

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

**Análise teórica da espectroscopia de tunelamento de
impurezas magnéticas adsorvidas em metais**

Antonio Carlos Ferreira Seridonio

*Tese apresentada ao Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo, para ob-
tenção do Título de Doutor em Ciências: Fí-
sica Básica*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira* 

SÃO CARLOS

2005

USP/IFSC/SBI



8-2-001700

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
E INFORMAÇÃO

Seridonio, Antonio Carlos Ferreira

Análise teórica da espectroscopia de tunelamento de impurezas magnéticas adsorvidas em metais/Antonio Carlos Ferreira Seridonio - São Carlos, 2005.

92 p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 2005.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

1. Tunelamento Eletrônico 2. Efeito Kondo 3. Grupo de Renormalização Numérico

I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15/09/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Amós Troper – CBPF

Prof. Dr. José D'Albuquerque e Castro – UFRJ

Prof. Dr. Francisco Castilho Alcaraz – IFSC/USP

Prof. Dr. Valter Luiz Libero – IFSC/USP

Aos meus pais

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira por ter ensinado que o trabalho científico de um bom físico deva ser guiado pela criatividade e pela engenhosidade do profissional, características marcantes de sua autonomia intelectual.

Ao Prof. Dr. Makoto Yoshida por ter ensinado como tratar teoricamente nossos sistemas de muitos corpos com sua notória habilidade matemática e domínio computacional de matéria condensada.

Ao Prof. Dr. Válter Líbero e ao Prof. Dr. Klaus Capelle por prestativas conversas sobre Ciências e sobre a conduta que um cientista deve desenvolver.

À secretária Maria Cristina do Grupo de Física Teórica pelos diversificados auxílios prestados sempre de forma carismática.

Aos amigos da Pós-Graduação que auxiliaram-me de uma forma ou de outra para a construção desta tese, tais como o Antonio Francisco Neto, Petrus dos Anjos, Alexandre Colato, Paulo de Castro, Giovano, Daniel, Amilton, Leonardo Maia, Vivaldo e Fábio Poderoso.

Aos meus pais, José Maria Ferreira Seridonio e Maria Eugênia Safra Ferreira Seridonio, pelo incentivo e pelos conselhos de perseverança dados durante toda minha vida, fundamentais para a realização deste trabalho.

A Deus por ter feito cruzar meu caminho com o de Vanessa Carolina Murcia, minha noiva, cujo amor e companheirismo motivaram e contribuíram muito para o desenvolvimento desta teste. Obrigado minha vida!

Este trabalho foi financiado pela FAPESP.

Resumo

Resultados do Grupo de Renormalização Numérico (GRN) para a condutância linear dependente da temperatura associada à corrente de tunelamento através de uma ponta de prova nas proximidades de uma impureza magnética são apresentados. Nós usamos o Modelo de Anderson de uma impureza para descrever o metal hospedeiro e um Hamiltoniano livre para simular a ponta de prova do MVT (Microscópio de Varredura por Tunelamento). O cálculo da condutância é obtida a partir da fórmula de Kubo com o Hamiltoniano de tunelamento tratado como uma perturbação com dois canais de tunelamento, ponta-impureza e ponta-substrato, com o objetivo de descrever esse sistema que está totalmente fora do equilíbrio. Esse cálculo é guiado pelo GRN de Wilson para determinar a fórmula da condutância em termos de densidades espectrais : a densidade local da impureza e a densidade relativa ao primeiro sítio de condução da rede tight-binding do GRN. Esse resultado para o operador do GRN transforma esse objeto teórico em uma quantidade mensurável. Mostramos sob condições especiais, que o gráfico da condutância em função da temperatura é uma curva universal. Como função da posição ponta-impureza, as correntes de tunelamento mostram oscilações de Friedel, que determinam o tamanho da nuvem Kondo. Finalmente, mostramos como função da energia da impureza, a corrente da impureza para a ponta mostra um platô de Kondo. A interferência entre essa corrente e a que flui da banda de condução para a ponta exhibe anti-ressonâncias de Fano como as observadas em medidas espectroscópicas.

Abstract

Numerical Renormalization Group (NRG) results for the temperature dependent linear conductance associated with the scanning-tunneling current through a probe near a magnetic impurity are reported. We used the Single Impurity Anderson Model to describe the host metal and a free electron Hamiltonian to simulate a STM (Scanning Tunneling Microscope) biased tip. The calculation of the conductance is obtained from the Kubo Formula with the Tunneling Hamiltonian treated as a perturbation with two tunneling channels, STM tip-impurity and STM tip-host metal, with the objective to describe this fully nonequilibrium system. This calculation is guided by Wilson's NRG to determine a conductance formula as a function of spectral densities: the local impurity density and the density relative to the first conduction site of the NRG tight-binding chain. This result for the NRG operator transforms this theoretical object into a measurable quantity. We show that, under special conditions, plotted as a function of temperature, this zero-bias conductance follows a universal curve. As a function of tip-impurity separation, the tunneling currents display Friedel Oscillations, which determine the size of the Kondo cloud. Finally, plotted as a function of impurity energy, the current from the impurity to the tip displays a Kondo plateau. The interference between this current and that flowing from the conduction band to the tip displays Fano anti-resonances analogous to those seen in spectroscopic measurements.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	O Efeito Kondo	8
1.1.1	O Modelo de Kondo de uma impureza	10
1.1.2	O Modelo de Anderson de uma impureza	13
1.1.2.1	Regimes do Modelo de Anderson	15
1.2	O Modelo de Kondo versus O Modelo de Anderson	16
2	A Condutância Diferencial	18
2.1	Cálculo da Condutância de Contato no sistema de STM	19
2.2	Densidade Espectral da Impureza	23
2.2.1	Caso Não Interagente (Modelo do Nível Ressonante)	23
2.2.2	Caso Interagente	30
3	O Grupo de Renormalização e a Condutância Diferencial	33
3.1	Grupo de Renormalização Numérico (NRG) e o Modelo de Anderson de uma impureza	35
3.1.1	Pontos fixos	41
3.1.1.1	Caso Simétrico	42
3.1.1.2	Caso Assimétrico	44
3.2	Generalização da Discretização Logarítmica	44
3.3	Condutância Diferencial via NRG	47
4	Resultados	56
4.1	Simulações	58

5 Conclusões	73
A Diagonalização Iterativa	75
B Fórmula de Kubo	79
C Funções de Green	82

Lista de Figuras

1.1	Aparato de STM.	2
1.2	Imagem da superfície do Au(111) depois da decomposição de uma camada de Co à 4 K. Podem ser vistos da ordem de 20 átomos de Co nessa superfície. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.	4
1.3	Medidas da condutância diferencial como função do potencial elétrico para diversas distâncias de tunelamento entre um único átomo de Co adsorvido na superfície do Au(111) à 4 K e a ponta de STM. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.	5
2.1	Medidas de STM sobre um átomo de Co no Au(111) em $T = 4K$ e seu respectivo ajuste fenomenológico. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.	31
2.2	Medidas de STM e ajuste feito com o NCA em $T = 5K$ sobre um átomo de Ce no Ag(111) em $T = 5K$. Fonte: PRL 80,2893, 1998.	32
3.1	Discretização Logarítmica. $\Lambda^{-m-1} < \epsilon/D < \Lambda^{-m}$ com $m = 1, 2, \dots$ e $\Lambda > 1$. O índice m é um índice de intervalo dentro do espaço k e Λ é a razão entre dois valores consecutivos de energia. O limite $\Lambda \rightarrow 1$ recupera o espectro contínuo de energias.	37
3.2	Discretização Logarítmica Generalizada. $\Lambda^{-(m+z)} < \epsilon_k/D < \Lambda^{(1-z-m)}$ com $m = 1, 2, \dots$, $\Lambda > 1$ e $0 < z \leq 1$. O índice m é um índice de intervalo dentro do espaço k e Λ é a razão entre dois valores consecutivos de energia. O limite $\Lambda \rightarrow 1$ recupera o espectro contínuo de energias e a discretização é obtida fazendo-se $z = 1$	45

3.3	Densidade Espectral da Impureza como função da energia calculada via NRG para $T = 0$ para o caso simétrico. O pico centrado na origem (nível de Fermi) é a Ressonância de Kondo, $\Delta = \pi\rho_S V^2$	52
4.1	Condutância como função de T/T_K com $t_d = 1$ e $t_c = 0$ para $R = 0$. Usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$ para diversos valores de ε_d	59
4.2	Condutância como função de T/T_K com $t_c = 1$ e $t_d = 0$ para R fixo. Usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$ para diversos valores de ε_d	60
4.3	Complementaridade da condutância como função de T/T_K para $R = 0$, usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$	64
4.4	Condutância como função da distância ponta-impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ e $\varepsilon_d = -0.01$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.	66
4.5	Condutância como função da distância ponta-impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ e $\varepsilon_d = -0.285$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.	67
4.6	Condutância como função da energia do orbital de impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ para $R = 0$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.	71
4.7	Padrão de interferência de Fano na condutância como função da energia do orbital de impureza para $R = 0$	72

Capítulo 1

Introdução

O espalhamento de elétrons de condução por uma impureza magnética dá origem a fenômenos nada convencionais nas propriedades magnéticas e nas propriedades de transporte dos metais [1, 2]. O estudo termodinâmico dessas grandezas pode ser feito por meio do Hamiltoniano de Anderson de uma impureza [3]. O comportamento dessas quantidades é atribuída à interação existente de elétrons d ou f bem localizados com os elétrons s da banda de condução do metal hospedeiro. Em sistemas metálicos como as terras raras o momento localizado $4f$ é gradativamente blindado quando a temperatura se aproxima de $T = 0$ e um estado fundamental singleto não magnético é formado na vizinhança do nível de Fermi. As excitações de baixa energia estão relacionadas ao Efeito Kondo com uma largura característica $\delta = kT_K$, onde k é a constante de Boltzmann e T_K é a temperatura de Kondo [4]. Essa é uma visão teórica que está desenvolvida por mais de trinta anos e explica as anomalias de propriedades termodinâmicas de ligas metálicas.

Mostramos na Figura 1.1 o aparato experimental do microscópio eletrônico, onde existe um potencial elétrico entre a ponta e o substrato que permite o aparecimento de uma corrente elétrica ou corrente de tunelamento.

