}_{\alpha} n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} + \tilde{U}_{\beta} n_{\beta\uparrow} n_{\beta\downarrow}) &= \tilde{U}_{\alpha} \frac{1}{2} (d_{e\uparrow}^{\dagger} + d_{o\uparrow}^{\dagger}) (d_{e\uparrow} + d_{o\uparrow}) \frac{1}{2} (d_{e\downarrow}^{\dagger} + d_{o\downarrow}^{\dagger}) (d_{e\downarrow} + d_{o\downarrow}) \\ &\quad + \tilde{U}_{\beta} \frac{1}{2} (d_{e\uparrow}^{\dagger} - d_{o\uparrow}^{\dagger}) (d_{e\uparrow} - d_{o\uparrow}) \frac{1}{2} (d_{e\downarrow}^{\dagger} - d_{o\downarrow}^{\dagger}) (d_{e\downarrow} - d_{o\downarrow}), \end{aligned} \quad (4.52)$$

Após algumas manipulações algébricas podemos escrever a soma das equações 4.51 e 4.52 como

$$\begin{aligned}
\tilde{U}' n_{\alpha} n_{\beta} + (\tilde{U}_{\alpha} n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} + \tilde{U}_{\beta} n_{\beta\uparrow} n_{\beta\downarrow}) = & \frac{1}{4}(2\tilde{U}' + \tilde{U}_{\alpha} + \tilde{U}_{\beta}) \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\bar{\sigma}} \\
& + \frac{1}{4}(2\tilde{U}' + \tilde{U}_{\alpha} + \tilde{U}_{\beta}) \sum_{i=e,o} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{4}(2\tilde{U}' - \tilde{U}_{\alpha} - \tilde{U}_{\beta}) \\
& \times (I_e^+ I_o^- + I_o^+ I_e^-) + \tilde{U}' \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\sigma} \\
& + \frac{1}{4}(2\tilde{U}' - \tilde{U}_{\alpha} - \tilde{U}_{\beta})(S_e^+ S_o^- + S_o^+ S_e^-) \\
& + \frac{\tilde{U}_{\alpha} - \tilde{U}_{\beta}}{2} \sum_{\sigma, i=e,o} (n_{e\bar{\sigma}} + n_{o\bar{\sigma}})(d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}), \quad (4.53)
\end{aligned}$$

onde $I_i^+ = d_{i\uparrow}^{\dagger} d_{i\downarrow}^{\dagger}$ e $I_i^- = d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}$, e o flip de spin $S_i^+ = d_{i\uparrow}^{\dagger} d_{i\downarrow}$ e $S_i^- = (S_i^+)^{\dagger}$, para $i = e, o$. Note que agora existem termos que estão associados com o spin-flip, então definimos $J_0 = (2\tilde{U}' - \tilde{U}_{\alpha} - \tilde{U}_{\beta})/4$. Com isso, o Hamiltoniano totalmente transformado será, portanto

$$\begin{aligned}
\tilde{H} = & \tilde{\epsilon}_e \sum_{\sigma, i=e,o} n_{i\sigma} + \tilde{\epsilon}_o \sum_{\sigma} (d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}) + \lambda' (n_{e\sigma} - n_{o\sigma}) \left[b^{\dagger} + b - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (n_e + n_o) \right] \\
& + 2 \sum_{i=e,o} V_i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(B_{\lambda}^{\dagger} d_{i\sigma}^{\dagger} c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda} c_{e\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} \right) + b^{\dagger} b \hbar\omega_0 + \frac{1}{4}(2\tilde{U}' + \tilde{U}_{\alpha} + \tilde{U}_{\beta}) \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\bar{\sigma}} \\
& + \frac{1}{2}(2\tilde{U}' + \tilde{U}_{\alpha} + \tilde{U}_{\beta}) \sum_{i=e,o} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + J_0 (I_e^+ I_o^- + I_o^+ I_e^-) + J_0 (S_e^+ S_o^- + S_o^+ S_e^-) \\
& + \tilde{U}' \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\sigma} + \frac{\tilde{U}_{\alpha} - \tilde{U}_{\beta}}{2} \sum_{\sigma, i=e,o} (n_{e\bar{\sigma}} + n_{o\bar{\sigma}})(d_{e\sigma}^{\dagger} d_{o\sigma} + d_{o\sigma}^{\dagger} d_{e\sigma}). \quad (4.54)
\end{aligned}$$

Note que na equação 4.54 ainda temos um termo que acopla os fônons locais com a carga total da molécula, este termo pode ser eliminado através de uma segunda transformação, $e^{S_2} \tilde{H} e^{-S_2}$ onde:

$$S_2 = \frac{\lambda'}{\hbar\omega_0} (n_e - n_o)(b^{\dagger} - b). \quad (4.55)$$

Fazendo a transformação termo a termo encontramos:

$$e^{S_2} b^{\dagger} b \hbar\omega_0 e^{-S_2} = b^{\dagger} b \hbar\omega_0 - \lambda' (n_e - n_o)(b^{\dagger} + b) + \frac{\lambda'^2}{\hbar\omega_0} (n_e - n_o)^2. \quad (4.56)$$

Escrevemos também o termo de acoplamento dos fônons locais com a carga total da molécula, obte-

mos

$$e^{S_2} \lambda' (n_{e\sigma} - n_{o\sigma}) \left[b^\dagger + b - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (n_e + n_o) \right] e^{-S_2} = \lambda' (n_e - n_o) \left[b^\dagger + b - \frac{2\lambda}{\hbar\omega_0} (n_e + n_o) \right] - \frac{2\lambda'^2}{\hbar\omega_0} (n_e - n_o)^2. \quad (4.57)$$

O termo de acoplamento entre os orbitais e os reservatórios fica:

$$e^{S_2} 2 \sum_{i=e,o} V_i \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(B_\lambda^\dagger d_{i\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_\lambda c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right) e^{-S_2} = 2 \sum_{i=e,o} V_i \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(B_{\lambda+\lambda'}^\dagger d_{i\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda+\lambda'} c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right) \quad (4.58)$$

com

$$B_{\lambda'} = e^{\frac{-\lambda'}{\hbar\omega_0} (b^\dagger - b)}. \quad (4.59)$$

E por último, a transformação do termo $J_0(I_e^+ I_o^- + I_e^- I_o^+)$ fica:

$$e^{S_2} J_0 (I_e^+ I_o^- + I_e^- I_o^+) e^{-S_2} = J_0 (B_{4\lambda'}^\dagger I_e^+ I_o^- + B_{4\lambda'} I_e^- I_o^+). \quad (4.60)$$

Os outros termos do Hamiltoniano na equação 4.54 não são afetados. Somando todos os termos da segunda transformação escrevemos o Hamiltoniano abaixo:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_{i=e,o} \tilde{\xi}_i n_i + \sum_{\sigma,i=e,o} \left[\tilde{\varepsilon}_o + \frac{\tilde{U}_\alpha - \tilde{U}_\beta}{2} (n_{e\bar{\sigma}} + n_{o\bar{\sigma}}) \right] \left(B_{2\lambda'}^\dagger d_{e\sigma}^\dagger c_{o\sigma} + B_{2\lambda'} d_{o\sigma}^\dagger c_{e\sigma} \right) + \hbar\omega_0 b^\dagger b \\ & + 2 \sum_{i=e,o} V_i \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(B_{\lambda+\lambda'}^\dagger d_{i\sigma}^\dagger c_{e\mathbf{k}\sigma} + B_{\lambda+\lambda'} c_{e\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right) + U_1 \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\sigma} + U_2 \sum_{\sigma} n_{e\sigma} n_{o\bar{\sigma}} + \sum_{i=e,o} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\ & + J_0 (S_e^+ S_o^- + S_o^+ S_e^- + B_{4\lambda'}^\dagger I_e^+ I_o^- + B_{4\lambda'} I_e^- I_o^+) + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Encontramos novos termos renormalizados para a energia dos orbitais, para a interação coulombiana e os termos associados com a destruição e criação do elétron nos orbitais simétricos e antissimétricos $i = e, o$ escritos na forma:

$$\tilde{\xi}_i = \frac{1}{2} (\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta) - \frac{\lambda_i'^2}{\hbar\omega_0}, \quad (4.62)$$

$$U_1 = U' - \frac{2\lambda_e \lambda_o}{\hbar\omega_0}, \quad (4.63)$$

$$U_2 = \frac{1}{4} (2U' + U_\alpha + U_\beta) - \frac{2\lambda_e \lambda_o}{\hbar\omega_0}, \quad (4.64)$$

$$U_i = \frac{1}{4} (2U' + U_\alpha + U_\beta) - \frac{2\lambda_i'^2}{\hbar\omega_0}, \quad (4.65)$$

onde definimos $\lambda_{e,o} = \lambda \pm \lambda'$. As interações elétron-elétron são expressas de uma forma menos com-

pacta nas bases escritas em termos das paridades simétrica e antissimétrica do que nas bases originais escritas em termos dos orbitais α e β ; a eliminação do tunelamento interorbital bóson assistido do Hamiltoniano consiste no maior preço a ser pago. Notamos que a repulsão elétron-elétron entre dois elétrons dentro da paridade par [ímpar] do orbital molecular sofre uma redução não negativa proporcional a $\lambda_e^2 = (\lambda + \lambda')^2$ [$\lambda_o^2 = (\lambda - \lambda')^2$]. Em contraste, a repulsão coulombiana entre elétrons em orbitais de diferentes paridades sofre um deslocamento proporcional a $-\lambda_e \lambda_o = \lambda'^2 - \lambda^2$, que pode ter um sinal positivo. Enquanto grandes valores de λ favorecem a dupla ocupação de ambos os orbitais α e β , valores grandes de $|\lambda'|$ favorecem a dupla ocupação da combinação linear e e o [a degenerescência entre estes orbitais é quebrada por uma quantidade $(2\tilde{\xi}_e + \tilde{U}_e) - (2\tilde{\xi}_o + \tilde{U}_o) = -16\lambda\lambda'/\hbar\omega_0$]. Ambos limites produzem um estado fundamental de caracter muito diferente do que o estado Kondo spin-singlete.

Da mesma forma S_1 definido na equação 4.14 pode ser reescrito $S_1 = (\lambda/\hbar\omega_0)(n_e + n_o)(b^\dagger - b)$, e comuta com S_2 , definido na equação 4.55. As duas transformações de Lang-Firsov podem ser combinadas em uma única transformação canônica:

$$\hat{H} = e^S H e^{-S}, \quad (4.66)$$

com

$$S = S_1 + S_2 = \frac{\lambda_e n_e + \lambda_o n_o}{\hbar\omega_0} (b^\dagger - b). \quad (4.67)$$

Esta transformação canônica muda o operador de aniquilação fonônica da forma:

$$\hat{b} = e^S b e^{-S} = b - \frac{\lambda_e n_e + \lambda_o n_o}{\hbar\omega_0}. \quad (4.68)$$

Assim $\hat{b}^\dagger - \hat{b} = b^\dagger - b$ e os operadores $B_{2\lambda'}$, $B_{4\lambda'}$ e $B_{\lambda+\lambda'}$ escritos na equação 4.61 podem ser reinterpretadas com mudanças na ocupação da forma:

$$\hat{n}_b = \hat{b}^\dagger \hat{b} \quad (4.69)$$

do modo fonônico transformado. Se a energia dos fônons $\hbar\omega_0$ exceder em muito a energia térmica $k_B T$ e todas as outras escalas de energia dentro do modelo, o estado fundamental do sistema pode ser caracterizado por $\langle \hat{n}_b \rangle \simeq 0$, conduzindo a

$$\langle n_b \rangle = \langle b^\dagger b \rangle = \left\langle \left(\frac{\lambda_e n_e + \lambda_o n_o}{\hbar\omega_0} \right)^2 \right\rangle. \quad (4.70)$$

O limite físico de maior interesse é onde as interações coulombianas U_α , U_β e U' são maiores do que

$\hbar\omega_0$. Mostraremos mais a frente a aplicabilidade da equação 4.70.

Neste trabalho os cálculos foram restringidos as situações de equilíbrio. Dessa forma, o transporte inelástico produzido pela interação elétron-fônon pode ser desprezado e podemos escrever a condutância linear através da molécula pela fórmula de Landauer:

$$G(T) = G_0 \pi \Gamma_c \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega} \right) [-\text{Im} \mathcal{T}(\omega, T)] d\omega, \quad (4.71)$$

onde

$$\mathcal{T}(\omega, T) = \frac{\pi}{2D} \sum_{i=\alpha, \beta} \sum_{\sigma} V_{Li} G_{ij}^{\sigma}(\omega, T) V_{jR}. \quad (4.72)$$

Para o problema de dois níveis conectados em dois reservatórios assumimos $V_{\ell i} = V_{i\ell} = V_i$. Então reescrevemos a equação 4.71 de uma forma mais simples:

$$G(T) = G_0 \pi \Gamma_c \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega} \right) \rho_{cc}(\omega, T) d\omega, \quad (4.73)$$

onde $c_{d\sigma} = \sum_{i=\alpha, \beta} \sqrt{\Gamma_i / \Gamma_c} c_{i\sigma}$ e $\Gamma_c = \Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\beta}$ e a função espectral $\rho_{cc}(\omega, T) = \pi^{-1} \text{Im} G_{cc}(\omega, T)$.

