Bruno Messias Farias de Resende

Grupo de Renormalização Numérico e Efeito Kondo: Interlúdio Didático e Aplicação

Brasil, Uberlândia

27 de Setembro de 2013

Bruno Messias Farias de Resende

Grupo de Renormalização Numérico e Efeito Kondo: Interlúdio Didático e Aplicação

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao programa de Graduação em Licenciatura em Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de **LICENCIADO EM FÍSICA**.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física

Licenciatura em Física

Orientador: Prof. Dr. Edson Vernek

Brasil, Uberlândia

27 de Setembro de 2013

Bruno Messias Farias de Resende
Grupo de Renormalização Numérico e
Efeito Kondo: Interlúdio Didático e Aplicação / Bruno Messias Farias de Resende.
– Brasil, Uberlândia, 27 de Setembro de 2013-
96 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Edson Vernek

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Instituto de Física
Licenciatura em Física, 27 de Setembro de 2013.

1. Efeito Kondo. 2. Grupo de Renormalização Numérico. 3. temperatura Kondo 4. Mecanismo de Junção de Quebra em Molécula Única 5. Fio Quântico I. Edson Vernek. II. Universidade Federal de Uberlândia. III. Instituto de Física. IV. Grupo de Renormalização Numérico e Efeito Kondo: Interlúdio Didático e Aplicação

CDU 02:141:005.7

Errata

Bruno Messias Farias de Resende

Grupo de Renormalização Numérico e Efeito Kondo: Interlúdio Didático e Aplicação

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao programa de Graduação em Licenciatura em Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de **LICENCIADO EM FÍSICA**.

Trabalho aprovado. Brasil, Uberlândia, 27 de setembro de 2013:

Prof. Dr. Edson Vernek
Orientador

Prof. Dr. Fabricio Macedo de Souza
Convidado 1

Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli
Convidado 2

Brasil, Uberlândia
27 de Setembro de 2013

Este trabalho não dedico a ninguém, pois pertence mais aos meus queridos amigos do que a mim. E não é nada honesto ficar dedicando coisas como se fossem nossas.

Agradecimentos

1. Ao “Princípio” que mediando a entropia me guiou até o presente momento.
2. Agradeço a minha mãe que também é pai. E nessa ambiguidade lutou por mim e meus irmãos mesmo diante de todas as dificuldades impostas e quase infindáveis.

Quantificar a amizade é uma grande besteira. Portanto, acho justo apresentar os agradecimentos a baixo em ordem alfabética. Agradeço...

- ao professor **Ad**emir pela amizade, ensino e conselhos que me guiaram e guiarão muitas vezes para caminhos mais felizes;
- ao colega de classe e amigo/inimigo **Al**exander Santos pela amizade e pelas discussões colossais que se realizaram nos corredores, salas e bares. Discussões essas que provavelmente são a fonte do meu aprendizado. Agradeço também ao seu ego estratosférico que me provocou boas risadas;
- à **B**anca de professores por ter lido este trabalho e agradecimentos;
- à amiga **Ce**leuta Gomes pela sua amizade e por me fornecer parte do seu conhecimento monstruoso e pelo seu ódio a pedagogia que me tornou feliz nas aulas de ensino de astronomia;
- ao amigo **Ci**ro Ajn pela amizade e seus ensinamentos que muito me auxiliaram na minha formação de físico e pessoa. Seus ensinamentos levarei em conjunto com as “brejas” que tive a honra de saborear em companhia de tal gênio;
- aos colegas e amigos do **G**rupo de pesquisa (Mary, Joelson, Gisele e Renato) pela amizade, colaboração e paciência por tolerar meu deficit de atenção;
- ao meu orientador **E**dson Vernek agradeço por ter me aceitado como aluno mesmo sendo o eu daquela época um maior ignorante do que sou agora. Também serei grato durante toda a minha carreira por seu gesto de pagar a minha passagem no segundo ano de Universidade;
- ao amigo **H**ermes Gustavo pela amizade e por detestar cenouras em bolos de cenoura;
- ao amigo Tico, vulgo **J**oão Lucas, pela amizade e os rock’s saboreados. Agradeço a sua presença de palco, a qual torna a sua companhia um divertimento incomparável. Também agradeço pelos cacos de telha e vidro que ainda me fazem rir;

- à ainda considerada por mim amiga **L**ara Rastrello pela amizade que muito me influenciou nos primeiros anos de universidade e pela sua personalidade diferente mas divertida;
- ao amigo **Marce**lo Olimpio pela amizade, por ter me incentivado a aprender dançar e pela sua "malandragem" que me forneceu boas risadas e histórias;
- ao amigo **Marco**s Garcia o físico, não o ator, a sua amizade e companheirismo nos psicotrópicos e rock's que aconteceram e ainda estão para acontecer. A semelhança torna essa amizade muito preciosa para mim;
- ao amigo **Ma**ykel Figueira pela amizade e sua pseudo calma, as quais ambas foram tão essenciais para mim nesses quatro anos. Também fico grato por ele gostar de laços em sapatos e por ter tantas vezes, quase todas, furado em algum compromisso. Portanto, o qualifico como um indivíduo único;
- ao amigo **Pa**blo Marques, vulgo Baiano (carinhosamente conhecido na república Arame Farpado como mamãe Jack, apelido que se originou de sua bondade honesta), agradeço pela amizade e pelos seus ensinamentos sobre o relacionamento com o Pai;
- aos **Pr**ofessores que me forneceram o conhecimento a qual exponho aqui;
- ao amigo **S**amuel Moitinho pela amizade é por ser o único motivo pelo qual eu não excluo a minha conta do Facebook;
- ao amigo **V**anbasten pela amizade, por ter um nome curioso e por falar muitas coisas sem o mínimo sentido, e sempre foi essa ausência de coerência que sempre me agradou;

«...cada um de nós é culpado por tudo perante todos, e eu mais que todos...»
(Frase proferida pelo personagem Markél pertencente ao livro "Os irmãos Karamázov" vol I de Fiodór Dostoiévski. A frase foi retirada do diálogo da página 396 da tradução pertencente a editora 34.)

«..."Tu deves", assim se chama o grande dragão; mas o espírito do leão diz: "Eu quero".

O "tu deves" está postado no seu caminho, como animal escamoso de áureo fulgor; e em cada uma das suas escamas brilha em douradas letras: "Tu deves!"

Valores milenários brilham nessas escamas, e o mais poderoso de todos os dragões fala assim: "Em mim brilha o valor de todas as coisas. Todos os valores foram já criados, e eu sou todos os valores criados. Para o futuro não deve existir o "eu quero!" Assim falou o dragão.

...

Criar valores novos é coisa que o leão ainda não pode; mas criar uma liberdade para a nova criação, isso pode-o o poder do leão.

...

Como o mais santo, amou em seu tempo o "tu deves" e agora tem que ver a ilusão e arbitrariedade até no mais santo, a fim de conquistar a liberdade à custa do seu amor. É preciso um leão para esse feito.

Dizei-me, porém, irmãos: que poderá a criança fazer que não haja podido fazer o leão? Para que será preciso que o altivo leão se mude em criança?...»
(Trecho extraído da intitulada "Das três metamorfoses do espírito" pertencente ao livro "Assim falou Zaratustra" escrito por Friedrich Nietzsche e que encontra-se disponível na wikisource.)

"«Em verdade, em verdade vos digo:
Se o grão de trigo, caindo na terra, não morrer,
fica só; mas se morrer, dá muito fruto.»
(Bíblia Sagrada, João 12:24-26)

Resumo

Neste trabalho apresentamos de maneira didática a ferramenta matemática denominada grupo de renormalização numérico, NRG. Utilizando essa ferramenta estudamos a temperatura Kondo (T_K) de um experimento de junção de quebra na presença duma molécula magnética. Nos demonstramos que a T_K depende dramaticamente da posição da molécula no fio formado entre os contatos. Pois a T_K exibe uma forte oscilação quando a paridade do número de átomos do fio esquerdo e/ou direito (N_L, N_R) é alterada. Para um dado conjunto de parâmetros o máximo valor de T_K ocorre para a combinação ($impar, impar$), enquanto o valor minimo é observado para (par, par). Essas oscilações são explanadas em termos da análise da função de hibridização.

Palavras-chaves: efeito Kondo, temperatura Kondo, grupo de renormalização numérico, mecanismo de junção de quebra em molécula única, fio quântico

Abstract

This paper presents of didactic way the mathematic tool known as numerical renormalization group, NRG. Using this tool, we study the Kondo temperature (T_K) of a single molecule break junction. By employing a numerical renormalization group calculations we have found that T_K depends dramatically upon the position of the molecule in the wire formed between the contacts. We show that T_K exhibits strong oscillations when the parity of the left and/or right number of atomic sites (N_L, N_R) is changed. For a given set of parameters, the maximum value of T_K occurs for (odd, odd) combination, while its minimum values is observed for $(even, even)$. These oscillations are fully understood in terms of the effective hybridization function.

Key-words: single molecule break junction, Kondo effect, Kondo temperature, quantum wire, numerical renormalization group

Lista de ilustrações

Figura 1 – Resistência elétrica em função da temperatura para Mo-Nb com um porcento de Ferro. Imagem retirada de (SARACHIK et al., 1964) . . . 27
Figura 2 – Micografia eletrônica do *Single Electron Transistor* e representação esquemática do diagrama de energia do SET. 28

Figura 3 – Representação do momento magnético acoplado a reservatórios metálicos. 29
Figura 4 – Sucessão de estágios que descrevem o processo de spin-flip na impureza 30

Figura 5 – Representação do trabalho de Y. S. Fu e colaboradores(FU et al., 2007). Imagem retirada do próprio trabalho desses cientistas. 31
Figura 6 – Ilustração do sistema estudado neste trabalho. A figura representa uma molécula de C_{60} que se conecta a fios quânticos acoplados a reservatórios metálicos. 32

Figura 7 – Representação da molécula descrita pela função g_d que interagindo com $\widetilde{\Sigma}^0_L$ e $\widetilde{\Sigma}^0_R$. 47
Figura 8 – A molécula acopla-se aos sítios esquerdo e direito, $\ell = L, R$, através do acoplamento t'. O sítio g_{1_ℓ} por sua vez, acopla-se a auto-energia $\widetilde{\Sigma}^1_\ell$. . . 48

Figura 9 – Representação dum orbital localizado acoplado a um contínuo de estados. 56
Figura 10 – Representação pictoresca do resultado da aplicação da discretização logarítmica em um contínuo de estados. 57
Figura 11 – Mapeamento do sistema em uma cadeia linear semi- infinita. 61
Figura 12 – Energia de alguns estados de muitos copos em função do tamanho da cadeia de Wilson, o que representa o fluxo do NRG. 69
Figura 13 – Os gráficos acima demonstram que às propriedades físicas têm um comportamento universal quando o sistema encontra-se em regime Kondo. 71

Figura 14 – Momento magnético em função da temperatura para diversos valores de N_R e N_L, tal que, $N_R = N_L = N$. 75

Figura 15 – Temperatura Kondo em função do número de sítios da cadeia direita, N_R, para vários valores de N_L. 77
Figura 16 – Função de hibridização em função da energia para diversos valores de N_R e N_L. 78
Figura 17 – Os gráficos acima representam a densidade estados da molécula em função da energia para $U = 0$ e diversos valores de $N = N_L = N_R$. Os parâmetros físicos foram setados em $V = t = t' = 1$ e $\epsilon_d = \epsilon_F = 0$. . . . 79

Lista de abreviaturas e siglas

NRG	Numerical Renormalization Group
T_K	Temperatura Kondo
SET	Single Electron Transistor
STM	Scaning Microscope Tuneling
D	Semi largura da Banda de Condução
k_B	Constante de Boltzman
N_R	Número de sítios do fio quântico direito
N_L	Número de sítios do fio quântico esquerdo
Λ	Parâmetro de discretização da banda de condução

Sumário

I Introdução 23

1 Efeito Kondo 27

2 Efeito Kondo em Nanoestruturas 29

3 Efeito Kondo Controlável 31

4 Sobre a execução do Trabalho 33

II Metodologia 35

5 Formalismo de Segunda Quantização 37

6 Hamiltonianos e Modelos para Sistemas Nano Estruturados 39

7 Funções de Green 41

7.1 Equações do Movimento 44

7.1.1 Estudo via Funções de Green do Experimento de Junção de Quebra Acoplado a Molécula com $U = 0$ 46

7.1.2 Código Computacional 48

8 Grupo de Renormalização Numérico 51

8.1 Representação Integral do Modelo de Anderson 52

8.2 Discretização Logarítmica 56

8.3 Cadeia de Wilson 60

8.4 Diagonalização Iterativa 61

8.4.1 Blocos da Matriz Hamiltoniana 64

8.4.2 Cálculo dos Elementos da Matriz Hamiltoniana 65

8.4.3 Significado Físico da Diagonalização Iterativa 67

8.5 Obtenção dos Valores Esperados 69

8.5.1 Momento Magnético 70

8.5.2 Temperatura Kondo 71

III Resultados e Discussões 73

9 Momento Magnético 75

10 Oscilações da Temperatura Kondo **77**

Conclusão **81**

Referências **83**

Apêndices **87**

APÊNDICE A Características do Efeito Kondo **89**

A.1 Acoplamento Anti Ferro Magnético e Transformação de Schrieffer-Wolff . . 89

A.2 Minimização da Energia no Estado Singleto 92

APÊNDICE B Interlúdios Matemáticos **95**

B.1 Operador de Evolução Temporal 95

Parte I

Introdução

A expressão atribuída a Aristóteles:

"O todo é maior do que a simples soma das suas partes."

apresenta a convicção do filósofo grego sobre o não-reducionismo da natureza, isto é: a crença que as teorias para sistemas complexos não são formuladas estudando os constituintes do mesmo separadamente, pois a interação entre os elementos constituintes e o efeito de tal interação sobre o sistema, não é resultado de uma simples operação aditiva das propriedades desses elementos. Portanto, a medida que a escala do problema aumenta em tamanho e complexidade, necessita-se criar conceitos, teorias e generalizações. Assim, é um erro grotesco afirmar que a química de reações é física aplicada, ou que a sociologia é uma psicologia em grande escala.

Como foi belamente exposto pelo laureado Philip Warren Anderson (ANDERSON, 1972), os fenômenos de muitos corpos - ou de sistemas fortemente correlacionados - vai ao encontro desta ideia de não reducionismo. Dentre esses fenômenos encaixa-se o efeito Kondo (HEWSON, 1993), que ocorre quando sistemas magnéticos acoplados a reservatórios de elétrons são resfriados a baixo de uma temperatura característica, denominada temperatura Kondo, T_K.

Quando a temperatura Kondo é atingida, as interações de muitos corpos tornam-se relevantes (comparadas aos efeitos da flutuação térmica), e tal interação acarreta em efeitos que não podem ser explanados vogando apenas a física de um elétron acoplado ao sistema magnético, mas se e somente se, estivermos aptos a calcular e entender a interação entre os inumeráveis graus de liberdade da banda de condução e o elemento magnético do sistema.

Para ressaltar esta característica de muitos corpos do efeito Kondo, vale lembrar que a primeira explanação teórica do efeito, apresentada por Jun Kondo(KONDO, 1964) na década de sessenta - a qual explicava a influência do fenômeno sobre a resitividade elétrica de certos materiais - predizia resultados incoerentes para temperaturas nulas. Jun Kondo utilizou a teoria de pertubação nesse trabalho, que claramente é um método reducionista. Assim, nesse contexto Wilson(WILSON, 1975) apresenta no ano de 1974 um método derivado das teorias de campo, conhecido como Grupo de Renormalização.

Neste trabalho, estudamos e expusemos na secção Metodologia a extensão desse método, o Grupo de Renormalização Numérico(NRG), pois o mesmo utiliza a capacidade computacional[1] para realizar cálculos impraticáveis analiticamente, como a diagonalização de matrizes Hamiltonianas de dimensão três mil.

[1] Os códigos computacionais desenvolvidos foram feitos na linguagem Fortran 90, compilados a partir do Gfortran em uma máquina rodando o sistema operacional Linux Ubuntu.

Utilizando esse poderoso método, aplicamos a física e a matemática apreendida em sistemas factíveis de realização experimental, tal como o construído por Parks e colaboradores(PARKS et al., 2007). No sistema desse cientista, uma molécula magnética de fulereno acopla-se a nanofios de ouro, cujo tamanho pode ser alterado utilizando o mecanismo de junção de quebra. Nossos cálculos, mostram que tal mecanismo possibilita um bom controle do efeito Kondo[2].

Apesar do NRG ser uma ferramenta poderosíssima, o aprendizado deste método e da física de sistemas fortemente correlacionados poderá provocar o desânimo no aluno de graduação, pois o tema necessita de conceitos matemáticos e físicos complexos, que não são abordados em cursos usuais de mecânica quântica. Portanto, tal aluno deverá se dedicar com afinco ao tema, pesquisando vastamente na literatura sobre tais ferramentas. Portanto, o trabalho aqui exposto foi confeccionado também com um intuito didático, pois permitirá a futuros estudantes adentrar à física do efeito Kondo com mais facilidade. Por isso, o trabalho poderá parecer ao leitor demasiadamente insistente em alguns pontos.

[2] Os resultados que qualificam tal afirmação encontram-se disponíveis na secção Resultados e Discussões gráficos da figura 15 e no artigo de nossa autoria(RESENDE; VERNEK, 2012), o qual encontra-se disponível em `http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i21/p212105_s1`.

1 Efeito Kondo

Os primeiros experimentos de observação do efeito Kondo datam do ano de 1930. Em tais experimentos, objetiva-se estudar as propriedades de transporte eletrônico em superfícies de metais não-magnéticos (cobre, por exemplo) dopados com impurezas magnéticas. Quando essas amostras atingiam temperaturas abaixo de um certo valor característico, ocorria um aumento logarítmico da resistência elétrica em função da temperatura (veja a figura 1), o que representava um comportamento anômalo, pois esperava-se que a condutância elétrica aumenta-se quando a temperatura do sistema decresce-se.

A teoria para a anomalia da resistividade foi proposta por Jun Kondo em um artigo publicado no ano de 1964. Nesse trabalho, o cientista propôs que o momento magnético da impureza e os elétrons livres interagiam entre si devido a um acoplamento anti-ferromagnético. A partir dessa hipótese ele sugere o seguinte hamiltoniano para o sistema

$$H_K = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c^\dagger_{k\sigma} c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d c^\dagger_{d\sigma} c_{d\sigma} + \sum_{k,k'} \frac{J_{kk'}}{\hbar^2} (\Psi^\dagger_{k'} \vec{S} \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \vec{S} \Psi_d). \tag{1.1}$$

É demonstrado em Minimização da Energia no Estado Singleto[1] que $J < 0$. Consequentemente o terceiro termo do lado direito da equação é responsável pelo acoplamento anti-ferromagnético.

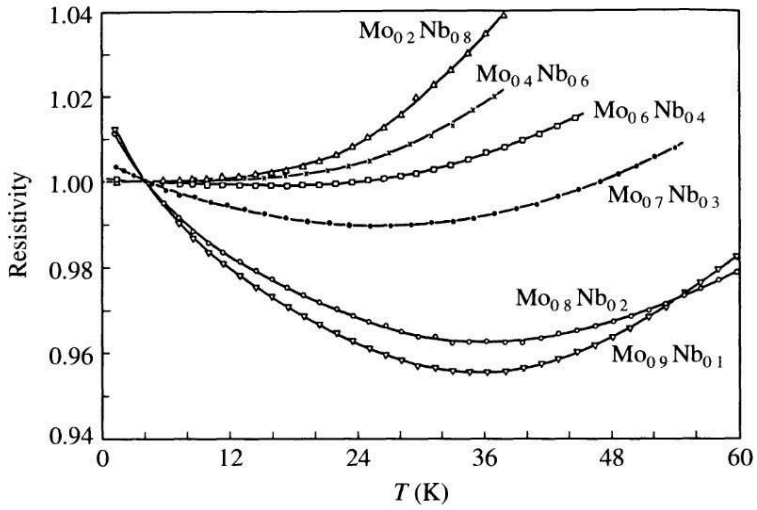


Figura 1 – Resistência elétrica em função da temperatura para Mo-Nb com um porcento de Ferro. Imagem retirada de (SARACHIK et al., 1964)

[1] O apêndice Acoplamento Anti Ferro Magnético e Transformação de Schrieffer-Wolff têm também como resultado adicional $J < 0$.

Segundo Kondo esse acoplamento causa a formação de uma nuvem eletrônica (nuvem Kondo) em torno do spin localizado, blindando a influência magnética desse sobre o sistema[2]. Mas, devido a competição entre à interação de troca e os efeitos da energia térmica (os quais adicionam fases distintas para cada função de onda dos elétrons livres) a formação da nuvem Kondo ocorre somente quando o sistema é resfriado até uma temperatura característica, T_K. Abaixo desse valor de temperatura, a nuvem provoca o espalhamento dos elétrons de condução, alterando sua fase, é e a interação entre os elétrons com fases distintas que acarreta o aumento da resistência elétrica.

Essas características peculiares do efeito Kondo tornaram-o objeto de estudo para muitos cientistas durante décadas, contudo é um engano pensar que esse campo de pesquisa encontra-se estagnado, pois o mesmo ganhou um grande enfoque na década de 90(KOUWENHOVEN; MARCUS, 1998), devido a observações das influências do efeito Kondo em estruturas constituídas por pontos quânticos(GOLDHABER-GORDON et al., 1998) denominadas *"Single Electon Transistors"*(SET), veja a figura 2. Mas, é importante ressaltar que a condutância elétrica nesses sistemas nanoestruturados aumenta quando a nuvem Kondo torna-se efetiva, ao contrário do que acontece nas superfícies metálicas dopadas com impurezas magnéticas.

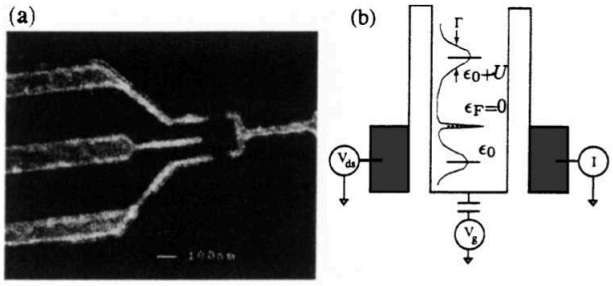


Figura 2 – Imagem retirada do trabalho de (GOLDHABER-GORDON et al., 1998). **(a)** Micografia eletrônica do *Single Electron Transistor*. **(b)** Representação esquemática do diagrama de energia do SET. Desde de que o número de elétrons confinados seja impar, a densidade local de estados exibe um ressonância Kondo no nível de Fermi.