Mostra-se que a condutância diferencial G , obtida derivando-se a corrente elétrica em relação ao potencial elétrico aplicado nas medidas de STM (STM, scanning tunneling microscopy), é proporcional à densidade de estados do Efeito Kondo [5]. O número de parâmetros experimentais como a distância entre a ponta de prova do microscópio eletrônico e a impureza, a temperatura, o potencial elétrico entre a ponta e o metal hospedeiro são desafiados pelos recursos da Física Experimental Moderna que procura criar condições para medir a condução eletrônica através de nanoestruturas. Recentemente, medidas de espectroscopia de tunelamento de ligas metálicas com impurezas

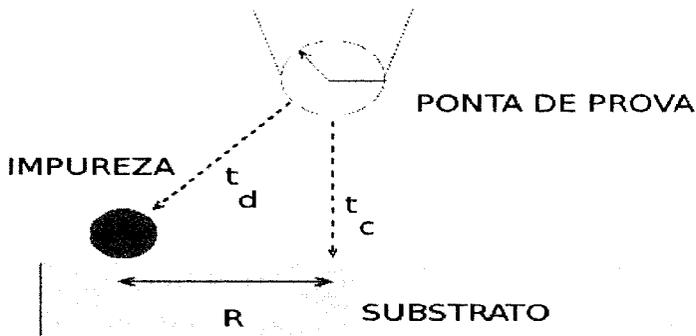


Figura 1.1: Aparato de STM.

magnéticas diluídas permitiram colocar à prova nossos conhecimentos sobre o Efeito Kondo [6, 7] .

Aqui, estamos propondo que as medidas de STM não devam ser unicamente interpretadas como consequência de uma densidade espectral da impureza no substrato. A corrente de tunelamento eletrônico é na prática, o resultado da interferência entre a competição de dois canais de tunelamento (t_c e t_d são os canais que conectam os estados da ponta de prova com a impureza e o substrato, respectivamente), ou seja, a corrente da ponta do microscópio pode fluir tanto para a impureza via t_d quanto para a banda de condução do substrato via t_c .

Queremos estudar a corrente de tunelamento I entre esses sistemas (ponta e substrato) e calcular a condutância diferencial $G = \frac{\partial I}{\partial \phi}$ que pode depender de fatores geométricos, das oscilações de Friedel, do Efeito Kondo e da ressonância de Fano.

Precisamos considerar dois sistemas acoplados. Um é uma superfície metálica com uma impureza atômica descrito pelo Hamiltoniano de Anderson H_o^S e o outro é uma ponta metálica localizada a uma distância R da impureza, descrito pelo Hamiltoniano de uma banda livre de condução H_o^P . Vamos assumir que o elétron da impureza envolvido no espalhamento com os elétrons da banda de condução do metal hospedeiro pertençam ao orbital d e que existe um potencial elétrico ϕ entre os dois sistemas para que haja uma corrente elétrica.

O Hamiltoniano da superfície é descrito pelo Modelo de Anderson de uma impureza

$$\begin{aligned}
H_o^S = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^S c_{S\vec{k}\sigma}^\dagger c_{S\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}d} c_{S\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\vec{k}d}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{S\vec{k}\sigma} \right) \\
+ U c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow}.
\end{aligned} \tag{1.1}$$

e o Hamiltoniano da ponta de prova é uma banda de condução livre

$$H_o^P = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^P c_{P\vec{k}\sigma}^\dagger c_{P\vec{k}\sigma}, \tag{1.2}$$

aqui os rótulos s e p denotam os operadores fermiônicos dos elétrons das bandas de condução do metal hospedeiro e da ponta metálica, respectivamente. O rótulo d está associado ao operador fermiônico do orbital de impureza. O primeiro termo no Hamiltoniano (1.1) representa a energia cinética do mar de Fermi, o segundo representa a energia do orbital de impureza, o terceiro representa o acoplamento entre a impureza e o mar de Fermi e o termo final é a repulsão Coulombiana na impureza. O significado físico detalhado de cada termo será apresentado mais a seguir. O Hamiltoniano que permite a troca de partículas entre os sistemas é o Hamiltoniano de Tunelamento dado por

$$H_T = t_c \sum_{\vec{k},\vec{q},\sigma} \left(\psi_{\vec{k}}(\vec{R}) c_{S\vec{k}\sigma}^\dagger c_{P\vec{q}\sigma} + H.C. \right) + t_d \sum_{\vec{q},\sigma} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{P\vec{q}\sigma} + H.C. \right), \tag{1.3}$$

sendo t_c e t_d os elementos de matriz que acoplam os estados quânticos da ponta de prova com os do metal hospedeiro e os da ponta com os da impureza, respectivamente. São esses elementos de matriz que definem os possíveis canais de tunelamento de nosso modelo. O tunelamento ocorre na posição R e $\psi_{\vec{k}}(\vec{R})$ é o estado de superfície do substrato.

Nos laboratórios de STM costuma-se trabalhar com o sistema da Figura 1.1 em uma temperatura fixa. O experimento de STM consiste em variar o potencial e verificar como a condutância começa a se comportar. As Figuras 1.2 e 1.3 a seguir exibem uma amostra experimental utilizada e sua respectiva medida de STM.

As formas de linha das curvas da Figura 1.3 são traços do comporta-

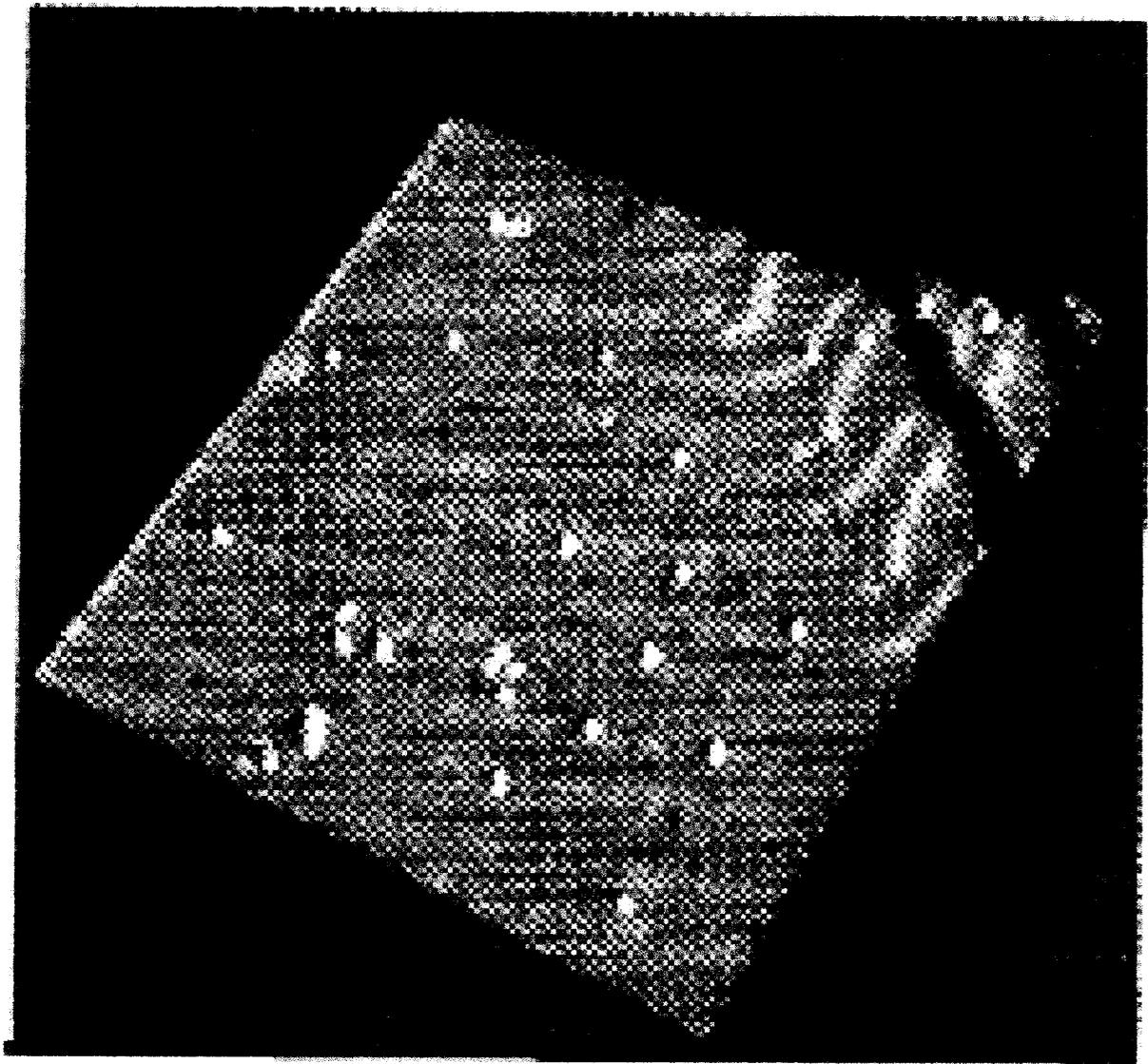


Figura 1.2: Imagem da superfície do Au(111) depois da decomposição de uma camada de Co à 4 K. Podem ser vistos da ordem de 20 átomos de Co nessa superfície. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.