Dentro do cálculo do grupo de renormalização numérico, calculamos a função espectral da forma:

$$\rho_{cc}(\omega, T) = \frac{1}{Z} \sum_{nn'} |\langle n | c_{d\sigma}^{\dagger} | n' \rangle|^2 (e^{-\beta E_n^{(N)}} + e^{-\beta E_{n'}^{(N)}}) \times \delta \left[\omega - (E_{n'}^{(N)} - E_n^{(N)}) \right], \quad (4.74)$$

A seguir discutiremos os resultados numéricos obtidos com o método NRG, os resultados analíticos descritos acima serão importantes para a melhor interpretar o comportamento que o sistema de uma impureza apresenta.

4.3 Resultados numéricos

Nesta seção apresentamos e interpretamos os resultados numéricos obtidos pela abordagem NRG para o Hamiltoniano definido nas equações 4.1-4.10. Tomamos a meia largura da banda $D = 1$ como escala de energia e adotamos as unidades tal que $\hbar = k_B = g\mu_B = 1$. Os resultados apresentados foram obtidos para o caso especial com os mesmos orbitais de hibridização $V_{\alpha} = V_{\beta} = V$ e mesma repulsão coulombiana intraorbital $U_{\alpha} = U_{\beta} = U$. Essa escolha nos conduz a $(U_{\alpha} - U_{\beta})/2 = 0$ e $V_o = 0$ definido anteriormente. Todos os cálculos foram realizados para um valor de hibridização $V = 0.075D$, então $\Gamma = \frac{\pi V^2}{D} \simeq 0.0177$ e a energia de um modo fonônico $\omega_0 = 0.1D$. A escolha destes parâmetros é particularmente interessante, uma vez que o efeito Kondo na molécula é enfatizado. Em

experimentos de uma única molécula, por exemplo, um controle moderado dos valores relativos entre ω_0 e Γ podem ser alcançados variando a separação entre os dois eletrodos (12, 94). Para este modelo a razão ω_0/Γ é a quantidade chave que governa a combinação entre o efeito Kondo e a interação elétron-fônon. Em processos rápidos ou regimes anti-adiabáticos $\omega_0 \gg \Gamma$, os bósons se ajustam rapidamente a qualquer mudança da ocupação no orbital, provocando um deslocamento na energia do orbital e na interação coulombiana e uma supressão exponencial de certos processos de tunelamento virtual. No regime adiabático ($\omega_0 \ll \Gamma$), ao contrário, os fonons são incapazes de se ajustarem ao tempo de escala típico para os eventos de tunelamento, portanto possuem pequeno impacto na física Kondo. Esperamos comportamento similar em uma junção de uma única molécula de dois orbitais e todos os nossos cálculos estão concentrado no regime $U \gg \omega_0 \gg \Gamma$.

Em muitos experimentos de junções moleculares, ambas as energias fonônica (56, 95, 96) e o alargamento do nível do orbital devido ao acoplamento com os reservatórios (50, 97–99) estão em um intervalo de 5 – 100meV. Para os valores escolhidos de ω_0 e Γ para os cálculos numéricos, obtemos a razão $\omega_0/\Gamma \simeq 6$ que é maior do que encontrado em alguns experimentos (56) que observaram efeitos vibracionais no regime Kondo. Um controle moderado de ambos Γ e ω_0 tem sido demonstrado em quebra de junções de uma única molécula pelo ajuste da separação entre os dois eletrodos (45). Para os cálculos que seguimos usamos o parâmetro de discretização NRG $\Lambda = 2.5$, permitindo até $N_b = 60$ fônons no modo local, com 2000-4000 estados de muitos corpos após cada iteração.

4.3.1 Grande separação de energia entre os orbitais moleculares $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$

Vamos considerar inicialmente o caso em que a diferença $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ é muito maior do que qualquer outro parâmetro de energia relevante do sistema. O nível ε_β está muito acima do nível de Fermi dos eletrodos e dessa forma contribui pouco com a física de baixa energia. Fixamos $\varepsilon_\beta = 4$ enquanto ε_α varia em torno da energia de Fermi ε_F . Esta situação onde o modelo de dois orbitais se reduz ao modelo de Anderson-Holstein (90, 91, 100–103) serve como uma referência para o caso em que ambos os orbitais moleculares são ativos. O orbital β não será ocupado, nem a repulsão coulombiana interorbital U' escrito na equação 4.2 e nem o acoplamento elétron-fônon λ' presente na equação 4.5 terão efeitos. Nesta seção todos os resultados numéricos foram obtidos com $U' = U$. Em seções a frente mostraremos alguns resultados considerando $U' \neq U$. Nas figuras 30 e 31 mostramos os resultados obtidos para $\lambda' = \lambda$ e a figura 32 mostra propriedades idênticas para $\lambda' = 0$. Estudamos três regimes da interação coulombiana, $U = 0$, um valor grande $U = 5$ um valor de $U = 0.5$.

Vamos encontrar inicialmente expressões analíticas para as menores energias da molécula isolada

com a ausência de qualquer tunelamento dos elétrons do reservatório para a molécula usando o Hamiltoniano transformado em 4.38. No regime onde $\tilde{\epsilon}_\beta$ é a maior escala de energia, λ' se manifesta por meio de correções perturbativas para a energia da molécula quando o orbital α está ocupado por $n_{mol} = 0, 1$ ou 2 elétrons. Vamos focar no estado de menor energia em cada setor de ocupação. Este é o estado com zero ocupação do modo fonônico no Hamiltoniano $\tilde{H}$, cuja energia será denotada por $E_{min}^{(n_{mol})}$. A molécula vazia $E_{min}^{(0)} = 0$ não é afetada pelo acoplamento elétron-fônon interorbital. A correção de segunda ordem para o Hamiltoniano definido em 4.27:

$$\begin{aligned} E_{min}^{(1)} \equiv \tilde{\epsilon}_\alpha &= \tilde{\epsilon}_\alpha - \frac{\lambda'^2}{\tilde{\epsilon}_\beta - \tilde{\epsilon}_\alpha + \omega_0} - \left(\frac{2\lambda}{\omega_0} \right)^2 \frac{\lambda'^2}{\tilde{\epsilon}_\beta - \tilde{\epsilon}_\alpha} \\ &\simeq \epsilon_\alpha - \lambda^2/\omega_0 - (1 + 4\lambda^2/\omega_0^2)\lambda'^2/\epsilon_\beta, \end{aligned} \quad (4.75)$$

na segunda expressão usamos $\tilde{\epsilon}_\beta - \tilde{\epsilon}_\alpha = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$. Na mesma aproximação, a energia da dupla ocupação da molécula será:

$$\begin{aligned} E_{min}^{(2)} \equiv \tilde{\epsilon}_\alpha &= 2\tilde{\epsilon}_\alpha + \tilde{U}_\alpha - \frac{2\lambda'^2}{\tilde{\epsilon}_\beta - \tilde{\epsilon}_\alpha + \tilde{U}' - \tilde{U}_\alpha + \omega_0} \\ &\quad - \left(\frac{4\lambda}{\omega_0} \right)^2 \frac{2\lambda'^2}{\tilde{\epsilon}_\beta - \tilde{\epsilon}_\alpha + \tilde{U}' - \tilde{U}_\alpha + \omega_0} \\ &\simeq 2\tilde{\epsilon}_\alpha + \tilde{U} - 2(1 + 16\lambda^2/\omega_0)\lambda'^2/\epsilon_\beta. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Nesta seção estudamos o caso $U_\alpha = U' = U$ considerado nas discussões seguintes para grande separação entre os orbitais. Tais equações permitem definir uma interação efetiva no orbital α :

$$\tilde{U}_\alpha = E_{min}^{(2)} - 2E_{min}^{(1)} = U - 2\lambda^2/\omega_0 - 24(\lambda^2/\omega_0)\lambda'^2/\epsilon_\beta. \quad (4.77)$$

Para futuras referências, definimos também

$$\Delta E_{12} = E_{min}^{(1)} - E_{min}^{(2)} = 3\lambda^2/\omega_0 + (1 + 28\lambda^2/\omega_0^2)\lambda'^2/\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha - U. \quad (4.78)$$

O estado fundamental da molécula isolada conduz a ocupação n_{mol} que possui o menor autovalor de $E_{min}^{n_{mol}}$. Pela variação de um parâmetro molecular como ϵ_α ou λ , ocorrerá um salto entre $n_{mol} = 0$ a 1 onde $E_{min}^{(1)} = 0 < E_{min}^{(2)}$, entre $n_{mol} = 1$ e 2 onde $E_{min}^{(2)} = E_{min}^{(1)} < 0$, e diretamente entre $n_{mol} = 0$ e 2 onde $E_{min}^{(2)} = 0 < E_{min}^{(1)}$. Na presença de uma pequena largura de Γ espera-se que estas transições entre as ocupações eletrônicas sejam mais suaves e centradas nos valores de energia próximos as suas localizações na molécula isolada.

As figuras 30(a) e 30(d) mostram a carga total molecular $\langle n_{mol} \rangle$ e a ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$ para

$U = 0$, respectivamente em função de ε_α , calculado a $T = 0$ e $\lambda' = \lambda$ com quatro diferentes valores de λ . Para $\lambda = 0$, $\varepsilon_\alpha = 0$ é um ponto de degenerescência entre as configurações moleculares de carga 0, 1 e 2, a ocupação $\langle n_{mol} \rangle$ aumenta de 0 para 2 sobre uma variação de $\Delta\varepsilon_\alpha \simeq 4\Gamma$ quando ε_α se encontra abaixo do nível de Fermi dos reservatórios. Para $\lambda > 0$, $\tilde{U} = -2\lambda^2/\omega_0$ é negativo e o estado fundamental passa de 0 para 2 no ponto onde $E_{min}^{(2)} = E_{min}^{(1)}$ ou $2\varepsilon_\alpha = 2\lambda^2/\omega_0 + (1 + 16\lambda^2/\omega_0^2)\lambda'/\varepsilon_\beta$. Há uma queda acentuada com o aumento de λ na largura $\Delta\varepsilon_\alpha$ da região de rápida mudança na carga.

As figuras 30(a) e 30(d) mostram que a mudança na ocupação fonônica está fortemente relacionada com a mudança na carga total molecular. A predição dada por 4.70 para o caso de $\lambda' = \lambda$ ($\lambda_e = 2\lambda$ e $\lambda_o = 0$) será $\langle n_b \rangle = (2\lambda^2/\omega_0)\langle n_e^2 \rangle$. Esta relação captura as corretas tendências na variação da ocupação $\langle n_b \rangle$ com ε_α na figura 30(d), mas superestima a ocupação fonônica por uma margem significativa. Desvios como esses não são inesperados. Já que a equação 4.70 foi deduzida assumindo que ω_0 é a maior escala de energia no problema, considerando que ε_β é a escala de energia dominante, acompanhado de $U = U'$. Empiricamente, encontramos que $\langle n_b \rangle$ está próximo a

$$\bar{n}_b = (2\lambda/\omega_0)^2 \langle n_e \rangle^2. \quad (4.79)$$

O erro $\langle n_b \rangle - \bar{n}_b$ é maior na vizinhança de maior aumento de $\langle n_{mol} \rangle$ e vai a zero quando $\langle n_{mol} \rangle$ se aproxima de 0 ou 2. Para $\lambda^2/\omega_0 = 0.064$, a diferença $\langle n_b \rangle - \bar{n}_b < 0.06$ para $\varepsilon_\alpha \leq 0.149$ e para $\varepsilon_\alpha \leq 0.151$, considerando $\varepsilon_\alpha = 0.149945$ $\hat{n}_b \simeq 0.88$ subestima $\langle n_b \rangle$ por aproximadamente 0.68. O erro do pico é menor do que o acoplamento elétron-fônon apresentado na figura 30(d).

No caso de forte interação coulombiana, onde consideramos $U = 5$ (figura 30 painéis (b) e (e)). Diminuindo o valor do orbital ε_α a carga molecular total passa de 0 para o valor máximo 1 elétron em torno do ponto $\tilde{\varepsilon}_\alpha = 0$. Em contraste com o caso não interagente a ocupação fonônica não apresenta nenhuma mudança apreciável. Por último, no caso $U = 0.5$, painel (c) da figura 30 vemos que diminuindo o valor de ε_α a carga molecular total aumenta em duas etapas, primeiro de 0 a 1 quando $\tilde{\varepsilon}_\alpha$ diminui abaixo do nível de Fermi dos reservatórios. E na segunda etapa, de uma para dupla ocupação quando $E_{min}^{(1)} = E_{min}^{(2)}$. O platô formado ao longo do eixo ε_α entre as duas etapas é grosseiramente $\tilde{U}$ definido na equação 4.77, o qual diminui quando o acoplamento elétron-fônon aumenta em magnitude. A interação coulombiana $\tilde{U} = U - 2\lambda^2/\omega_0$ se torna mais atrativa quando λ cresce.