[2] Essa blindagem significa que o estado global do elétron localizado e dos elétrons livres é um estado singleto.

2 Efeito Kondo em Nanoestruturas

Até o presente momento consideramos apenas o efeito Kondo em superfícies metálicas, mas em nosso trabalho abordamos somente o efeito em nano estruturas (pontos quântico, moléculas, etc.) acopladas a reservatórios metálicos. Tal separação é importante, pois como será explicado logo adiante apesar das causas do efeito Kondo serem as mesmas os efeitos desse são diferentes para os dois sistemas.

Para entender a inversão do efeito sobre a resistividade analisemos um modelo simplificado (veja a figura 3), no qual um ponto quântico possui apenas um orbital eletrônico, ϵ_d, disponível. Se a energia do estado de um único elétron for ajustada para que fique abaixo do nível de Fermi, ϵ_F, e o estado de duas partículas fique inacessível aos elétrons livres dos reservatórios metálicos[1], garante-se ao ponto quântico um momento magnético não nulo a baixas temperaturas, permitindo que o efeito Kondo emerja abaixo da T_K.

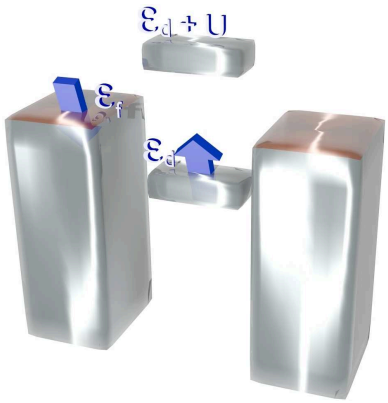


Figura 3 – Na figura acima ϵ_d, ϵ_F e U representam respectivamente: a energia do orbital localizado com apenas um elétron, o nível de Fermi dos reservatórios metálicos e a repulsão eletrostática entre dois elétrons que ocupam o ponto quântico. Esse modelo considera a impureza magnética com apenas um orbital, sendo que este suportará no máximo um elétron, ou seja, $\epsilon_d < \epsilon_F < \epsilon_d + U$.

Dada as condições descritas no parágrafo anterior o elétron não "escaparia" do ponto quântico (figura 4(a)), classicamente, mas devido ao principio da incerteza a partícula tunela (figura 4(b)) para a banda de condução. Portanto, o sistema fica em estado virtual[2] durante um intervalo de tempo $\hbar/\epsilon_d$; onde $\hbar$ é a constante de Planck. Nesse intervalo de tempo ou o elétron volta a ocupar o ponto quântico ou outro elétron ò fara, provocando a inversão do spin na impureza (figura 4(c)) . A troca de spin (spin-flip) altera

[1] O controle dos parâmetros, U, ϵ_d, pode ser feito ajustando-se os potenciais de porta aos quais o ponto quântico encontra-se submetido; por isso estruturas de pontos quânticos tornaram-se tão interessantes para à física experimental do efeito Kondo(CRONENWETT, 1998).

[2] Um estado virtual é assim chamado pois não é "visível" experimentalmente, uma vez que viola o princípio da conservação de energia.

o espectro da energia no sistema, originando a ressonância Kondo que é a responsável pelo transporte eletrônico no ponto quântico.

O transporte eletrônico através da ressonância Kondo ocorre sem que haja espalhamento dos elétrons de condução, isso é: o canal atinge o máximo de condutância $G = 2e^2/\hbar$(DATTA, 1997). É interessante notar que geralmente os estados são gerados devido ao confinamento da carga criado por potenciais elétricos, mas a ressonância Kondo é ocasionada pela interação de troca.

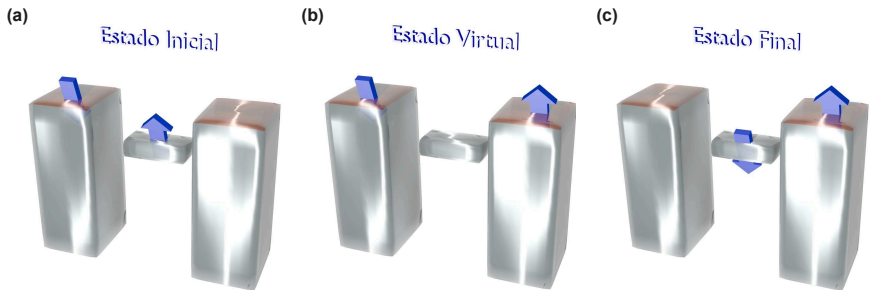


Figura 4 – A figura acima apresenta a sucessão de estágios que ocasionam o processo de spin-flip na impureza. Em (a) mostra-se a situação inicial: um elétron spin-up localizado no ponto quântico. O elétron spin-up pode tunelar para fora do ponto quântico em um estado virtual (b). Assim, com o orbital localizado vazio, este pode ser ocupado por outro elétron proveniente da banda de condução, ocasionando o processo de troca de spin (c).

3 Efeito Kondo Controlável

Um dos aspectos almejados em qualquer sistema físico é que esse possua algum mecanismo que possibilite o controle de suas propriedades físicas[1]. Controle esse feito pela manipulação dos efeitos físicos presentes no sistema

Os primeiros experimentos que demonstraram o controle do efeito Kondo em nanoestruturas são os trabalhos de Goldhaber-Gordon e colaboradores(GOLDHABER-GORDON et al., 1998),(CRONENWETT, 1998). Nesses trabalhos, os cientistas criaram nano estruturas - utilizando litografia - -que permitiam controlar parâmetros físicos como confinamento, acoplamento e interação eletrostática. Dessa maneira essas estruturas, SET, representam para a comunidade científica uma poderosa ferramenta para testar teorias e métodos em sistemas fortemente correlacionados.

Mas, a busca por maneiras que provoquem mudanças mais abruptas da T_K é necessária. Nesse contexto Y-S-Fu (FU et al., 2007) manipulou o efeito Kondo alterando o confinamento quântico. O controle desse confinamento foi conseguido movendo moléculas magnéticas sobre superfícies de diferentes espessuras constituídas por ilhas de chumbo (veja a figura 5). Posteriormente, utilizando um STM Y-S-Fu e colaboradores averiguaram que a T_K oscilava fortemente quando a molécula magnética movia-se para larguras diferentes.

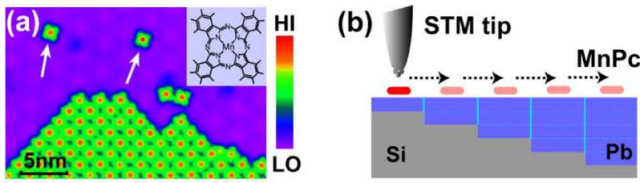


Figura 5 – Imagem retirada da referência (FU et al., 2007) **(a)** Representação esquemática da estrutura molecular MnPc. **(b)** É mostrado como as Moléculas de MnPc podem ser movidas para varias larguras das ilhas quânticas de Chumbo via manipulação com a ponta de STM.

Em nosso trabalho propormos um sistema distinto, que permita um controle experimental da T_K mais prático do que a utilização do STM.

A escolha desse sistema foi motivada pelos estudos experimentais sobre o transporte eletrônico em cadeias de átomos monovalentes (SMIT et al., 2003). Nesses estudos foram identificadas fortes oscilações na condutância a medida que a cadeia alterava seu tamanho. Assim, conjecturamos que a simetria dessas cadeias também influenciaria o efeito Kondo. Então, para demonstrar essa hipótese propomos um modelo (veja a figura

[1] Podemos citar por exemplo o efeito Diodo Túnel em transistores.

6) constituído por duas bandas de condução acopladas a fios quânticos, e esses interligados entre si através duma molécula magnética. O ponto positivo do nosso modelo é que ele já

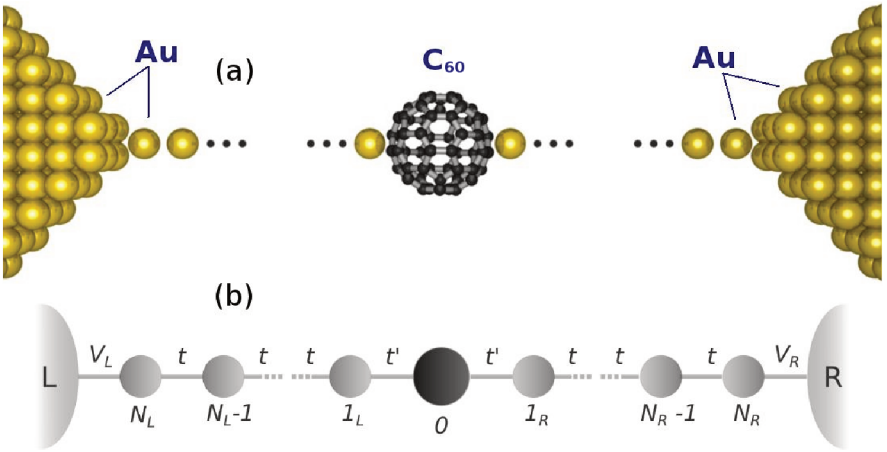


Figura 6 – **(a)** Ilustração de uma molécula de C_{60} que se conecta a fios quânticos acoplados a reservatórios metálicos. Este sistema foi estudado experimentalmente por Parks e seus colaboradores (PARKS et al., 2007). **(b)** Representação pictoresca do sistema que será estudado mais adiante no trabalho. Onde "0" representa a molécula magnética e os demais sítios, em cinza, os átomos de ouro do fio quântico, sendo que os níveis de energia destes últimos foram ajustados para que fiquem ressonantes com o nível de Fermi, $\epsilon_F = 0$.

foi construído experimentalmente por Parks e colaboradores(PARK et al., 2012)[2].

Parks construiu seu sistema agregando uma molécula magnética de C_{60}à cadeia de fios quânticos de ouro (o ouro é monovalente portanto, a interação eletrostática no seu orbital pode ser desprezada) de tamanho variável[3].

Os resultados apresentados neste trabalho (RESENDE; VERNEK, 2012) demonstram que a T_K oscila fortemente quando o número de sítios esquerdo (N_L) e/ou direito (N_R) da cadeia é alterado. Sendo que o máximo valor da $T_K$ocorre para a combinação ($N_L = impar; N_R = impar$) e o mínimo valor ocorre para a combinação ($par; par$).

[2] É importante ressaltar que no trabalho de Parks não há nenhum estudo sobre a influência da simetria na T_K.

[3] Esse tipo de realização experimental é conhecido como mecanismo de junção de quebra.

4 Sobre a execução do Trabalho

O presente trabalho é constituído por parte dos resultados obtidos no Projeto Institucional de Iniciação Ciêntifica, PIBIC, desenvolvido no período de 2011 à 2012 fomentando pela CNPQ e intitulado "Efeito de anisotropia no transporte eletrônico em estruturas de pontos quânticos e moléculas magnéticas".

Este trabalho foi confeccionado em Latex utilizando o pacote abntex2 disponível em http://abntex2.googlecode.com/ que encontra-se em acordo com as normas técnicas atuais.

Parte II

Metodologia

5 Formalismo de Segunda Quantização

O átomo de hidrogênio no estado fundamental pode ser descrito pela seguinte frase: *"o átomo de hidrogênico possui uma energia eletrostática de* $13,6eV$*"*. Também poderia-se utilizar uma outra expressão: *"o elétron do átomo de hidrogênio encontra-se no orbital* $1s$*"*. Nessa última frase, utilizou-se a ideia do número de ocupação ou também denominado segunda quantização.

O formalismo do número de ocupação assemelha-se ao ato de organizar os elementos químicos na tabela periódica. Pois, na tabela, os átomos são arranjados de acordo com a quantidade de elétrons e prótons em um dado estado. Analogamente, podemos descrever um sistema físico fornecendo o número de partículas em cada estado admissível(MATTUCK, 1976), por exemplo, o ket(ou vetor de estado):

$$\Phi_{\phi_1=1,\phi_2=1,...,\phi_N=0} = |1_1, 1_2, ..., 0_N\rangle, \tag{5.1}$$

representa um estado global contendo uma partícula no estado ϕ_1 e outra partícula no estado ϕ_2. Obviamente, estados de muitos corpos contendo número de partículas diferentes alusivos aos mesmos estados de uma única partícula devem ser ortogonais,

$$\langle n_1^a, ..., n_i^x, ..., n_N^z | n_1^\alpha, ..., n_i^\xi, ..., n_N^\zeta\rangle = \delta_{a\alpha}...\delta_{x\xi}...\delta_{z\zeta}. \tag{5.2}$$

A relação de ortonormalidade acima em conjunto com a relação de completeza prova que tais vetores constituem uma base completa para o espaço de Hilbert. Portanto, é permitido definir os operadores usuais da mecânica quântica (em primeira quantização) na representação do número de ocupação.

Para encontrar o formato dos operadores no formalismo de segunda quantização adotemos como exemplo um sistema físico descrito pela equação (5.1) que, devido à uma pertubação externa modifica[1] sua configuração eletrônica, sendo agora essa última dada por:

$$\Phi_{\phi_1=1,\phi_2=0,...,\phi_i=1,...,\phi_N=0} = |1_1, 0_2, ..., 1_i, ..., 0_N\rangle. \tag{5.3}$$

Portanto, o efeito da perturbação pode ser entendido como à atuação de um operador que aniquila um elétron no estado ϕ_2 e cria um elétron no estado ϕ_i. Assim, a pertubação sugere a definição dos operadores de aniquilação, c_i, e criação, $c_i^\dagger$[2]. Cujas características matemáticas são impostas pelos princípios físicos que governam uma dada classe de partículas. Logo, o princípio da exclusão (que proíbe dois ou mais elétrons de possuírem

[1] A exemplo do que ocorre nas excitações atômicas, as quais promovem os elétrons para orbitais atômicos mais energéticos.

[2] c_i e $c_i^\dagger$ são ditos operadores fermiônicos de criação e aniquilação.

o mesmo conjunto de números quânticos) implica que: $c_i^\dagger c_i^\dagger = 0$. Analogamente, temos $c_i c_i = 0$, pois não se aniquila algo que não existe.

Também, deduz-se as relações de anticomutação:

$$[c_i^\dagger, c_j]_+ = \{c_i^\dagger, c_j\} = c_i^\dagger c_j + c_j c_i^\dagger = \delta_{ij}, \tag{5.4}$$

que se originam da assimetria da função de onda e do princípio da indistinguibilidade dos férmions. Isso é, a amplitude para que um dado evento físico leve dois férmions a estados finais diferentes interfere com um sinal de menos com a amplitude das partículas fazerem isso com os estados finais trocados(FEYNMAN et al., 1964).

Assim definidas as características dos operadores, pode-se representar os mesmos na notação de Dirac(TAYLOR; HEINONEN, 2002)

$$\begin{aligned} c_i &= \sum_{j(j\neq i)} (-1)^{\sum_{y=1}^{i-1} n_y} |..., n_j, ...n_i = 0, ...\rangle\langle..., n_j, ...n_i = 1, ...| \\ c_i^\dagger &= \sum_{j(j\neq i)} (-1)^{\sum_{y=1}^{i-1} n_y} |..., n_j, ...n_i = 1, ...\rangle\langle..., n_j, ...n_i = 0, ...|, \end{aligned} \tag{5.5}$$

onde o somatório de índice j é necessário para forçar os operadores a atuarem somente no estado ao qual eles se relacionam e o termo $(-1)^{\sum_{y=1}^{i-1} n_y}$ fornece a propriedade de anticomutação descrita nas equações (5.4).

Fica claro através das expressões em (5.5) que o operador de criação não é hermitiano, $c_i^\dagger \neq (c_i^\dagger)^\dagger$, logo, esse não é um observável físico.

Note que a função de onda deve ser descrita por relações entre operadores de criação e aniquilação, já que todos os estados físicos são obtidos por sucessivas aplicações do operador de criação no vácuo. Assim, para conciliar a função de onda com o formalismo de segunda quantização define-se um novo operador conhecido como operador de campo, $\mathbf{\Psi}(\vec{r})$.

O operador de campo é construído adicionando-se a amplitude de probabilidade (função de onda: $\psi_i(\vec{r})$) de se criar ou aniquilar uma partícula numa dada posição em todos os estados possíveis,

$$\mathbf{\Psi}^\dagger(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) c_{\vec{k}}^\dagger; \quad e \quad \mathbf{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) c_{\vec{k}}. \tag{5.6}$$

Da mesma maneira que c_i e $c_j^\dagger$, os operadores de campo também obedecem certas relações de anticomutação, $\{\mathbf{\Psi}^\dagger(\vec{r}_1), \mathbf{\Psi}(\vec{r}_2)\} = \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$. A definição de $\mathbf{\Psi}^\dagger$ e $\mathbf{\Psi}$ permite expressar os operadores descritos em primeira quantização na representação de segunda quantização. Para isso, realiza-se a seguinte integral:

$$O^{Segunda} = \langle \mathbf{\Psi}^\dagger(\vec{r}) | O^{Primeira} | \mathbf{\Psi}(\vec{r}) \rangle = \int \mathrm{d}^3\vec{r} \mathbf{\Psi}^\dagger(\vec{r}) O^{Primeira} \mathbf{\Psi}(\vec{r}). \tag{5.7}$$

Assim termina esta breve introdução sobre segunda quantização. O leitor interessado no aprofundamento do tema poderá consultar a bibliografia supra-citada.

6 Hamiltonianos e Modelos para Sistemas Nano Estruturados

Neste trabalho utilizou-se do formalismo de segunda quantização, pois o mesmo permite uma análise conceitual e matemática mais robusta do que a feita utilizando o formalismo de primeira quantização.

Essa robustez será apresentada aqui somente para expressar a contribuição cinética dos elétrons para o Hamiltoniano de muitos corpos pois, como será visto adiante essa formulação é extremamente intuitiva. Portanto, não necessita de rodeios matemáticos.

Comecemos com a contribuição cinética para função de onda de um elétron com vetor de onda k[1]:

$$\psi_{k(\vec{r},t)} = e^{ikr}e^{i\omega t}. \tag{6.1}$$

Para encontrar a expressão matemática que define o operador de energia cinética no formalismo de segunda quantização utilizaremos a equação (5.7) em conjunto com $\psi_{(\vec{r},t)}$. As duas equações anteriores nos retornam então:

$$\begin{aligned} T^{Segunda} &= \int \mathrm{d}^3\vec{r}\sum_k e^{ikr}c_k^\dagger(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\sum_q e^{-iqr}c_q \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k\sum_q\int \mathrm{d}^3\vec{r}(-iq)^2e^{i(k-q)r}c_k^\dagger c_q = \\ &= \sum_k\sum_q\frac{\hbar^2q^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{r}e^{i(k-q)r}c_k^\dagger c_q. \end{aligned} \tag{6.2}$$

É um fato que o integrando acima oscila indefinidamente, exceto quando os vetores de onda são iguais ($k = q$). Portanto, $\int \mathrm{d}^3\vec{r}e^{i(k-q)r}c_k^\dagger c_q = \delta_{kq}c_k^\dagger c_q$ implica em

$$T^{Segunda} = \sum_k \frac{\hbar^2k^2}{2m}c_k^\dagger c_k. \tag{6.3}$$

Note que a contribuição do estado $\epsilon_k = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$ para a energia total do sistema é dada pelo número de elétrons nesse estado vezes ϵ_k. Portanto, o auto valor de $c_k^\dagger c_k$ ($c_k^\dagger c_k$ é conhecido como operador número, n_k) é o número de elétrons com vetor de onda k.

Trocando $c_k^\dagger c_k$ por n_k e $\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ por ϵ_k a expressão para o operador de energia cinética torna-se

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k n_k, \tag{6.4}$$

[1] Os graus de liberdade associados ao spin foram omitidos apenas por simplicidade de notação, pois os mesmos podem retornar com a aplicação de um somatório sobre a variável do momento angular σ.

e a mesma representa a contribuição cinética para o Hamiltoniano da banda de condução e da molécula magnética (apresentada na figura 6) mesmo que essa última possua interação.

Observe que a equação (6.4) possui um alto grau de simplicidade e poderia ter sido deduzida apenas por análise física.

Analisando os processos que acarretam os eventos e sua relação com as partículas encontra-se as expressões que definem os acoplamentos entre orbitais eletrônicos, a contribuição da interação Coulombiana e demais elementos que o leitor sinta-se interessado em inserir. Mas isso não será feito aqui, pois a demonstração matemática de tais elementos é demasiadamente extensa, e se o leitor meditar um pouco sobre o sistema proposto na figura 6 ele atestará que o Hamiltoniano do mesmo é dado pela seguinte equação:

$$H = H_{mol} + H_{bc} + H_{fq} + H_{imp-fq} + H_{bc-fq}, \tag{6.5}$$

onde H_{mol}, H_{bc} e H_{fq} descrevem, respectivamente a molécula magnética, os elétrons livres da banda de condução e os elétrons nos fios quânticos, H_{fq} acopla a molécula aos dois fios e H_{bc-fq} acopla os fios a sua respectiva banda de condução. Em termos dos operadores de criação e aniquilação esses Hamiltonianos - conhecidos como Hamiltonianos do tipo Anderson - são expressos por:

$$\begin{array}{lcl}
H_{mol} & = & \sum_{\sigma} \epsilon_d c^{\dagger}_{d\sigma} c_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \text{ onde } \sigma = \uparrow \text{ ou } \downarrow, \\
H_{bc} & = & \sum_{\ell=R,L} \sum_{k\sigma} \epsilon_k c^{\dagger}_{\ell k\sigma} c_{\ell k\sigma}, \\
H_{fq} & = & \sum_{\ell=R,L} \left[\epsilon_0 \sum_{\substack{i_\ell=1 \\ \sigma}}^{N_\ell} n_{i_\ell\sigma} + t \sum_{\substack{i_\ell=1 \\ \sigma}}^{N_\ell-1} \left(c^{\dagger}_{i_\ell\sigma} c_{i+1_\ell\sigma} + h.c. \right) \right], \\
H_{bc-fq} & = & \sum_{\ell=R,L} \sum_{\ell k\sigma} \left(V_{\ell k} c^{\dagger}_{N_\ell} c_{\ell k\sigma} + V^{*}_{\ell k} c^{\dagger}_{\ell k\sigma} c_{N_\ell} \right), \\
H_{mol-fq} & = & t' \sum_{\ell=R,L} \sum_{\ell\sigma} \left(c^{\dagger}_{d\sigma} c_{1_\ell\sigma} + c^{\dagger}_{1_\ell\sigma} c_{d\sigma} \right),
\end{array} \tag{6.6}$$

As equações acima contêm a informação sobre todos os processos físicos que podem ocorrer no sistema. Portanto, pode-se extrair as propriedades físicas do sistema em termos dessas equações. Para realizar essa extração utiliza-se comumente o método das funções de Green, que será apresentado na próxima secção.