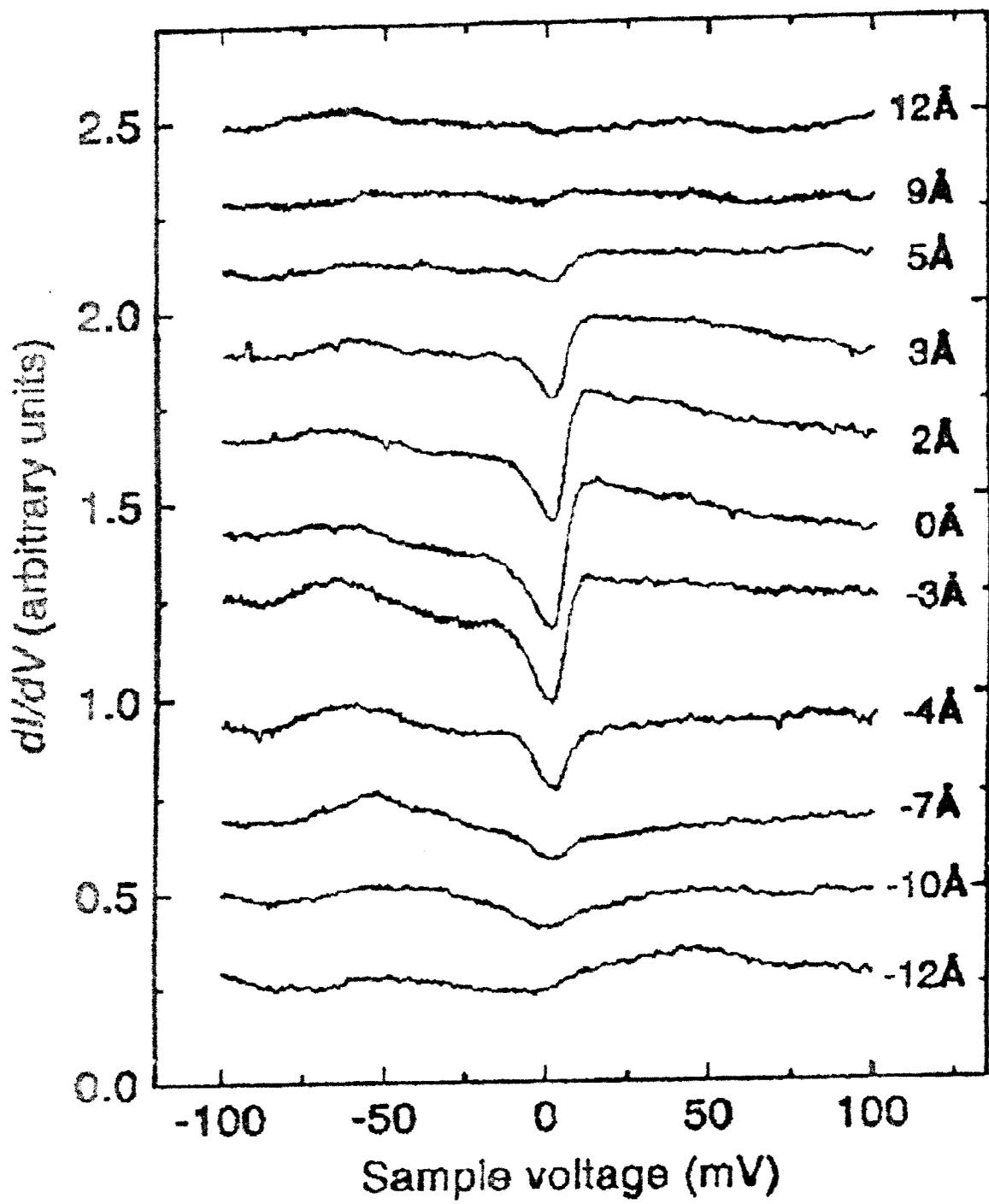


Figura 1.3: Medidas da condutância diferencial como função do potencial elétrico para diversas distâncias de tunelamento entre um único átomo de Co adsorvido na superfície do Au(111) à 4 K e a ponta de STM. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.

mento de interferência de Fano. A competição entre dois canais foi estudada por Fano [8] e promove um padrão de interferência nas medidas da corrente em função do potencial. Podemos perceber pela Figura 1.3 que essa interferência é mais acentuada nas vizinhanças da impureza e desaparece em pontos muito distantes. Isso reforça a idéia de que nas proximidades da impureza o Efeito Fano tem uma elevada importância assim como o Efeito Kondo.

Diferentemente do procedimento experimental convencional, mostraremos uma maneira alternativa de realizar o experimento de STM. Objetivamos tornar evidente que a coexistência de dois canais de tunelamento é o responsável direto pelo efeito de interferência e que esse ainda pode ser verificado no limite de pequenos potenciais elétricos, ou seja, mantendo-se o potencial uma constante na medida da condutância. Esse regime é conhecido como regime linear, pois a corrente de tunelamento depende linearmente do potencial elétrico. Isso faz com que a condutância diferencial não dependa desse potencial. E mais uma vez, diferentemente do experimento convencional, faremos estudos com temperatura variável.

Associaremos também uma densidade espectral adicional ao tunelamento que não é a densidade local da impureza, isso será importante para interpretar de maneira transparente as medidas de STM. Mostraremos nesta tese, que tal densidade espectral está associada ao Grupo de Renormalização Numérico (NRG, Numerical Renormalization Group), técnica aqui empregada para os nossos estudos de STM. O fato de expressar a corrente em termos de operadores do NRG e da função de Green da impureza é algo totalmente inédito no contexto dos estudos teóricos de STM.

Estudos teóricos podem nos guiar a fazer uma comparação qualitativa apurada com medidas experimentais. Estamos especificamente interessados em propriedades físicas universais que são aqui obtidas com o uso do Grupo de Renormalização Numérico aplicado ao Modelo de Anderson de uma impureza.

Introduzimos nesta tese, para fins didáticos, o Efeito Kondo por meio dos Hamiltonianos de Kondo e de Anderson para o caso de uma impureza. Apresentaremos ambos os modelos para estabelecer uma conexão entre eles, com o objetivo de mostrar em qual regime eles tornam-se equivalentes na descrição do Efeito Kondo [9, 10], mas na prática, utilizaremos o Modelo de Anderson.

Faremos uso do formalismo de funções de Green de muitos corpos para a obtenção de uma fórmula que represente o tunelamento eletrônico.

Essa fórmula deverá incorporar os fenômenos físicos observados em medidas de STM, tais como a Ressonância de Kondo e a Ressonância de Fano já mencionados. Deve incorporar adicionalmente as oscilações de Friedel e sua estimativa para o tamanho da Nuvem Kondo.

Daremos ênfase com resultados analíticos ao caso não-interagente ou também conhecido por Modelo do Nível Ressonante, assim, nos familiarizaremos com as funções de Green típicas do modelo. Daremos um sentido a elas com a determinação exata da densidade espectral de impureza (Capítulo 2) e veremos que o caso interagente necessitará do Grupo de Renormalização Numérico para sua determinação (Capítulo 3).

Estamos aplicando o Grupo de Renormalização Numérico ao problema de uma impureza adsorvida em uma superfície metálica [11]. Mostraremos o mapeamento que K. G. Wilson desenvolveu para o Hamiltoniano de Anderson transformando-o em um Hamiltoniano unidimensional com "hoppings" decrescentes. Sua descrição, como veremos a seguir, está alicerçada em uma discretização logarítmica da banda de condução com ponto de acumulação na energia de Fermi. Isso foi feito por causa do fracasso da Teoria de Perturbação no cálculo de propriedades termodinâmicas no regime de baixas temperaturas.

Discutiremos os pontos fixos do Modelo de Anderson de uma impureza em termos de auto-valores irrelevantes, relevantes e marginais e as implicações de cada um deles na determinação de propriedades termodinâmicas.

Veremos em nossas simulações numéricas com uma variação ampla dos parâmetros do modelo, o comportamento universal da condutância com a temperatura. Constataremos também que as oscilações da corrente com a distância ponta-impureza do microscópio são fortemente afetadas pelas oscilações de Friedel e pela competição entre os canais de tunelamento conforme variamos a energia do orbital de impureza.

A interferência de Fano ficará mais evidente ao analisarmos a condutância de contato como função da dessa energia do orbital de impureza. Essas simulações devem ser destacadas, porque até então imaginava-se que a interferência de Fano pudesse ser verificada apenas fora do regime linear, ou seja, com uma condutância que é função do potencial elétrico. No entanto, mesmo em nossa hipótese, podemos explicar o comportamento da condutância com a variação da energia da impureza a partir do que já sabemos sobre o Efeito Fano. Veremos esses resultados no Capítulo 4.

Devemos entender esta tese com a finalidade de descrever o procedi-

mento numérico adotado e mostrar que a riqueza de nosso sistema conduz a resultados extremamente interessantes dentro do regime linear de tunelamento (Capítulo 5).

1.1 O Efeito Kondo

O sistema de STM é um objeto de estudo tanto sob o aspecto experimental quanto do aspecto teórico, rico na diversidade de efeitos quânticos de muitos corpos. Entendê-lo nos conduz a explorar que mecanismos físicos do mundo das nanoestruturas são os responsáveis pelo comportamento do tunelamento eletrônico e das implicações que esse desencadeia no entendimento do que as medidas espectroscópicas realmente representam.

A compreensão do tunelamento eletrônico está intimamente ligada à física que sabemos sobre a interação existente entre elétrons itinerantes e elétrons localizados. A base teórica para a compreensão do sistema de STM fundamenta-se nos modelos microscópicos de impurezas.

Apresentaremos os principais modelos que descrevem o comportamento de impurezas magnéticas (Modelo de Kondo e de Anderson) ou não magnéticas (caso particular do Modelo de Anderson) adsorvidas na banda de condução de metais não magnéticos.

A influência que um momento magnético localizado pode exercer sobre os elétrons itinerantes da banda de condução metálica será analisada mais adiante sob aspectos microscópicos dos modelos que descrevem o Efeito Kondo. Neste ponto, nos limitaremos à fenomenologia das manifestações macroscópicas geradas pela formação do momento magnético na banda de condução metálica.

Sabemos que essa fenomenologia costuma ser experimentalmente investigada por meio das funções resposta do sistema, ou seja, medidas de suscetibilidades que permitem revelar as características intrínsecas do sistema.

Particularmente, estamos interessados em metais hospedeiros com impurezas magnéticas, pois são elas que manifestam um importantíssimo fenômeno de muitos corpos chamado de Efeito Kondo, isto é, a influência que um momento magnético localizado exerce sobre os elétrons de condução do metal.

Um indicador do magnetismo em metais pode ser, por exemplo, verificado no comportamento da suscetibilidade magnética com a temperatura.