A figura 31 apresenta a condutância linear à temperatura zero como função de ε_α para os mesmos conjuntos de parâmetros da figura 30. Em qualquer um dos regimes o comportamento de líquido Fermi, $\rho_{cc}(0,0)$ deve obedecer a regra de soma de Friedel, implicando que $\pi\Gamma_c\rho_{cc}(0,0) = \text{sen}^2(\pi\langle n_{mol} \rangle/2)$ no limite da largura da banda onde todas as outras escalas de energia no modelo são pequenas comparadas com D . Esta propriedade deve manter mesmo na presença da interação

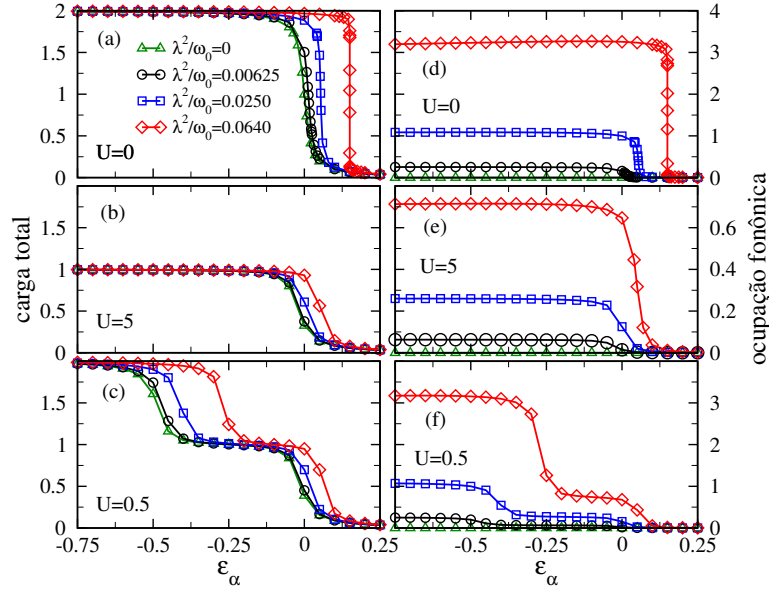


Figura 30: À esquerda temos a carga total a temperatura zero e à direita a ocupação fonônica como função de ε_α para diferentes valores de λ^2/ω_0 e $U = 0$ no topo, $U = 5$ no meio e $U = 0.5$ na base. Fixamos $\varepsilon_\beta = 4$.

elétron-fônon na molécula:

$$G(T = 0) = G_0 s e^{\frac{\pi}{2} \langle n_{mol} \rangle}. \quad (4.80)$$

Para o caso não intergente, $U = 0$, figura 31(a), observamos o pico da condutância no ponto de degenerescência entre as cargas moleculares 0 e 2. Isto é semelhante ao pico do bloqueio de Coulomb observado em um ponto quântico e na junção molecular fortemente intergente para $T > T_K$. Para $\lambda = 0$ o pico está localizado em $\tilde{\varepsilon}_\alpha = \varepsilon_\alpha = 0$. Com o aumento de λ , o pico da condutância desloca na posição para $\varepsilon_\alpha \simeq 2\lambda^2/\omega_0$ para todos os valores de λ a condutância máxima é $G = G_0$, como predita em 4.80 no ponto onde $\langle n_{mol} \rangle$ passa para 1.

As características mostradas na figura 31(a) permitem avaliar a validade da aproximação das energias da molécula isolada para o estado não bosônico transformado, $\langle \hat{n}_b \rangle$, para determinar as características do sistema total. No caso $\lambda^2/\omega_0 = 0.064$, por exemplo, para o cálculo numérico encontramos na condutância o pico no valor $\varepsilon_\alpha = 0.152$, considerando o critério $E_{min}^{(2)} = E_{min}^{(0)}$ encontramos $\varepsilon_\alpha = 2\lambda^2/\omega_0 + (1 + 16\lambda^2/\omega_0)\lambda'^2/\varepsilon_\beta = 0.146$. Assim, o acoplamento da molécula com o reservatório e a sobreposição de estados com o número de fônons diferente de zero produz um deslocamento na queda da posição do pico.

Para os casos de regime intergente em 31(b) e 31(c), a formação da ressonância Kondo de

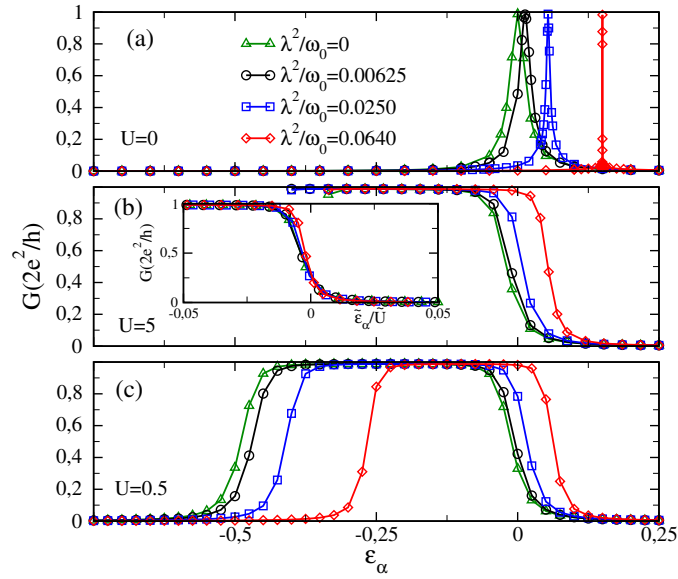


Figura 31: Condutância G a temperatura zero versus a energia do orbital ε_α para (a) $U = 0$, (b) $U = 0.5$ e (c) $U = 5$. A energia do orbital β é considerado como $\varepsilon_\beta = 4$, $U' = U$, $\lambda' = \lambda$ e para quatro valores de λ^2/ω_0 listados na legenda. O inset em (b) mostra os mesmos dados em (b) regrificados como função de G versus $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$.

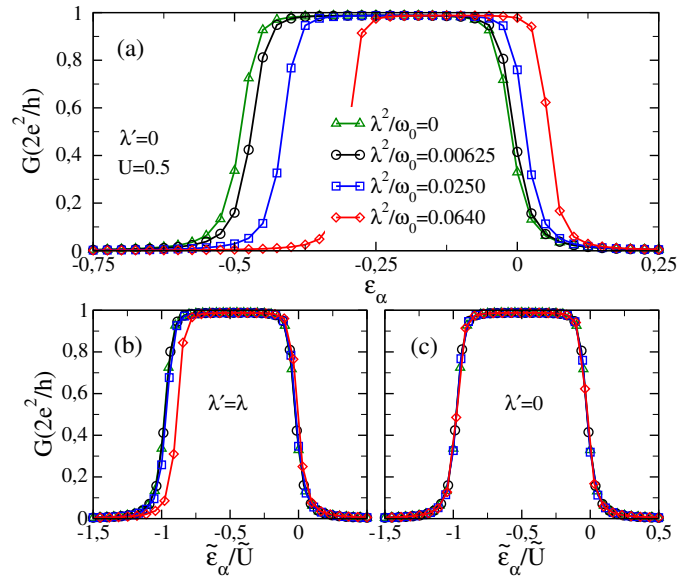


Figura 32: (a) Condutância em função do orbital ε_α para diferentes valores de λ e $\lambda' = 0$; em (b) mostramos o colapso das curvas para $\lambda = \lambda'$ em função de $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$ e em (c) mostramos o colapso das curvas para $\lambda' = 0$ também em função de $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$. Para todas estas situações consideramos a repulsão coulombiana $U = 0.5$ e o acoplamento V entre os contatos metálicos e a molécula igual a 0.075.

muitos corpos conduz a condutância unitária para baixas temperaturas $T \ll T_K$ sobre o intervalo de ε_α para o qual $\langle n_{mol} \rangle = 1$. No caso $U = 5$ onde há somente 1 elétron no orbital molecular esperamos observar um platô característico na condutância saturando em G_0 . Isto é observado para as curvas na figura 31(b) onde a condutância forma o platô. A posição da condutância no eixo ε_α/D também é deslocada para o lado positivo do eixo quando λ aumenta da mesma forma que ocorre com a ocupação eletrônica. As curvas não se estendem para menores valores de ε_α porque a temperatura Kondo do sistema torna-se muito pequena, requerendo assim um número maior de iterações para ser acessado. No inset da figura temos o colapso nas curvas mostrando que o deslocamento nos parâmetros de energia acontece como esperado. Isto ocorre exatamente no regime de U grande ($U = 5$) onde a ocupação fonônica é muito pequena (veja figura 30 para $U = 5$). Para os outros valores de U este colapso não ocorre, indicando que efeitos adicionais estão presentes.

Para $U = 0.5$ no painel (c) da figura 32 em $\lambda = 0$ observamos o platô Kondo com largura $\sim U$. Para grandes valores de λ os platôs na condutância são deslocados para o lado direito do eixo de ε_α , devido a renormalização do orbitais. Podemos observar também que a largura do platô Kondo diminui pelo aumento de λ . Este efeito é o resultado da renormalização da repulsão $\tilde{U} = U - 2\lambda^2/\hbar\omega_0$, o que mostra que o platô é agora da ordem de $\tilde{U}$.

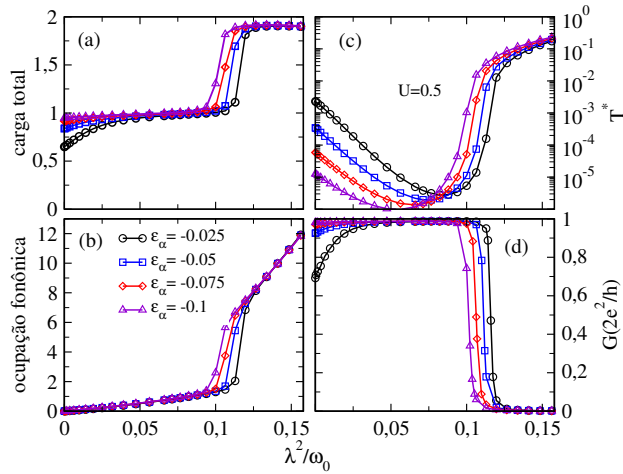


Figura 33: Variação com λ^2/ω_0 (a) carga molecular total $\langle n_{mol} \rangle$ no estado fundamental, (b) ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$ do estado fundamental, (c) temperatura de característica T^* , e (d) condutância linear G a temperatura zero, todos calculados para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, $\varepsilon_\beta = 4$ e quatro valores de ε_α que estão listados na legenda.

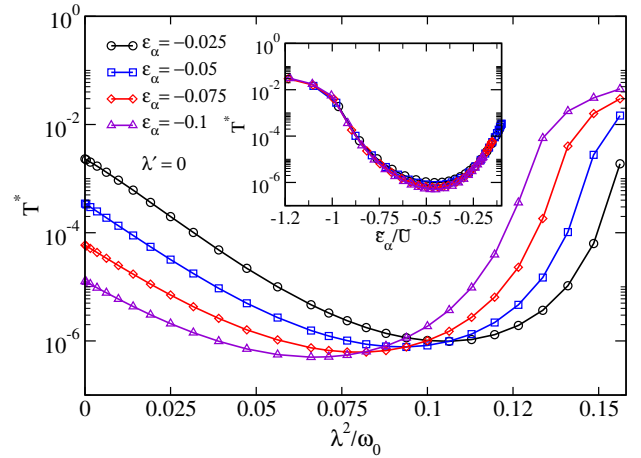


Figura 34: Variação com λ^2/ω_0 da temperatura característica T^* calculada para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = 0$, $\varepsilon_\beta = 4$ e quatro valores de ε_α listados na legenda. No inset os mesmos valores para T^* plotado em função da razão $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$ dos parâmetros renormalizados.

Para compreender isto, comparamos as situações $\lambda' = \lambda$ e $\lambda' = 0$ na figura 32 com os mesmos

parâmetros da figura 31. As figuras 32(b) e 32(c) foram reescaladas para a variável $\tilde{\epsilon}_\alpha/\tilde{U}$. Observamos que não há nenhuma mudança significativa na condutância entre $\lambda' = \lambda$ e $\lambda' = 0$. Porém o colapso apresentado em 32(b) e 32(c) é melhor no caso $\lambda' = 0$.

A figura 33 mostra a evolução a temperatura zero da carga molecular total $\langle n_{mol} \rangle$ [figura 33(a)] com λ^2/ω_0 para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$ e quatro diferentes valores para ϵ_α . Começamos considerando o caso especial $\lambda = 0$. Aqui $\langle n_{mol} \rangle$ varia cerca de $2/3$ para $\epsilon_\alpha = -0.025$ [um exemplo de flutuação de valência onde o orbital molecular inferior está logo abaixo do nível de Fermi pouco excedendo $\Gamma = \pi V^2/D \simeq 0.0177$] para próximo de 1 para $\epsilon_\alpha = -0.075$ e $\epsilon_\alpha = -0.1$. No último limite, a larga repulsão coulombiana U conduz a formação do momento local no orbital α . O momento local é coletivamente extinto pelos elétrons do reservatório, conduzindo ao estado fundamental Kondo singlete.