Antes do leitor adentrar nas funções de Green propomos um questionamento adequado: o Hamiltoniano anterior é visualmente diferente daquele proposto por Kondo e apresentado na equação (1.1), então os dois são necessariamente distintos? A resposta é que apesar do Hamiltoniano de Anderson aparentemente não possuir os mesmos elementos que o de Kondo, digo que tais elementos não são apresentados diretamente, é factível de demonstração e é demonstrado no apêndice Acoplamento Anti Ferro Magnético e Transformação de Schrieffer-Wolff que o Hamiltoniano de Kondo está contido no de Anderson. Também, demonstra-se nesse apêndice que e o termo responsável pela interação de troca no Hamiltoniano de Anderson é gerado pela flutuação de carga.

7 Funções de Green

Imagine um elétron que viaja livremente em uma rede cristalina até o instante de tempo em que ele começa a sentir uma pertubação que muda com o tempo. Essa mudança altera os valores esperados do elétron. Assim, o elétron responde ao potencial interagente, $\Phi_{(t)}$, alterando a média dos seus observáveis físicos.

A relação excitação-resposta descrita acima encontra-se comumente na natureza. Por exemplo, a causada em um material ferromagnético por um pequeno e variável campo magnético, ou aquela causada por uma impureza magnética em uma superfície de cobre. Mas como quantificar tal relação? A resposta para essa pergunta pode ser dada em termos das chamadas funções de Green(ZUBAREV, 1960).

Para definir as funções de Green imaginemos um conjunto de elétrons não interagentes. De modo que o valor esperado em $t = 0$ da energia fica determinado pelo seguinte cálculo:

$$\langle H \rangle = \sum_{\epsilon_k} \epsilon_k \langle \psi_{(0)} | c_k^\dagger c_k | \psi_{(0)} \rangle. \tag{7.1}$$

O cálculo acima é simples, mas como ficaria a expressão para o valor esperado caso o sistema fosse constituído por partículas interagentes? A resposta para a pergunta não é direta, e será utilizado um "truque" para efetuar o cálculo do valor esperado. Esse truque constituí-se de desligar a interação no instante de tempo inicial, para posteriormente ligar essa interação de modo suave.

Para esclarecer esse truque suponha que o Hamiltoniano do conjunto de elétrons interagentes seja descrita por uma contribuição duma parte livre, termo cinético, e outra perturbativa. O operador de energia desse sistema ficaria portanto com o seguinte aspecto

$$H_{(t)} = H_0 + \Phi_{(t)} V, \tag{7.2}$$

onde $\Phi_{(t)}$ descreve o campo potencial e V o operador que aplica a pertubação no sistema.

Ao Impor a condição de potencial nulo ($\Phi_{(t_0)} = 0$) no instante t_0, implica-se que a função de onda ($|\psi_0\rangle$) seja um autovetor do operador H_0 e portanto facilmente determinada.

Ligando o potencial permite-se a interação do sistema com o campo. O resultado dessa interação é descrito pela aplicação de um operador de evolução temporal, $U_{(t,t_0)}$, na função de onda inicial,

$$|\psi_{(t)}\rangle = U_{(t,t_0)} |\psi_0\rangle. \tag{7.3}$$

A dificuldade em utilizar o truque é que agora o termo de pertubação adquire uma dependência temporal. Portanto, em cada instante de tempo as possibilidades dos processos físicos se desdobram, e o operador de evolução temporal precisa condensar todas essas possibilidades, isto é: a possibilidade de não ocorrer pertubação no sistema

$$1|\psi_0\rangle, \tag{7.4}$$

a possibilidade do sistema ser perturbado uma única vez

$$-i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)}|\psi_0\rangle, \tag{7.5}$$

a possibilidade da pertubação ocorrer duas vezes

$$\frac{(-i)^2}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_1 T[H_{(t_2)}H_{(t_1)}]|\psi_0\rangle, \tag{7.6}$$

onde T é o operador de ordenamento temporal[1].

Por último, a possibilidade da interação ocorrer n vezes

$$\frac{(-i)^2}{n!}\int_{t_0}^{t}...\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_n...\mathrm{d}t_1 T[H_{(t_n)}...H_{(t_1)}]|\psi_0\rangle. \tag{7.7}$$

Finalmente, para encontrar a maneira como o sistema evolui basta somar todas as possibilidades desse sistema evoluir, logo nosso operador de evolução temporal nada mais é que a expressão abaixo

$$U_{(t,t_0)} = 1 - i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)} + ... + \frac{(-i)^2}{n!}\int_{t_0}^{t}...\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_n...\mathrm{d}t_1 T[H_{(t_n)}...H_{(t_1)}], \tag{7.8}$$

Repare que a equação acima se assemelha com a expansão em serie de Taylor da função exponencial, então não é nada trabalhoso aceitar que o operador acima pode ser colocado da seguinte forma

$$U_{(t,t_0)} = Te^{-i\int_{t_0}^{t} dt' H(t')} = Te^{-i\int_{t_0}^{t} dt' H_0} e^{-i\int_{t_0}^{t} dt' \Phi(t')V}. \tag{7.9}$$

Mas tome cuidado, pois o operador de evolução é um funcional - A ação também o é - e portanto a pertubação que ocorre nele, não é uma simples derivação, e sim[2]

$$\delta|\psi(t)\rangle = \delta(U_{(t,t_0)}|\psi_0\rangle) = \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_i \delta\Phi_{(t_i)} \left.\frac{\delta U_{(t,t_0)}}{\delta\Phi_{(t_i)}}\right|_{\Phi=0} |\psi_0\rangle. \tag{7.10}$$

[1] O leitor deveria ler o apêndice Operador de Evolução Temporal, uma vez que lá fornecemos a explicação para o aparecimento do operador de ordenamento e o porquê do 2 na fração. Usamos uma demonstração diferente da aborda nos livros textos de muitos corpos.

[2] A wiki apresenta um texto direto e correto sobre o assunto da derivação funcional http://en.wikipedia.org/wiki/Functional_derivative.

Para calcular a derivada dentro do integrando quebra-se a integral da equação (7.9) em torno do ponto t_i, e posteriormente expande-se o elemento central, $\int_{t_i-\varepsilon}^{t_i+\varepsilon} \mathrm{d}tH$. Matematicamente,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta U_{(t,t_0)}}{\delta \Phi_{(t_i)}} &= Te^{-i\int_{t_i+\varepsilon}^{t} dt' H_{(t')}} \frac{\delta e^{-i\int_{t_i-\varepsilon}^{t+\varepsilon} dt' H_{(t')}}}{\delta \Phi_{(t_i)}} e^{-i\int_{t_0}^{t_i-\varepsilon} dt' H_{(t')}} \\
&= Te^{-i\int_{t_i+\varepsilon}^{t} dt' H_{(t')}} \frac{\delta\left[1 - i(H_0 + \Phi(t_i)V)\right]}{\delta \Phi_{(t_i)}} e^{-i\int_{t_0}^{t_i-\varepsilon} dt' H_{(t')}}. \qquad (7.11)
\end{aligned}$$

Basta aplicar a condição de potencial nulo em cima de tudo que já foi deduzido

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\delta U_{(t,t_0)}}{\delta \Phi_{(t_i)}}\right|_{\Phi=0} &= \left. -i\, Te^{-i\int_{t_i}^{t} dt' H_{(t')}} Ve^{-i\int_{t_0}^{t_i} dt' H_{(t')}} \right|_{\Phi=0} \\
&= -ie^{-iH_0(t-t_i)} V e^{-iH_0(t_i-t_0)}. \qquad (7.12)
\end{aligned}$$

O resultado acima deixa o vetor de estado perturbado na seguinte forma,

$$\delta|\psi_{(t)}\rangle = -i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_i \delta\Phi_{(t_i)} e^{-iH_0(t-t_i)} V e^{-iH_0(t_i-t_0)} |\psi_0\rangle. \qquad (7.13)$$

A representação de iteração (BRUUS; FLENSBERG, 2004) faz os operadores e vetores de estado evoluírem temporalmente com o termo cinético, H_0. Portanto, define-se esses elementos da seguinte maneira

$$\begin{aligned}
V_{(t_i)} &= e^{-iH_0 t_i} V e^{iH_0 t_i} \\
|\psi_0^I\rangle &= e^{-iH_0 t_0} |\psi_0\rangle. \qquad (7.14)
\end{aligned}$$

o vetor de estado então fica

$$\delta|\psi_{(t)}\rangle = -i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_i \delta\Phi_{(t_i)} e^{-iH_0 t} V_{(t_i)} |\psi_0^I\rangle. \qquad (7.15)$$

Agora, o questionamento que fazemos aqui é como descrever a influência duma pertubação no valor esperado de uma dada grandeza física em um instante específico de tempo, $\delta\langle O_{(t)}\rangle$. A resposta para esse questionamento é encontrada ao expandirmos o bra e o ket que permitem o cálculo da média de O,

$$\begin{aligned}
\langle O_{(t)}\rangle &= \langle\psi_0|(1 + i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)} + ...) O (1 - i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)} + ...)|\psi_0\rangle \\
&= \langle\psi_0|O|\psi_0\rangle - i\langle\psi_0|O\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)}|\psi_0\rangle + i\langle\psi_0|\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)} O|\psi_0\rangle + ... \\
&= \langle\psi_0|[O, U_{(t;t_0)}]|\psi_0\rangle. \qquad (7.16)
\end{aligned}$$

Pelos argumentos anteriores, a pertubação leva a expressão acima para a seguinte forma

$$\delta\langle O_{(t)}\rangle = \delta\langle\psi_{(t)}|O|\psi_{(t)}\rangle = -i\int_0^t \mathrm{d}t_i\delta\Phi_{(t_i)}\langle\psi_0^I|[O_{(t)}, V_{(t_i)}]|\psi_0^I\rangle, \tag{7.17}$$

onde $[O_{(t)}, V_{(t_i)}] = O_{(t)}V_{(t_i)} - V_{(t_i)}O_{(t)}$.

Ao expandir os limites de integração acima através da inserção da função degrau,

$$\delta\langle O_{(t)}\rangle = -i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_i\delta\Phi_{(t_i)}\theta_{(t-t_i)}\langle\psi_0^I|[O_{(t)}, V_{(t_i)}]|\psi_0^I\rangle. \tag{7.18}$$

a denominada(NEGELE; ORLAND, 1988) função resposta fica definida como

$$\begin{aligned} D(t_i, t) &\equiv \frac{\delta\langle O_{(t)}\rangle}{\delta\Phi_{(t_i)}} \\ &= -i\theta_{(t-t_i)}\langle\psi_0^I|[O_{(t)}, V_{(t_i)}]|\psi_0^I\rangle \\ &= -i\theta_{(t-t_i)}\langle[O_{(t)}, V_{(t_i)}]\rangle. \end{aligned} \tag{7.19}$$

As funções de Green utilizadas neste trabalho, ditas funções de Green retardadas, são obtidas ao substituir o comutador na função resposta acima definida pelo anticomutador. Portanto, a função de Green retardada para férmions nada mais é que

$$\langle\langle A_{(t)}, B_{(t_i)}\rangle\rangle = G^R_{AB}(t,t_i) = -i\theta_{(t-t_i)}\langle\{A_{(t)}, B_{(t_i)}\}\rangle, \tag{7.20}$$

onde $\{A, B\} = AB + BA$.

7.1 Equações do Movimento

A equação (7.20) permite o cálculo através dos operadores da função de Green. Mas, muitas vezes mostra-se conveniente expressar tais funções em termos de grandezas físicas conhecidas, tal como a energia (VERNEK, 2007).

Para obter tal representação diferenciemos a equação (7.20) em relação a t e multipliquemos por i, o resultado é a expressão:

$$i\frac{\partial G^R_{AB}(t,t')}{\partial t} = \delta_{(t-t')}\langle\{A_{(t)}, B_{(t')}\}\rangle + \theta_{(t-t')}\langle\{\frac{\mathrm{d}\,A_{(t)}}{\mathrm{d}\,t}, B_{(t')}\}\rangle, \tag{7.21}$$

onde a taxa de variação do operador $A_{(t)}$, tomando $\hbar = 1$, segundo W. Heisenberg pode ser escrita em termos do Hamiltoniano por

$$\frac{\mathrm{d}\,A_{(t)}}{\mathrm{d}\,t} = -i(A_{(t)}H - HA_{(t)}) = -i[A_{(t)}, H], \tag{7.22}$$

onde tomamos $\langle\frac{\partial A(t)}{\partial t}\rangle = 0$.

Usando a expressão acima no terceiro termo da equação (7.21) obtêm-se uma nova função de Green,

$$-i\theta_{(t-t')}\langle\{[A_{(t)},H],B_{(t')}\}\rangle = \langle\langle[A_{(t)},H];B_{(t)}\rangle\rangle = G^R_{[A,H]B(t,t')}. \tag{7.23}$$

E a expressão (7.21) fica

$$i\frac{\partial G^R_{AB(t,t')}}{\partial t} = \delta_{(t-t')}\langle\{A_{(t)},B_{(t')}\}\rangle + \langle\langle[A_{(t)},H];B_{(t)}\rangle\rangle. \tag{7.24}$$

Tomando $t' = 0$ a equação acima pode ser representada no espaço das energias através da aplicação da transformada de Fourrier,

$$G^R_{AB(\omega)} = \int_{-\infty}^{+\infty} G^R_{AB(t)}e^{i\omega t}dt. \tag{7.25}$$

Mas, existe um inconveniente com a integral acima. As funções de Green devem se anular quando $t \to \infty$. Essa nulidade é garantida ao $\omega \to \omega + i\eta$, onde η é um infinitésimo positivo, de modo que a transformada fica

$$G^R_{AB(\omega)} = \int_{-\infty}^{+\infty} G^R_{AB(t)}e^{i\omega t}e^{-\eta t}dt. \tag{7.26}$$

Finalmente, aplicando a transformada na equação (7.24) e integrando por partes obtêm-se

$$\begin{aligned}(\omega+i\eta)G^R_{AB(\omega)} &= \langle\{A,B\}\rangle + G^R_{[A,H]B(\omega)}\\ (\omega+i\eta)\langle\langle A;B\rangle\rangle &= \langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle[A,H];B\rangle\rangle.\end{aligned} \tag{7.27}$$

Essa é a chamada equação do movimento. Em sistemas de muitos corpos interagentes a resolução dessa equação não e possível analiticamente. De modo que é necessário usar algumas aproximações para truncar tal equação.

Para convencer o leitor da funcionalidade das equações do movimento, determinemos a função de Green local, $\langle\langle c_k, c_k^\dagger\rangle\rangle$, duma partícula livre, que é definida pelo Hamiltoniano $H_{0,k} = \epsilon_k c_k^\dagger c_k$. Portanto, as relações de anticomutação implicam que $\langle\{c_k, c_k^\dagger\}\rangle = 1$ e que $[c_k, H_{0,k}] = \epsilon_k c_k$. Substituindo essas equações em (7.27) obtêm-se uma função complexa cujo os polos representam o auto valor do operador H,

$$\langle\langle c_k, c_k^\dagger\rangle\rangle = g_{k(\omega)} = \frac{1}{\omega-\epsilon_k+i\eta} = \frac{\omega-\epsilon_k}{(\omega-\epsilon_k)^2+\eta^2} - \frac{i\eta}{(\omega-\epsilon_k)^2+\eta^2}. \tag{7.28}$$

A função acima representa um estado com energia ϵ_k, ou seja, um estado com densidade de probabilidade $\delta_{(\omega-\epsilon_k)}$. Aliando a frase anterior com a definição da função delta, $\delta_{(x-x')} = \lim_{\eta\to 0}\left\{\frac{\eta}{\pi[(x-x')^2+\eta^2]}\right\}$, sugere-se que a densidade de estados, $\rho_{(\omega)}$, seja constituída pelo imaginário da função de Green local,

$$\rho_{(\omega)} = -\frac{1}{\pi}\text{Imag}[\langle\langle c_k, c_k^\dagger\rangle\rangle]. \tag{7.29}$$

A equação acima é geral, mesmo que tenha sido obtida para o caso específico dum estado isolado.

7.1.1 Estudo via Funções de Green do Experimento de Junção de Quebra Acoplado a Molécula com $U = 0$

A função de Green local da molécula magnética no sistema 6 é fundamental para os cálculos que serão apresentados posteriormente. Portanto, aqui se descreverá como deve ser efetuado o seguinte cálculo

$$(\omega + i\eta)\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle = \langle\{d_\sigma, d_\sigma^\dagger\}\rangle + \langle\langle[d_\sigma, H]; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle, \tag{7.30}$$

onde H é dado pela expressão (6.5) e obviamente $\langle\{d_\sigma, d_\sigma^\dagger\}\rangle = 1$.

Nesse momento, desconsideraremos a presença dos fios quânticos, para posteriormente inseri-lós na função por um processo de renormalização. Tendo isso em mente e quebrando o segundo termo do lado direito da equação (7.30) nos Hamiltonianos que descrevem cada processo físico (H_{mol}, H_{bc} e H_T), a utilização da equação de movimento nós retorna

$$\begin{aligned}
\langle\langle[d_\sigma, H_{mol}]; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle &= -\epsilon_d\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle && (7.31)\\
\langle\langle[d_\sigma, H_{bc}]; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle &= 0 && (7.32)\\
\langle\langle[d_\sigma, H_T]; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle &= \sum_{\ell=L,R}\sum_{k\sigma} V_{k_\ell}^*\langle\langle c_{k_\ell\sigma}; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle, && (7.33)
\end{aligned}$$

onde o termo $\langle\langle c_{k_\ell\sigma}; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle$ é conhecido como propagador, pois corresponde ao processo físico de propagação dum elétron na banda de condução para o orbital localizado. Esse termo também é obtido pelo método das equações de movimento,

$$\langle\langle c_{k_\ell\sigma}; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle = \frac{V_{k_\ell}\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle}{\omega - \epsilon_{k_\ell} + i\eta}. \tag{7.34}$$

Trocando o terceiro termo da equação (7.30) pelas quatro equações acima obtêm-se

$$\begin{aligned}
\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle &= \frac{1}{\omega - \epsilon_d + i\eta - \sum_{k\sigma}\left(\frac{|V_{k_L}|^2}{\omega-\epsilon_{k_L}+i\eta}\right) - \sum_{k\sigma}\left(\frac{|V_{k_R}|^2}{\omega-\epsilon_{k_R}+i\eta}\right)}\\
&= \frac{g_d}{1 - g_d\Sigma_L - g_d\Sigma_R}, && (7.35)
\end{aligned}$$

onde $g_d = \frac{1}{\omega-\epsilon_d+i\eta}$ representa a função de Green da molécula isolada; e $\Sigma_\ell = \sum_{k\sigma}\left[|V_{k_\ell}|^2/(\omega - \epsilon_{k_\ell} + i\eta)\right]$ é a chamada auto-energia (não confunda com auto valor do operador H) do sistema e contêm toda a informação devida à conexão do orbital localizado com a banda de condução.

A auto-energia pode ser posta numa forma mais compacta quando efetua-se o somatório. Portanto, tomando uma banda plana que estende sua energia no intervalo $[-D, D]$ e assumindo que o acoplamento seja independente do vetor de onda, temos $\sum_k =$

$\frac{1}{2D}\int_{-D}^{D} \mathrm{d}\epsilon$, de modo que a auto-energia fica

$$\begin{aligned}\sum_{k\sigma}\left(\frac{|V_k|^2}{\omega-\epsilon_k-i\eta}\right) &= \frac{V^2}{2D}\left\{\int_{-D}^{D}\mathrm{d}\epsilon\frac{\omega-\epsilon}{(\omega-\epsilon)^2+\eta^2}-i\int_{-D}^{D}\mathrm{d}\epsilon\delta_{(\omega-\epsilon)}\right\}\\ &= \frac{V^2}{2D}\left\{ln\left|\frac{(\omega+D)^2+\eta^2}{(\omega-D)^2+\eta^2}\right|^{1/2}-i\pi\theta_{(D-|\omega|)}\right\}. \end{aligned} \tag{7.36}$$

onde $\frac{1}{2D}\theta_{(D-|\omega|)}$ é a densidade de estados com energia ω, já que tal termo representa uma banda plana de largura $2D$. Essa relação nos incentiva a definir a denominada função de hibridização,

$$\Delta_{\ell(\omega)} = -\mathrm{Imag}[\Sigma_\ell] = \pi V_\ell^2 \rho_{\ell(\omega)}, \tag{7.37}$$

note que a função de hibridização também pode ser definida via equação (7.35),

$$\Delta_{(\omega)} = \Delta_{L(\omega)} + \Delta_{R(\omega)} = \mathrm{Imag}\left[\frac{1}{\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle}\right]. \tag{7.38}$$

Ressaltemos que a equação (7.36) não é a auto-energia da molécula com os fios. O leitor poderia arriscar-se a desenvolver as equações de movimento para cada tamanho da cadeia afim de encontrar a auto-energia, isso é factível, mas propomos uma maneira mais elegante.

Suponha que o sistema original seja representado pela figura abaixo.

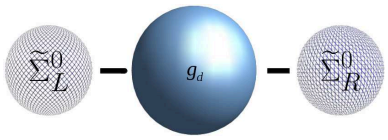


Figura 7 – Representação da molécula descrita pela função g_d interagindo com $\widetilde{\Sigma}_L^0$ e $\widetilde{\Sigma}_R^0$. Essas auto-energias contém a informação do elétron interagindo com os fios e banda de condução.

Sendo a função de Green local dada pela soma de todos os tipos de processos, isso é: $\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle =$ *o processo correspondente a propagação da partícula livre +o processo correspondente a interação com* $\widetilde{\Sigma}_L^0$*+o processo correspondente a interação com* $\widetilde{\Sigma}_R^0 = g_d + g_d\widetilde{\Sigma}_L^0\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle + g_d\widetilde{\Sigma}_R^0\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle$. Portanto,

$$\langle\langle d_\sigma; d_\sigma^\dagger\rangle\rangle = \frac{g_d}{1-g_d\widetilde{\Sigma}_L^0-g_d\widetilde{\Sigma}_R^0}. \tag{7.39}$$

O próximo passo é expandir $\widetilde{\Sigma}_\ell^0$ com a informação de um sítio da cadeia, como mostrado na figura abaixo, onde $\widetilde{\Sigma}_\ell^0 = t'^2 g_{1_\ell}/(1-g_{1_\ell}\widetilde{\Sigma}_\ell^1)$.

Figura 8 – A molécula acopla-se aos sítios esquerdo e direito, $\ell = L, R$, através do acoplamento t'. O sítio g_{1_ℓ} por sua vez, acopla-se a auto-energia $\widetilde{\Sigma}^1_\ell$. Repetindo esse processo N_ℓ vezes retorna-se a cadeia original.