Impurezas magnéticas são aquelas que contribuem para a suscetibilidade total χ com o termo

$$\chi_{imp} = \frac{K}{T + \theta}, \quad (1.4)$$

onde a expressão (1.4) é o chamado comportamento Curie-Weiss com K e θ constantes. O caso $\theta = 0$, chamado apenas de comportamento Curie, ocorre para um momento magnético j livre, donde $K = 4\mu^2 j(j+1)/3k$, onde μ é o magnéton de Bohr e k é a constante Boltzmann, ou seja,

$$\chi_{imp} = \frac{4\mu^2 j(j+1)/3k}{T}. \quad (1.5)$$

Medidas experimentais efetuadas em ligas metálicas que confirmem o comportamento descritos pelas expressões (1.4) e (1.5) sugerem que o metal possui em sua constituição uma concentração bem diluída de impurezas magnéticas. Esse tipo de material é o alvo desta tese.

Mencionada a fenomenologia que pode ser verificada, por exemplo, na suscetibilidade, podemos adentrar nas idéias teóricas dos modelos do Efeito Kondo.

Pode-se estudar tal efeito não só a partir do próprio Hamiltoniano de Kondo H_K , mas também a partir do Hamiltoniano de Anderson interagente. Apresentaremos o Efeito Kondo a partir do Hamiltoniano denominado inicialmente de Hamiltoniano H_{s-d} . Atualmente é conhecido por Hamiltoniano de Kondo H_K . Em seguida, trataremos o Modelo de Anderson de uma impureza, foco principal desta tese para a descrição do sistema físico de nosso interesse, que é o microscópio de varredura por tunelamento.

Nessa seção, veremos que o Hamiltoniano de Anderson tem um grau de liberdade adicional por permitir configurações de impureza que o Modelo de Kondo não possui, que são os de uma impureza nos estados duplo ou vazio de ocupação.

A configuração de ocupação dupla faz com que o momento magnético líquido da impureza seja nulo. No modelo de Kondo, isso não ocorre, pois o modelo parte da hipótese de que já existe um momento magnético localizado. Assim, o modelo de Anderson é muito mais rico porque permite estudar em que condições pode surgir um momento magnético localizado.

O Modelo de Anderson permite definir uma densidade espectral da impureza e mostraremos que essa densidade possui uma aguda e estreita ressonância centrada no nível de Fermi que é chamada de ressonância de

Kondo ou Efeito Kondo (Capítulo 3).

Discutiremos a conexão entre os dois modelos, Anderson e Kondo, por intermédio de uma transformação conhecida por transformação de Schireffer & Wolf [12]. Ela mostra qual é o regime de parâmetros que o Modelo de Anderson deve respeitar para que exista uma equivalência entre ambos os modelos.

Nossa motivação para apresentar os modelos de Kondo e de Anderson não está somente no objetivo de mostrar em que regimes ambos manifestam a Física do Efeito Kondo e de como surge um momento magnético localizado dentro da banda de condução do metal, mas também para permitir a introdução do conceito de pontos fixos no contexto de Grupo de Renormalização e reinterpretar tais regimes de existência e inexistência de magnetismo em metais em termos dos mesmos.

1.1.1 O Modelo de Kondo de uma impureza

O Modelo de Kondo descreve a interação de um spin $1/2$ de uma impureza com os spins dos elétrons da banda de condução de um metal não magnético. Essa interação é introduzida por meio das definições dos spinores

$$\Psi_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} \quad \Psi_d = \begin{pmatrix} c_{d\uparrow} \\ c_{d\downarrow} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

e dos operadores de spin

$$\vec{S} = \frac{\hbar \vec{\sigma}}{2}, \quad (1.7)$$

onde

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

são as matrizes de Pauli.

O Efeito Kondo surge quando o spin da impureza representado pelo operador $\Psi_d^\dagger \vec{S} \Psi_d$ acopla-se com o operador $\Psi_{\vec{k}}^\dagger \vec{S} \Psi_{\vec{q}}$ dos elétrons de condução.

Assim, o Hamiltoniano que representa a interação de um momento magnético localizado com elétrons itinerantes é

$$H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} J_{\vec{k}, \vec{q}} \left(\Psi_{\vec{k}}^\dagger \vec{S} \Psi_{\vec{q}} \right) \cdot \left(\Psi_d^\dagger \vec{S} \Psi_d \right). \quad (1.9)$$

A constante de acoplamento $J_{\vec{k}, \vec{q}}$ é o análogo da interação de *exchange* do modelo de Heisenberg. As implicações físicas da interação de *exchange* para o sistema (metal+impureza) estão ligadas ao próprio sinal intrínseco desse parâmetro.

Pode ocorrer uma configuração de ferromagnetismo ou uma de anti-ferromagnetismo. Em função do sinal da interação de *exchange*, um valor tal que $J_{\vec{k}, \vec{q}} > 0$ favorece o alinhamento de spins e por isso descreve uma interação ferromagnética, enquanto que $J_{\vec{k}, \vec{q}} < 0$ descreve uma interação antiferromagnética.

É importante entender o Hamiltoniano (1.9) como a simulação de uma interação de troca do tipo Heisenberg entre um momento localizado (orbital d) e os elétrons da banda de condução (ondas s) e é por isso que foi inicialmente denominado de Hamiltoniano H_{s-d} [13].

Veremos também mais adiante, que o sinal da constante de acoplamento desencadeará no cálculo de propriedades termodinâmicas quando efetuados via Teoria de Perturbação, relevantes conseqüências que nos auxiliarão a definir uma temperatura denominada de temperatura de Kondo.

O Hamiltoniano (1.9) pode ser reescrito explicitamente em termos dos operadores fermiônicos dos elétrons de condução $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ e $c_{\vec{k}\sigma}$ assim como em termos dos operadores de levantamento (S^+) e abaixamento (S^-) de Spin no elétron localizado na impureza, ou seja,

$$H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + H_{imp}, \quad (1.10)$$

onde

$$H_{imp} = - \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{J_{\vec{k}, \vec{q}}}{2} \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{q}\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{q}\downarrow} + S_z \left(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{q}\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{q}\downarrow} \right) \right], \quad (1.11)$$

pois usamos $\hbar\sigma^+ = S_x + iS_y = S^+$ e $\hbar\sigma^- = S_x + iS_y = S^-$. Cálculos termodi-

nâmicos que se utilizam desse Hamiltoniano como veremos a seguir, assumem inicialmente que o acoplamento $J_{\vec{k}, \vec{q}}$ não possui dependência funcional com o momento e por isso, o termo de troca é tratado como uma constante avaliada no nível de Fermi. Essa substituição é motivada pelo interesse em propriedades termodinâmicas no regime de baixas temperaturas, onde somente as excitações na vizinhança da energia de Fermi são as mais importantes. Usaremos a letra J para identificar esse acoplamento e o denominaremos de acoplamento Kondo.

O Hamiltoniano de Kondo (1.11) explica o fenômeno da resistividade mínima, ou seja, a resistência elétrica que aumenta com a diminuição da temperatura passando por um mínimo.

Essa medida surpreendeu os físicos da época porque apenas a interação típica de fónons não podia explicar tal comportamento. Foi com o Hamiltoniano (1.11) que a Teoria de Perturbação conseguiu encontrar uma expressão para a resistência elétrica como função da temperatura que pudesse explicar o mínimo na resistividade. Esse cálculo foi feito por Kondo [14] até terceira ordem de perturbação na constante de acoplamento J , ou seja,

$$R(T) = R_0 S(S+1) J^2 \left[1 + 4J\rho \ln \left(\frac{kT}{D} \right) \right], \quad (1.12)$$

onde R_0 é uma constante do material, S é o spin da impureza, ρ é a densidade de estados avaliada no nível de Fermi e D é a semi-largura da banda de condução do metal.

A resistência total deve incorporar a contribuição dos fónons que é do tipo aT^5 , pois dessa forma vemos que a interação antiferromagnética ($J < 0$) faz com que a contribuição da parcela $\ln \left(\frac{kT}{D} \right)$ cresça com a diminuição da temperatura. É esse termo que gera o mínimo na resistividade verificada experimentalmente.

Mesmo assim, com esse sucesso na explicação do mínimo, podemos notar na expressão (1.12) que existe uma problemática em $T = 0$, a expressão diverge na temperatura zero. Por causa disso, muitos foram os esforços dos físicos da época para eliminar tal divergência.

Cálculos mais refinados mostram por exemplo, que a resistividade ou até mesmo a suscetibilidade podem ser reescritas como

$$\chi_{imp} = \{(g\mu)^2 S(S+1)/3k\} \left\{ 1 - \frac{2|J|\rho}{1 + 2|J|\rho \ln(\frac{kT}{D})} + c(2J\rho)^2 \right\}. \quad (1.13)$$

Aprendemos com a expressão (1.13) que a divergência reside na temperatura $T = T_K = D \exp(-\frac{1}{2}\rho|J|)$, onde T_K é chamada de temperatura de Kondo.

Esse resultado não mostra somente o aspecto negativo da quebra da Teoria de Perturbação, mas conduz à pesquisas experimentais e teóricas que concluem que a temperatura de Kondo está associada à formação de um estado coletivo fundamental singlete (sem momento magnético). Isso significa que o mar de elétrons molda-se como uma nuvem envoltória blindando a impureza e contabilizando um momento magnético total nulo.

O alcance dessa correlação nós denominamos de Nuvem Kondo e essa dinâmica entre os elétrons de condução e o elétron localizado na impureza explicam o mínimo na resistividade elétrica com a temperatura e as demais anomalias em propriedades termodinâmicas em ligas metálicas.

Voltemos a nos referir à densidade espectral da impureza. A densidade espectral da impureza está associada ao operador de impureza e só podemos introduzir tal interpretação por meio do Hamiltoniano de Anderson que possui um mecanismo de flutuação de carga na impureza.

Vejam portanto, o Hamiltoniano de Anderson na seção seguinte e de que maneira ele é capaz de nos conduzir ao Efeito Kondo. É bom lembrar que o Hamiltoniano de Kondo já assume a existência do momento magnético, enquanto que o Hamiltoniano de Anderson apresenta um mecanismo de como um momento magnético poder surgir dentro do metal.