A figura 33(c) mostra a temperatura característica T^* do desaparecimento dos graus de liberdade do spn molecular, determinada pelo critério padrão (71) $T^* \chi_{mol}(T^*) = 0.0701$. Esta escala é da ordem de Γ no limite de flutuação de valência (para $|\epsilon_\alpha| \ll \Gamma$), mas é exponencialmente reduzida no regime do momento local $-\epsilon_\alpha \gg \Gamma$ onde representa a temperatura Kondo do sistema, fornecido por $U \gg -\epsilon_\alpha \gg \Gamma$ por:

$$T_K \simeq \sqrt{\Gamma U} \exp(\pi \epsilon_\alpha / 2\Gamma). \quad (4.81)$$

No aumento inicial de λ , a posição efetiva do nível $\tilde{\epsilon}_\alpha$ diminui de acordo com a equação 4.75, a ocupação do menor orbital molecular (e portanto, a ocupação total de $\langle n_{mol} \rangle$) aumenta próximo a 1, e a temperatura T^* diminui de acordo com o deslocamento de ϵ_α e U como visto na equação 4.81 por $\tilde{\epsilon}_\alpha$ e $\tilde{U}$. Considerando os termos mais relevantes da dependência de λ que surge em $\tilde{U}$ e a contribuição λ' para ϵ_α , então chegamos a relação:

$$T^*(\lambda) \simeq T^*(0) \exp[-\pi \lambda^2 / 2\Gamma \omega_0], \quad (4.82)$$

o qual corresponde bem à variação inicial T^* na figura 33(c).

Após um aumento no acoplamento elétron-fônon, ambos $\langle n_{mol} \rangle$ e T^* mostram um crescimento contínuo em torno do valor de $\lambda = \lambda_x$ que é próximo da condição $E_{min}^{(2)} = E_{min}^{(1)}$ quando a carga da molécula isolada aumenta de 1 para 2: resolvendo a equação 4.78 com $\Delta E_{12} = 0$ com $\lambda' = \lambda$ produz $\lambda_x^2/\omega_0 = 0.122, 0.117, 0.112$ e 0.106 para $\epsilon_\alpha = -0.025, -0.05, -0.075$ e -0.1 , respectivamente.

Para $\Gamma > 0$, as energias correspondentes para $E_{min}^{(2)}$ e $E_{min}^{(1)}$ adquirem uma meia largura Γ , então o cruzamento da carga molecular do estado fundamental de 1 para 2 está no intervalo $|E_{min}^{(2)} - E_{min}^{(1)}| \lesssim 2\Gamma$. Resolvendo a equação 4.78 novamente para $\Delta E_{12} = \pm 2\Gamma$ fornece a largura total para o cruzamento

quando $\Delta(\lambda^2/\omega_0) \simeq 0.016$, uma boa estimativa dada na figura 33(a).

No regime $\lambda \gtrsim \lambda_x$, minimização da energia elétron-fônon $\langle n_\alpha \rangle \simeq 2$, $\langle n_\beta \rangle \simeq 0$ sobrepõem a vantagem da formação do Kondo singlete. Portanto, T^* que caracteriza o desaparecimento de $T\chi_{mol}$ e deixa de representar a temperatura Kondo do sistema e passa a caracterizar uma escala, da ordem ΔE_{12} definido na equação 4.78, em que $n_{mol} = 1$ o estado spin dubleto molecular é termicamente inacessível. Ao longo da variação de δ e λ^2/ω_0 ilustrado na figura 33, a ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$ [figura 33(b)] se aproxima de $\bar{n}_b$ definido na equação 4.79 dentro do erro absoluto $0 \leq \langle n_b \rangle - \bar{n}_b \leq 0.2$ que está em torno de $\lambda = \lambda_x$. Similarmente, a condutância a $T = 0$ [figura 33(d)] é bem descrita pela equação 4.80, alcançando o limite unitário G_0 sobre a região do comportamento Kondo $\lambda \lesssim \lambda_x$ onde a carga molecular total é 1, e tende a zero quando o efeito Kondo é destruído e a ocupação total vai a 2.

Como uma outra ilustração do efeito de relaxação da condição $\lambda = \lambda'$, a figura 34 mostra a variação de λ^2/ω_0 de T^* calculada para os mesmos parâmetros de 33(c), exceto que consideramos aqui $\lambda' = 0$. Para cada valor de ε_α , a variação de T^* é muito similar nos dois casos além de um valor consideravelmente maior de λ_x para $\lambda' = 0$. No inset da figura 34, mostramos o colapso das curvas da temperatura característica para diferentes valores de ε_α , graficados sobre a razão efetiva $\tilde{\varepsilon}/\tilde{U}$ definida nas equações 4.39, 4.40 e 4.41, para $\lambda' = 0$. Observamos que na região de $\lambda^2/\omega_0 < \lambda_x^2/\omega_0$ temos a temperatura Kondo, característica da universalidade das curvas no regime Kondo. Da mesma forma que observamos na figura 32(c), os dados exibem excelente colapso quando graficados sobre a mesma razão de $\tilde{\varepsilon}_\alpha/\tilde{U}$.

Concluimos esta discussão de situação de grande separação entre as energias dos orbitais moleculares retornando ao caso de $U = 0$ quando λ aumenta na carga molecular e ocupação fonônica e no estreitamento dos picos da condutância linear. Este comportamento está associado com a presença do cruzamento direto de 0 a 2, oposto ao cruzamento distinto de 0 a 1 e então de 1 a 2. O mesmo pode ser observado para $U > 0$ quando λ torna-se grande o suficiente para suprimir o platô em $\langle n_{mol} \rangle = 1$, para $U = 0.5$ e $\lambda' = \lambda$, este valor está em torno de $\lambda^2/\omega_0 = 0.15$, consideravelmente maior do que qualquer valor mostrado nas figuras 32 e 31.

4.3.2 Pequena separação de energia entre os orbitais moleculares $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$

O rico comportamento do modelo descrito pelas equações 4.2-4.10 torna-se mais aparente no regime onde os dois orbitais moleculares estão próximos ao nível de Fermi, dessa forma ambos os orbitais contribuem com a física de baixa energia. Por simplicidade, focamos inicialmente em situações

com mesmo acoplamento fonônico $\lambda' = \lambda$, e mesma interação coulombiana $U' = U$ e deslocamento simétrico dos orbitais em relação ao nível de Fermi dos reservatórios, $\varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha = \delta$.

Como no caso para $\varepsilon_\beta = 4$, onde iniciamos a nossa análise determinando os menores autoestados com a molécula isolada, da mesma forma procederemos para a situação onde a diferença de energia entre os orbitais é pequena. Agora utilizaremos o Hamiltoniano transformado definido em 4.61 para encontrar as energias dos menores estados da molécula isolada na ausência de qualquer tunelamento de elétrons entre o reservatório e a molécula ($V = 0$). Para o caso em que $U_\alpha = U_\beta = U$ temos que $(U_\alpha - U_\beta)/2 = 0$. Então o único acoplamento elétron-fônon que permanece no Hamiltoniano $\hat{H}$ entra nos termos $\tilde{\varepsilon}_o \sum_\sigma (B_{2\lambda'}^\dagger d_{e\sigma}^\dagger d_{e\sigma} + H.c.)$ e $J(B_{4\lambda'}^\dagger I_e^+ I_o^- + H.c.)$. Se tomarmos $|J| = \frac{1}{2}|U' - U|$ como uma diferença pequena, então os menores estados moleculares conterão somente uma fraca mistura de componentes tendo $\hat{n}_b > 0$, onde $\hat{n}_b$ é o operador número para o modo fonônico transformado escrito na equação 4.69. De acordo com isto é suficiente fixar nossa atenção nos autoestados $\hat{P}_0 \hat{H}_e \hat{P}_0$, onde $\hat{H}_e$ é a parte eletrônica da equação 4.61 e $\hat{P}_0$ é o operador projeção em $\hat{n}_b = 0$. A tabela 4.3.2 lista os menores autoestados de energia para o caso de $\delta = 0$ onde os orbitais moleculares α e β são degenerados. Estão listados também as energias dos estados nos casos especiais $\lambda' = \lambda$ e $U' = U$ que incluem as correções para $\delta > 0$. Existe um fator multiplicativo nessas correções $|\langle \hat{0} | B_{\pm 2\lambda'} | \hat{0} \rangle|^2 = \exp[-4(\lambda/\omega_0)^2]$ para $\lambda' = \lambda$, refletindo a redução com o aumento do acoplamento elétron-fônon da sobreposição do estado fundamental do fônon para o espaço Fock de diferente n_{mol} . Definimos aqui $|\hat{0}\rangle$ como o estado de $n_{mol} = \hat{n}_b = 0$, que deve ser distinguido do estado $|0\rangle$ onde $n_{mol} = n_b$. Podemos observar na tabela 4.3.2 que para $\delta = 0$ em uma única ocupação temos os seguintes estados $|\phi_1^{(1)}\rangle$ e $|\phi_2^{(1)}\rangle$ ou $|\phi_3^{(1)}\rangle$ e $|\phi_4^{(1)}\rangle$ com a menor energia $E_{min}^{(1)} = -(\lambda + |\lambda'|)^2/\omega_0$. No caso de $|U' - U|$ pequeno ou $|\lambda'|$ grande, o menor estado na dupla ocupação é $|\phi_1^{(2)}\rangle$ com energia $E_{min}^{(2)} = \frac{1}{2}(U + U') - 4(\lambda^2 + \lambda'^2)/\omega_0 - \tilde{\Delta}$, onde

$$\tilde{\Delta} = \sqrt{(8\lambda\lambda'/\omega_0)^2 + \tilde{J}^2}, \quad (4.83)$$

com

$$\tilde{J} = J|\langle \hat{0} | B_{\pm 4\lambda'} | \hat{0} \rangle|^2 = \frac{1}{2}(U' - U) \exp(-8\lambda^2/\omega_0^2). \quad (4.84)$$

Podemos definir a interação coulombiana efetiva da forma:

$$U_{eff} = E_{min}^{(2)} - 2E_{min}^{(1)} = \frac{1}{2}(U + U') - \frac{2(\lambda - |\lambda'|)^2}{\omega_0} - \tilde{\Delta}. \quad (4.85)$$

Para $U' = U$, este valor simplifica para $U_{eff} = U - 2(\lambda + |\lambda'|)^2/\omega_0$, que decresce com o acopla-

mento elétron-fônon em uma taxa maior do que a interação coulombiana $\tilde{U}_\alpha = U - 2\lambda^2/\omega_0$ no orbital α para $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ grande. A tabela 4.3.2 indica que o estado fundamental da molécula isolada passa de uma única ocupação (fraco acoplamento elétron-fônon) para a dupla ocupação (forte acoplamento elétron-fônon) no ponto onde $E_{min}^{(2)} = E_{min}^{(1)}$, o qual reduz para $\delta = 0$ e pequeno $\tilde{J}$ a

$$\frac{(\lambda + |\lambda'|)^2}{\omega_0} = \frac{U + U'}{6}. \quad (4.86)$$

n_{mol}	i	$ \phi_i^{n_{mol}}\rangle$	$E_i^{(n_{mol})}(\delta = 0)$	$E_i^{(n_{mol})}(\delta > 0)$
0	1	$ \hat{0}\rangle$	0	0
1	1	$d_{e\uparrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$-(x+x')^2$	$-4x^2 - \frac{1}{4}y$
	2	$d_{e\downarrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$-(x+x')^2$	$-4x^2 - \frac{1}{4}y$
	3	$d_{o\uparrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$-(x-x')^2$	$\frac{1}{4}y$
	4	$d_{o\downarrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$-(x-x')^2$	$\frac{1}{4}y$
2	1	$(c_1 d_{e\uparrow}^\dagger d_{e\downarrow}^\dagger + c_2 d_{o\uparrow}^\dagger d_{o\downarrow}^\dagger) \hat{0}\rangle$	$\bar{U} - 4(x^2 + x'^2) - \tilde{\Delta}$	$U - 16x^2 - \frac{1}{6}y$
	2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{e\uparrow}^\dagger d_{o\downarrow}^\dagger + d_{e\downarrow}^\dagger d_{o\uparrow}^\dagger) \hat{0}\rangle$	$U' - 4x^2$	$U - 4x^2 - \frac{1}{6}y$
	3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{e\uparrow}^\dagger d_{o\downarrow}^\dagger - d_{e\downarrow}^\dagger d_{o\uparrow}^\dagger) \hat{0}\rangle$	$U - 4x^2$	$U - 4x^2 - \frac{1}{6}y$
	4	$d_{e\uparrow}^\dagger d_{o\uparrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$U' - 4x^2$	$U - 4x^2$
	5	$d_{e\downarrow}^\dagger d_{o\downarrow}^\dagger \hat{0}\rangle$	$U' - 4x^2$	$U - 4x^2$
	6	$(c_1 d_{e\uparrow}^\dagger d_{e\downarrow}^\dagger - c_2 d_{o\uparrow}^\dagger d_{o\downarrow}^\dagger) \hat{0}\rangle$	$\bar{U} - 4(x^2 + x'^2) + \tilde{\Delta}$	$U + \frac{1}{2}y$

Tabela 1: Autoestados de menores energias de $\hat{P}_0 \hat{H}_e \hat{P}_0$, onde $\hat{H}_e$ descreve a molécula isolada definida na equação 4.61 e $\hat{P}_0$ é o operador projeção no espaço de Fock tendo ocupação $\hat{n}_b = 0$ para o modo fonônico transformado definido na equação 4.69. Os autoestados $|\phi_i^{n_{mol}}(\delta = 0)\rangle$ para $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha = 0$ são agrupados de acordo com a carga total molecular n_{mol} , e especificado em termos dos operadores $d_{i\sigma}^\dagger$ definido em 4.42, atuando em $|\hat{0}\rangle$, o estado tendo $n_{mol} = \hat{n}_b = 0$; c_1 e c_2 são coeficientes reais que satisfazem a relação $c_1^2 + c_2^2 = 1$ que reduz para $U' = U$ para $c_1 = 1$, $c_2 = 0$. $E_i^{n_{mol}}(\delta = 0)$ é a energia do estado $|\phi_i^{n_{mol}}(\delta = 0)\rangle$, expressa em termos de $x = \lambda/\sqrt{\omega_0}$, $x' = \lambda'/\sqrt{\omega_0}$, $\bar{U} = (U + U')/2$. $E_i^{n_{mol}}(\delta > 0)$ é a energia do mesmo estado no caso especial $U' = U$ e $\lambda' = \lambda > 0$, incluindo a correção perturbativa para $\delta > 0$ expressa em termos de $y = \omega_0(\delta/\lambda)^2 \exp[-4(\lambda/\omega_0)^2]$. Para $U' = U$ e $-\lambda' = \lambda > 0$, os valores para as energias $E_i^{n_{mol}}(\delta > 0)$ seriam os mesmos, independente da paridade das energias de troca em $n_{mol} = 1$.