Usando a relação anterior, sendo $\widetilde{\Sigma}^{N+1}_\ell = \Sigma_\ell$ dado pela equação (7.36), constrói-se a auto-energia da cadeia ℓ para N_ℓ átomos utilizada na equação (7.39),

$$G_{dd(\omega)} = \langle\langle d_\sigma; d^\dagger_\sigma \rangle\rangle = \frac{g_d}{1 - \dfrac{g_d t'^2 g_{1_L}}{\dfrac{\vdots}{1 - \dfrac{g_{N_L-1} t^2 g_{N_L}}{1 - g_{N_L}\Sigma_L}}} - \dfrac{g_d t'^2 g_{1_R}}{\dfrac{\vdots}{1 - \dfrac{g_{N_R-1} t^2 g_{N_R}}{1 - g_{N_R}\Sigma_R}}}}. \tag{7.40}$$

A partir da equação acima define-se a função de hibridização, $\Delta_{(\omega)}$, assim como foi definido na equação (7.38).

7.1.2 Código Computacional

A baixo apresenta-se um trecho do código computacional desenvolvido que foi o responsável pelo cálculo da função de Green local da molécula, $G_{dd(\omega)}$.

```
      FUNCTION Theta(x)
       USE Precision
       IMPLICIT NONE
       REAL(wp)::x,Theta

       Theta=0.0d0
       IF (x>0.0d0) THEN
          Theta=1.0d0
       END IF

      RETURN
      END FUNCTION Theta
c     ##########################################################################
c     ##########################################################################
      FUNCTION Gr(w)
      USE Precision
      USE Principal
      USE PARAMETERS

      IMPLICIT NONE
      REAL(wp) :: w,t0
      COMPLEX(wp) ::Gr,G0r,disc,Er,El
      REAL(wp) :: R0
      REAL(wp), EXTERNAL :: Theta

```

```
      R0=1.0d0/(2.0d0*D)
      Er=0.0d0-ui*eta
      t0=0.5d0*D
      G0r=1.0d0/(w-Er)
      disc=1.0d0-4.0d0*G0r**2.0d0*t0**2.0d0
      Gr=(-1.0d0+sqrt(disc))/(-2.0d0*G0r*t0**2.0d0)

      RETURN
      END FUNCTION Gr
c     ##########################################################################
c     ##########################################################################
      FUNCTION Gbp(w)

       USE Precision
       USE Parameters
       USE Principal

       IMPLICIT NONE
       REAL(wp)::RO,w
       COMPLEX(wp)::Gbp
       REAL(wp),EXTERNAL::Theta

       RO=1.0d0/(2.0d0*D)
       Gbp=(RO/2.0d0)*Log(((w+D)**2.0d0+eta**2.0d0)/
     &       ((w-D)**2.0d0+eta**2.0d0))-ui*pi*RO*Theta(D-abs(w))

      RETURN
      END FUNCTION Gbp
c     ##########################################################################
c     ##########################################################################
       FUNCTION Gdd(w)

       USE Precision
       USE Parameters
       USE Principal

       IMPLICIT NONE
       REAL(wp):: w,ta,tp
       COMPLEX(wp):: Gdd ,Gd0
       COMPLEX(wp),EXTERNAL:: gdt,gbp

       ta=0.1d0
       tp=0.1d0

       Gd0 = 1.0d0/(w-ed+ui*eta)

       Gdd = Gd0/(1.0d0-Gd0*(ta**2.0d0* gdt(w,NR)+
     & tp**2.0d0* gdt(w,NL)))

      RETURN
      END FUNCTION Gdd
c     ##########################################################################
c     ##########################################################################
      FUNCTION gdt(w,n)

       USE Precision
       USE Parameters
       USE Principal

       IMPLICIT NONE
```

```
        REAL(wp)::w
        INTEGER::n,acr,i
        COMPLEX(wp)::gdt  ,gd,g0

        COMPLEX(wp),EXTERNAL:: Gbp,Gr
        REAL(wp),EXTERNAL::nivel

        g0=1.0d0/(w+ui*eta)

        gd=Gbp(w)
        IF(N>0) THEN
            DO i=1,N
                gd=g0/(1.0d0-g0*gd*t**2.0d0)
            END DO
        END IF

        GDt=gd

      RETURN
      END FUNCTION gdt
c     ##########################################################################
c     ##########################################################################
```

8 Grupo de Renormalização Numérico

O sistema descrito na introdução é resolvível, teoricamente, via equação de Schrödinger. Mas é evidente que a busca da solução duma equação diferencial para N partículas interagentes (resultando em N equações diferenciais acopladas) torna-se impraticável, mesmo utilizando métodos numéricos. Portanto, é necessário utilizar alternativas matemáticas que aproximem-se da solução exata do sistema.

Uma das alternativas foi proposta por Jun Kondo(KONDO, 1964). A qual baseava-se na utilização da teoria de pertubação no Hamiltoniano criado por Kondo. Essa alternativa fornecia bons resultados em determinados intervalos de temperatura, mas a mesma retornava infinitos a medida que a temperatura nas equações se aproximava da T_K.

O aparato matemático e conceitual que permitiu contornar as divergências do problema Kondo em temperaturas abaixo da T_K começa a tomar forma na década de 60 com a hipótese conhecida como *"scaling"* elaborada por Phil Anderson. O *"Scaling"* propõe que a baixas temperaturas as propriedades de um sistema contínuo podem igualmente ser descritas por um modelo discretizado, o que significa que é permitido reduzir o número de graus de liberdade. Essa proposta fornecia bons resultados a temperatura nula. Mas, o método geral que abarca todas as escalas de temperatura e não precisa do *"Scaling"* como hipótese, só surge no ano de 1974, em um trabalho publicado por Kenneth G. Wilson.

Wilson, motivado por seus estudos anteriores em teorias de campo(KOUWENHOVEN; MARCUS, 1998) desenvolve um método não perturbativo, conhecido como grupo de renormalização. Tal método foi utilizado por Wilson no ano seguinte para atacar o problema Kondo. Com esse ataque o cientista demonstrou que o grupo de renormalização além de não gerar as divergências que apareciam na abordagem de Kondo, também provava a hipótese de Anderson do *"Scaling"*. É claro que além desse bom comportamento, o grupo de renormalização fornecia resultados coerentes com as observações experimentais em todas as escalas de temperatura.

Neste trabalho utilizou-se da abordagem numérica do grupo de renormalização conhecida como NRG. Pois, essa última têm a vantagem de permitir cálculos mais precisos e que abordem sistemas ainda mais complexos. A preparação e aplicação do NRG consiste nas seguintes etapas

$$\textbf{Preparação}\begin{cases}\text{Representação integral do modelo de Anderson}\\ \text{Dicretização logarítmica da banda obtida no item anterior}\\ \text{Mapemento do sistema numa cadeia semi infinita}\end{cases}$$

$$\textbf{Aplicação}\begin{cases}\text{Diagonalização e construção iterativa da cadeia semi infinita}\\ \text{Obtenção do fluxo de auto-energias}\\ \text{Cálculo das grandezas físicas a partir do fluxo}\end{cases}$$

8.1 Representação Integral do Modelo de Anderson

Propomos a tarefa de transcrever os termos da equação (6.6) que possuem informação sobre a banda de condução e fios numa representação integral, pois como será visto adiante a mesma nós retorna algumas ideias sobre o acoplamento entre a banda de condução e o orbital localizado. E também é um passo necessário para a aplicação do NRG(KRISHNA-MURTHY et al., 1980).

Nesta secção demonstraremos que o Hamiltoniano que contêm informação sobre a banda de condução pode ser colocado no seguinte formato:

$$H_{cb} + H_T = \sum_{\sigma} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon g_{(\epsilon)} a^{\dagger}_{\epsilon\sigma} a_{\epsilon\sigma} + \sum_{\sigma} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon h_{(\epsilon)} \left(a^{\dagger}_{\epsilon\sigma} d_{\sigma} + d^{\dagger}_{\sigma} a_{\epsilon\sigma} \right). \tag{8.1}$$

Para encontrar a expressão acima primeiramente converte-se os somatórios sobre os vetores de onda da equação (6.6) em integrais[1]. Basicamente, o que se faz é integrar sobre todos os vetores de onda possíveis nas três dimensões do espaço,

$$\sum_{k} = \int \mathrm{d}^3\vec{k} \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3 = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3\vec{k}, \tag{8.2}$$

o fator $\lambda/2\pi$ representa o inverso do vetor de onda e é inserido na equação para que esta seja normalizada, uma vez que o somatório não possui dimensão.

Note que não basta substituir o somatório, pois os operadores de criação e aniquilação são discretos. Então, define-se $a_{(\vec{k})}$ como a representação contínua sobre $\vec{k}$ dos operadores $c_{\vec{k}}$. Obviamente, existe uma relação de normalização entre esses dois operadores,

$$c_{\vec{k}} = N a_{(\vec{k})}, \tag{8.3}$$

que é encontrada pela imposição de que ambos obedeçam relações de anticomutação[2],

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} \{c^{\dagger}_{\vec{k}}, c_{\vec{k}'}\} = \sum_{\vec{k}} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} = 1 = \sum_{\vec{k}} N^2 \{a^{\dagger}_{\vec{k}}, a_{(\vec{k})}\} = \\ 1 = \sum_{\vec{k}} N^2 \delta(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} N^2 \int \mathrm{d}^3k \delta(\vec{k} - \vec{k}') = \\ \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} N^2 = 1 \leftrightarrow N = \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}}\end{aligned} \tag{8.4}$$

[1] Desconsidera-se a presença dos fios quânticos os quais são adicionados posteriormente via função de hibridização.

[2] O leitor deverá se atentar ao fato que devido a representação contínua o resultado das anti-comutações, $\{a^{\dagger}(\vec{k}), a(\vec{k})\}$, são dadas agora por deltas de Dirac.

Com o resultado apresentado acima obtêm-se a relação entre os operadores

$$c_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}} a(\vec{k}), \tag{8.5}$$

que é bastante similar a obtida para a transformação do somatório.

Utilizando as equações (8.5) e (8.2) o Hamiltoniano que representa a banda de condução fica com a seguinte aparência:

$$H_{cb} + H_T = \int \mathrm{d}^3\vec{k}\epsilon(k) a^\dagger(\vec{k}) a(\vec{k}) + \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} \int \mathrm{d}^3\vec{k} \left(V(k) a^\dagger(\vec{k}) d + V^*(k) d^\dagger a(\vec{k}) \right). \tag{8.6}$$

Note, que o mesmo não está na forma desejada, pois a integral encontra-se na representação vetorial. Portanto, para abandonar tal representação, e consequentemente simplificar a equação, expande-se os operadores que atuam na banda de condução em termos dos harmônicos esféricos, ou seja:

$$a(\vec{k}) = \frac{1}{k} \sum_{lm} a_{lm}(k) Y_{lm}(k), \tag{8.7}$$

que obedecem uma relação de ortogonalidade que implica na expressão

$$a_{lm}(k) = k \int \mathrm{d}\Omega_k Y^*_{lm}(k) a(\vec{k}), \tag{8.8}$$

onde $d\Omega_k$ representa o diferencial do volume sólido.

Se não existir direção preferencial para o vetor de onda, isso é considerando ondas do tipo s, o mesmo fica independe das variáveis angulares, portanto o termo cinético fica da seguinte maneira:

$$\sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} \int \mathrm{d}^3\vec{k}\epsilon(k) a^\dagger_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} \int \mathrm{d}k k^2 \epsilon(k) \int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}} a^\dagger_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}. \tag{8.9}$$

Trocando os operadores $a(\vec{k})$ pela expansão em harmônicos (equação (8.7)), obtêm-se:

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}k k^2 \epsilon(k) \int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}} \frac{1}{k} \sum_{lm} a^\dagger_{lm}(k) Y^*_{lm}(k) \frac{1}{k} \sum_{jn} a_{jn}(k) Y_{jnm}(k) = \\ &= \int \mathrm{d}k \epsilon(k) \int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}} \left(\sum_{lm} a^\dagger_{lm}(k) Y^*_{lm}(k) + \sum_{jn} a_{jn}(k) Y_{jnm}(k) \right)^2 \end{aligned} \tag{8.10}$$

Expandido o termo ao quadrado na equação acima, e relembrando as relações de anticomutação,

$$\{a_{lm}(k)^\dagger, a_{l'm'}(k)\} = \delta(k - k')\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{8.11}$$

a equação para o termo cinético da banda de condução na representação integral adquire uma aparência bem compacta,

$$\sum_{lm} \int \mathrm{d}k \epsilon(k) a^\dagger_{lm}(k) a_{lm}(k). \tag{8.12}$$

Realizando as mesmas operações utilizadas nas equações (8.10) e (8.9) para o Hamiltoniano de tunelamento,

$$\sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}}\int \mathrm{d}^3kV^*{}_{(k)}d^\dagger a_{(\vec{k})} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}}\int \mathrm{d}kk^2V^*{}_{(k)}\int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}}d^\dagger a_{(\vec{k})}, \tag{8.13}$$

e expandindo o integrando em harmônicos esféricos,

$$\int \mathrm{d}kk^2V^*{}_{(k)}d^\dagger \int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}}\frac{1}{k}\sum_{lm} a_{lm(k)}Y_{lm(k)} = \sum_{lm}\int \mathrm{d}kkV^*{}_{(k)}d^\dagger a_{lm(k)}\int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}}Y_{lm(k)}, \tag{8.14}$$

a ultima integral da equação têm a forma duma relação de ortogonalidade dos harmônicos esféricos,

$$\int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}}Y_{lm(k)} = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m,0}, \tag{8.15}$$

pois $\int \mathrm{d}\Omega_{\vec{k}} = \int \mathrm{d}\varphi \int \mathrm{d}\theta sen\theta$ e o único harmônico não ortogonal ao seno é $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$.

Pela última equação o somatório sobre os índices l e m podem ser abandonados. Juntando este fato com os resultados das equações anteriores o termo que descreve o acoplamento entre a banda de condução e a molécula pode ser escrito numa forma simples que abandona os elementos vetoriais,

$$\sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}}\int \mathrm{d}^3kV^*{}_{(k)}d^\dagger a_{(\vec{k})} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{2\pi^2}}\int \mathrm{d}kkV^*{}_{(k)}d^\dagger a_{00(k)}. \tag{8.16}$$

O interessante na equação acima é a exigência que somente elétrons com momento angular nulo, $l = m = 0$, se acoplem à impureza. Tal fato é mais simples de se entender no âmbito físico, pois uma vez que a impureza não possui graus de liberdade angulares, se houvesse acoplamento para outros valores de l esse momento seria "perdido". O que é uma clara violação de um dos princípios mais fundamentais da física.

O próximo e último passo que deve ser aplicado nas equações (8.12) e (8.16) é alterar a base das variáveis que se encontram na representação de $\vec{k}$ para o espaço dos ϵ_k's. Implicando que é necessário encontrar antes a expressão que define a mudança de base para os operadores de criação e aniquilação.

Essa expressão pode ser derivada notando que as matrizes que definem o número de ocupação,

$$\vec{n_\epsilon} = (n_{\epsilon_1}, ..., n_{\epsilon_i}, ..., n_{\epsilon_n})\,; \quad \vec{n_k} = (n_{k_1}, ..., n_{k_i}, ..., n_{k_n})\,, \tag{8.17}$$

respeitam a covariância, portanto a transformação da base k para ϵ se dá por uma lei de transformação covariante, $e'_i = \sum_j \frac{\partial x^j}{\partial x'^i}e_j$, logo:

$$n_k = \frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}k}n_\epsilon. \tag{8.18}$$

Mas sabe-se que $n = a^\dagger a$. Portanto pela equação acima $a_k^i = \sqrt{\frac{d\epsilon}{dk}} a_\epsilon$. Usando o resultado da frase anterior na equação (8.12) obtemos que

$$\int \mathrm{d}k \epsilon(k) a_{klm}^\dagger a_{lm}(k) = \int \mathrm{d}k \epsilon(k) \frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}k} a_{\epsilon lm}^\dagger a_{\epsilon lm}. \tag{8.19}$$

Considerando que a banda de condução possui um intervalo de energia de: $[-D, D] = [-1, 1]$; a integral acima fica

$$\int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon g(\epsilon) a_{\epsilon lm}^\dagger a_{\epsilon lm}, \tag{8.20}$$

onde $g(\epsilon) = \epsilon(k) = \epsilon[f(\epsilon)]$.

Utilizando a transformação de base na equação (8.16) mudamos a variável de integração para a energia,

$$\sqrt{\frac{\Omega_0}{2\pi^2}} \int \mathrm{d}k k V^*(k) d^\dagger a(k) = \sqrt{\frac{\Omega_0}{2\pi^2}} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon \epsilon(k) V^*(\epsilon) d^\dagger \sqrt{\frac{dk}{d\epsilon}} a(\epsilon). \tag{8.21}$$

Para simplificar a expressão acima define-se a densidade de energia como

$$\rho(\epsilon) = k^2 \frac{\Omega_0}{2\pi^2} \frac{dk}{d\epsilon}, \tag{8.22}$$

e para simplificar nosso Hamiltoniano de tunelamento definimos uma função $h(\epsilon)$ que se relaciona com a densidade pela seguinte expressão,

$$h(\epsilon)^2 = \rho(\epsilon) |V(\epsilon)|^2, \tag{8.23}$$

onde utilizou-se $V(\epsilon) = V^*(\epsilon)$.

Segundo a equação (7.37) a função de hibridização é proporcional a $h(\epsilon)$,

$$\Delta(\epsilon) = \pi \rho(\epsilon) |V_d(\epsilon)|^2 = \pi h(\epsilon)^2; \tag{8.24}$$

Dessa maneira, $h(\epsilon)$ é calculado através da função de hibridização, a qual é determinada pela equação (7.38) em conjunto com (7.40).

Todo o trabalho que o leitor teve (ou deveria ter tido) para entender a física e matemática apresentada na transformação, foi somente para descrever nosso Hamiltoniano da seguinte maneira

$$H = H_{mol} + \sum_\sigma \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) (d_\sigma^\dagger a(\epsilon)_\sigma + (\epsilon) a(\epsilon)_\sigma^\dagger d_\sigma) + \sum_{lm,\sigma} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, g(\epsilon) a(\epsilon)_{lm\sigma}^\dagger a(\epsilon)_{lm\sigma}. \tag{8.25}$$

O próximo passo para tornar o NRG aplicável consiste em transformar a integral em um somatório sobre índices discretos[3].

[3] Não queremos retornar a equação (6.6), mas utilizar a representação integral do Hamiltoniano para quebrar o espaço de fase em pacotes o que nos possibilita a aplicação do NRG.

8.2 Discretização Logarítmica

Segundo o primeiro termo do lado direito da equação (8.9) a molécula magnética acopla-se a um contínuo de estados (figura 9) com valores de energia bem definida. Essa definição de ϵ implica em uma deslocalização da função onda eletrônica[4]. Portanto, o pacote de onda que descreve um elétron na banda de condução é completamente espaçado. Também é digno de nota que a presença do contínuo implica em um número infinito de estados e infinitos não são bem tratados por códigos computacionais.

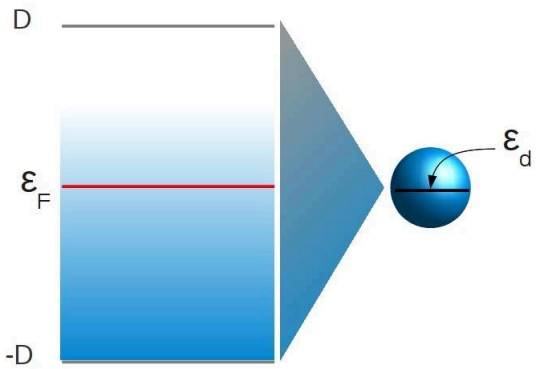


Figura 9 – Orbital com energia ε_d acoplado a um contínuo de estados. Consideramos uma densidade de estados constante na banda de condução.

Os problemas descritos no parágrafo anterior serão contornados através da discretização da banda de condução. Mas a maneira como deve ser feita essa discretização deve levar em conta os seguintes aspectos:

- esforço e tempo computacional necessário,
- a banda de condução é invariante sob transformação de escala,
- a banda de condução deve ser descrita com boa precisão próximo ao nível de Fermi.

Para respeitar os pontos abordados acima aplica-se a discretização logarítmica[5] sobre os estados da banda de condução. Pois essa discretização, veja na figura 10, nos retorna uma banda bem descrita em valores de energia próximo ao nível de Fermi.

Essa discretização é obtida ao se dividir a banda de condução em intervalos de energia separados por distâncias que aumentam em função duma potência,

$$d_n = \Lambda^{-n}(1 - \Lambda^{-1}) = x_n - x_{n-1}, \tag{8.26}$$

[4] A relação do principio da incerteza, $\Delta p \Delta x \geq \hbar$, garante um valor de energia bem definido se e somente se a variância da posição for alta.

[5] A motivação de Wilson para realizar a discretização logarítmica surge das integrais divergentes, $\int \frac{1}{T}$.

onde Λ e x_n são respectivamente o parâmetro de discretização[6] e o n-ésimo ponto de discretização.

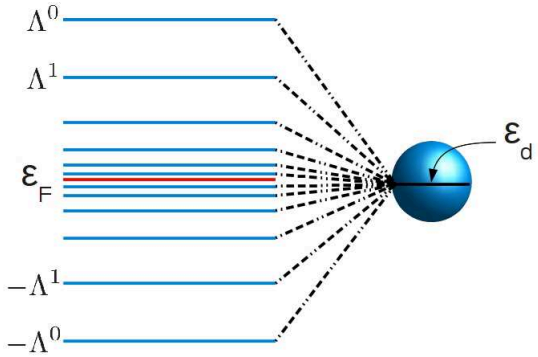


Figura 10 – Representação pictoresca do resultado da aplicação da discretização logarítmica em um contínuo de estados. Note que nesse tipo de discretização a banda possui uma maior resolução em torno do nível de Fermi. A qual é a região mais importante para interações eletrônicas em regimes de baixas temperaturas, $K_B T \ll D$.

Os intervalos discretos são estados de existência possíveis para elétrons não interagentes com frequência $\omega_n = 2\pi/d_n$. Portanto, cada estado é descrito por funções do tipo onda plana,

$$\Psi^{\pm}_{np(\varepsilon)} = \begin{cases} \frac{e^{\pm i\omega_n p\varepsilon}}{\sqrt{d_n}}, & \text{para } x_{n+1} < \pm\varepsilon < x_n \\ 0, & \text{fora do intervalo} \end{cases}, \tag{8.27}$$

onde n representa o índice do intervalo; p toma todos os valores inteiros possíveis; o sinal $+(-)$ implica em um estado com vetor de onda, k, positivo(negativo).