1.1.2 O Modelo de Anderson de uma impureza

O Modelo de Anderson para uma impureza magnética (SIM, Single Impurity Model) em um metal não magnético é dado pelo seguinte Hamiltoniano em notação de segunda quantização

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SIM} = & \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}d} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\vec{k}d}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & + U c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Vamos medir todas as energias com relação ao nível de Fermi. As

energias $\epsilon_{\vec{k}}$ e ϵ_d são as energias cinéticas dos elétrons do gás de elétrons livres da banda de condução e do nível discreto da impureza, respectivamente. O nível de energia da impureza é discreto e está inserido em um contínuo de energias que é a banda de condução do metal hospedeiro. Esse nível representa um orbital d de um metal de transição ou um orbital f de uma terra rara da tabela periódica.

Os termos $V_{\vec{k}d}$ e $V_{\vec{k}d}^*$ caracterizam a hibridização que mistura os estados da impureza com os estados dos elétrons de condução. O elemento de matriz não diagonal $V_{\vec{k}d}$ representa o acoplamento entre a banda de condução e a impureza. A hibridização $V_{\vec{k}d}$ pode ser determinada por cálculos de primeiros princípios. Para isso, basta considerar o Hamiltoniano (1.15) que descreve da maneira mais geral possível a interação de N_e elétrons de condução na presença de um potencial de impureza $V(\vec{x}_i)$,

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{x}_i) + V(\vec{x}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} + \sum_i^{N_e} \lambda(\vec{x}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i, \quad (1.15)$$

onde $U(\vec{x}_i)$ é o potencial dos núcleos dos átomos que constituem o metal e os dois últimos termos representam a interação de Coulomb entre os elétrons e a interação spin-órbita, respectivamente.

O elemento de matriz de (1.15) entre o orbital atômico ϕ_d e a função de onda de Wannier $\psi(\vec{d})$ avaliada no sítio da impureza $\vec{x} = \vec{d}$ dá portanto a hibridização $V_{\vec{k}d}$.

Finalmente nos resta explicitar a interação Coulombiana entre os elétrons da impureza que é dada por

$$U = \int \phi_d^*(\vec{x}_1) \phi_d^*(\vec{x}_2) \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \phi_d(\vec{x}_1) \phi_d(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (1.16)$$

O papel da repulsão Coulombiana é o de favorecer a formação do momento magnético localizado, proibindo a ocupação dupla do sítio da impureza, enquanto que as flutuações de carga na impureza são causadas pela hibridização entre o nível da impureza e os estados da banda.

A escala de energia desse acoplamento é essencialmente a taxa com que o acoplamento promove transições entre um estado de impureza e um estado da banda de condução. Essa taxa é dada pela regra de ouro de Fermi,

ou seja, $\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}d}|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_d) \approx \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \rho = \frac{2\Gamma}{\hbar}$, onde V e ρ (densidade de estados) são constantes avaliadas no nível de Fermi, respectivamente. O princípio de incerteza de Heisenberg permite concluir que o alargamento do nível de energia ϵ_d é $\Gamma \approx \pi V^2 \rho$, pois $\Delta E \tau \approx \hbar/2$ com $\Delta E = \Gamma$.

Neste trabalho não faremos cálculos de primeiros princípios na determinação da hibridização $V_{\vec{k}d}$ e da correlação eletrônica U . Mostramos aqui as origens físicas dessas grandezas, mas aqui elas serão apenas tratadas como parâmetros do modelo com valores atribuídos. A hibridização será um parâmetro, como já vimos no cálculo da regra de ouro de Fermi, independente da energia e por isso tratada como uma constante. Isso porque estamos interessados no magnetismo do Efeito Kondo (regime de baixas temperaturas) e não no aperfeiçoamento de técnicas numéricas de primeiros princípios. A escolha manual desses parâmetros já basta na investigação desse efeito.

1.1.2.1 Regimes do Modelo de Anderson

Apresentamos até aqui as grandezas físicas que existem no Modelo de Anderson juntamente com seus respectivos significados. Vamos agora relacioná-las entre si para poder compreender o mecanismo de formação de um momento magnético de uma impureza inserida na banda de condução metálica.

O Hamiltoniano de Anderson deve ser analisado em termos dos parâmetros ϵ_d , $\Gamma = \pi \rho V^2$ (ρ é a densidade de estados avaliada no nível de Fermi), U e pela temperatura T .

Vamos inicialmente analisar a situação de baixas temperaturas. No limite $\Gamma \rightarrow 0$ a impureza encontra-se desacoplada da banda de condução e os auto-estados da impureza podem ser classificados segundo os autovalores de $n_d = \sum_{\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}$, dados por 0, 1 e 2, onde as energias são dadas por $E_0 = 0$, $E_1 = \epsilon_d$ e $E_2 = 2\epsilon_d + U$, respectivamente.

No caso em que $\Gamma \neq 0$, os estados do orbital de impureza acoplam-se aos estados banda de condução e por isso passa a existir uma dinâmica de troca de carga que acaba por introduzir um alargamento nos níveis de energia da impureza.

No regime $|\epsilon_d| \gg \Gamma$ e $U \rightarrow \infty$ para $\epsilon_d < \epsilon_F$, o orbital unicamente ocupado é favorecido ocorrendo a formação de um momento magnético localizado na impureza. Este limite é conhecido como regime Kondo.

O Efeito Kondo pode ser muito bem descrito por uma densidade de estados de impureza centrada no nível de Fermi com uma largura da ordem da energia de Kondo, ou seja, $\delta \sim kT_K$.

O Efeito Kondo com essa aguda e estreita ressonância situada na energia de Fermi função da temperatura de Kondo leva o nome, como já mencionamos, de *Ressonância de Kondo*.

Cálculos usando o NRG (Capítulo 3) mostram a dependência precisa da densidade espectral com a energia e também mostram que além da concentração de estados em torno da vizinhança do nível de Fermi, existe simultaneamente concentrações na região das energias ϵ_d e $\epsilon_d + U$.

Isso significa que temos duas ressonâncias adicionais, sendo que a de maior importância é a que está situada no nível de Fermi (Ressonância de Kondo).

Um outro regime é com $|\epsilon_d| \ll \Gamma$ e $U \approx \Gamma$, o estado duplamente ocupado também torna-se acessível e o orbital de impureza fica parcialmente ocupado com dois elétrons. Nesse caso, não se tem a formação de momento magnético.

1.2 O Modelo de Kondo versus O Modelo de Anderson

Vamos utilizar uma transformação que conecta os Modelos de Anderson e de Kondo. Essa transformação chama-se transformação de Schrieffer & Wolff e é baseada no fato do Modelo de Anderson possuir dois graus de liberdade adicionais com relação ao modelo de Kondo, isto é, o Hamiltoniano de Anderson permite as configurações dupla e vazia no sítio da impureza, estados de impureza que não ocorrem no Modelo de Kondo. Isso porque já vimos que no Modelo de Kondo o momento magnético localizado já se encontra formado, enquanto que no Modelo de Anderson, podemos estudar quais são as condições necessárias para sua formação.

Essa transformação, a partir de certas condições, essencialmente consiste em diagonalizar o Hamiltoniano de Anderson dentro do subespaço de ocupação única da impureza, caso do regime Kondo. Ela nos diz que o acoplamento $J_{\vec{k}, \vec{q}}$ que aparece no Hamiltoniano de Kondo (1.9) está vinculado com os parâmetros do Hamiltoniano de Anderson por

$$J_{\vec{k}, \vec{q}} = -V_{\vec{k}d}^* V_{\vec{q}d} \left(\frac{1}{U + \epsilon_d - \epsilon_{\vec{q}}} + \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_d} \right). \quad (1.17)$$

Essa é a interação de troca dos spins dos elétrons itinerantes do mar de Fermi com o elétron localizado na impureza que aparece no Modelo de

Kondo. Ela se dá por meio da hibridização, da repulsão coulombiana no sítio da impureza e da energia da impureza, parâmetros que aparecem no Modelo de Anderson. A validade dessa expressão limita-se ao intervalo em que as condições $|\epsilon_{\vec{k}}| \ll |U + \epsilon_d - \epsilon_F|$ e $|\epsilon_{\vec{k}}| \ll |\epsilon_d - \epsilon_F|$ são satisfeitas de modo que o Efeito Kondo ocorra no Modelo de Anderson quando $U + \epsilon_d > \epsilon_F$, $\epsilon_d < \epsilon_F$ e $\epsilon_{\vec{k}} \sim \epsilon_F$ em uma interação antiferromagnética.

É sempre bom lembrar, todos os parâmetros dos modelos costumam ser avaliados no nível de Fermi, isso porque estamos interessados exclusivamente em excitações de baixas energias. Dessa maneira, vemos que existe uma conexão simples entre os modelos de Kondo e de Anderson dada por

$$J = -\frac{V^2 U}{|\epsilon_d| (U - |\epsilon_d|)}. \quad (1.18)$$

A expressão (1.18) é um resultado formal que mostra a equivalência entre esses importantíssimos modelos de impurezas magnéticas, isto é, podemos descrever o Efeito Kondo em um metal com uma impureza utilizando-se tanto do Hamiltoniano de Kondo quanto do Hamiltoniano de Anderson. Essa relação será novamente utilizada quando nos referirmos aos pontos fixos do Modelo de Anderson no contexto do Grupo de Renormalização Numérico (NRG) no Capítulo 3.

Capítulo 2

A Condutância Diferencial

Neste ponto da tese, estamos habilitados a adentrar algebricamente no sistema físico que foi alvo de nossa pesquisa no decorrer dos últimos tempos.

Estamos alicerçados pelos fundamentos teóricos apresentados no Capítulo 1 para realmente compreender as medidas experimentais e resultados teóricos de STM. É bom lembrar que esses fundamentos descrevem o espalhamento eletrônico dentro de uma banda de condução metálica por um orbital de impureza e as conseqüências disso para a formação de um momento magnético localizado. Esse efeito também estará presente no sistema de STM e assim poderemos verificar que a manifestação do Efeito Kondo ou Ressonância de Kondo ressurgem em um novo contexto, o contexto da microscopia de tunelamento.

Sabemos que a passagem de corrente elétrica existente entre a superfície metálica e a ponta de prova do microscópio ocorre quando aplicamos uma voltagem entre eles (Figura 1.1). Precisamos portanto de um Hamiltoniano que descreva esse processo e é por isso que um Hamiltoniano que estabeleça esse mecanismo de tunelamento entre o substrato e a ponta se faz necessário. O Hamiltoniano de Tunelamento é o da expressão (1.3).