Assim como em casos onde o orbital molecular ε_β está muito acima do nível de Fermi dos reservatórios, notamos que neste nível a transição na molécula isolada é próxima a transição do problema total resultando em mudanças nas propriedades do sistema de baixas temperaturas. A menor energia de qualquer estado molecular com três elétrons (não apresentado na tabela 4.3.2) é $E_{min}^{(3)}(\delta = 0) = U + 2U' - (3\lambda + |\lambda'|)^2/\omega_0$, enquanto o único estado de quatro elétrons possui energia $E_1^{(4)}(\delta = 0) = 2U + 4U' - 16\lambda^2/\omega_0$. Para todas as situações que consideramos essas energias são altas o suficiente de modo que os estados com $n_{mol} > 2$ não desempenha nenhum papel na física de

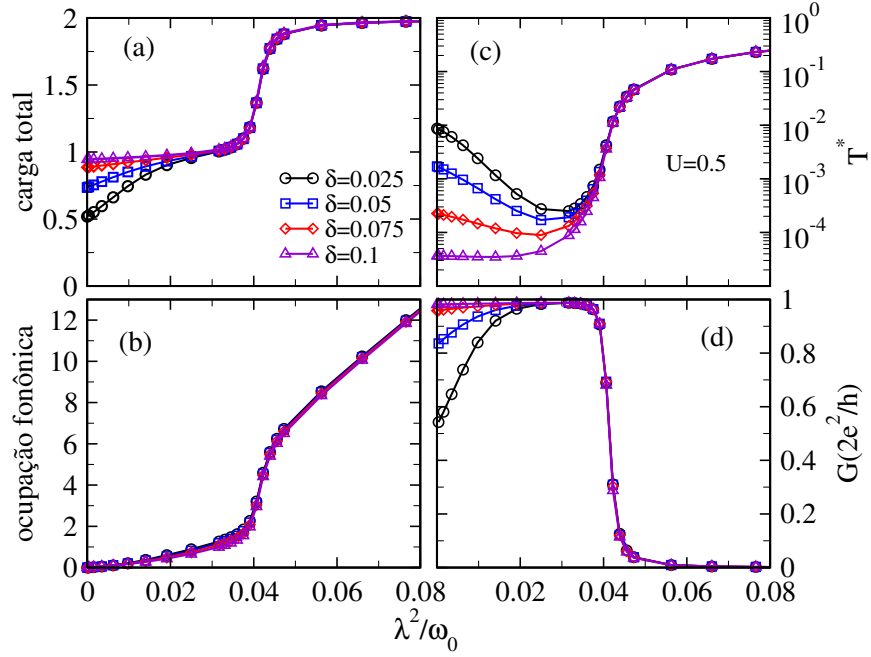


Figura 35: Variação com λ^2/ω_0 do estado fundamental da carga molecular total (a) $\langle n_{mol} \rangle = \langle n_e + n_o \rangle$, (b) o estado fundamental da ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$, (c) a temperatura de cruzamento T^* , e (d) a condutância linear a temperatura zero, todos calculados para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$ e para quatro valores diferentes de $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon_\alpha$ listados na legenda. Para $\delta = 0.05$, a energia do orbital está em ressonância com a energia do modo fonônico, $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = 2\delta = \omega_0$.

baixas energias.

Podemos observar que quando λ^2/ω_0 se aproxima do valor 0.04 todas as curvas exibem um cruzamento de 1 para 2 elétrons (independente do valor de δ para $\delta \ll U$). A independência de λ_x em relação a δ é uma indicação de que a ocupação do orbital molecular e (even) é controlado pela física do sistema. A figura 36 mostra a ocupação eletrônica dos orbitais moleculares e ($\langle n_e \rangle$) e o ($\langle n_o \rangle$). Observa-se que o sistema passa de uma única para dupla ocupância, note que $\langle n_e \rangle$ tende a 2 enquanto $\langle n_o \rangle$ tende a 0. O cruzamento de 1 para 2 elétrons é manifestado na ocupação fonônica e na condutância como pode ser observado na figura 35. Observamos que para $\delta = 0.025$ e $\lambda = 0$ a condutância é aproximadamente 0.4, isto é justificado neste caso em que o orbital ε_α está no regime de flutuação de valência. Por outro lado para $\delta = 0.1$ a condutância se aproxima do valor unitário para $\lambda = 0$ como um resultado da ressonância Kondo no orbital ε_α . Quando λ aumenta no intervalo entre $0 < \lambda^2/\hbar\omega_0 \lesssim$ a condutância aumenta para $\delta = 0.025$ e diminui para $\delta = 0.1$. Observe também que todas as curvas convergem para um valor de ≈ 0.75 quando $\lambda \rightarrow \lambda_x$, após o qual todas as curvas colapsam em uma única curva. A queda na condutância resulta da transição do estado de 1 para 2 elétrons destruindo a ressonância Kondo na molécula. Este comportamento resulta da supressão do momento magnético na molécula devido a presença do segundo elétron.

Um cruzamento similar surge no problema completo que considera o acoplamento entre a molécula e os reservatórios resultará em uma mudança pronunciada nas propriedades de sistemas a baixas temperaturas. As figuras 35 e 36 mostram os resultados numéricos para o problema completo com o valor de hibridização dado por $V = 0.075$ e energia o fônon $\omega_0 = 0.1$ e $T = 0$, para o caso em referência $\lambda' = \lambda$ e $U' = U$. A figura 35(a) mostra a evolução da carga molecular $\langle n_{mol} \rangle$ com λ^2/ω_0 para $U = 0.5$ e quatro valores de δ que satisfazem $\delta \ll U$, enquanto que a figura 36 apresenta a ocupação dos orbitais moleculares individuais $\langle n_\alpha \rangle$ e $\langle n_\beta \rangle$ no painel (a), e $\langle n_e \rangle$ e $\langle n_o \rangle$ no painel (b). Consideremos inicialmente o caso especial onde $\lambda = 0$, no qual os elétrons e o fônon se encontram desacoplados. Para $\delta \ll \Gamma = \pi V^2/D \simeq 0.0177$, $\langle n_{mol} \rangle \simeq \langle n_e \rangle \simeq 0.5$. A figura 35(c) mostra a temperatura característica T^* abaixo do qual o momento magnético desaparece, determinada através do critério padrão $T^* \chi_{mol}(T^*) = 0.0701$ (71). Esta temperatura é da ordem de Γ no limite de flutuação de valência $\delta \ll \Gamma$, mas é exponencialmente reduzida no regime de momento local $\delta \gg \Gamma$ onde T^* representa a escala Kondo do sistema.

Ajustando o acoplamento elétron-fônon $\lambda' = \lambda$, o orbital molecular de paridade simétrica possui menor energia do que o orbital com paridade assimétrica, e o sistema é conduzido a $\langle n_e \rangle = 1$, $\langle n_o \rangle = 0$. Em 35(c), a temperatura característica T^* mostra um decréscimo com o aumento de λ^2/ω_0 que é maior do que δ , onde o acoplamento elétron-fônon conduz o sistema de um regime de flutuação de valência para o regime Kondo. Para δ grande, onde o sistema está no limite de Kondo, mesmo para $\lambda = 0$ há uma redução mais suave de T^* provocada pelo deslocamento fônon induzido do orbital molecular preenchido abaixo do nível de Fermi.

Após um aumento no acoplamento elétron-fônon, a ocupação molecular total $\langle n_{mol} \rangle$ e a temperatura de cruzamento T^* ambos mostram rápido mas contínuo aumento em torno do valor $\lambda = \lambda_x$. O valor de λ para o qual ocorre o cruzamento será de $\lambda_x^2/\omega_0 \simeq 0.042$, o qual é independente de δ para $\delta \ll U$, coincide próximo de $\delta = 0$, cujo o valor é $U/12 \simeq 0.0417$ para uma molécula isolada. O sistema cruza de um estado unicamente ocupado $|\phi_1^{(1)}\rangle$ para um estado duplamente ocupado $|\phi_1^{(2)}\rangle$ (ver tabela 4.3.2). Para $\Gamma > 0$, as energias correspondentes são $E_1^{(1)}$ e $E_1^{(2)}$ e o cruzamento da ocupação molecular do estado fundamental de 1 para 2 está sobre o intervalo $|U - 12\lambda^2/\omega_0| \lesssim 2\Gamma$. Isto implica em uma largura total de cruzamento $\Delta(\lambda^2/\omega_0) \simeq 4\Gamma/12 = 0.006$, uma boa estimativa em concordância com as figuras 35(a) e 36.

No regime de $\lambda \gtrsim \lambda_x$, a carga molecular total observada na figura 36(b) será $\langle n_e \rangle \simeq 2$, $\langle n_o \rangle \simeq 0$. Portanto, T^* que caracteriza o desaparecimento de $T\chi_{mol}$ já não representa mais a temperatura Kondo, em vez disso, caracteriza a escala da ordem, $U/12 \simeq 0.0417$. Ao longo do intervalo de δ e λ^2/ω_0 ilustrado nas figuras 35 e 36, a ocupação fonônica $\langle n_b \rangle$ [35(b)] se aproxima de $\bar{n}_b$ definido em

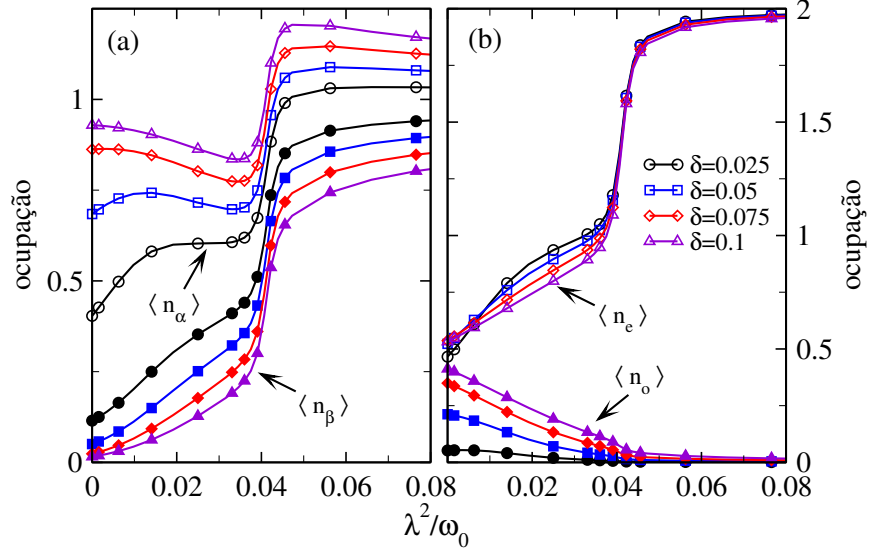


Figura 36: Ocupação dos orbitais moleculares individuais em função de λ^2/ω_0 para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, e quatro valores distintos de $\delta = \varepsilon_\beta = -\varepsilon$ listados na legenda. (a) $\langle n_\alpha \rangle$ (símbolos abertos) e $\langle n_\beta \rangle$ (símbolos fechados); (b) $\langle n_e \rangle$ (símbolos abertos) e $\langle n_o \rangle$ (símbolos fechados).

4.79. Similarmente, a condutância em $T = 0$ em 35(d) é bem descrita pela equação 4.80, atingindo o limite unitário G_0 na janela do comportamento Kondo para $\lambda \lesssim \lambda_x$ onde a ocupação molecular é 1, indo a zero quando a ocupação molecular vai a 2 destruindo o efeito Kondo. Observamos que as propriedades mostradas nas figuras 35 e 36 não exibem nenhuma característica especial no caso ressonante, $\delta = 0.05$ no qual o espaçamento do orbital molecular $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ corresponde exatamente a energia do fônon.

Para a análise das propriedades apresentadas anteriormente assumimos que $U' = U$ e $\lambda' = \lambda$. Na figura 37 mostramos a variação da temperatura de cruzamento T^* com o acoplamento elétron-fônon com diferentes valores fixos para U'/U , figuras 37(a) e 37(c), ou para λ'/λ , figuras 37(b) e 37(d). Em cada caso, a temperatura T^* é graficada na escala de $(\lambda/\lambda_x)^2$, onde λ_x é o valor de λ que satisfaz a condição $E_{min}^{(2)}(\delta = 0) = E_{min}^{(1)}(\delta = 0)$ que onde a molécula isolada de uma ocupação única para dupla. Para $U' = 0.5U$ e $U' = 2U$, deve-se reconhecer que $J = \frac{1}{2}(U' - U)$ não é pequeno, pondo em questão a validade da aproximação $\hat{n}_b = 0$ utilizada para obter as energias na tabela 4.3.2. Os dados apresentados são para $\delta = 0.05$ (painéis superiores) e $\delta = 0.1$ (painéis inferiores). As figuras em 4.3.2 exibem um bom colapso ao longo do eixo horizontal, mostrando que λ_x calculado para $\hat{n}_b = 0$ e $\delta = 0$ capta bem a escala que caracteriza o cruzamento do regime Kondo ($\lambda \lesssim \lambda_x$) para o regime dominado por fônons ($\lambda \gtrsim \lambda_x$).