A tarefa para representar a banda de condução discreta consiste-se em expressar os operadores que atuam na banda de condução do Hamiltoniano (8.25) na base de ondas planas;

$$a_{\varepsilon\sigma} = \sum_{np} \left[a_{np\sigma} \Psi^{+}_{np(\varepsilon)} + b_{np\sigma} \Psi^{-}_{np(\varepsilon)} \right] \tag{8.28}$$

onde $a_{np\sigma}(b_{np\sigma})$ é o operador de aniquilação dum elétron(buraco) no estado descrito pela função $\Psi^{+}_{np(\varepsilon)}(\Psi^{-}_{np(\varepsilon)})$.

Nessa base de ondas planas as integrais sobre a energia da banda são quebradas em integrais sobre cada intervalo discreto,

$$\int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon = \sum_n \left(\int_{x_{n+1}}^{x_n} \mathrm{d}\epsilon + \int_{-x_n}^{-x_{n+1}} \mathrm{d}\epsilon \right) \tag{8.29}$$

$$= \sum_n \left(\int^{+,n} \mathrm{d}\epsilon + \int^{-,n} \mathrm{d}\epsilon \right). \tag{8.30}$$

[6] Em nosso trabalho $\Lambda = 2,5$.

Portanto, quando aplica-se essa quebra no termo de tunelamento[7],

$$\int_{-1}^{1} d\epsilon h_{(\epsilon)} a_{(\epsilon)\sigma} = \sum_{np} \left(a_{np\sigma} \int^{+,n} \mathrm{d}\epsilon h_{(\epsilon)} \Psi^{+}_{np(\varepsilon)} + b_{np\sigma} \int^{-,n} \mathrm{d}\epsilon h_{(\epsilon)} \Psi^{-}_{np(\varepsilon)} \right), \tag{8.31}$$

a molécula não mais se acoplará a estados deslocalizados espacialmente.

As integrais da equação anterior são calculadas considerando que em cada intervalo a função $h_{(\epsilon)}$ não muda drasticamente, de modo que é permitido aproximar tal função por uma média,

$$h_{(\epsilon)} = h_n^{\pm};\ \text{para o intervalo: } x_{n+1} < \pm\epsilon < x_n, \tag{8.32}$$

a qual é calculada utilizando a equação (8.24) e (8.23),

$$h_n^{\pm} = \sqrt{\frac{1}{d_n} \int^{\pm,n} \mathrm{d}\epsilon \frac{1}{\pi} \Delta_{(\epsilon)}} = \sqrt{\frac{\gamma_{n,\pm}^2}{d_n \pi}}. \tag{8.33}$$

Relembrando que as funções de onda para um intervalo discretizado se anulam no exterior desse intervalo, equação (8.27), temos

$$\int^{\pm,n} \mathrm{d}\epsilon h_n^{\pm} \Psi^{\pm}_{np(\varepsilon)} = h_n^{\pm} \frac{1}{\sqrt{d_n}} \left. \frac{e^{\pm\omega_n p\epsilon}}{\pm i\omega_n} \right|_{\pm,n} = 0. \tag{8.34}$$

Portanto, a integral anterior demonstra que somente as funções de onda $p = 0$ se acoplam a molécula,

$$\int^{\pm,n} \mathrm{d}\epsilon h_n^{\pm} \Psi^{\pm}_{n0(\varepsilon)} = h_n^{\pm} \delta_{p,0} \frac{x_{n+1} - x_n}{\sqrt{d_n}} = \sqrt{d_n} h_n^{\pm} \delta_{p,0}. \tag{8.35}$$

Substituindo $h_n^{\pm}$ da equação anterior pelo seu valor médio (equação (8.33)) e aplicando o resultado na equação (8.31), o Hamiltoniano de tunelamento na base discretizada fica

$$H_T = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_n \left[d_\sigma^\dagger \left(\gamma_{n,+} a_{n\sigma} + \gamma_{n,-} b_{n\sigma} \right) + h.c. \right]. \tag{8.36}$$

O qual demonstra que o processo de criação(aniquilação) dum elétron no orbital da molécula só é possível devido a aniquilação(criação) de dois estados com vetores de onda opostos, $\Psi^{+}_{n0(\varepsilon)}$ e $\Psi^{-}_{n0(\varepsilon)}$.

Agora nos resta discretizar o termo cinético do Hamiltoniano (8.25). Da mesma maneira como foi feito no termo de tunelamento deve-se expandir os operadores $a_{\sigma(\epsilon)}$ e $a^\dagger_{\sigma(\epsilon)}$ do termo cinético,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon a_{(\epsilon)\sigma}^\dagger a_{(\epsilon)\sigma} &= \sum_{np} \sum_{n'p'} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon \left[a^\dagger_{np\sigma} a_{n'p'\sigma} (\Psi^{+}_{np(\varepsilon)})^* \Psi^{+}_{n'p'(\varepsilon)} \right. \\ &+ \left. b^\dagger_{np\sigma} b_{n'p'\sigma} (\Psi^{-}_{np(\varepsilon)})^* \Psi^{-}_{n'p'(\varepsilon)} \right], \end{aligned} \tag{8.37}$$

[7] Para simplificar a notação adotemos a seguinte representação para os intervalos: $+, n = [x_{n+1}, x_n]$ e $-, n = [-x_n, x_{n+1}]$.

onde os elementos cruzados, $(\Psi^{-}_{np(\varepsilon)})^{*}\Psi^{+}_{n'p'(\varepsilon)}$, se anularam pois o produto interno de funções ortogonais (aquelas com $n \neq n'$) é zero.

Note que na última equação existe um somatório sobre os índices n e p. Portanto, inicialmente estudemos o caso dos elementos diagonais, $p = p'$, os quais podem ser entendidos como a parte cinética da banda de condução discretizada.

Se os termos diagonais correspondem a parte cinética, obviamente a cada estado devera-se-á associar uma energia,

$$\begin{aligned}\xi^{\pm}_{n} = \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon (\Psi^{\pm}_{np(\varepsilon)})^{*}\Psi^{\pm}_{np(\varepsilon)} &= \int^{\pm,n} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon \frac{1}{d_n} = \frac{d_n^2}{2d_n} = \frac{1}{2}\Lambda^{-n}(1+\Lambda^{-1}) \\ &= \frac{\int \mathrm{d}\epsilon \Delta_{(\epsilon)}\epsilon}{\int \mathrm{d}\epsilon \Delta_{(\epsilon)}},\end{aligned} \tag{8.38}$$

associada ao n-ésimo estado com vetor de onda positivo ou negativo.

A física dos elementos não diagonais, $p \neq p'$, é entendia se relembrarmos que os estados da banda de condução não se acoplavam entre si, equação (6.6), pois cada estado é totalmente deslocalizado. Mas a discretização da banda de condução insere uma faixa de localização, d_n. Como a física do sistema não deve ser alterada a deslocalização precisa estar presente na banda discreta. Essa deslocalização é obtida através do acoplamento entre os estados discretizados. Sendo o produto de elementos não diagonais o responsável por esse acoplamento,

$$\sum_{n,p\neq p'} \left[\alpha^{+}{}_{(p,p\prime)} a^{\dagger}_{np\sigma} a_{n'p'\sigma} + \alpha^{-}{}_{(p,p\prime)} b^{\dagger}_{np\sigma} b_{n'p'\sigma}\right], \tag{8.39}$$

onde $\alpha^{\pm}{}_{(p,p\prime)}$ representa o elemento que acopla os estados p e p',

$$\begin{aligned}\alpha^{\pm}{}_{(p,p\prime)} &= \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon (\Psi^{\pm}_{np(\varepsilon)})^{*}\Psi^{\pm}_{np'(\varepsilon)} = \int^{\pm,n} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon \frac{e^{\pm i\omega_n (p-p')\epsilon}}{d_n} = \\ &= \pm \frac{d_n e^{\frac{2\pi i \omega_n (p-p')}{d_n}}}{2\pi i (p-p')}.\end{aligned} \tag{8.40}$$

Se o leitor atentar que $\alpha^{\pm}{}_{(p,p\prime)}$ é proporcional a d_n ele notará que ao se aproximar do limite continuo, $\Lambda \to 1^{+}$, d_n se anula e consequentemente $\alpha^{\pm}{}_{(p,p\prime)}$, também. Esse limite em conjunto com o fato do elemento causador de pertubação se localizar no Hamiltoniano da molécula torna justo desprezar os elementos não diagonais. Pois uma vez que a molécula acopla-se unicamente a estados com $p = 0$ a interação da mesma com estados $p' \neq 0$ não é direta, consequentemente as pertubações são amortecidas a medida que se propagam através dos estados da banda de condução.

Levando em conta a aproximação anterior o Hamiltoniano que descreve a molécula,

a banda de condução logarítmica e o acoplamento dessa com a molécula nada mais é que

$$\begin{aligned} H = H_{mol} + H_T + H_{BC} &= H_{mol} + \sum_{n\sigma} \left(\xi_n^+ a_{n\sigma}^\dagger a_{n\sigma} + \xi_n^- b_{n\sigma}^\dagger b_{n\sigma} \right) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_\sigma \left[f_\sigma^\dagger \sum_n \left(\gamma_n^+ a_{n\sigma}^- + \gamma_n^- b_{n\sigma} \right) + h.c. \right]. \end{aligned} \tag{8.41}$$

Infelizmente deve-se realizar uma outra transformação de simplificação. Pois a equação anterior impõe que a molécula acople-se a todos os n-ésimo estados.

O que se fará para simplificar o sistema é condensar parte da informação desses n estados em um sítio, esse será o único elemento do sistema que se acoplará diretamente a molécula. Parte da informação não usada é então condensada em outro sítio que se acopla ao anterior e a um posterior que contêm parte do resto do resto da informação. Repete-se a etapa anterior até um limite desejado. Esse processo de adição de sítios acarreta na formação de uma cadeia semi-infinita denominada cadeia de Wilson. Essa formação nada mais é que o mapeamento de um problema (Banda Discretizada) em outro (cadeia de Wilson) que possui as mesmas respostas que o problema anterior.

8.3 Cadeia de Wilson

O mapeamento da Banda de condução na cadeia de Wilson é a transformação matemática que leva o Hamiltoniano discretizado, equação (8.41), no Hamiltoniano

$$\begin{aligned} H = H_{N=\infty} &= H_{mol} + \sum_\sigma V \left(d_\sigma^\dagger c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^\dagger d_\sigma \right) \\ &+ \sum_{\sigma,n=0}^{N} \left[\varepsilon_n c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + t_n \left(c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma} \right) \right], \end{aligned} \tag{8.42}$$

que representa um sistema constituído por elementos que acoplam-se apenas com seus respectivos vizinhos, como apresentado na figura 11.

Para obter a equação (8.42) deve-se expressar os operadores de aniquilação(criação) da cadeia, $c_{n\sigma}(c_{n\sigma}^\dagger)$, em termos dos operadores da banda discretizada,

$$c_{n\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} \left(u_{nm} a_{m\sigma} + v_{nm} c_{m\sigma} \right). \tag{8.43}$$

A comparação da equação acima com o Hamiltoniano discretizado nos retorna o operador de aniquilação para o primeiro sítio,

$$c_{0\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\eta_0}} \sum_n [\gamma_{n,+} a_{n\sigma} + \gamma_{n,-} b_{n\sigma}], \tag{8.44}$$

onde η_0 é o fator que garante a normalização do operador. Portanto, é dado pelo quadrado da "distância", $\eta_0 = \sum_n [\gamma_{n,+}^2 + \gamma_{n,-}^2]$, que pode ser calculada a partir da definição de $\gamma_{n,\pm}^2$

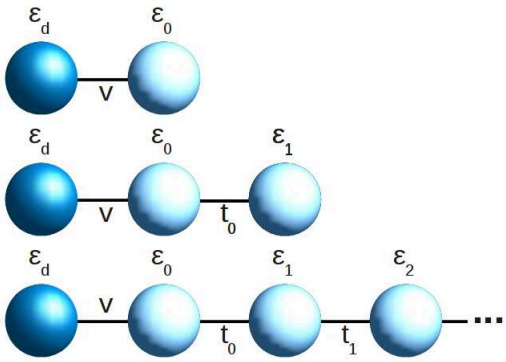


Figura 11 – A figura representa o mapeamento do sistema em uma cadeia linear semi-infinita. Esse processo ocorre de modo iterativo, com o espaço de Hilbert aumentado a cada iteração até um limite preestabelecido. O círculo em azul escuro representa a impureza acoplada ao nível ϵ_0, e este, por sua vez se acoplado a ε_0 e a ε_1.

dada pela equação (8.33),

$$\eta_0 = \sum_n \left(\int^{n,+} \mathrm{d}\epsilon \Delta_{(\epsilon)} + \int^{n,-} \mathrm{d}\epsilon \Delta_{(\epsilon)} \right) = \int_{-1}^{1} \epsilon \Delta_{(\epsilon)}. \tag{8.45}$$

Com a definição de η_0 o leitor pode comparar o termo de tunelamento molécula-banda no Hamiltoniano discretizado (equação (8.41)) com o operador do sítio 0 (equação (8.44)) para notar que o elemento de tunelamento é $V = \sqrt{\frac{\eta_0}{\pi}}$. Também não é tão complicado demonstrar que a energia do primeiro sítio é[8]

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\eta_0} \int_{-1}^{1} d\epsilon \Delta_{(\epsilon)} \epsilon. \tag{8.46}$$

O leitor pode se questionar se tal mapeamento é factível, pois o que limita o tamanho da cadeia de Wilson? Felizmente, os acoplamentos t_n decrescem exponencialmente (HEWSON, 1993) de modo que sítios muitos distantes da molécula, $n \approx 80$, não provocam efeitos relevantes na mesma.

8.4 Diagonalização Iterativa

As grandezas de um sistema (energia, susceptibilidade etc) são determinadas somando os valores possíveis dessa grandeza (O_i) ponderados pela a probabilidade (P_i) de ocorrência desse valor,

$$< O >= \sum_i O_i P_i. \tag{8.47}$$

[8] Aqui não será apresentado o método para obtenção dos ε_n' s e t_n' s da equação (8.42), também não será demonstrado a expressão que define os elementos u_{nm} e v_{nm} da equação (8.44). Pois não há necessidade em se discutir a física e matemática dessa etapa as quais encontram-se disponíveis na secção **C** da referência (BULLA et al., 2008).

A mecânica quântica afirma que P_i é o quadrado da amplitude de probabilidade do estado i ($P_i = |\langle\Phi_i|\Phi_i\rangle|^2$) descrito pelo autovetor $|\Phi_i\rangle$ do operador O. Portanto, na base desses vetores o operador O é representado por uma matriz diagonal cujos os elementos são auto valores de O.

Obviamente, para determinar o valor esperado de um operador deve-se calcular a probabilidade de cada auto valor ocorrer.

O leitor que passou pelos cursos usuais de mecânica estatística lembrara-se-á que a probabilidade é uma função da energia, $P_i = f_{(E_i)}$, ou seja uma função dos auto valores do operador de energia, H.

Portanto, as propriedades físicas da cadeia de Wilson só podem ser obtidas se efetuarmos a diagonalização da matriz Hamiltoniana. Matriz essa cujo o elemento da i-ésima linha e j-ésima coluna, H_{ij}, é dado por

$$\langle\uparrow_{mol},\uparrow\downarrow_1,...,0_i,...\uparrow\downarrow_N|H_N|\downarrow_{mol},\downarrow_1,...,\uparrow_i,...0_N\rangle, \tag{8.48}$$

onde x_l representa o estado identificado por x do elemento l (molécula ou sítio) da cadeia de Wilson, e H_N é a equação (8.42).

Então, para determinar as propriedades físicas da cadeia de Wilson com 50 sítios bastaria diagonalizar a matriz Hamiltoniana desse sistema. Uma pessoa razoável não se atreveria a resolver isso diretamente, pois uma cadeia com 50 sítios retorna um total de 4^{50+2} configurações possíveis, consequentemente a matriz Hamiltoniana têm 4^{50+2} dimensões. Para contornar a dificuldade imposta por esse número colossal utiliza-se o Grupo de Renormalização Numérico que realiza o processo denominado diagonalização iterativa.

Basicamente, o NRG constrói o sistema iterativamente, ou seja, partindo de um Hamiltoniano inicial correspondente a primeira cadeia da imagem 11,

$$H_1 = H_{mol} + \sum_\sigma \left[V\left(d^\dagger_\sigma c_{0\sigma} + c^\dagger_{0\sigma} d_\sigma\right) + \varepsilon_0 c^\dagger_{0\sigma} c_{0\sigma}\right], \tag{8.49}$$

a aplicação do NRG , NR{...}, leva a um sistema de dimensão maior,

$$H_2 = \mathrm{NR}\{H_1\} \tag{8.50}$$

correspondente a segunda cadeia da imagem 11.

Isso significa que a operação NR$\{H_1\}$ corresponde a adição dos graus de liberdade do sítio 2 a Hamiltoniana H_1 do sistema descrito pelo vetor de estado $|\Psi\rangle_1$. Essa operação é portanto o produto tensorial do vetor de estado do sítio 2 pelo vetor $|\Psi\rangle_1$,

$$|\Psi\rangle_2 = |m\rangle_2 \otimes |\Psi\rangle_1, \tag{8.51}$$

onde $|m\rangle_2$ é a combinação dos vetores $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow,\downarrow\rangle$.

Por razão de conveniência definamos um novo operador, $\mathcal{H}$, proporcional a H. Portanto, esse novo operador possui auto valores proporcionais a E_i, ou seja, proporcionais aos auto valores de H.

$$H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \mathcal{H}_N \quad e \quad E_i^N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \mathcal{E}_i^N. \tag{8.52}$$

Nessa notação a forma explicita do resultado da aplicação de NR$\{\mathcal{H}_{N-1}\}$ é[9]

$$\mathcal{H}_N = \sqrt{\Lambda}\mathcal{H}_{N-1} + \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \sum_\sigma \left[\epsilon c^\dagger_{N\sigma} c_{N\sigma} + t_{N-1}\left(c^\dagger_{N\sigma} c_{N-1\sigma} + h.c.\right)\right], \tag{8.53}$$

onde o fator $\Lambda^{\frac{N-1}{2}}$ é inserido para cancelar a dependência com N do último parâmetro de acoplamento, t_{N-1}, e $\sqrt{\Lambda}$ reescala os auto valores a cada iteração, aumentado o espaçamento entre esses últimos.

Obviamente não basta reconstruir o sistema do zero com a aplicação sucessiva de NR$\{...\}$, pois se assim fosse retornaríamos na dificuldade do 4^{50+2}. Logo, deve-se também selecionar o que é importante no sistema, seleção essa feita em cada etapa da aplicação do NRG.

Para entender como é feita tal seleção note que a aplicação de NR$\{...\}$ leva a um produto tensorial, de modo que cada estado anterior se desdobra no número de estados adicionais (em nosso caso 4). Não deve ser difícil o leitor aceitar que os estados menos prováveis afetam menos a física do sistema, é consequentemente os estados gerados por esses afetam menos ainda.

Mantendo em mente o parágrafo anterior, suponha que queiramos estudar uma cadeia de Wilson com cinquenta sítios, $N = 50$, e que o algorítimo para o cálculo da diagonalização da matriz suporte no máximo matrizes de dimensão N_s. Então, aplica-se NR$\{...\}$ em H_1 até que a cadeia atinja um tamanho específico, no qual a matriz Hamiltoniana atinja uma dimensão N maior que N_s. Portanto, para que o cálculo torne-se viável deve-se selecionar os N_s estados mais prováveis de N, e se propormos que a probabilidade de um dado estado é proporcional ao fator de Boltzman,

$$P_i = e^{-\beta E_i}, \tag{8.54}$$

os N_s estados selecionados serão justamente os menos energéticos.

O processo de seleção descrito acima deve ser repetido até a cadeia atingir o tamanho desejado. Mas devemos lembrar que em cada etapa é feita uma diagonalização não trivial. Portanto, para otimizar ainda mais o tempo computacional gasto lança-se mão dos princípios de conservação que permitem escrever a matriz Hamiltoniana na forma de blocos que não se conectam, de modo que a diagonalização da matriz H se reduz a diagonalização de cada bloco pertencente a matriz.

[9] Não fornecemos maiores detalhes aqui sobre essas equações, pois essas últimas encontram-se bem explanadas na referência (BULLA et al., 2008).

8.4.1 Blocos da Matriz Hamiltoniana

Na mecânica quântica, as grandezas conservadas durante a evolução temporal do sistema são aquelas cujos operadores que a representam comutam com o Hamiltoniano. Portanto, dado um conjunto de operadores $\{\mathcal{A}^i\}$ associados às n quantidades conservadas. Ter-se-á para cada operador $\mathcal{A}^i$

$$[\mathcal{A}^i, \mathcal{H}] = 0, \tag{8.55}$$

e, portanto, se $|\Psi_k\rangle$ é um autovetor de $\mathcal{H}$ com auto valor $\mathcal{E}_k$ então $\mathcal{A}^i|\Psi_k\rangle$ será também autovetor de $\mathcal{H}$ com o mesmo auto valor,

$$\mathcal{A}^i\mathcal{H}|\Psi_k\rangle = \mathcal{E}_k(\mathcal{A}^i|\Psi_k\rangle) = \mathcal{H}(\mathcal{A}^i|\Psi_k\rangle). \tag{8.56}$$

Da mesma forma, se um dado vetor $|\Psi_k\rangle$ é autovetor de $\mathcal{A}^i$ com auto valor a^i_k então $\mathcal{H}|\Psi_k\rangle$ é também autovetor de $\mathcal{A}^i$ com o auto valor a^i_k,

$$\mathcal{H}\mathcal{A}_i|\Psi_k\rangle = a^i_k(\mathcal{H}|\Psi_k\rangle) = \mathcal{A}^i(\mathcal{H}|\Psi_k\rangle). \tag{8.57}$$

Portanto, é permitido identificar os autovetores do Hamiltoniano de acordo com os auto valores $\{\mathcal{E}_k, a^i_k\}$ de modo que o conjunto de vetores $\{|\mathcal{E}_k, a^i_k\rangle\}$ possui o mesmo espectro de auto valores de $\mathcal{H}$. Assim, dentro de um dado subespaço do espaço de Hilbert em que $\mathcal{E}_k$ e a^i_k possuem valores definidos, esse subespaço fica invariante frente a aplicação de todos os operadores que comutam entre sí e com $\mathcal{H}$. Dizemos que $\mathcal{E}_i$ e a^i_k são bons números quânticos, pois definem subespaços de Hilbert. Esses subespaços são os blocos matriciais, isto é: como a grandeza associada ao operador A^i se conserva, os elementos $\mathcal{H}_{kj} = \langle a^i_k|\mathcal{H}|a^i_j\rangle$ da matriz Hamiltoniana se anulam. Portanto, a cada conjunto de valores $\{a^i_k\}$ associa-se com um bloco na matriz Hamiltoniana.