O Hamiltoniano de Tunelamento será tratado perturbativamente pela Fórmula de Kubo e incluirá dois canais para o fluxo da corrente. Aqui imaginamos que a corrente elétrica possa fluir tanto da ponta de prova para a banda de condução quanto para a impureza e vice-versa, por isso dizemos que nosso tunelamento possui dois canais.

A presença da impureza faz com que o tunelamento seja influenciado pela Ressonância de Kondo, pelas as oscilações de Friedel e a pela Ressonância de Fano. Esse último é conseqüência do Hamiltoniano de Anderson possuir um nível de energia discreto acoplado ao contínuo de energias da

banda de condução e por existir dois canais de tunelamento presentes no Hamiltoniano de Tunelamento. Esse canais promovem interferências construtivas e destrutivas no sinal da corrente elétrica.

2.1 Cálculo da Condutância de Contato no sistema de STM

O cálculo da corrente de tunelamento é feito usando-se a fórmula de Kubo [15]. Essa fórmula nos diz que os sistemas são conectados por um Hamiltoniano perturbativo. Em nosso sistema é dado pelo Hamiltoniano de Tunelamento. A corrente de tunelamento portanto é

$$I = -e \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} dt \left\langle \left[\frac{dN_P}{dt}(\tau), H_T(t) \right] \right\rangle, \quad (2.1)$$

onde a média que aparece nessa expressão é uma média termodinâmica sobre os estados do Hamiltoniano total não perturbado ($H_o = H_o^S + H_o^P$). O cálculo da corrente necessita como mostra a fórmula de Kubo da taxa do operador número de partículas e do operador de tunelamento como operadores explicitamente dependentes do tempo, porém avaliados em tempos distintos. A dependência temporal pode ser encontrada escrevendo o Hamiltoniano de tunelamento como

$$H_T(\tau) = e^{\frac{iH_o\tau}{\hbar}} H_T e^{-\frac{iH_o\tau}{\hbar}} = e^{\frac{iK_o\tau}{\hbar}} \left(e^{\frac{i\mu_P N_P \tau}{\hbar}} H_T e^{-\frac{i\mu_P N_P \tau}{\hbar}} \right) e^{-\frac{iK_o\tau}{\hbar}}, \quad (2.2)$$

com $K_o^S = H_o^S - \mu_S N_S$ e $K_o^P = H_o^P - \mu_P N_P$. N_S e N_P são os operadores número de partículas da superfície e da ponta de prova, respectivamente, μ_S e μ_P são os associados potenciais químicos, $H_o = K_o + \mu_S N_S + \mu_P N_P$ com $K_o = K_o^S + K_o^P$. Devemos lembrar que $\mu_P - \mu_S = \phi$ e aqui usamos como origem $\mu_S = 0$. Isso conduz à

$$\begin{aligned} H_T(\tau) &= t_c \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} e^{\frac{iK_o\tau}{\hbar}} \left(\psi_{\vec{k}} \left(\vec{R} \right) c_{s\vec{k}\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} e^{-\frac{i\mu_P\tau}{\hbar}} + H.C. \right) e^{-\frac{iK_o\tau}{\hbar}} \\ &+ t_d \sum_{\vec{q}, \sigma} e^{\frac{iK_o\tau}{\hbar}} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} e^{-\frac{i\mu_P\tau}{\hbar}} + H.C. \right) e^{-\frac{iK_o\tau}{\hbar}} \\ &= H_{T,t_c}(\tau) + H_{T,t_d}(\tau). \end{aligned} \quad (2.3)$$

O procedimento é repetido para a taxa do operador número de partículas,

$$\frac{dN_P}{dt}(0) = \frac{i}{\hbar} [H, N_P] = \frac{i}{\hbar} [H_{T,t_c}, N_P] + \frac{i}{\hbar} [H_{T,t_d}, N_P], \quad (2.4)$$

$$\frac{dN_P}{dt}(0) = \frac{i}{\hbar} t_c \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \left(\psi_{\vec{k}}(\vec{R}) c_{s\vec{k}\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} - H.C. \right) + \frac{i}{\hbar} t_d \sum_{\vec{q}, \sigma} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} - H.C. \right), \quad (2.5)$$

donde finalmente chegamos à

$$\begin{aligned} \frac{dN_P}{dt}(\tau) &= \frac{i}{\hbar} t_c \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} e^{\frac{iK_0\tau}{\hbar}} \left(\psi_{\vec{k}}(\vec{R}) c_{s\vec{k}\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} e^{-\frac{i\mu_P\tau}{\hbar}} - H.C. \right) e^{-\frac{iK_0\tau}{\hbar}} \\ &+ \frac{i}{\hbar} t_d \sum_{\vec{q}, \sigma} e^{\frac{iK_0\tau}{\hbar}} \left(c_{d\sigma}^\dagger c_{p\vec{q}\sigma} e^{-\frac{i\mu_P\tau}{\hbar}} - H.C. \right) e^{-\frac{iK_0\tau}{\hbar}} \\ &= \frac{dN_{P,t_c}}{dt}(\tau) + \frac{dN_{P,t_d}}{dt}(\tau). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Uma interpretação útil para a corrente total de tunelamento é entendê-la como a superposição de quatro termos que nascem da expressão de Kubo, isto é,

$$\begin{aligned} I &= (-e) \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} dt \left\langle \left[\frac{dN_{P,t_c}}{dt}(\tau), H_{T,t_c}(t) \right] \right\rangle \\ &+ (-e) \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} dt \left\langle \left[\frac{dN_{P,t_c}}{dt}(\tau), H_{T,t_d}(t) \right] \right\rangle \\ &+ (-e) \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} dt \left\langle \left[\frac{dN_{P,t_d}}{dt}(\tau), H_{T,t_c}(t) \right] \right\rangle \\ &+ (-e) \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} dt \left\langle \left[\frac{dN_{P,t_d}}{dt}(\tau), H_{T,t_d}(t) \right] \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$I = I_{t_c,t_c} + I_{t_c,t_d} + I_{t_d,t_d} + I_{t_d,t_c}. \quad (2.8)$$

Em nosso cálculo trabalhamos com $V_{\vec{k}d} = V_{\vec{k}d}^* = V$ e com bandas de condução chatas de densidades ρ_S e ρ_P .

Os termos I_{t_c,t_c} e I_{t_d,t_d} representam o fluxo de corrente elétrica da ponta metálica para a banda de condução do metal hospedeiro e para o orbital de

impureza (e vice-versa) respectivamente, enquanto que as contribuições I_{t_c, t_d} e I_{t_d, t_c} devem ser entendidos como os causadores das interferências de Fano.

Esses dois últimos termos são os responsáveis pelas interferências no sinal da corrente, isso acontece porque a intensidade dessas contribuições é proporcional ao produto desses canais de tunelamento.

A forma explícita de cada um dos termos da corrente é (detalhes no Apêndice B)

$$I_{t_d, t_c} = \frac{4e}{\hbar} t_c t_d V \rho_P \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \phi)] \Im \left\{ \sum_{\vec{k}} \frac{\psi_{\vec{k}}^* (\vec{R})}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^S + i\eta} G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \right\}, \quad (2.9)$$

$$I_{t_c, t_d} = \frac{4e}{\hbar} t_c t_d V \rho_P \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \phi)] \Im \left\{ \sum_{\vec{k}} \frac{\psi_{\vec{k}} (\vec{R})}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^S + i\eta} G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \right\}, \quad (2.10)$$

$$I_{t_d, t_d} = \frac{4e}{\hbar} t_d^2 \rho_P \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \phi)] \Im \{ G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \}, \quad (2.11)$$

$$I_{t_c, t_c} = \frac{4e}{\hbar} t_c^2 \rho_P \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \phi)] \Im \{ G^{Ret}(\epsilon) \}, \quad (2.12)$$

onde

$$G^{Ret}(\epsilon) = \sum_{N, M} Z_S^{-1} \left| \langle N | \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^* (\vec{R}) c_{s\vec{k}} | M \rangle \right|^2 \times \frac{(\exp(-\beta E_N) + \exp(-\beta E_M))}{\epsilon + E_N - E_M + i\delta}. \quad (2.13)$$

Podemos reescrever a expressão (2.13) em termos da função de Green da impureza

$$\begin{aligned}
G^{Ret}(\epsilon) = & \left\{ V^2 \left[\sum_{\vec{k}} \frac{\psi_{\vec{k}}^*(\vec{R})}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^S + i\eta} \right] \times \left[\sum_{\vec{k}} \frac{\psi_{\vec{k}}(\vec{R})}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^S + i\eta} \right] G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \right. \\
& \left. + \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^S + i\eta} \right\}. \tag{2.14}
\end{aligned}$$

Maiores detalhes da dedução da expressão (2.14) encontram-se no Apêndice B.

Vamos dar uma interpretação física a esses termos, começando com as parcelas que descrevem tunelamentos diretos, ou seja, aquelas proporcionais as amplitudes t_c^2 e t_d^2 . Essas parcelas não geram as interferências de Fano, pois elas não são proporcionais ao produto dos canais de tunelamento. Depois da operação $G = \frac{\partial I}{\partial \phi}$, vemos que elas são proporcionais à derivada da função de Fermi. Essa derivada desempenha um papel de filtro energético sobre os elétrons itinerantes e ela nos diz que os elétrons com energia na região do potencial elétrico e dentro da faixa térmica kT são os relevantes para o tunelamento. A derivada da função de Fermi seleciona portanto, os elétrons térmicos.

Temos ainda nessa mesma classe, as parcelas proporcionais à parte imaginária do propagador de impureza. Essa parte imaginária é essencialmente a densidade espectral da impureza, isto é, $\rho_d(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im \{ G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \}$. Ela nos diz que os elétrons relevantes para o tunelamento são aqueles espalhados pela impureza. Podemos concluir que as parcelas que dependem do produto dessas duas quantidades descrevem uma competição entre esses dois mecanismos seletivos de elétrons, os elétrons térmicos energeticamente próximos à região do potencial e os elétrons espalhados pelo orbital de impureza.