Até este ponto temos focado somente nas propriedades do estado fundamental ($T = 0$) inde-

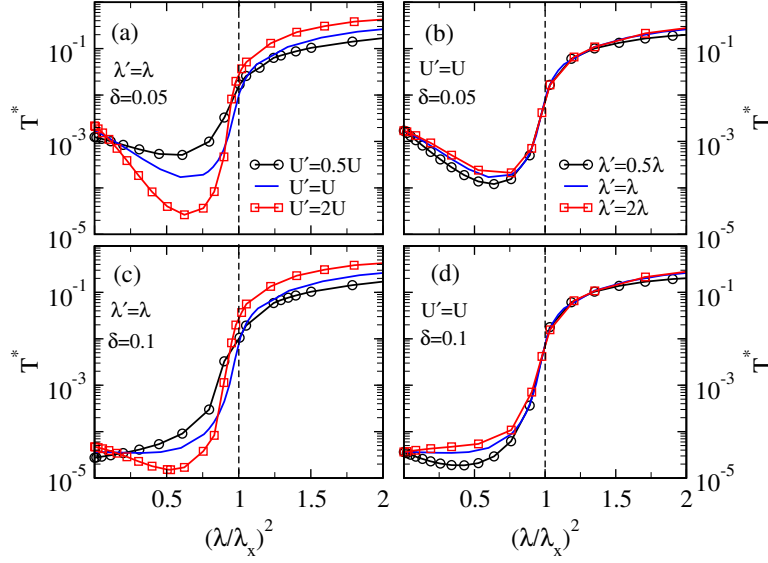


Figura 37: Temperatura de cruzamento reescalada em função de $(\lambda/\lambda_x)^2$. Os painéis da esquerda mostram diferentes razões U'/U para $\lambda' = \lambda$ enquanto os painéis da direita mostram um diferente razão para λ'/λ para $U' = U$. Os painéis superiores em (a) e (b) correspondem a uma separação do orbital $\delta = 0.05$, e os painéis inferiores (c) e (d) correspondem a $\delta = 0.1$. Todos os dados são para $U = 0.5$. As linhas verticais passam em $\lambda = \lambda_x$ separam o regime Kondo do regime dominado por fônons.

pendente da escala de temperatura T^* caracterizando o desaparecimento do momento magnético da impureza. Ilustraremos agora a dependência com a temperatura das três propriedades termodinâmicas onde os orbitais são arranjados simetricamente em torno do nível de Fermi. A figura 38 mostra a entropia, o momento magnético e a ocupação fonônica em função T/T^* para $U' = U = 0.5$, $\delta = 0.1$, $V = 0.075$ e quatro diferentes valores de $\lambda' = \lambda$. Para T/T^* muito grande, a entropia e o momento magnético estão próximos dos valores $S_{mol} = 2 \ln 2$ e $T\chi_{mol} = 1/4$, que é esperado quando para altas temperaturas, cada uma das 16 configurações tem a mesma probabilidade de ocupação. Uma vez que a temperatura cai para um valor abaixo de U uma parte das configurações moleculares ficam inacessíveis. Para $\lambda \ll \lambda_x$ (na figura 38 é exemplificado por $\lambda^2/\omega_0 = 0.025$), há um pequeno platô na entropia em torno de $S_{mol} = \ln 5$ e um mínimo no momento local em torno de $T\chi_{mol} = 1/5$, que são os valores esperados quando as configurações moleculares para o estado vazio e unicamente ocupado (os primeiros 5 estados listados na tabela 4.3.2) são quase degenerados. A temperaturas mais baixas, temos uma região do comportamento do momento local ($S_{mol} = \ln 2$, $T\chi_{mol} \simeq 1/4$) associada com uma única ocupação do orbital molecular de paridade simétrica (estado $|\phi_1^{(1)}\rangle$ e $|\phi_2^{(1)}\rangle$).

Para λ imediatamente abaixo λ_x ($\lambda^2/\omega_0 = 0.0391$ na figura 38) há uma pequena elevação próximo a $S_{mol} = \ln 5$ e $T\chi_{mol} = 1/5$, como no limite do menor acoplamento elétron-fônon. Neste caso

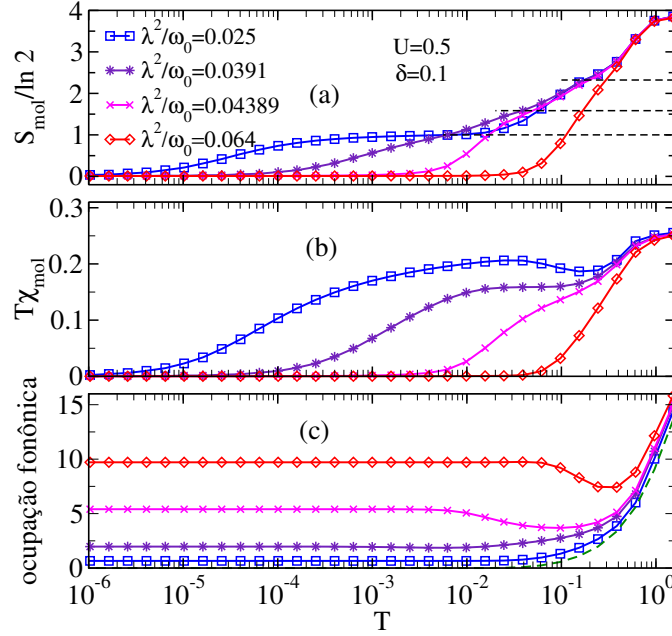


Figura 38: Dependência com a temperatura da (a) entropia molecular, (b) temperatura vezes a suscetibilidade molecular $T\chi_{mol}$, e (c) a ocupação fonônica. Os dados são $U' = U$, $\delta = 0.1$, $\lambda' = \lambda$, e quatro valores de λ^2/ω_0 listados na legenda. Em (a), as linhas horizontais pontilhadas definem $S_{mol} = \ln 2$, $\ln 3$ e $\ln 5$. Em (c) a linha pontilhada mostra a ocupação do fônon livre com modo de energia $\omega_0 = 0.1$.

essas características refletem a degenerescência próxima de quatro para a configuração $n_{mol} = 1$ e a menor energia na configuração $n_{mol} = 2$, estado $|\phi_1^{(2)}\rangle$ na tabela 4.3.2. A uma temperatura um pouco mais baixas, os estados $|\phi_3^{(1)}\rangle$ e $|\phi_4^{(1)}\rangle$ tornam-se depopulados e as propriedades da entropia e momento magnético caem para $S_{mol} = \ln 3$ e $T\chi_{mol} = 1/6$ antes de finalmente cair a zero. A aproximação assintótica de S_{mol} e $T\chi_{mol}$ aos valores do seu estado fundamental é essencialmente idêntica tal que para $\lambda \ll \lambda_x$, após reescalar a temperatura para T^* , como mostrado na figura 39.

A figura 38(c) mostra a ocupação fonônica em função da temperatura para diversos valores de λ^2/ω_0 . Notemos que quando $T \rightarrow 0$ a ocupação fonônica é grande para λ grande e praticamente zero para λ pequeno. Entretanto, para altas temperatura as ocupação fonônica praticaente independe de λ , convergindo para o valor da ocupação de fônons livres, dado por

$$Z_{ph}(T) = \sum_{n_b=0}^{N_b} e^{-n_b\beta\hbar\omega_0} = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0(N_b+1)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}}, \quad (4.87)$$

e mostrado na curva tracejada (verde).

Como podemos observar na figura 39, todo o regime $\lambda \ll \lambda_x$, $T\chi_{mol}$ segue a mesma função de T/T^* para $T \lesssim 10T^*$. Isto é justamente uma manifestação da universalidade do regime Kondo, onde $T_K \equiv T^*$ funciona como uma escala universal de baixa energia. Um pequeno aumento em λ^2/ω_0

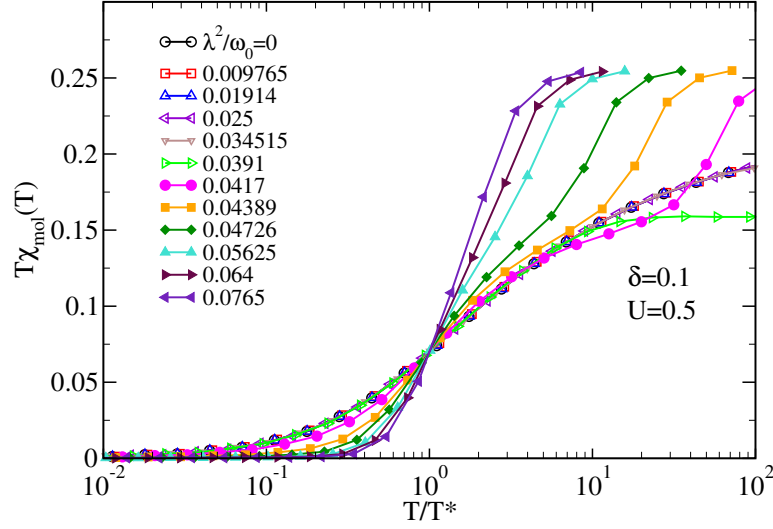


Figura 39: Momento magnético $\mu^2 = T\chi_{mol}$ em função da temperatura escalada como T/T^* para $U' = U = 0.5$, $\lambda' = \lambda$, $\delta = 0.1$ e vários valores de λ^2/ω_0 que mostra o cruzamento de um regime Kondo para um regime duplamente ocupado. O colapso sobre a região $T \lesssim 10T^*$ de todas as curvas correspondem a $\lambda^2/\omega_0 \leq 0.0391$ mostra a universalidade da física no regime Kondo. Nenhuma universalidade está presente no limite fonônico.

de 0.0391 a 0.04389, levemente acima de $\lambda_x^2/\omega_0 = 0.0417$, traz mudanças significativas nas propriedades a baixa temperatura. Finalmente, no limite $\lambda \gg \lambda_x$ (exemplificado por λ^2/ω_0 na figura 39), $E_1^{(2)}$ é uma margem considerável do menor autoestado de $\hat{P}_0 \hat{H}_e \hat{P}_0$, com o descréscimo da temperatura a entropia, S_{mol} , e a suscetibilidade, $T\chi_{mol}$, rapidamente se aproximam de zero. Mesmo que o desaparecimento dos graus de liberdade moleculares venha do deslocamento fonônico nos orbitais moleculares, ao invés do efeito Kondo de muitos corpos envolvendo forte emaranhamento com os graus de liberdade do reservatório, o estado fundamental $\lambda \rightarrow \infty$ é adiabaticamente conectado a $\lambda = 0$.

Finalmente, consideramos o efeito de deslocamento de dois orbitais moleculares num valor fixo, pequena separação de energia $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = 2\delta$ aplicando uma tensão de porta V_g provocando um deslocamento nas energias dos orbitais ε_i da forma $\varepsilon_i - eV_g$, com $i = \alpha, \beta$ e na energia definida na equação 4.61 $\tilde{\varepsilon}_{e,o}$, deslocada na forma $\tilde{\varepsilon}_{e,o} - eV_g$. A figura 40 mostra a dependência da condutância linear para $U' = U = 0.5$, para 5 valores de $\lambda' = \lambda$ e para $\delta = 0.025$ [painel(a)], $\delta = 0.05$ em (b) e $\delta = 0.1$ em (c). A figura 41 mostra a evolução correspondente da carga molecular total e a ocupação fonônica para $\delta = 0.1$. Em ambas as figuras a quantidade graficada ao longo do eixo horizontal é $\varepsilon_\alpha = -\delta - eV_g$, o qual permite uma comparação direta com os resultados mostrados no caso onde o orbital molecular β está localizado bem acima do nível de Fermi dos reservatórios, [ver figuras 30(c) e (f) 31(c)]. Um

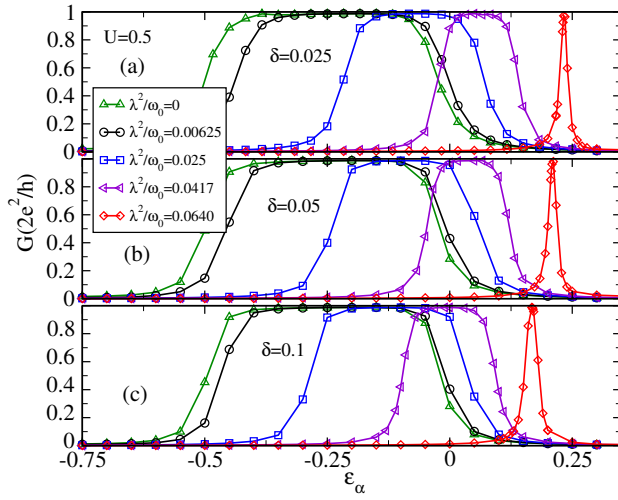


Figura 40: Condutância à temperatura zero como função sde $\varepsilon_\alpha = -\delta - V_g$ (onde V_g é uma tensão de porta) para 5 valores de λ^2/ω_0 que estão listados na legenda e três diferentes valores para a diferença de energia entre os orbitais moleculares (a) $\delta = 0.025$, (b) $\delta = 0.05$ e $\delta = 0.1$. Os outros parâmetros são $U' = U = 0.5$ e $\lambda' = \lambda$.