Na prática identificar todos os operadores que comutam com o Hamiltoniano não é uma tarefa tão simples como se pode imaginar. Nosso propósito não é identificar todos, mas aqueles que nos ajudam a quebrar o espaço de Hilbert em subespaços. No Hamiltoniano de Anderson as quantidade que usualmente são consideradas para subdividir o espaço são a carga total[10]

$$Q_N = \sum_{i=0}^{N}(\sum_{\sigma} n_{i\sigma} - 1) + (\sum_{\sigma} n_{d\sigma} - 1), \tag{8.58}$$

e a projeção total de spin na direção z,

$$S_N^{(z)} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{\sigma}\frac{1}{2}\sigma n_{i\sigma}; \tag{8.59}$$

Organizando os vetores geradores do espaço de Hilbert de acordo com seus auto valores , Q_N e $S_N^{(z)}$, o conjunto dos vetores de estado ficam identificados por $\{|Q_N, S_N^{(z)}, i\rangle\}$.

[10] Onde -1 representa a presença de um buraco.

Dessa forma, a matriz Hamiltoniana fica organizada em blocos (submatrizes) que não se conectam. Note que dentro de cada um desses blocos todos os vetores possuem números quânticos, $\{Q_N, S^{(z)}\}$, iguais então, os números são atribuídos aos blocos e não ao vetores. Portanto, resta associar aos vetores alguma identificação, que é dada pelo índice i. Assim, numa dada iteração N, os vetores de base terão a forma $|m, l, i\rangle_N$, onde l e m identifica-o com o bloco e i é o seu índice dentro do bloco. A escolha dos vetores de base de acordo com os números Q_0 e $S_0^{(z)}$ permitem a definição dos blocos da matriz Hamiltoniana. Que para o caso de um sítio qualquer da cadeia de Wilson, $|m\rangle$, esses blocos se associam com o estado desocupado,

$$\text{bloco 1: } [-1,0]_0 \left\{ \ |0,-1,1\rangle_0 = |0\rangle \equiv |1\rangle \ \ ; \right. \tag{8.60}$$

o sítio com um elétron spin-up,

$$\text{bloco 2: } [0,1]_0 \left\{ \ |1,0,2\rangle_0 = |\uparrow\rangle \equiv |2\rangle \ \ ; \right. \tag{8.61}$$

o sítio com um elétron spin-down,

$$\text{bloco 3: } [0,-1]_0 \left\{ \ |-1,0,3\rangle_0 = |\downarrow\rangle \equiv |3\rangle \right. \tag{8.62}$$

e o sítio com o orbital totalmente preenchido

$$\text{bloco 4: } [1,0]_0 \left\{ \ |0,1,4\rangle_0 = |\uparrow\downarrow\rangle \equiv |4\rangle. \right. \tag{8.63}$$

É natural imaginar que os índices acima são complicados e redundantes entretanto, o leitor verá que isso não é verdade à medida que iteramos o sistema.

8.4.2 Cálculo dos Elementos da Matriz Hamiltoniana

Como discorrido em secções anteriores a determinação da probabilidade de um dado estado físico é vinculada aos auto valores do operador $\mathcal{H}$, sendo esses auto valores determinados pela diagonalização da matriz cujo os elementos nada mais são que

$$\begin{aligned} {}_N\langle Q_N, S_N^{(z)}, i|\mathcal{H}_N|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N &= \sqrt{\Lambda}\,{}_N\langle Q_N, S_N^{(z)}, i|\mathcal{H}_{N-1}|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N \\ &+\Lambda^{\frac{N-1}{2}} \sum_\sigma \Big[\epsilon_N \langle Q_N, S_N^{(z)}, i|c_{N\sigma}^\dagger c_{N\sigma}|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle \\ &+t_{N-1}\langle Q_N, S_N^{(z)}, i| \left(c_{N\sigma}^\dagger c_{N-1\sigma} + h.c.\right)|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle\Big]\,; \end{aligned} \tag{8.64}$$

Na equação acima convêm reforçar que o conjunto de vetores $\{|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N\}$ não são necessariamente autovetores do operador $\mathcal{H}_N$, mas podem ser descritos como uma expansão dos autovetores de $\mathcal{H}_{N-1}$,

$$|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N = |m\rangle \otimes |\Psi_i^\kappa\rangle_{N-1}, \tag{8.65}$$

onde o vetor $|\Psi_i^\kappa\rangle_{N-1}$ representa o i-ésimo estado do bloco identificado pelo conjunto de números quânticos $\kappa = (Q_{N-1}, S_{N-1}^{(z)})$ que descrevem os auto valores da cadeia de Wilson com $N-1$ sítios. E $|m\rangle$ representa o N-ésimo sítio adicionado a cadeia de Wilson sendo o estado desse sítio uma combinação dos vetores (8.60) a (8.63).

Pela equação (8.65) o primeiro termo do lado direito da equação (8.64) é proporcional a

$$\begin{aligned} {}_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa| \otimes \langle m|\mathcal{H}_{N-1}|m'\rangle \otimes |\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1} = \\ (-1)^{N_{m'}}(-1)^{N_{m'}}\langle m|m'\rangle_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa|\mathcal{H}_{N-1}|\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1} = \mathcal{E}_{N-1}^{\kappa,j}, \end{aligned} \tag{8.66}$$

onde o $N_{m'}$ é o número de elétrons do N-ésimo sítio descrito pelo estado m'. O fator $(-1)^{N_{m'}}$ é devido as relações de anticomutação, pois $\mathcal{H}_{N-1}$ precisa saltar sobre os N'_m elétrons. $\mathcal{E}_{N-1}^{\kappa,j}$ representa o j-ésimo auto valor de energia do bloco κ referente a cadeia de Wilson com tamanho $N-1$.

O segundo termo do lado direito da equação (8.64) é obtido pelos mesmos argumentos anteriores,

$$\epsilon_N\langle Q_N, S_N^{(z)}, i|c_{N\sigma}^\dagger c_{N\sigma}|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle = \epsilon_N\delta_{ij}\delta_{mm'}. \tag{8.67}$$

A expansão do último elemento da equação (8.64) (através de (8.65)) em conjunto com as equações anteriores permite escrever a equação (8.64) da seguinte forma

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_{\mathbf{N}}]_{ij}^\kappa = \sqrt{\Lambda}\mathcal{E}_{N-1}^{\kappa,j} + \Lambda^{\frac{N-1}{2}}\sum_\sigma \epsilon_{N\sigma} \\ +t_{N-1}\sum_\sigma(-1)^{N_{m'}}\left(\langle m|c_{N\sigma}^\dagger|m'\rangle\,{}_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa|c_{N-1\sigma}|\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1} + h.c.\right). \end{aligned} \tag{8.68}$$

Note que a equação anterior torna-se útil quando os elementos de matriz encontram-se determinados. Portanto, comecemos pelo cálculo da matriz $\mathbf{c}_\sigma^\dagger$ que contem os elementos $\langle m|c_{N\sigma}^\dagger|m'\rangle$. Esses elementos são calculados levando-se em conta a ortogonalidade apresentada no formalismo do número de ocupação. Portanto, a matriz referente ao operador $c_{N\uparrow}^\dagger$ fica

$$\mathbf{c}_\uparrow^\dagger = \begin{array}{c|cccc} & |0\rangle & |\uparrow\rangle & |\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ \hline \langle 0| & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\uparrow| & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\downarrow| & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\uparrow\downarrow| & 0 & 0 & 1 & 0 \end{array}, \tag{8.69}$$

e a matriz para o spin down

$$\mathbf{c}_\downarrow^\dagger = \begin{array}{c|cccc} & |0\rangle & |\uparrow\rangle & |\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ \hline \langle 0| & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\uparrow| & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\downarrow| & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\uparrow\downarrow| & 0 & -1 & 0 & 0 \end{array}. \tag{8.70}$$

As duas matrizes acima são constantes, ao contrário da matriz formada pelos elementos ${}_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa|c_{N-1\sigma}|\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1}$. Para calcular essa matriz definamos uma outra, $\mathbf{A}$, que leva a base formada pelos vetores $\{|Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N\}$ na base de autovetores, $\{|\Psi_i^\kappa\rangle_N\}$, de $\mathcal{H}_N$

$$\begin{aligned} |\Psi_i^\kappa\rangle_N &= \sum_j A_{ij}^\kappa |Q_N, S_N^{(z)}, j\rangle_N \\ &= \sum_j A_{ij}^\kappa |m\rangle \otimes |\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1}, \end{aligned} \tag{8.71}$$

onde A_{ij}^κ define o elemento da i-ésima linha da j-ésima coluna do bloco κ da matriz $\mathbf{A}$.

O elemento ${}_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa|c_{N-1\sigma}|\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1}$ fica então determinado pelo produto das matrizes de diagonalização,

$$\begin{aligned} \sum_{ll'} (A_{il}^\kappa)^\dagger A_{jl'}^\kappa \langle m| \otimes_{N-2} \langle\Psi_l^\kappa|c_{N-1\sigma}|m'\rangle \otimes |\Psi_{l'}^\kappa\rangle_{N-2} = \\ \sum_{ll'} (A_{il}^\kappa)^\dagger A_{jl'}^\kappa \langle\Psi_l^\kappa|\Psi_{l'}^\kappa\rangle_{N-2} \langle m|c_{N-1\sigma}|m'\rangle \end{aligned} \tag{8.72}$$

como $\langle\Psi_l^\kappa|\Psi_{l'}^\kappa\rangle_{N-2} = \delta_{ll'}$ temos que a equação acima é nada mais que

$${}_{N-1}\langle\Psi_i^\kappa|c_{N-1\sigma}|\Psi_j^\kappa\rangle_{N-1} = (A_{il}^\kappa)^\dagger A_{jl}^\kappa [\mathbf{c}_\sigma^\dagger]_{mm'}. \tag{8.73}$$

Assim, o elemento da i-ésima linha e j-ésima coluna do bloco κ da matriz Hamiltoniana para a cadeia de Wilson com N sítios é descrito por uma relação dos auto valores para a cadeia formada por $N-1$ sítios,

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_\mathbf{N}]_{ij}^\kappa = \sqrt{\Lambda}\mathcal{E}_{N-1}^{\kappa,j} + \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \sum_\sigma \epsilon_{N\sigma} \\ + A_{il}^{\kappa\dagger} A_{jl}^\kappa t_{N-1} \sum_\sigma (-1)^{N_{m'}} \left([\mathbf{c}_\sigma^\dagger]_{mm'} [\mathbf{c}_\sigma^\dagger]_{nn'} + h.c. \right). \end{aligned} \tag{8.74}$$

A equação anterior permite calcular iterativamente a matriz $\mathcal{H}_\mathbf{N}$. Matriz essa que pode ser diagonalizada posteriormente, fornecendo assim os auto valores de energia.

Antes de tratarmos do cálculo das propriedades físicas, exporemos a baixo uma breve discussão sobre o significado físico da diagonalização iterativa.

8.4.3 Significado Físico da Diagonalização Iterativa

A aplicação do Hamiltoniano que descreve uma cadeia de tamanho N no conjunto de seus autovetores, $\{|\Psi_i^N\rangle\}$, retorna o espectro de energia para essa cadeia, $\{\mathcal{E}_i^N\}$. Tal espectro é modificado e ampliado quando a operação do NRG atua sobre a Hamiltoniana. Isso é

$$\mathrm{NRG}\{\mathcal{H}_N\}|\Psi_i^{N+1}\rangle = \mathcal{E}_i^{N+1}|\Psi_i^{N+1}\rangle. \tag{8.75}$$

Portanto, as sucessivas aplicações do NRG podem ser representadas por um fluxo de energia dos estados de muitos corpos, ou seja, uma evolução do espectro em função do tamanho da cadeia (veja a figura 12).

Para entender tal fluxo, notemos que a relação (8.74) permite a equivalência

$$-\beta E_i^N = -\beta \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \mathcal{E}_i^N, \tag{8.76}$$

que nada mais é que o argumento da exponencial no fator de Boltzman.

Na equação anterior o termo β é constante durante as aplicações sucessivas do NRG. Mas no lado direito da equação o fator $\beta\Lambda^{\frac{N-1}{2}}$ aumenta quando o NRG é aplicado sucessivamente. Portanto, é vantajoso pensarmos que esse termo representa uma escala de energia do sistema, isso é $\beta_N = -\beta\Lambda^{\frac{N-1}{2}}$.

O aumento de β_N pode então ser entendido como a diminuição do valor duma temperatura em uma nova escala, T_N. Pois uma vez que $\beta = 1/K_B T$, fica definido pelas equações anteriores que

$$T_N = \frac{\Lambda^{-\frac{N-1}{2}}}{K_B \beta} \Leftrightarrow N = \frac{2}{ln\Lambda} ln\left(\frac{T}{T_N}\right) + 1. \tag{8.77}$$

Pela relação acima quando a cadeia têm uma dimensão baixa[11], $N \lesssim 6$, a escala de energia do sistema será alta logo, a interação eletrostática pode ser desprezada quando comparada com a escala de energia térmica, uma vez que $K_B T_N \gg 2\epsilon_d + U$.

Esse regime onde a interação eletrostática é desconsiderada nada mais é que o regime de elétrons livres, também conhecido como regime de orbital livre, pois todas as interações podem ser desprezadas quando comparadas com a energia térmica.

O regime de orbital livre é perdido após sucessivas aplicações do NRG , pois T_N decresce. De modo que no intervalo aproximado de $20 \lesssim N \lesssim 40$ os elétrons não possuem energia suficiente para acessar o estado de dupla ocupação no orbital localizado, $K_B T_N < 2\epsilon_d + U$. Portanto, o nível de energia comportará no máximo um elétron, o que significa que a molécula terá um momento magnético não nulo devido ao spin eletrônico.

Cabe-se ressaltar que esse regime de momento local é intermediário, pois apesar da energia térmica ser baixa para que os efeitos eletrostáticos tornem-se relevantes ela ainda é alta o suficiente para que a correlação entre o spin localizado e os itinerantes (elétrons da banda) seja desprezada, $K_N T_N > J_{eff}$. Mas essa correlação deixa-se de ser irrelevante quando a cadeia se aproxima de $N \gtrsim 50$. O regime que identifica esses valores de N é conhecido como regime de forte acoplamento.

O regime de forte acoplamento é aquele no qual os elétrons itinerantes encontram-se fortemente acoplados com o elétron localizado devido a interação de troca. Acoplamento esse que implica na formação da nuvem Kondo.

[11] Seja ressaltado aqui que os valores de N para os quais cada regime fica definido depende da escolha do parâmetro de discretização.

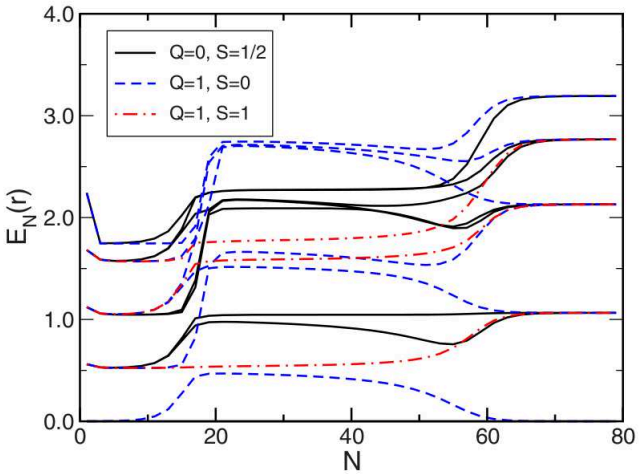


Figura 12 – Energia de alguns estados de muitos copos em função do tamanho da cadeia de Wilson, o que representa o fluxo do NRG. Os estados são separados pela identificação de cada bloco, ou seja, pelos valores dos números quânticos Qe S. Imagem retirada de (BULLA et al., 2008).

8.5 Obtenção dos Valores Esperados

A expressão matemática que permite o cálculo do valor esperado dum observável físico, $\langle O \rangle$, utilizando o Hamiltoniano que fora obtido pelo NRG $(H_N \approx H)$ nada mais é que

$$\langle O \rangle_{(\beta)} = \frac{1}{Z^{(N)}} \sum_i e^{-\beta E_i^N} \langle \Psi_i^N | O | \Psi_i^N \rangle, \tag{8.78}$$

onde $|\Psi_i\rangle$ é o i-ésimo auto estado de H_N e $Z^{(N)} = \sum_j e^{-\beta E_i^N}$ é a função de partição para a cadeia com N sítios.

Portanto, o valor esperado de um observável pode ser determinado efetuando os somatórios da equação da anterior[12].

Dessa maneira para se descobrir a dependência de um observável físico em relação a algum parâmetro - por exemplo temperatura - e posteriormente plotar essa dependência em um gráfico com M pontos, bastaria aplicar o processo de construção da cadeia M vezes, e no final de cada processo a equação (8.78) nos retornaria um ponto do gráfico. Isso não parece ser uma atitude muito inteligente, uma vez que para 50 pontos deve-se diagonalizar cada matriz com uma dada dimensão 50 vezes. Logo, é melhor abandonar a força bruta para realizar um cálculo mais elegante.

Esse cálculo é feito mantendo o parâmetro, T, fixo. Sendo a dependência do observável em relação a temperatura, $\langle O \rangle_{(T)}$, inserida utilizando-se da temperatura discreta,

[12] É evidente que para se efetuar tal soma antes deve-se calcular os auto valores dos operadores H_N e O para a cadeia com N sítios.

apresentada na equação (8.77). Portanto, a equação da média torna-se

$$\langle O\rangle_{(T_N)} = \frac{1}{Z^{(N)}}\sum_i e^{-\beta_N \mathcal{E}_i^N}\langle \Psi_i^N|O|\Psi_i^N\rangle. \tag{8.79}$$

Dessa maneira, os pontos do gráfico $\langle O\rangle \times T$ nada mais são que os valores de $\langle O\rangle$ para N distintos. De modo que valores altos de temperatura são obtidos através da equação (8.79) utilizando valores baixos de N. Assim, em cada etapa da Metodologia calcula-se a media do observável físico, com isso obtêm-se o valor da grandeza para um dado valor de temperatura T_N.

Utilizando o raciocínio anterior não é necessário efetuar a diagonalização da matriz Hamiltoniana mais de uma vez, mas devido ao fluxo do NRG oscilar devido a mudança de paridade de N é necessário tomar uma média do observável, $\mathcal{O}_{(T_N)}$, para valores pares e ímpares de N. Essa média é conseguida via interpolação dos pontos

$$\mathcal{O}_{(T_N)} = \frac{1}{2}\left(\langle O\rangle_{(T_N)} + \langle O\rangle_{(T_{N-1})} + \frac{\langle O\rangle_{(T_{N+1})} - \langle O\rangle_{(T_{N-1})}}{T_{N+1}-T_{N-1}}(T_N - T_{N-1})\right). \tag{8.80}$$

Discorremos anteriormente sobre a maneira como deve ser efetuada o cálculo da média de um observável, então o próximo passo trata de como o valor duma dada propriedade da molécula pode ser obtido a partir dessa média.

8.5.1 Momento Magnético

O momento magnético do sistema é uma grandeza de suma importância para o estudo da física do efeito Kondo, pois um dos efeitos marcantes desse efeito é a supressão do momento magnético. Que é definido em termos do operador projeção de spin S_z

$$\begin{aligned}\frac{\mu_N^2}{(g\mu_B)^2} &= \left[\langle S_z^2\rangle - \langle S_z\rangle^2\right] \\ &= \sum_i \frac{\langle \Psi_i^N|S_z^2|\Psi_i^N\rangle e^{-\beta_N\mathcal{E}_i^N}}{Z^{(N)}} - \left[\sum_i \frac{\langle \Psi_i^N|S_z|\Psi_i^N\rangle e^{-\beta_N\mathcal{E}_i^N}}{Z^{(N)}}\right]^2,\end{aligned} \tag{8.81}$$

onde g é o fator giromagnético, μ_B e o magneton de Bohr e μ_N é o momento magnético do sistema para a temperatura T_N.

Note que não é interessante calcular o momento magnético do sistema inteiro, pois o que foi dito até agora é que o momento magnético da molécula é blindado, $\mu_{mol} = 0$, quando o efeito Kondo emerge. Portanto, deve-se estabelecer uma relação que permita encontrar esse momento magnético localizado.

A aproximação que fornece essa relação propõe que o valor de μ_{mol} é o momento magnético do sistema menos o momento magnético do sistema excluído a molécula,

$$\mu_{N;mol} \approx \mu_N - \mu_{N;BC}, \tag{8.82}$$

onde $\mu_{N;BC}$ representa o momento magnético do sistema não interagente, ou seja, o cálculo dessa grandeza é feito excluindo os estados da molécula.

Graças ao conhecimento da dependência do momento magnético em função da temperatura fornecido pelas duas equações anteriores pode-se, segundo (WILSON, 1975) e (KRISHNA-MURTHY et al., 1980), extrair o valor da T_K.

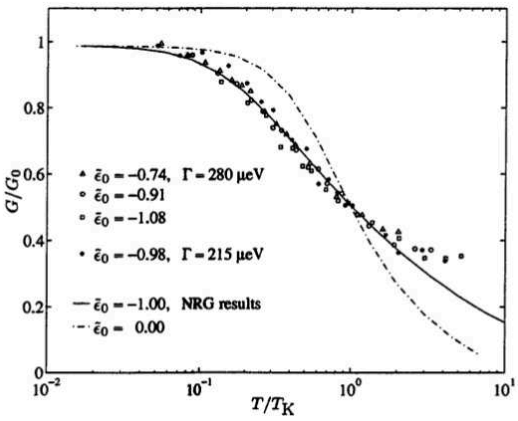
8.5.2 Temperatura Kondo

Uma dos traços marcantes dos sistemas em regime Kondo é a dita universalidade. Isso significa que uma dada propriedade física adimensional, x, é argumento dum funcional que só depende da razão T/T_K,

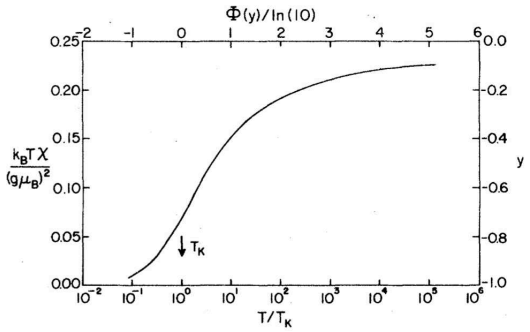
$$\Phi_{(x)} = \mathcal{F}_{P(\frac{T}{T_K})}. \tag{8.83}$$

Portanto, x independe de qualquer parâmetro físico, a exceção é T/T_K (veja a figura 13(a)).