Devemos notar que a densidade espectral da impureza aparece também no tunelamento direto entre as banda de condução, ou seja, uma quantidade localizada (impureza) presente na parte itinerante (bandas de condução) do sistema. Essa mistura não ocorrerá quando utilizarmos o NRG no Capítulo 3.

Uma segunda classe de parcelas da expressão para condutância diferencial é aquela que não incorpora esses dois filtros eletrônicos (só existe a derivada da função de Fermi). Ela introduz as interferências de Fano devido à proporcionalidade com o produto dos canais de tunelamento $t_c t_d$.

2.2 Densidade Espectral da Impureza

A determinação da densidade espectral da impureza não é uma tarefa simples. O caso em que podemos calcular analiticamente tal quantidade sem grandes dificuldades é o caso não interagente, também conhecido como Modelo do Nível Ressonante, mas por não manifestar o efeito Kondo esse deixa de ser um caso interessante.

O caso com correlação eletrônica permite apenas a determinação de expressões aproximadas para determinados regimes, ou seja, não existe uma expressão fechada que represente a densidade espectral em todo o intervalo de energias. Veremos que a solução para essa questão está em usar o NRG. O NRG permite a obtenção da densidade espectral por um processo que é numericamente exato. Isso será tratado mais a seguir, pois aqui apresentaremos o caso não interagente (analiticamente exato) seguido do caso interagente e as aproximações mais comumente utilizadas.

2.2.1 Caso Não Interagente (Modelo do Nível Ressonante)

O Modelo do Nível Ressonante é aquele em que não existe correlação eletrônica no sítio da impureza, ou seja, basta fazer $U = 0$ em (1.14) para termos

$$\mathcal{H}_{SIM} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}d} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\vec{k}d}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \right) \quad (2.15)$$

como o Hamiltoniano de um metal hospedeiro com uma impureza não magnética.

Nosso objetivo é obter a densidade espectral de impureza e relacionar sua largura ao tempo de vida que um elétron possui ao passar pelo orbital da impureza. A conexão será feita quando mostrarmos que essa largura é a mesma que a obtida pela regra de ouro de Fermi, cuja expressão pudemos calcular anteriormente (seção 1.1.2).

Aqui ao particularizarmos o cálculo desse tempo de vida para o Modelo do Nível Ressonante, estaremos também determinando uma expressão analítica da densidade espectral da impureza, pois nosso maior interesse está em mostrar que a densidade espectral de operadores fermiônicos rege toda a

descrição do tunelamento eletrônico.

O caminho algébrico que escolhemos para a determinação dessa densidade é o da Teoria de Espalhamento. Esse formalismo será ilustrativo para estabelecer a conexão entre a defasagem das funções de onda dos elétrons de condução da banda metálica e a variação na densidade de estados quânticos devido à introdução da impureza no metal. Essa variação é a densidade espectral da impureza propriamente dita.

Veremos no Capítulo 3 que densidades espectrais são de extrema importância para explicar a condutância de contato no sistema de STM com correlação eletrônica e é bom lembrar que no caso correlacionado elas serão calculadas utilizando-se o NRG.

Iniciar o formalismo da Teoria de Espalhamento nos conduz a algumas definições que amarram Funções de Green com a desejada determinação da densidade espectral da impureza.

Vamos primeiramente imaginar um dado Hamiltoniano em sua base diagonal

$$H = \sum_{\alpha,\sigma} \epsilon_{\alpha} c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\alpha\sigma}, \quad (2.16)$$

cuja densidade de estados é definida por

$$\rho(\epsilon) = \sum_{\alpha} \delta(\epsilon - \epsilon_{\alpha}). \quad (2.17)$$

A expressão (2.17) é uma consequência imediata do Hamiltoniano (2.16) e com uma certa criatividade, podemos reproduzi-la a partir da definição básica de Função de Green.

Sabemos que é possível trabalhar com funções de Green tanto no espaço dos tempos como no espaço das energias. Nossa escolha de qual espaço é o mais conveniente, fica guiada por nosso interesse em saber quais são as energias envolvidas dos estados de condução do mar de elétrons espalhados pela impureza. É por isso que trabalharemos com funções de Green no espaço das energias, ambas as funções estão ligadas pela Transformada de Fourier.

A Transformada de Fourier gera a Função de Green no espaço das

energias a partir da Função de Green no espaço dos tempos,

$$G^{\pm}(\epsilon) = \int G^{\pm}(t) e^{i\epsilon^{\pm}t/\hbar} dt, \quad (2.18)$$

onde $\epsilon^{\pm} = \epsilon \pm i\delta$ com $\delta \rightarrow 0$. Os sinais denotam a causalidade quântica das Funções de Green retardada e avançada, que no contexto de superfícies de Fermi faz com que a Função de Green retardada represente excitações de elétrons e a Função de Green avançada represente excitações de buracos, ou seja, sempre existirá uma anti-partícula associada à criação de uma partícula. O sinal positivo é para o caso retardado e o negativo para o caso avançado. As funções retardada e avançada ficam portanto bem determinadas pela seguinte expressão

$$(\epsilon \pm i\delta - H) G^{\pm}(\epsilon) = I. \quad (2.19)$$

A escolha de uma representação interessante para as funções $G^{\pm}(\epsilon)$ é obtida calculando-se seus elementos de matriz na base diagonal de (2.16). Esse cálculo conduz à

$$G_{\alpha'\alpha''}^{\pm}(\epsilon) = \langle \alpha' | G^{\pm}(\epsilon) | \alpha'' \rangle = \frac{\delta_{\alpha'\alpha''}}{(\epsilon \pm i\delta - \epsilon_{\alpha'})}. \quad (2.20)$$

Essa base diagonal é considerada interessante, pois os pólos de uma Função de Green representam as energias de excitação do sistema físico estudado.

Percebemos imediatamente a relação existente entre a desejada definição de densidade de estados $\rho(\epsilon)$ com as funções de Green no espaço das energias. A densidade de estados pode ser encontrada portanto, calculando-se a parte imaginária do traço do propagador associado ao Hamiltoniano diagonal, ou seja,

$$\rho(\epsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \Im Tr G^{\pm}(\epsilon), \quad (2.21)$$

onde \Im significa parte imaginária e Tr significa traço sobre os estados da base diagonal.

Vamos agora incrementar nosso Hamiltoniano livre com um termo que represente um potencial de um centro espalhador, para isso basta reinterpretar o Hamiltoniano (2.16) como $H = H_0 + V$, onde V é o potencial

espalhador. No sistema de impurezas o termo V pode ser entendido como a contribuição de impureza no Hamiltoniano total e como de costume H_0 é o gás de elétrons livres. Assim, a equação (2.19) se torna

$$(\epsilon^+ - H_0 - V) G^+(\epsilon) = I, \quad (2.22)$$

onde estamos nos restringindo apenas à função de Green retardada. Façamos agora um pouco de álgebra em busca de uma expressão que nos forneça a variação na densidade de estados (densidade espectral da impureza). Para isso associamos ao Hamiltoniano livre H_0 a função de Green $G_0^+(\epsilon)$ e multiplicamos (2.22) por $G_0^+(\epsilon)$ para ganharmos

$$G^+ = G_0^+ + G_0^+ T(\epsilon^+) G_0^+, \quad (2.23)$$

onde $T(\epsilon^+)$ é a matriz de espalhamento apresentada em sua forma perturbativa dada por

$$T(\epsilon^+) = V + V G_0^+ V + V G_0^+ V G_0^+ V + \dots = V (I - G_0^+ V)^{-1}. \quad (2.24)$$

Felizmente a série contida no lado direito da expressão para a matriz de espalhamento, expressão (2.24), é uma série geométrica de infinitos termos, cuja soma é conhecida, permitindo fazer desse cálculo perturbativo um tratamento exato na obtenção da densidade espectral. Seguindo o mesmo raciocínio, podemos reescrever a expressão (2.23) como

$$G^+ = (I - G_0^+ V)^{-1} G_0^+. \quad (2.25)$$

Argumentamos anteriormente por razões exclusivamente físicas que o centro espalhador altera a densidade de estados do Hamiltoniano livre H_0 e por isso a mudança nessa densidade induzida pelo potencial V pode ser escrita como $\Delta\rho(\epsilon) = \rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon)$. Assim, a expressão (2.21) com V independente da energia, assume a seguinte estrutura

$$\Delta\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr} (G^+(\epsilon) - G_0^+(\epsilon)) = \frac{1}{\pi} \Im \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln \left(\det (I - G_0^+ V)^{-1} \right), \quad (2.26)$$

onde usamos que $TrG^+ = -\frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln(\det G^+)$ e representa a variação na densidade de estados. Temos que

$$\Delta\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \Im \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln(\det T(\epsilon^+)) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial \eta(\epsilon)}{\partial \epsilon}, \quad (2.27)$$

onde

$$\eta(\epsilon) = \arg \det T(\epsilon^+) \quad (2.28)$$

é a definição da diferença de fase para uma função de onda espalhada por um centro espalhador.

Temos agora condições de implementar o formalismo de espalhamento contido nas expressões de (2.19) até (2.28) para o Hamiltoniano (2.15). Vamos assim, calcular alguns elementos de matriz apropriados de (2.15).

Esses elementos de matriz levam a sistemas lineares cujas incógnitas são funções de Green da forma $G_{p,q}^+(\epsilon) = \langle p | G^+(\epsilon) | q \rangle$, $p, q = d, \vec{k}$. Assim sendo, nosso problema está equacionado e só nos resta extrair a densidade de estados a partir da expressão

$$TrG^+(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k},\vec{k}}^+(\epsilon) + G_{d,d}^+(\epsilon), \quad (2.29)$$

pois os propagadores de nosso sistema (metal+impureza) são os elétrons itinerantes da banda de condução e o elétron localizado na impureza. Os elétrons de condução não podem ser descritos por propagadores livres do Hamiltoniano do gás de elétrons e por isso devemos entender a Função de Green $G_{\vec{k},\vec{k}}^+(\epsilon)$ como um propagador que descreve um "quase" elétron, ou seja, uma partícula efetiva com parâmetros próprios efetivos devido ao meio em que está inserido.