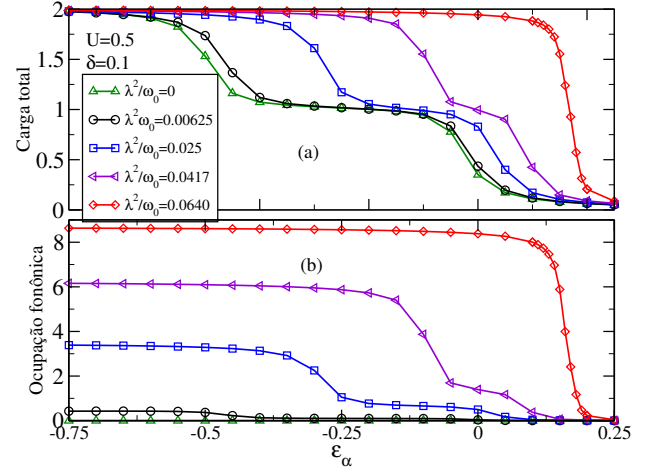


Figura 41: Carga molecular total (a) e ocupação fonônica (b) como função $\varepsilon_\alpha = -\delta - V_g$ (onde V_g é uma tensão de porta aplicada) para $\delta = 0.1$ e os valores de λ^2/ω_0 que estão listados na legenda. Os outros parâmetros são $U' = U = 0.5$ e $\lambda' = \lambda$.

platô em $G \simeq G_0$ numa região da tensão de porta dentro da qual a ocupação molecular $\langle n_{mol} \rangle = 1$ [comparar figuras 40(c) e 41(a)], enquanto que a condutância se aproxima de zero para valores grandes de V_g , onde a carga molecular desaparece, e para V_g onde $\langle n_{mol} \rangle \simeq 2$. Mais uma vez, iniciaremos considerando o limite de $\lambda = 0$ para o acoplamento elétron-fônon. Para $\delta \gg \Gamma$ o orbital molecular β é essencialmente despopulado [como pode ser observado para $V_g = 0$ na figura 36(a)] e a condutância se torna similar quando temos $\beta = 4$.

O aumento do acoplamento elétron-fônon resulta em deslocamentos das curvas da ocupação e condutância para valores progressivamente maiores de ε_α (ou para menores valores de V_g) que pode ser atribuído a renormalização do fônon induzido dos orbitais energias e das interações coulombianas. Para $\delta = 0.025$, a largura de $\langle n_{mol} \rangle \simeq 1$ e o platô $G \simeq G_0$ é próximo ao valor de U_{eff} definido em 4.85, o qual aproxima de $U - 8\lambda^2/\omega_0$ no limite $\delta \lesssim \lambda^2/\omega_0$ satisfeita pela curva $\delta = 0.025$ na figura 40(a). Mesmo para as curvas $\delta = 0.1$ apresentadas na figura 40(b), a largura do platô é $U - 8\lambda^2/\omega_0$, consideravelmente menor do que o valor $\tilde{U} = U - 2\lambda^2/\omega_0$ quando o orbital β se localiza bem acima do nível de Fermi dos reservatórios. Espera-se que os platôs da ocupação e da condutância desapareçam, uma vez que U_{eff} torna-se negativo em torno de $\lambda^2/\omega_0 \simeq U/8 = 0.0625$. De fato, os dados para $\lambda^2/\omega_0 = 0.064$ na figura 40 em (a), (b) e (c) mostra um estreito pico na condutância que

pode ser associado com o rápido aumento de $\langle n_{mol} \rangle$ diretamente de 0 para 2 elétrons ilustrado na figura 41(a). Notamos também um aumento na ocupação fonônica, figura 41(b), correspondendo ao aumento de carga em 41(a) quando λ^2/ω_0 aumenta.

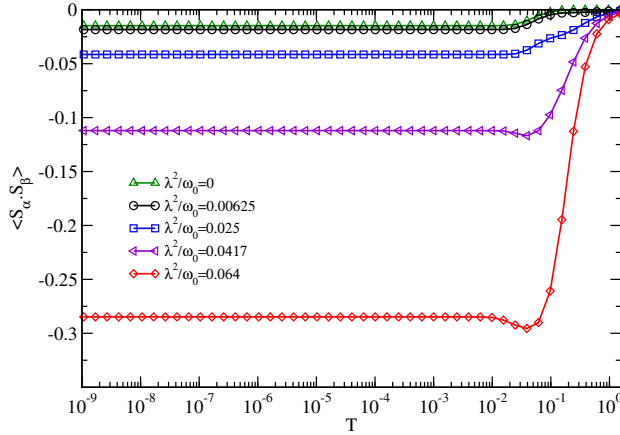


Figura 42: Correlação em função da temperatura para diferentes valores de λ para $\delta = 0.1$, com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$.

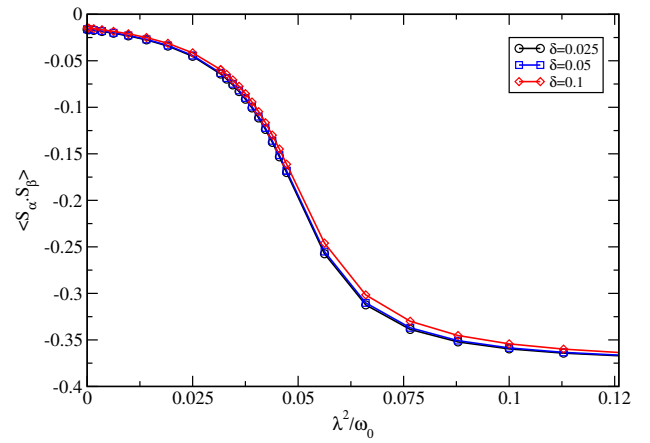


Figura 43: Correlação em função de λ^2/ω_0 para diferentes valores de δ , com os parâmetros $U = 0.5$ e $\Gamma \sim 0.017$.

Finalmente, as figuras 42 e 43 mostram a correlação entre os orbitais α e β na impureza em função da temperatura T e de λ^2/ω_0 , respectivamente. Observa-se na figura 42 que ao aumentar o valor de λ a correlação passa de 0 para valores cada vez mais negativos, correspondendo a uma configuração antiferromagnética. Isso se deve ao aumento na ocupação eletrônica do orbital β com o aumento do acoplamento elétron-fônon, que favorece uma correlação antiferromagnética, quando analisado do ponto de vista dos orbitais α e β .

De acordo com a figura 36(a) observamos que o aumento da quantidade λ^2/ω_0 provoca um aumento na ocupação eletrônica tanto no orbital α quanto no orbital β . Isso mostra que ambos os orbitais se sobrepõem onde cada orbital é preferencialmente ocupado por 1 elétron. A correlação mostrada na figura 43, para $T \rightarrow 0$, se mostra antiferromagnética quando λ^2/ω_0 aumenta. O colapso das curvas mostram que esse comportamento é praticamente independente de δ , pelo menos para valores pequenos de δ . O comportamento das curvas da figura 43 mostra que o sistema cruza suavemente de um regime Kondo para um regime não-Kondo, já que para a existência do efeito Kondo o spin total na impureza deverá ser diferente de zero. O que não ocorre em uma correlação antiferromagnética entre os elétrons localizados nos orbitais α e β .

5 *Conclusões*

Neste trabalho apresentamos um estudo das propriedades físicas de uma molécula conectada a contatos metálicos em condições de baixas temperaturas, numa configuração denominada junção de quebra, onde a molécula preenche o espaço entre dois contatos. Consideramos uma molécula com dois orbitais de energia ε_α e ε_β e analisamos os efeitos provocados pelas interações combinadas elétron-elétron e elétron-fônon no regime Kondo. Concentramos em duas regiões distintas: (1) o primeiro caso um dos orbitais moleculares está próximo do nível de Fermi dos reservatórios enquanto o outro nível possui uma energia muito maior. Nesse regime as propriedades termodinâmicas e a condutância linear são muito similares àquelas previstas para uma molécula de um único orbital,

Encontramos, neste caso a energia dos orbitais e as interações coulombianas intra e inter orbitais são renormalizados pelas quantidades $-\lambda^2/\omega_0$ e $-2\lambda^2/\omega_0$. Dessa forma verificamos que o aumento do acoplamento elétron-fônon faz com que a interação coulombiana diminua, tornando-se eventualmente atrativa atingindo um valor negativo. Especialmente quando assumimos o caso não interagente, $U = 0$. A renormalização nos orbitais moleculares produz um deslocamento nas ocupações eletrônica e fonônica em relação a ε_α , sendo possível observar os mesmos deslocamentos na condutância linear. (2) O segundo caso, onde ambos os orbitais estão próximos ao nível de Fermi dos eletrodos, a renormalização das interações coulombianas é mais forte do que no caso de um orbital molecular ativo, facilitando a possibilidade de alcançar o regime atrativo da interação coulombiana local. Encontramos que a física deste caso são mais facilmente compreendidas em termos de combinações lineares dos orbitais α e β , dessa forma encontramos que os parâmetros são renormalizados com as quantidades $-\lambda_{e,o}^2/\omega_0$ e $-\lambda_e\lambda_o/\omega_0$, em que $\lambda_{e,o} = \lambda \pm \lambda'$.

Em ambos os regimes estudados a interação elétron-fônon favorece a dupla ocupação da molécula prejudicando a formação do momento localizado e a blindagem Kondo causada pelos elétrons do reservatório. Devido esta dupla ocupação, o aumento do acoplamento elétron-fônon provoca a destruição progressiva do efeito Kondo, dando lugar a um estado dominado por fônons. Em todos os casos apresentados aqui esta evolução de um regime a outro exibe um cruzamento suave nas proprie-

dades do estado fundamental. Encontramos um valor específico de λ , denominado λ_x que caracteriza este cruzamento. Com isto observamos também o comportamento da temperatura chamada de característica, T^* com a quantidade λ^2/ω_0 e com $(\lambda/\lambda_x)^2$. Enquanto a temperatura está na região $\lambda < \lambda_x$, o sistema se encontra no regime Kondo mostrando o mesmo comportamento para diferentes valores de ε_α . Quando a temperatura se encontra na região de $\lambda > \lambda_x$ o sistema não se encontra mais no regime Kondo, uma vez que em λ_x temos a passagem de uma para dupla ocupação eletrônica do sistema.

Uma situação interessante que está sendo investigada mas não incluímos nesta tese é o caso em que o acoplamento eletron-fônon do tipo Holstein λ se anula, enquanto o acoplamento λ' permanece finito. Neste caso, o cruzamento suave dos estados fundamentais Kondo e não-Kondo torna-se uma transição de fase quântica.

Outro regime de interesse que deixamos como perspectiva para uma investigação futura é o caso em que os orbitais moleculares são degenerados ou quase-degenerados e situam ambos abaixo do nível de Fermi. Nesses casos, a interação elétron-elétron favorece a presença elétrons desemparelhados em cada orbital, e a interação elétron-fônon deve afetar significativamente a competição entre os estados de spin total singleto e tripleto(40, 104–106).

Referências Bibliográficas

- 1 BESOMBES, L. et al. Probing the spin state of a single magnetic ion in an individual quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, n. 20, p. 207403, Nov 2004.
- 2 CHUNG, C.-H.; ZARAND, G.; WÖLFLE, P. Two-stage Kondo effect in side-coupled quantum dots: Renormalized perturbative scaling theory and numerical renormalization group analysis. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, n. 3, p. 035120, Jan 2008.
- 3 CLIMENTE, J. I. et al. Effect of electron-electron interaction on the phonon-mediated spin relaxation in quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, n. 8, p. 085305, Aug 2007.
- 4 DONG, B.; LEI, X. L. Kondo effect and antiferromagnetic correlation in transport through tunneling-coupled double quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, n. 24, p. 241304, May 2002.
- 5 CHEN, R. H.; KOROTKOV, A. N.; LIKHAREV., K. K. Single electron transistor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, p. 1954, 1996.
- 6 REED, M. Quantum dots. *Scientif American*, v. 268, p. 118, 1993.
- 7 ZITKO, R.; HAULE5, K. Ground state of the parallel double quantum dot system. *Phys. Rev. Lett.*, v. 108, p. 066602, 2012.
- 8 ALEINER, P. W. B. I. L.; GLAZMAN, L. I. Quantum effects in Coulomb blockade. *Phys. World*, p. 46–71, March 2002.
- 9 WEYMANN, I. Spin-polarized transport through weakly coupled double quantum dots in the Coulomb-blockade regime. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, n. 19, p. 195339, May 2007.
- 10 KANG, K. Kondo resonance, Coulomb blockade, and Andreev transport through a quantum dot. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, n. 15, p. 9641–9643, 1998.
- 11 PARK, J. et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, v. 417, p. 722–725, June 2002.
- 12 GOLDHABER-GORDON, D. et al. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, v. 391, p. 156, 1998.
- 13 HEWSON, A. C. *The Kondo problem to heavy fermions*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1993.