A asserção acima implica que o conhecimento sobre a forma explícita do funcional, Φ, permite inferir o valor da T_K a partir dos valores da propriedade física x.



(a) O gráfico acima, retirado de (GOLDHABER-GORDON et al., 1998), representa a condutância normalizada em função de T/T_K. Nesse gráfico os pontos, a linha solida e a linha tracejada representam respectivamente os valores experimentais para diversos parâmetros, o cálculo computacional feito por NRG e o regime de Valência mista. Note como os pontos se aglutinam sobre a curva obtida da pelo NRG, mesmo para parâmetros distintos. Esse comportamento de aglutinação é dito universal, pois a grandeza física, condutância, so depende da escala T/T_K.



(b) Curva universal $K_BT\mathcal{X}_{(T)}/(g\mu_B)^2$ vs T/T_K e $\Phi_{(y=T/T_K)}$ vs T/T_K. Note que em $T/T_K = 1$ $K_BT\mathcal{X}_{(T)}/(g\mu_B)^2 = 0.0701$. O gráfico acima foi retirado da secção V-B da referência (KRISHNA-MURTHY et al., 1980).

Figura 13 – Os gráficos acima demonstram que às propriedades físicas têm um comportamento universal quando o sistema encontra-se em regime Kondo.

Nesse contexto, Wilson demonstrou (WILSON, 1975) que o funcional da susceptibilidade magnética é uma função logarítmica da temperatura quando o sistema encontra-se na transição para o regime Kondo. A expressão do funcional derivada por Wilson é

$$\Phi_{(4k_BT\mathcal{X}_{(T)}-1)} = ln\left(\frac{T}{T_K}\right), \tag{8.84}$$

onde $\mathcal{X}$ é a susceptibilidade magnética, e pode ser relacionada com o momento magnético pela expressão

$$\mu_{(T)}{}^2 = \frac{k_BT\mathcal{X}_{(T)}}{(g\mu_B)^2}. \tag{8.85}$$

Como proposto por Krishna-murthy(KRISHNA-MURTHY et al., 1980) e apresentado no gráfico 13(b) o momento magnético e o funcional que o relaciona podem ser representados pela mesma curva. Consequentemente, o valor do momento magnético na temperatura Kondo, $T = T_K$, é aquele no qual o funcional se anula. Segundo Krishna-murthy esse valor corresponde a $\mu_{(T)}{}^2 = 0.0701$.

Portanto, devido ao caráter de universalidade, a T_K pode ser extraída a partir do gráfico $\mu^2_{N;mol} \times T_N$, pois o valor para o qual μ^2_N atinge 0.0701 é o valor da T_K.

Parte III

Resultados e Discussões

9 Momento Magnético

Para obter os valores das grandezas físicas do nosso sistema, figura 6, setamos os acoplamentos $V_R = V_L = t = 0.15$ e $t' = 0.1$, e consideramos o sistema em simetria partícula buraco $U = 0.5$, $\epsilon_d = -0.25$ e $\epsilon_F = 0$. Sendo a escala de energia definida em termos da banda de condução, $D = 1$.

A figura 14 apresenta o momento magnético da molécula em função da temperatura para diversos valores de $N_L = N_R = N$.

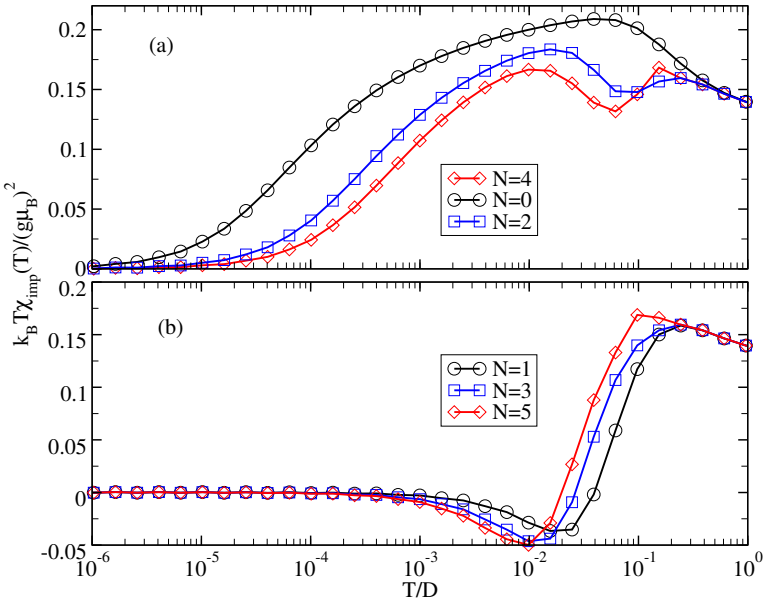


Figura 14 – Momento magnético em função da temperatura para diversos valores de N_R e N_L, tal que, $N_R = N_L = N$. O gráfico (a) e (b) correspondem respectivamente a valores de N_R par e impar. A temperatura Kondo é aquela na qual o momento magnético do ponto quântico atinge um valor de 0.0701. Nota-se que a T_K chega a ser duas ordens de grandeza maior quando N é impar do que quando N é par.

Segundo o gráfico acima, o momento magnético para altos valores de temperatura tende a 1/8, o porquê desse valor deve-se ao fato do sistema encontrar-se no regime de orbital livre. Portanto, todos os estados de ocupação da molécula são igualmente prováveis, de modo que a equação (8.81) fica da seguinte forma

$$\begin{aligned}
\frac{\mu^2}{(g\mu_B)^2} &= \frac{1}{4}\Big[\langle 0|S_z^2|0\rangle + \langle\uparrow|S_z^2|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|S_z^2|\downarrow\rangle + \langle\downarrow\uparrow|S_z^2|\downarrow\uparrow\rangle \\
&- (\langle 0|S_z|0\rangle + \langle\uparrow|S_z|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|S_z|\downarrow\rangle + \langle\downarrow\uparrow|S_z|\downarrow\uparrow\rangle)^2\Big] \\
\frac{\mu^2}{(g\mu_B)^2} &= \frac{1}{4}\left[0 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 0(0 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 0)^2\right] = \frac{1}{8}. \qquad (9.1)
\end{aligned}$$

A medida que a temperatura decresce o momento magnético aumenta, significando que o sistema está transitando para o regime de momento local [1]. Esse regime representa um ponto fixo instável, de modo que um pequeno decréscimo na temperatura leva o sistema para ó regime de forte acoplamento, e como dito em Significado Físico da Diagonalização Iterativa é nesse regime que ocorre a blindagem do spin localizado. Portanto, quando a temperatura tende a zero o momento local é completamente blindado pelos elétrons livres[2].

Notamos na figura 14 que o regime de forte acoplamento é alcançado muito mais rapidamente quando N é impar do que par. Para ressaltar essa discrepância realizou-se o cálculo para diversos tamanhos da cadeia esquerda e direita posteriormente extraindo a T_K das curvas segundo o critério de $\mu^2_{N(T_K)} = 0.0701$.

[1] Note que para $N = 2$ e $N = 4$ ocorre um ligeiro vale pouco antes de 10^{-1} significando que ocorre uma blindagem do momento localizado devido aos estados discretos da cadeia.

[2] Os valores negativos para o momento magnético que ocorrem no intervalo $[10^{-3}, 10^{-2}]$ para N impar devêm-se ao cálculo do momento efetivo dado pela equação (8.82), onde foi usada a seguinte aproximação $e^{-\beta(H_{mol}+H_T+H_{bc})} \approx e^{-\beta H_{mol}} + e^{-\beta(H_T+H_{bc})}$. Essa aproximação significando que desconsideramos que a presença dos estados da molécula modifica os demais estados do sistema devido ao acoplamento entre eles (FEYNMAN et al., 1964).

10 Oscilações da Temperatura Kondo

As T_K's obtidas para diversos valores de N_L e N_R estão expostas na figura 15. Como pode ser observado a T_K cresce quase três ordens de grandeza quando a cadeia é esticada de $N_L = N_R = 0$ para $N_L = N_R = 1$.

Outro comportamento interessante é o amortecimento das oscilações da T_K que ocorrem quando um sítio é adicionado a cadeia direita (veja a linha verde no gráfico 15(b)). Esse amortecimento acontece de forma mais abrupta para N_L impar do que par. Significando que a transformação que leva a cadeia par para impar acarreta num aumento abrupto da correlação eletrônica entre o spin localizado e os elétron livres.

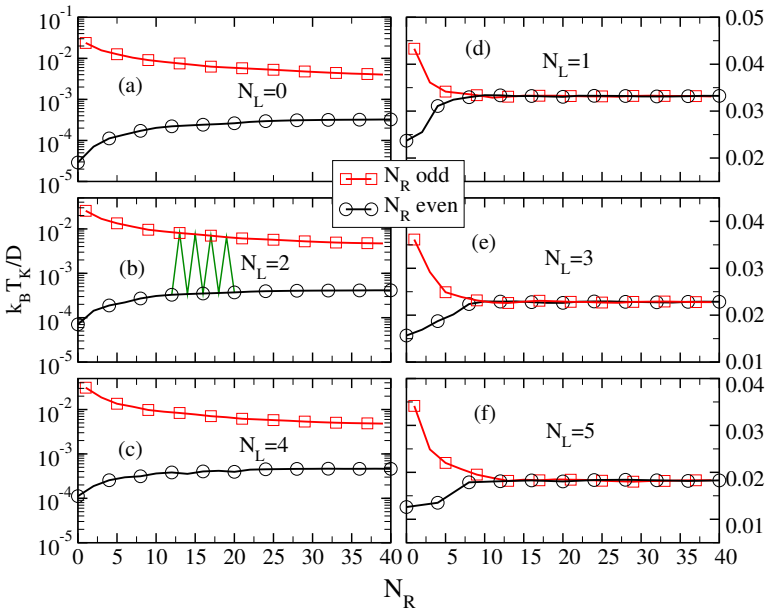


Figura 15 – Temperatura Kondo em função do número de sítios da cadeia direita, N_R, para vários valores de N_L. Os círculos(quadrados), correspondem a valores pares(ímpares) de N_R. As oscilações encontradas em nosso trabalho (linha verde no segundo gráfico a esquerda) corroboram qualitativamente com os resultados experimentais observados na Referência (FU et al., 2007).

Para esclarecer o porquê dessas oscilações relembremos que na equação (8.33) o acoplamento entre o orbital localizado e a banda de condução é definido pelo valor da função de hibridização, $\Delta_{(\omega)}$, sugerindo que o acoplamento efetivo entre banda e orbital localizado encontra-se ligado ao valor da função de hibridização. Essa proposição é reforçada pela expressão analítica aproximada(LACROIX, 1981) que permite o calculo da T_K,

$$T_K \sim e^{-\frac{\pi U}{8\Delta(0)}}. \tag{10.1}$$

Portanto, explicaremos os resultados obtidos na figura 15 descobrindo o que acontece com a função de hibridização em torno de $\omega = 0$ quando o número de sítios da cadeia é alterado. Por isso apresentamos na figura 16 a função de hibridização para diversos valores de (N_L, N_R).

Note que existem três valores distintos para a função de hibridização no ponto $\omega = 0$. Valores esses que dependem somente da paridade de N_L e N_R. E são dados pelas seguintes expressões

$$\Delta_{(0)} = \begin{cases} \Delta_{min} = \Delta_0 & \text{para (par,par)} \\ \Delta_{int} = \Delta_0 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) & \text{para (par,impar) ou (impar,par)} \\ \Delta_{max} = 2\alpha\Delta_0 & \text{para (impar,impar)} \end{cases}, \tag{10.2}$$

onde $\Delta_0 = \pi t'^2/D$, $\alpha = 2(D/\pi t)^2$ e $\Delta_{min} \approx 0.0314, \Delta_{int} \approx 0.299, \Delta_{max} \approx 0.566$ são respectivamente o vale, o pico médio e o pico mais alto observado na figura 16.

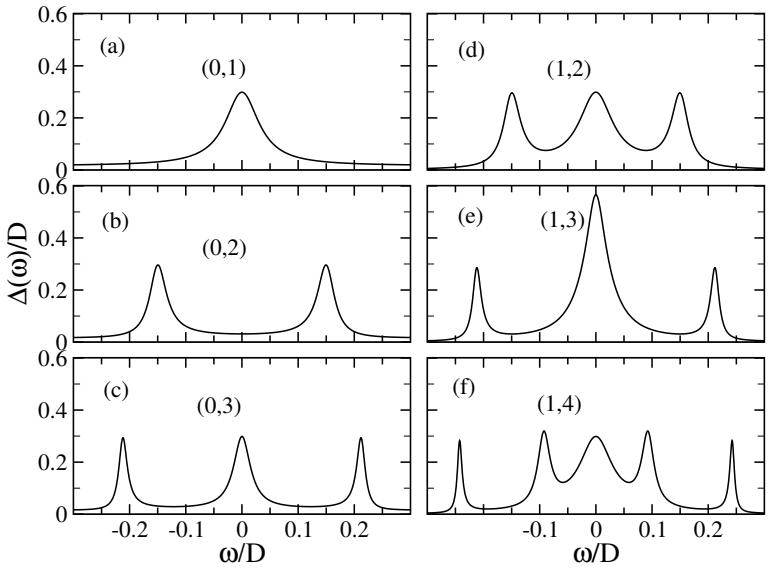


Figura 16 – Função de hibridização em função da energia para diversos valores de N_R e N_L, sendo que: $V_L = V_R = t' = 0.15$; $t = 0.1$; $U = 0.5$ e $\epsilon_d = -U/2$. Nota-se três valores diferentes para $\Delta_{(0)}$, dependendo da paridade de N_L e N_R. Sendo que o valor mínimo(máximo) ocorre para N_L e N_R ambos par(impar).

A origem da tais picos e vales é descoberta se pusermos o Hamiltoniano da molécula e fios, $H_{T;mol}$, na base dos operadores simétricos e antissimétricos em relação a translação espacial, isso é

$$c^+_{i\sigma} = \frac{c_{i_L\sigma} + c_{i_R\sigma}}{\sqrt{2}} \quad e \quad c^-_{i\sigma} = \frac{c_{i_L\sigma} - c_{i_R\sigma}}{\sqrt{2}}. \tag{10.3}$$

Através das equações acima obtêm-se $c_{i_L\sigma} = (c^+_{i\sigma} + c^-_{i\sigma})/\sqrt{2}$ e $c_{i_R\sigma} = (c^+_{i\sigma} - c^-_{i\sigma})/\sqrt{2}$. Essas últimas equações ao serem substituídas no Hamiltoniano que acopla a molécula as

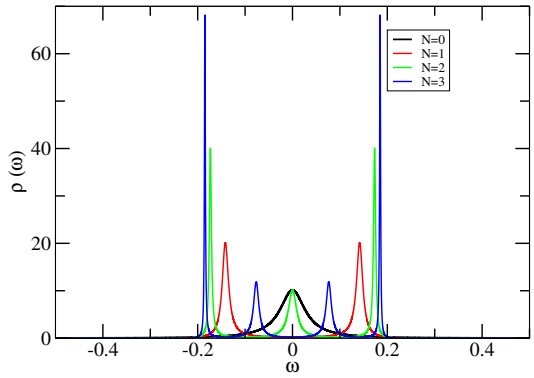
cadeias, e no Hamiltoniano que acopla os elementos da cadeia entre si retorna o seguinte Hamiltoniano

$$H_{T;mol} = \sqrt{2}t' \sum_{\sigma} [d^{\dagger}_{\sigma} c^{+}_{i\sigma} + h.c.] + t \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N} [c^{\dagger +}_{i+1\sigma} c^{+}_{i\sigma} + c^{\dagger -}_{i+1\sigma} c^{-}_{i\sigma} + h.c.]. \tag{10.4}$$

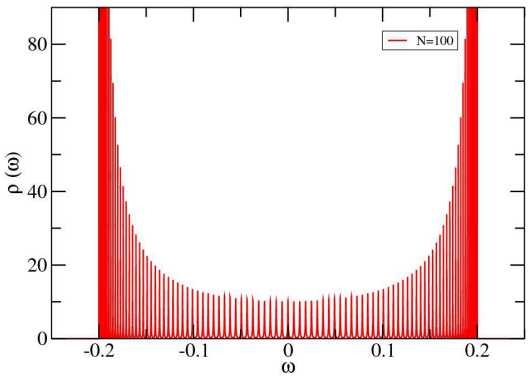
Logo, a molécula acopla-se apenas aos estados simétricos, os quais encontram-se isolados dos elementos antissimétricos. Portanto, apenas metade dos estados, N, acoplam-se a molécula.

Para corroborar a afirmação do parágrafo anterior apresentamos o gráfico 17(a), no qual observamos a formação de um pico centralizado em $\omega = 0$ quando havia um número par de sítios em cada lado da cadeia. Enquanto que para um número impar de sítios formava-se um vale. Esse comportamento oscilatório ocorre porque a molécula acopla-se somente a metade dos estados, N, fornecidos pela cadeia. Portanto, o sistema como um todo contêm $N + 1$ níveis localizados. Como as soluções do Hamiltoniano devem ser simétricas (os auto valores de H são simétricos em relação ao ponto $\omega = 0$) quando N é par(impar) é necessário que haja um pico(vale) em $\omega = 0$.

A medida que a cadeia cresce notamos que ocorre uma formação duma sub-banda, veja a figura 17(b), confinada na região $|\omega| \leq 0.2$. Essa formação da sub-banda explica o porquê do amortecimento das oscilações da T_K a medida que N cresce.



(a) Densidade de estados da molécula em função da energia e do tamanho da cadeia.



(b) Densidade de estados da molécula em função da energia para $N = 100$. Nota-se o confinamento dos estados na região $|\omega| \leq 0.2$ significando que no limite de Ntendendo ao infinito surgirá uma sub-banda dentro da banda de condução.

Figura 17 – Os gráficos acima representam a densidade estados da molécula em função da energia para $U = 0$ e diversos valores de $N = N_L = N_R$. Os parâmetros físicos foram setados em $V = t = t' = 1$ e $\epsilon_d = \epsilon_F = 0$.

No gráfico 16(e) o pico torna-se mais alto quando comparado com os demais pois a função hibridização é aditiva logo, tal gráfico é obtido somando 16(a) e 16(c).

Usando os valores da função de hibridização na equação (10.1) podemos obter o fator de proporcionalidade entre as T_K's,

$$T_{K(\Delta_{int})} = T_{K(\Delta_{min})} e^{\frac{\pi U}{8} \frac{\Delta_{int} - \Delta_{min}}{\Delta_{min} \Delta_{int}}} \approx 2.7 \times 10^2. \tag{10.5}$$

A equação acima corrobora com nossos resultados numéricos.

Conclusão

Neste trabalho optamos por uma abordagem didática do grupo de renormalização numérico. Portanto, o mesmo poderá auxiliar futuros pesquisadores interessados no campo de pesquisa dos sistemas fortemente correlacionados.

Como exemplo de aplicação do NRG estudamos um orbital magnético acoplado a um mecanismo de junção de quebra, cujos resultados obtidos e apresentados aqui corroboram qualitativamente com os que foram encontrados experimentalmente por outros cientistas.

Esses resultados atestam que a T_K depende fortemente da configuração geométrica do sistema. Portanto, o efeito Kondo pode ser desligado ou ligado através da aplicação de potenciais que controlam o tamanho da cadeia. Pois, nos gráficos apresentados demonstramos que a T_K oscila fortemente quando a paridade do número de átomos dos fios quânticos é alterada. Logo, acreditamos que nossos resultados podem guiar realizações experimentais que busquem sistemas em regime Kondo mesmo em altos valores de temperatura, $high - T_K$.

Como perspectivas futuras poderia-se estudar outros tipos de configurações geométricas que busquem maximizar essa temperatura característica.

Referências

ANDERSON, P. More is different. *Science*, v. 177, n. 4047, p. 393–396, 1972. Disponível em: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812385123_others01>. Citado na página 25.

ANDERSON, P. W. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 124, n. 1, p. 41–53, out. 1961. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10-.1103/PhysRev.124.41>. Citado na página 89.

BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. [S.l.]: Oxford University Press, 2004. 466 p. Citado na página 43.

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, abr. 2008. Citado 3 vezes nas páginas 61, 63 e 69.

CRONENWETT, S. M. A Tunable Kondo Effect in Quantum Dots. *Science*, v. 281, n. 5376, p. 540–544, jul. 1998. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10-.1126/science.281.5376.540>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.

DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997. Citado na página 30.

FEYNMAN, R. P. et al. *The Feynman lectures on physics*. [S.l.]: Addison-Wesley Reading, MA, 1964. 384 p. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 76.

FU, Y.-S. et al. Manipulating the Kondo Resonance through Quantum Size Effects. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 25, p. 1–4, dez. 2007. ISSN 0031-9007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.256601>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 31 e 77.

GASIOROWICZ, S. *Quantum physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 93 e 95.

GOLDHABER-GORDON, D. et al. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, Nature Publishing Group, The Macmillan Building London N 1 9 XW UK, v. 391, n. 6663, p. 156–159, jul. 1998. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://zumbuhllab-.unibas.ch/pdf/refs/Goldhaber-GordonNature391_156.pdf>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 31 e 71.

HEWSON, A. C. *The Kondo problem to heavy fermions*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 61.

KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, Progress of Theoretical Physics, v. 32, n. 1, p. 37–49, 1964. Disponível em: <http://ptp.ipap.jp/link?PTP/32/37/>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 51.

KOUWENHOVEN, L.; MARCUS, C. Single-electron transistors. *Phys. World*, v. 11, p. 35, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 51.

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, p. 1003–1043, Feb 1980. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1003>. Citado 3 vezes nas páginas 52, 71 e 72.

LACROIX, C. Density of states for the anderson model. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 11, n. 11, p. 2389, 1981. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4608-/11/i=11/a=020>. Citado na página 77.

LUIZ, G. I. *Interação elétron-fônon e efeito Kondo em impurezas quânticas multiorbitais*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, 2013. Disponível em: <http://www.bdtd.ufu.br/tde_busca/processaArquivo.php?codArquivo=4931>. Citado na página 89.

MATTUCK, R. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-body Problem*. Dover Publications, Incorporated, 1976. (Dover Books on Physics Series). ISBN 9780486670478. Disponível em: <http://books.google.co.uk/books?id=pe-v8zfxE68C>. Citado na página 37.

NEGELE, J. W.; ORLAND, H. *Quantum many-particle systems*. [S.l.]: Addison-Wesley New York, 1988. Citado na página 44.