- 14 WIEL, W. G. van der et al. The Kondo effect in the unitary limit. *Science*, v. 289, p. 2105, 2000.
- 15 JEONG, H.; CHANG, A. M.; MELLOCH, M. R. The Kondo effect in an artificial quantum dot molecule. *Science*, v. 293, p. 2221, 2001.
- 16 SCHEDELBECK, G. et al. Coupled quantum dots fabricated by cleaved edge overgrowth: From artificial atoms to molecules. *Science*, v. 278, p. 1792, 1997.
- 17 GEORGES, A.; MEIR, Y. Electronic correlations in transport through coupled quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 82, n. 17, p. 3508–3511, Apr 1999.
- 18 BEDNAREK, S. et al. Artificial molecules in coupled and single quantum dots. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 205316, 2003.
- 19 ELSTE, F. *Quantum transport through single-molecule devices: spin and vibration*. Tese (Doutorado) — Departament of physics at the Freie Universitat Berlin, 2008.
- 20 TRILISA G.S. RON, C. M. M. P.; DUNIETZ, B. D. Gating of single molecule transistors: Combining field-effect and chemical control. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 154706, 2008.
- 21 GALPERIN, M. R. M.; NITZAN, A. Molecular transport junctions: Vibrational effects. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 19, p. 81, 2007.
- 22 HO, W. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.*, v. 117, p. 11033, 2002.
- 23 LIU, Z. et al. *Nature Communications*, v. 2, p. 305, 2011.
- 24 VERDAGUER, M. Molecular electronics emerges from molecular magnetism. *Science*, v. 272, p. 698, 1996.
- 25 SILVA, S. J. dos Santos da. *Transporte Eletrônico e Quiralidade Molecular: Um Estudo de Dispositivos Orgânicos em Sistemas de Dois Terminais*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará instituto de ciências exatas e naturais programa de pós-graduação em física, 2010.
- 26 JAKLEVIC, R. C.; LAMBE, J. Molecular vibration spectra by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, v. 17, p. 1139, 1996.
- 27 KIRTLEY, J.; SCALAPINO, D. J.; HANSMA, P. K. Theory of vibrational mode intensities in inelastic electron tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, v. 14, p. 3177, 1976.
- 28 HARTLE, R.; THOSS, M. Resonant electron transport in single-molecule junctions: Vibrational excitation, rectification, negative differential resistance, and local cooling. *Phys. Rev. B*, v. 83, p. 115414, 2011.
- 29 GAUDIOSO, J.; LAUHON, L. J.; HO, W. Vibrationally mediated negative differential resistance in a single molecule. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 1918, 2000.
- 30 WEIG, E. M. et al. Single-electron-phonon interaction in a suspended quantum dot phonon cavity. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 046804, 2004.
- 31 AL-HASSANIEH, K. A. et al. Electron transport through a molecular conductor with center-of-mass motion. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 256807, 2005.

- 32 SILVA, L. G. G. V. D. da; DAGOTTO, E. Phonon-assisted tunneling and two-channel Kondo physics in molecular junctions. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 155302, 2009.
- 33 YU, L. H.; KEANE, Z. K. Kondo resonances and anomalous gate dependence in the electrical conductivity of single-molecule transistors. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 256803, 2005.
- 34 CORNAGLIA, P. S.; GREMPPEL, D. R. Strongly correlated regimes in a double quantum dot device. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, n. 7, p. 075305, Feb 2005.
- 35 WEIG, E. M. et al. Single-electron-phonon interaction in a suspended quantum dot phonon cavity. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 046804, 2004.
- 36 LUIZ, G. I. et al. Effects of electron-phonon coupling in the Kondo regime of a two-orbital molecule. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 075408, 2013.
- 37 TROISI, A.; RATNER, M. A. Modeling the inelastic electron tunneling spectra of molecular wire junctions. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 1784, 2005.
- 38 SONG, H. et al. Observation of molecular orbital gating. *nature*, v. 462, p. 1039–1043, 2009.
- 39 ROCA, E.; TRALLERO-GINER, C.; CARDONA, M. Polar optical vibrational modes in quantum dots. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 13704, 1994.
- 40 HOFSTETTER, W.; SCHOELLER, H. Quantum phase transition in a multilevel dot. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, n. 1, p. 016803, 2002.
- 41 KOUVENHOVEN, L. Coupled quantum dots as artificial molecules. *Science*, v. 268, p. 1440, 1995.
- 42 GOLDBABER-GORDON et al. From the Kondo regime to the mixed-valence regime in a single-electron transistor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 81, n. 23, p. 5225–5228, 1998.
- 43 MEDED, V. et al. Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, v. 83, p. 245415, 2011.
- 44 SZAFRAN, B.; BEDNAREK, S.; ADAMOWSKI, J. Correlation effects in vertical gated quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, n. 11, p. 115323, Mar 2003.
- 45 PARKS, J. J. et al. Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 026601, 2007.
- 46 BLUNDELL, S. J.; PRATT, F. L. Organic and molecular magnets. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. R771, 2004.
- 47 LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallogr. B*, v. 36, p. 2042, 1980.
- 48 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; CORNIA, A. Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters. *Chem. Commun.*, p. 725, 2000.

- 49 JO, M. H. et al. Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy. *Nano Lett.*, v. 6, p. 2014, 2006.
- 50 LIANG, W. et al. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, v. 417, p. 725, 2002.
- 51 BUMM, L. A. et al. Are single molecular wires conducting? *Science*, v. 271, p. 1705, 1996.
- 52 REED, M. A. et al. Conductance of a molecular junction. *Science*, v. 278, p. 252, 1997.
- 53 CRONENWETT, S. M.; OOSTERKAMP, T. H.; KOUWENHOVEN, L. P. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science*, v. 281, p. 540, 1998.
- 54 RESENDE, B. M. F. de; VERNEK, E. Parity oscillations of Kondo temperature in a single molecule break junction. *Appl. Phys. Lett.*, v. 100, p. 21, 2012.
- 55 VERNEK, E. et al. Phonon rabi-assisted tunneling in diatomic molecules. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 121405(R), March 2005.
- 56 FERNANDEZ-TORRENTE, I.; FRANKE, K. J.; PASCUAL, J. I. Vibrational Kondo effect in pure organic charge-transfer assemblies. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 217203, 2008.
- 57 KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. of Theor. Phys.*, v. 32, p. 37, 1964.
- 58 MAHAN, G. D. *Many - Particle physics*. [S.l.]: Kluwer Academic/Plenum Publisher, Third Edition, 2001.
- 59 BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics*. [S.l.]: oxford university press, August 2002.
- 60 HALDANE, F. D. M. Scaling theory of the asymmetric anderson model. *Phys. Rev. Lett.*, v. 40, p. 416, 1978.
- 61 ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metal. *Phys. Rev.*, v. 124(1), p. 41–53, 1961.
- 62 VERNEK, E.; SANDLER, N.; ULLOA, S. E. Kondo screening suppression by spin-orbit interaction in quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, n. 4, p. 041302, 2009.
- 63 ZUBAREV, D. N. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 3, p. 320–345, 1960.
- 64 BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics*. [S.l.]: oxford university press, 2004.
- 65 VOROJTISOV, S.; BARANGER, H. U. Coulomb blockade peak spacings: Interplay of spin and dot-lead coupling. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 165349, Oct 2005.
- 66 VERNEK, E. *Propriedades de transporte de sistemas nanoscópicos: átomos e moléculas*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, março 2007.
- 67 LACROIX, C. Density of states for the Anderson mode. *J. Phys. F: Metal Phys.*, v. 11, p. 2389–2397, 1981.

- 68 SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Phys. Rev.*, v. 149, n. 2, p. 491, 1966.
- 69 BULLA, R.; COSTI, T. A.; PRUSCHKE, T. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 80, n. 2, p. 395–450, 2008.
- 70 BULLA, R.; HEWSON, A. C.; PRUSCHKE, T. Numerical renormalization group calculations for the self-energy of the impurity anderson model. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p. 8365, 1998.
- 71 WILSON, K. G. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 47, n. 4, p. 773–840, Oct 1975.
- 72 WHITE, S. R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, p. 2863, 1992.
- 73 FERRARI, V. et al. Kondo resonance effect on persistent currents through a quantum dot in a mesoscopic ring. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 82, n. 25, p. 5088–5091, Jun 1999.
- 74 READ, N.; NEWNS, D. M. On the solution of the coqblin-schrieffer Hamiltonian by the large-n expansion technique. *J. Phys. C: Solid State Phys*, v. 16, p. 3273–3295, 1983.
- 75 HOFSTETTER, W. Generalized numerical renormalization group for dynamical quantities. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 1508, 2000.
- 76 KRISHNA-MURTHY, H. R.; WILKINS, J. W.; WILSON, K. G. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. ii. static properties for the asymmetric case. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 21, n. 3, p. 1044–1083, Feb 1980.
- 77 BULLA, R.; PRUSCHKE, T.; HEWSON, A. C. Anderson impurity in pseudo-gap Fermi systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 9, p. 10463, July 1997.
- 78 BULLA, R.; KELLER, J.; PRUSCHKE, T. Functional integral approach to the single impurity Anderson model. *Cond. Matter*, v. 9310014, 2008.
- 79 NAYAK, C. *Quantum Condensed Matter Physics*. [S.l.]: University of California at Santa Barbara, 2011. 151-185 p.
- 80 ANDA, E. V. et al. Method to study highly correlated nanostructures: The logarithmic-discretization embedded-cluster approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, n. 8, p. 085308, Aug 2008.
- 81 COSTI, T. A.; HEWSON, A. C. Transport coefficients of the Anderson model. *J. Phys. Cond. Matter*, v. 5, p. 361, 1993.
- 82 BULLA, R. et al. Numerical renormalization group for quantum impurities in a bosonic bath. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 045122, 2005.
- 83 KRISHNA-MURTHY, H. R.; WILKINS, J. W.; WILSON, K. G. Renormalization-group approach to the anderson model of dilute magnetic alloys. i. static properties for the symmetric case. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 21, n. 3, p. 1003–1043, Feb 1980.

- 84 SILVA, L. G. G. V. D. da et al. Finite-temperature conductance signatures of quantum criticality in double quantum dots. *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 153304, 2008.
- 85 BULLA, R.; COSTI, T. A.; VOLLHARDT, D. Finite-temperature numerical renormalization group study of the mott transition. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, n. 4, p. 045103, Jun 2001.
- 86 HOLSTEIN, T. *Ann. Phys. (N.Y.)*, v. 8, p. 325, 1959.
- 87 TING, C. S.; TALWAR, D. N.; NGAI, K. L. Possible mechanism of superconductivity in metal-semiconductor eutectic alloys. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 1213, 1980.
- 88 SCHONHAMMER, K.; GUNNARSSON, O. Local polaron effects in mixed-valence systems: Exact model calculation in the limit of large degeneracy. *Phys. Rev. B*, v. 30, p. 3141, 1984.
- 89 ALASCIO, B. et al. Dynamic symmetry breaking in mixed-valence systems. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 4698, 1988.
- 90 CORNAGLIA, P. S.; NESS, H.; GREMPER, D. R. Many-body effects on the transport properties of single-molecule devices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 147201, 2004.
- 91 HEWSON, A. C.; MEYER, D. Numerical renormalization group study of the Anderson-Holstein impurity model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 427, 2002.
- 92 HOHENADLER, M.; LINDEN, W. von der. Lang-firsov approaches to polaron physics: From variational methods to unbiased quantum monte carlo simulations. *Cond. Matter*, p. 0611048, 2006.
- 93 LANG, I. G.; FIRSOV, Y. A. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 43, p. 1843, 1962.
- 94 TAO, N. J. Electron transport in molecular junctions. *Nature Nanotechnology*, v. 1, p. 173, 2006.
- 95 HEERSCHKE, H. B. et al. Electron transport through single mn12 molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, p. 206801, 2006.
- 96 FRANKE, K. J.; I., P. J. Effects of electron-vibration coupling in transport through single molecules. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 24, p. 391002, 2012.
- 97 PASUPATHY, A. N. et al. The Kondo effect in the presence of ferromagnetism. *Science*, v. 86, p. 306, 2004.
- 98 YU, L. H. et al. Inelastic electron tunneling via molecular vibrations in single-molecule transistors. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 266802, 2004.
- 99 MAKAROVSKI, A.; LIU, J.; FINKELSTEIN, G. Evolution of transport regimes in carbon nanotube quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 066801, 2007.
- 100 ZHU, J. X.; BALATSKY, A. V. Theory of current and shot-noise spectroscopy in single-molecular quantum dots with a phonon mode. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 165326, 2003.
- 101 ALASCIO, B. et al. Dynamic symmetry breaking in mixed-valence systems. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 4698, 1988.

- 102 SCHUTTLER, H.-B.; FEDRO, A. J. Effective strong-coupling hamiltonians for bipolaron centers and magnetic impurities with on-site electron-phonon coupling. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 9063, 1988.
- 103 OSTREICH, T. Polaronic effects in mixed-valence systems at finite temperatures. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 6068, 1991.
- 104 KOGAN, A. et al. Singlet-triplet transition in a single-electron transistor at zero magnetic field. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 113309, 2003.
- 105 ROCH, N. et al. Observation of the underscreened Kondo effect in a molecular transistor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, n. 19, p. 197202, Nov 2009.
- 106 ROCH, N. et al. Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot. *Nature*, v. 453, p. 633, 2008.