PARK, T. S. et al. Growth Factor-Activated Stem Cell Circuits and Stromal Signals Cooperatively Accelerate Non-Integrated iPSC Reprogramming of Human Myeloid Progenitors. *PloS one*, Public Library of Science, v. 7, n. 8, p. e42838, jan. 2012. ISSN 1932-6203. Disponível em: <http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0042838>. Citado na página 32.

PARKS, J. J. et al. Tuning the Kondo Effect with a Mechanically Controllable Break Junction. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 2, p. 1–4, jul. 2007. ISSN 0031-9007. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17678242 http:/-/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.026601>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 32.

PHILLIPS, P. *Advanced Solid State Physics*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2012. 432 p. Citado na página 91.

RESENDE, B. M. F. de; VERNEK, E. Parity oscillations of Kondo temperature in a single molecule break junction. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 100, n. 21, p. 212105, 2012. ISSN 00036951. Disponível em: <http://link.aip.org/link/APPLAB/v100/i21-/p212105/s1Agg=doi http://link.aip.org/link/?APL/100/212105/1>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 32.

SARACHIK, M. P.; CORENZWIT, E.; LONGINOTTI, L. D. Resistivity of mo-nb and mo-re alloys containing 1*Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 135, p. A1041–A1045, Aug 1964. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.135.A1041>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 27.

SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 149, n. 2, p. 491–492, set. 1966. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.149.491>. Citado na página 89.

SMIT, R. et al. Observation of a Parity Oscillation in the Conductance of Atomic Wires. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 91, n. 7, p. 1–4, ago. 2003. ISSN 0031-9007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.076805>. Citado na página 31.

TAYLOR, P. L.; HEINONEN, O. *A quantum approach to condensed matter physics*. [S.l.]: Cambridge Univ Pr, 2002. Citado na página 38.

VERNEK, E. *Transport Properties of Nanoscopic Systems: atoms and molecules*. Tese (Doutorado) — Department of Physics, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007. Citado na página 44.

WILSON, K. G. K. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 47, n. 4, p. 773–840, out. 1975. Disponível em: <http://rmp.aps.org/pdf/RMP/v47/i4/p773_1 http://rmp.aps.org/abstract/RMP/v47/i4/p773_1>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 71 e 72.

ZUBAREV, D. N. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 3, n. 3, p. 320, 1960. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0038-5670/3-/i=3/a=R02>. Citado na página 41.

Apêndices

APÊNDICE A – Características do Efeito Kondo

A.1 Acoplamento Anti-Ferromagnético e Transformação de Schrieffer-Wolff

O hamiltoniano de Kondo descreve a interação entre o spin da impureza magnética e os spins dos elétrons de condução. O modo mais simples deste hamiltoniano é apresentado abaixo:

$$H_K = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c^\dagger_{k\sigma} c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d d^\dagger_\sigma d_\sigma + \sum_{k,k'} \frac{J_{kk'}}{\hbar^2} (\Psi^\dagger_{k'} \vec{S} \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \vec{S} \Psi_d), \tag{A.1}$$

Os espinores responsáveis pela aniquilação dos elétrons na banda de condução e na impureza são respectivamente

$$\Psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \Psi_d = \begin{pmatrix} d_\uparrow \\ d_\downarrow \end{pmatrix}. \tag{A.2}$$

Temos também que: $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, sendo $\vec{\sigma}$a matriz de Paulli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

Esta secção objetiva demonstrar que o Hamiltoniano de Anderson(ANDERSON, 1961) contêm dentro de si o Hamiltoniano de Kondo. Também será demonstrada a existência dum acoplamento anti-ferromagnético entre a impureza e os elétrons itinerantes.

Será utilizado aqui o método[1] que permitiu a primeira demonstração dessa equivalência, demonstração essa feita por Scrieffer e Wolf (SCHRIEFFER; WOLFF, 1966). O primeiro passo desse método objetiva explicitar a interação de spins na equação (A.1) em termos dos operadores de criação e aniquilação. Tal passo é a expansão do acoplamento entre o spin localizado e o spin itinerante no Hamiltoniano de Kondo,

$$\begin{aligned} \tfrac{4}{\hbar^2} \cdot (\Psi^\dagger_{k'} \vec{S} \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \vec{S} \Psi_d) &= (\Psi^\dagger_{k'} \sigma_z \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \sigma_z \Psi_d) + (\Psi^\dagger_{k'} \sigma_y \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \sigma_y \Psi_d) \\ &+ (\Psi^\dagger_{k'} \sigma_x \Psi_k) \cdot (\Psi^\dagger_d \sigma_x \Psi_d). \end{aligned} \tag{A.4}$$

[1] O leitor poderá consultar (LUIZ, 2013) para uma demonstração alternativa da mesma relação.

Expandindo as matrizes de Pauli em termos dos operadores de levantamento e abaixamento, $\sigma\pm = \frac{\sigma_x \pm \sigma_y}{2}$, a equação anterior fica:

$$(\Psi^\dagger_{k'}\sigma_z\Psi_k)\cdot(\Psi^\dagger_d\sigma_z\Psi_d) + 2(\Psi^\dagger_{k'}\sigma^+\Psi_k)\cdot(\Psi^\dagger_d\sigma^-\Psi_d) + 2(\Psi^\dagger_{k'}\sigma^-\Psi_k)\cdot(\Psi^\dagger_d\sigma^+\Psi_d)\ . \tag{A.5}$$

Coloquemos a expressão acima no formalismo do número de ocupação utilizando para isso as equações (A.2) e (A.3),

$$\tfrac{4}{\hbar^2}\cdot(\Psi^\dagger_{k'}\vec{S}\Psi_k)\cdot(\Psi^\dagger_d\vec{S}\Psi_d) \;=\; \textstyle\sum_\sigma\left[c^\dagger_{k'\sigma}c_{k\sigma}(n_{d\sigma}-n_{d\bar{\sigma}}) - 2\rho_{k\sigma}\rho^\dagger_{k'\bar{\sigma}}\right]\ , \tag{A.6}$$

onde $\rho_{k\sigma} = c^\dagger_{k\sigma}d_\sigma$. Abaixo apresenta-se o hamiltoniano de Anderson para uma única impureza acoplada a banda de condução:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_T \\ H_0 &= \textstyle\sum_\sigma \epsilon_d d^\dagger_\sigma d_\sigma + \sum_{k\sigma}\epsilon_k c^\dagger_{k\sigma}c_{k\sigma} + U n_{d\sigma}n_{d\bar{\sigma}}, \\ H_T &= \textstyle\sum_{k\sigma}\left(V_{kd}c^\dagger_{k\sigma}d_\sigma + h.c.\right). \end{aligned} \tag{A.7}$$

Utilizaremos uma transformação canônica no Hamiltoniano, H, com intuito de expandi-lo em termos de H_T. Com isso, ao demonstrar a relação de equivalência, o acoplamento, $J_{kk'}$, fica completamente determinado em termos dos parâmetros mensuráveis.

Realizando uma transformação canônica no Hamiltoniano original,

$$H' = e^S H e^{-S}, \tag{A.8}$$

onde $S = S^\dagger$, de modo que é permitido expandir as exponenciais na equação acima,

$$H' = H + [S,H] + \frac{1}{2}[S,[S,H]] + ... \tag{A.9}$$

Para anular os termos de energia cinética e interação eletrônica nos comutadores, escolhe-se S tal que

$$[S,H_0] = -H_T. \tag{A.10}$$

Utilizando a condição acima o hamiltoniano transformado torna-se uma pertubação de H_0,

$$H' = H_0 + \frac{[S,H_T]}{2} + \frac{[S,[S,H_T]]}{3} + ... \tag{A.11}$$

Para uma hibridização suficientemente fraca, apenas o primeiro comutador da equação acima contribui significadamente para a pertubação,

$$H' \approx H_0 + \frac{[S,H_T]}{2}. \tag{A.12}$$

Logo, se S for determinado obtêm-se H'. Portanto, buscaremos determinar S.

Aplicando relação de anticomutação,

$$[A, BC] = \{A, B\}C - B\{A, C\}, \tag{A.13}$$

na equação (A.10) com H_0 expandido.

Para a equação (A.10) ser verdadeira sugeriu-se que Sprecisaria ter o seguinte formato

$$S = \sum_{k\sigma}(A_k + B_k n_{d\bar{\sigma}})c^{\dagger}_{k\sigma}c_{d\sigma} - h.c., \tag{A.14}$$

onde A_k e B_k são determinados pela utilização das relações $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ no lado esquerdo da equação (A.10),

$$[H_0, S] = \sum_{k\sigma}\left[(\epsilon_k - \epsilon_d)A_k - (\epsilon_k - \epsilon_d - U)n_{d\bar{\sigma}}B_k - A_k U n_{d\bar{\sigma}}\right]c^{\dagger}_{k\sigma}c_{d\sigma} + h.c., \tag{A.15}$$

posteriormente comparando o resultado com o hamiltoniano de tunelamento, obtêm-se

$$A_k = \tfrac{V_{kd}}{\epsilon_k - \epsilon_d}, \quad B_k = V_{kd}\cdot\left(\tfrac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d - U} - \tfrac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d}\right), \tag{A.16}$$

Com S determinado, substitui esse último no comutador da expressão (A.12), o que retorna

$$\begin{aligned} [S, H_T] &= \textstyle\sum_{k\sigma}(A_k V_{kd} n_{d\sigma} - B_k V_{kd} n_{d\bar{\sigma}} n_{d\bar{\sigma}}) \\ &+ \textstyle\sum_{kk'\sigma}(A_k V_{k'd} c^{\dagger}_{k\sigma}c_{k'\sigma} - B_k V_{k'd}\rho_{k\sigma}\rho_{k'\bar{\sigma}}) \\ &+ \textstyle\sum_{kk'\sigma} B_k V_{k'd}(\rho_{k\sigma}\rho^{\dagger}_{k'\bar{\sigma}} + c^{\dagger}_{k\sigma}c_{k'\sigma}n_{d\bar{\sigma}}) + h.c. \end{aligned} \quad . \tag{A.17}$$

Expandindo o último termo acima,

$$\begin{aligned} \rho_{k\sigma}\rho^{\dagger}_{k'\bar{\sigma}} + c^{\dagger}_{k\sigma}c_{k'\sigma}n_{d\bar{\sigma}} &= \tfrac{1}{2}(n_{d\sigma} + n_{d\bar{\sigma}})c^{\dagger}_{k\sigma}c_{k'\sigma} \\ &- \tfrac{1}{2}\left[(n_{d\sigma} - n_{d\bar{\sigma}})c^{\dagger}_{k\sigma}c_{k'\sigma} - 2\rho_{k\sigma}\rho^{\dagger}_{k'\bar{\sigma}}\right]. \end{aligned} \tag{A.18}$$

vê se claramente que o termo do lado direito na equação A.6 é o último termo na equação anterior. Portanto, por comparação entre essas duas equações

$$J_{kk'} = V_{k'd}V_{kd}\left[\frac{1}{\epsilon_{k'} - (\epsilon_d + U)} + \frac{1}{\epsilon_k - (\epsilon_d + U)} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_d} - \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d}\right]. \tag{A.19}$$

Esse termo descreve o acoplamentos entre os spins da banda e impureza, de modo que no em torno do nível de Fermi, $k \sim k_F$, esse ultimo é

$$J_{eff} = -2\frac{|V_{kd}|^2}{|\epsilon_d|(|\epsilon_d| - U)}, \tag{A.20}$$

Nota-se na equação (A.18), que a responsável pela interação tipo Kondo no modelo de Anderson é a flutuação de carga na banda de condução e na impureza. Outro fato contrastante do modelo Kondo em relação ao de Anderson, são os termos extras que aparecem nas equações (A.17) e (A.18). Em (PHILLIPS, 2012) é discutido o significado da tais termos.

A.2 Minimização da Energia no Estado Singleto

A formação do estado singleto entre o elétron localizado e os elétrons livres do reservatório metálico é uma condição necessária para a emergência do efeito Kondo; por isso, demonstra-se que o estado singleto é o de menor energia possível; logo, o sistema tende a tal estado.

Nesta secção, demonstraremos essa afirmação para um sistema constituído por um ponto quântico com apenas um nível de energia (onde há interação eletrostática, $U \neq 0$) que acopla-se a outro ponto quântico onde os portadores de carga não se submetem a interações eletrostáticas. Tal sistema, representado pela Hamiltoniana

$$H = \sum_{\sigma} \left(\epsilon_d c^{\dagger}_{d\sigma} c_{d\sigma} + \frac{U}{2} n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} \right) + \sum_{\sigma} \epsilon_0 c^{\dagger}_{0\sigma} c_{0\sigma} + \sum_{\sigma} \left(V c^{\dagger}_{d\sigma} c_{0\sigma} + h.c. \right), , \tag{A.21}$$

suporta no máximo quatro elétrons, dois em cada ponto quântico, o que é garantido pelo princípio de exclusão de Paulli. Portanto, existem oito estados permitidos e dois subespaços, correspondente aos dois valores possíveis do somatório das projeções de spin em uma dada direção.

O primeiro subespaço, correspondente aos estados $S = 0$, é apresentado abaixo

$$\text{Subespaço (S=0)} = \begin{cases} |\Phi_{S=0}\rangle_1 & = & |\uparrow\downarrow, 0\rangle & = & |\epsilon_d, \epsilon_0\rangle \\ |\Phi_{S=0}\rangle_2 & = & |0, \uparrow\downarrow\rangle & = & |\epsilon_d, \epsilon_0\rangle \\ |\Phi_{S=0}\rangle_3 & = & \frac{|\uparrow,\downarrow\rangle - |\downarrow,\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} & & \end{cases} . \tag{A.22}$$

Em A.22 apresentamos três estados permitidos[2]. Sendo o singleto o de menor energia. Essa afirmação é demonstrada através do cálculo dos elementos da matriz Hamiltoniana A.23,

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{H_{11}} & \boldsymbol{H_{12}} & \boldsymbol{H_{13}} \\ \boldsymbol{H_{21}} & \boldsymbol{H_{22}} & \boldsymbol{H_{23}} \\ \boldsymbol{H_{31}} & \boldsymbol{H_{32}} & \boldsymbol{H_{33}} \end{pmatrix}, \tag{A.23}$$

tal que $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$.

Após alguns algebrismos, utilizando a definição dos operadores de aniquilação e criação, demonstra-se que

$$\boldsymbol{H_{S=0}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{2\epsilon_d + U} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{\sqrt{2}V} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{2\epsilon_0} & \boldsymbol{\sqrt{2}V} \\ \boldsymbol{\sqrt{2}V} & \boldsymbol{\sqrt{2}V} & \boldsymbol{\epsilon_d + \epsilon_0} \end{pmatrix} = \boldsymbol{H_0 + V}. \tag{A.24}$$

Considerando o sistema em simetria partícula buraco,

$$\begin{aligned} Energia(n+1) &= Energia(n) \\ 2\epsilon_d + U &= -\epsilon_d \rightarrow \epsilon_d = -\frac{U}{2}, \end{aligned} \tag{A.25}$$

[2] Doravante, considera-se-a que o sistema possui dois elétrons, portanto, os estados: $|\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$e $|0, 0\rangle$não são expostos.

a matriz A.24 torna-se

$$\boldsymbol{H_{S=0} = H_0 + V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-U}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2}V \\ 0 & 0 & \sqrt{2}V \\ \sqrt{2}V & \sqrt{2}V & 0 \end{pmatrix}}. \tag{A.26}$$

A matriz acima é não diagonal, esse fato ocorre devido ao termo perturbativo V. Por esse motivo utiliza-se da teoria de pertubação independente do tempo (GASIOROWICZ, 2007) para calcular as correções a serem feitas nas energias dos estados: $|\Phi_{S=0}\rangle_1$, $|\Phi_{S=0}\rangle_2$ e $|\Phi_{S=0}\rangle_3$.

Primeira ordem Os termos de correção de primeira ordem correspondem aos elementos diagonais da matriz V, que em nosso caso são todos nulos,

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle = 0. \tag{A.27}$$

Segunda ordem Os termos de correção de segunda ordem são dados por:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq m} \frac{\left| \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{A.28}$$

Assim, a partir dos elementos da matriz V (equação A.26), calcula-se tais termos obtendo

$$\begin{aligned} E_1^{(2)} &= 4\frac{V^2}{U}, \\ E_2^{(2)} &= 4\frac{V^2}{U}, \\ E_3^{(2)} &= -8\frac{V^2}{U}. \end{aligned} \tag{A.29}$$

Inserindo as correções de primeira e segunda ordem ($E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$) temos que:

$$\begin{aligned} E_1 &= 4\frac{V^2}{U}, \\ E_2 &= 4\frac{V^2}{U}, \\ E_3 &= -\frac{U}{2} - 8\frac{V^2}{U}. \end{aligned} \tag{A.30}$$

O segundo subespaço, correspondente aos estados $S = 1$ é apresentado abaixo

$$\text{Subespaço (S=1)} = \begin{cases} |\Phi_{S=1}\rangle_1 &= |\uparrow,\uparrow\rangle \\ |\Phi_{S=1}\rangle_2 &= |\downarrow,\downarrow\rangle \\ |\Phi_{S=1}\rangle_3 &= \frac{|\uparrow,\downarrow\rangle + |\downarrow,\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \end{cases}, \tag{A.31}$$

mostra-se que este possui a seguinte matriz Hamiltoniana:

$$\boldsymbol{H_{S=1} = -\frac{U}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}, \tag{A.32}$$

a partir da matriz acima obtêm-se que

$$E_{tripleto} = -\frac{U}{2}. \tag{A.33}$$

O acoplamento anti-ferromagnético entre o elétron do ponto quântico interagente e do não interagente, J, é dado pela diferença entre as energias do estado singleto e tripleto.

$$\begin{aligned} J &= E_{singleto} - E_{tripleto} \\ J &= -8\frac{V^2}{U}. \end{aligned} \tag{A.34}$$

Como $J < 0$, fica claro a tendência dos elétrons de condução blindarem o spin localizado no ponto quântico interagente.

APÊNDICE B – Interlúdios Matemáticos

B.1 Operador de Evolução Temporal

É bem conhecido na literatura que a evolução temporal da função de onda é dada pela aplicação dum operador(GASIOROWICZ, 2007), $U_{(t,t_0)}$, o qual evolui tal função do instante t_0 para t. Quando não ha interação, que não é o caso estudado aqui, esse operador é dado simplesmente por $e^{-iH_0(t-t_0)}$.

Para deduzir o formato desse operador quando a interação não pode ser desconsiderada discretiza-se o intervalo de tempo $[t, t_0]$ de modo que em cada intervalo, δt, a função de onda evolui sem efeitos perturbativos. Portanto, o operador de evolução nesse intervalo é

$$U_{(t_0+\delta t_1,t_0)} = e^{-iH_{(t_1)}\delta t_1} \approx 1 - iH_{(t_1)}\delta t_1, \tag{B.1}$$

onde expandiu-se a exponencial em series de Taylor e considerou-se $\delta t^2 \approx 0$.

O operador de evolução, $U_{(t,t_0)}$, é então dado por sucessivas aplicações dos operadores em cada intervalo, $U_{(t,t_0)} = U_{(t_{N-1}+\delta t_N,t_0)}...U_{(t_0+\delta t_1,t_0)}$. Comecemos calculando o operador de evolução até o segundo intervalo

$$U_{(t_2,t_0)} = U_{(t_1+\delta t_2,t_1)}U_{(t_0+\delta t_1,t_0)}. \tag{B.2}$$

Usando a aproximação (B.1) e desconsiderando termos de segunda ordem a relação acima fica

$$\begin{aligned} U_{(t_2,t_0)} &\approx 1 - iH_{(t_1)}\delta t_1 - iH_{(t_2)}\delta t_2 + (-i)^2 H_{(t_2)}\delta t_2 H_{(t_1)}\delta t_1 \\ &= 1 - i(H_{(t_1)} + H_{(t_2)})\delta t + (-i)^2 H_{(t_2)}H_{(t_1)}\delta t_1\delta t_2. \end{aligned} \tag{B.3}$$

A expressão acima sugere que ao efetuar N multiplicações dos operadores em cada intervalo obter-se-á

$$\begin{aligned} U_{(t_n,t_0)} &= 1 - i\left(\sum_{i=1}^{n} H_{(t_i)}\right)\delta t + (-i)^2 \sum_{i=2}^{n}\sum_{j=1}^{i-1} \delta t_i \delta t_j H_{(t_i)}H_{(t_j)} + ... \\ ...+ &\quad (-i)^n \sum_u ... \sum_j \delta t_n \delta t_u ... \delta t_j \delta t_1 H_{(t_n)}H_{(t_u)}...H_{(t_j)}H_{(t_1)}. \end{aligned} \tag{B.4}$$

O objetivo é representar os somatórios acima em integrais. Para isso, antes deve-se ajustar os limites dos somatórios em cada termo, o que é feito utilizando a função degrau,

$$\sum_{i=2}^{n}\sum_{j=1}^{i-1} = \frac{1}{2}\left[\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\theta(i-j) + \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}\theta(j-i)\right]. \tag{B.5}$$

Tomando o limite para o contínuo, $\delta t \to 0$, temos

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\delta t_i \delta t_j \theta(i-j) = \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_2 \mathrm{d}t_1 \theta(t_2 - t_1). \tag{B.6}$$

Definindo o operador de ordenamento temporal, $T[...]$, que coloca os operadores com tempo maior no lado esquerdo,

$$T[H_{(t_2)}H_{(t_1)}] = \theta(t_2 - t_1)H_{(t_2)}H_{(t_1)} + (-1)^p \theta(t_1 - t_2)H_{(t_1)}H_{(t_2)}, \tag{B.7}$$

o terceiro termo do lado direito da equação (B.4) levando-se em conta as considerações acima fica

$$\sum_{i=2}^{n}\sum_{j=1}^{i-1}\delta t_i \delta t_j H_{(t_i)}H_{(t_j)} = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_2 \mathrm{d}t_1 T[H_{(t_2)}H_{(t_1)}]. \tag{B.8}$$

Portanto, por inferência o operador que evolui o sistema interagente de t_0 a t_n é

$$\begin{aligned} U_{(t_n,t_0)} &= 1 - i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 H_{(t_1)} + \frac{(-i)^2}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_2 \mathrm{d}t_1 T[H_{(t_2)}H_{(t_1)}] + ... \\ ...+ & \frac{(-i)^2}{n!}\int_{t_0}^{t} ... \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_n ... \mathrm{d}t_1 T[H_{(t_n)}...H_{(t_1)}]. \end{aligned} \tag{B.9}$$

Claramente a expressão anterior oriunda duma expansão de uma exponencial, logo o operador de evolução numa forma compacta é

$$U_{(t,t_0)} = Te^{-i\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_{(t')}}. \tag{B.10}$$