O primeiro sistema fundamental que queremos destacar é o que determina a função de Green da impureza $G_{d,d}^+(\epsilon)$. Tomando os elementos de matrizes apropriados temos,

$$(\epsilon^+ - \epsilon_d) G_{d,d}^+(\epsilon) = 1 + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}d}^* G_{\vec{k},d}^+(\epsilon), \quad (2.30)$$

$$(\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}}) G_{\vec{k},d}^+(\epsilon) = V_{\vec{k}d}^* G_{d,d}^+(\epsilon). \quad (2.31)$$

A solução do sistema das equações (2.30) e (2.31) é

$$G_{d,d}^+(\epsilon) = \frac{1}{\left(\epsilon^+ - \epsilon_d - \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}d}|^2 / (\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}})\right)}. \quad (2.32)$$

O segundo sistema de equações é para a determinação de $G_{\vec{k},\vec{k}}^+(\epsilon)$,

$$(\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}}) G_{\vec{k},\vec{q}}^+(\epsilon) = \delta_{\vec{k},\vec{q}} + V_{\vec{k}d} G_{d,\vec{q}}^+(\epsilon), \quad (2.33)$$

$$(\epsilon^+ - \epsilon_d) G_{d,\vec{q}}^+(\epsilon) = \sum_{\vec{p}} V_{\vec{p}d}^* G_{\vec{p},\vec{q}}^+(\epsilon), \quad (2.34)$$

de onde tiramos

$$G_{\vec{k},\vec{k}}^+(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}})} + \frac{|V_{\vec{k}d}|^2}{(\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}})^2} G_{d,d}^+(\epsilon). \quad (2.35)$$

Percebemos no cálculo do propagador associado à banda de condução do mar de elétrons que esse é o propagador do elétron livre expresso pelo primeiro termo adicionado do propagador da impureza modulado por uma amplitude que é função da energia e da hibridização.

Isso significa que a Função de Green total é uma mistura entre as funções de Green do elétron livre e da impureza, pois é a impureza que introduz uma distorção no meio de propagação do elétron livre. Essa ocorrência verifica-se apenas para os elétrons itinerantes, pois vemos que no caso da impureza não existe tal mistura de funções de Green. A explicação para isso está no fato do elétron da impureza ser um estado localizado no átomo da impureza.

Assim, podemos agrupar as soluções e finalmente mostrar que a densidade de estados é proporcional à

$$TrG^+(\epsilon) - TrG_0^+(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln \left(\epsilon^+ - \epsilon_d - \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}d}|^2 / (\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}}) \right) \quad (2.36)$$

com

$$\det T(\epsilon^+) = \left(\epsilon^+ - \epsilon_d - \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}d}|^2 / (\epsilon^+ - \epsilon_{\vec{k}}) \right)^{-1}. \quad (2.37)$$

A expressão (2.28) nos leva à

$$\eta(\epsilon) = -\frac{\Gamma(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon_d - \Lambda(\epsilon)}, \quad (2.38)$$

onde

$$\Gamma(\epsilon) = \pi \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}d}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}), \quad (2.39)$$

$$\Lambda(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}d}|^2}{(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}})}. \quad (2.40)$$

Estamos aptos a algumas simplificações antes de aplicar a expressão (2.28). Nossa hipótese consiste em assumir que a densidade de estados não dependa da energia (banda de condução chata) e que a dependência da hibridização com \vec{k} seja negligenciável ao ponto de avaliá-la somente no nível de Fermi, ou seja, $V_{\vec{k}d} = V$.

A expressão para $\Lambda(\epsilon)$ também é avaliada no nível de Fermi, assim podemos definir $\tilde{\epsilon}_d = \epsilon_d + \Lambda(\epsilon_F)$ e finalmente determinar a densidade espectral de impureza como sendo uma Lorentziana de largura 2Γ , praticamente centrada na energia da impureza. Na prática, todas as grandezas aqui dependentes da energia são avaliadas no nível de Fermi, isso porque nosso interesse é o cálculo de propriedades termodinâmicas à baixas temperaturas, de modo que avaliar tais quantidades no nível de Fermi introduz erros realmente desprezíveis.

A densidade espectral da impureza finalmente é

$$\Delta\rho(\epsilon) = \frac{\Gamma/\pi}{(\epsilon - \tilde{\epsilon}_d)^2 + \Gamma^2} \equiv \rho_{imp}(\epsilon), \quad (2.41)$$

onde $\Gamma = \pi\rho V^2$ e ρ é a densidade de estados.

Aqui mostramos que a largura da densidade espectral de impureza está associada ao tempo de vida do elétron quando ele passa pelo orbital de impureza, pois o cálculo usando-se a regra de ouro de Fermi conduz ao mesmo resultado (seção 1.1.2). Mostramos também, a existência de uma única ressonância praticamente estabelecida na energia de impureza e por isso leva o nome de Modelo do Nível Ressonante.

2.2.2 Caso Interagente

Vimos que a função de Green da impureza pode ser determinada analiticamente para o caso não interagente, mas para o caso interagente a dificuldade está na determinação da auto-energia $\Sigma(\epsilon)$ do propagador que aparece no denominador dessa função de Green.

Destacamos aqui algumas aproximações válidas para determinados regimes.

No caso $T < T_K$ costuma-se assumir que $\Im \Sigma(\epsilon) = \frac{\Gamma}{2}$ e $\Re \Sigma(\epsilon) = \epsilon - \epsilon_d - \frac{(\epsilon - \alpha)}{2k_B T_K} \Gamma$, onde Γ é a largura do nível ϵ_d e α um parâmetro fenomenológico. Tudo é feito na aproximação $\delta(\epsilon - \phi)$ para a superfície de Fermi [16]. Existe também uma expansão do tipo YAMADA com uso da aproximação $\delta(\epsilon - \phi)$ para a superfície de Fermi e a corrente I fica dependente de termos proporcionais à $\frac{T}{T_K}$ [17].

No caso $T > T_K$ faz-se a aproximação usando-se teoria de perturbação com $\delta(\epsilon - \phi)$ para a superfície de Fermi. A corrente I fica dependente de termos proporcionais à $\ln\left(\frac{T}{T_K}\right)$ [17]. Outra alternativa é utilizar a aproximação noncrossing approximation (NCA) [18].

Percebemos que essas aproximações não permitem a obtenção de uma expressão fechada para qualquer regime térmico. Mostraremos no capítulo seguinte que o NRG permitirá resolver por completo essa questão.

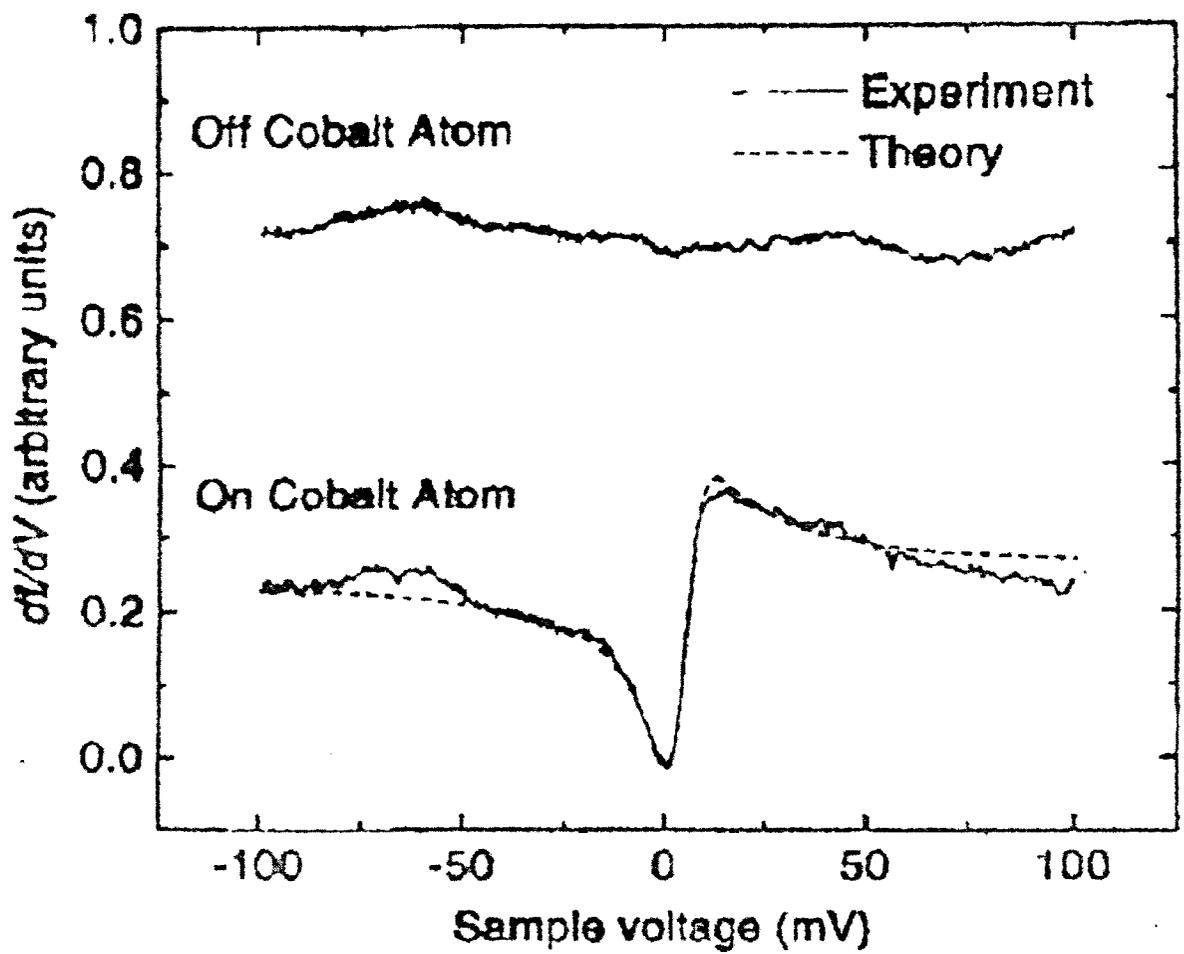


Figura 2.1: Medidas de STM sobre um átomo de Co no Au(111) em $T = 4K$ e seu respectivo ajuste fenomenológico. Fonte: SCIENCE VOL. 280, 567, 1998.

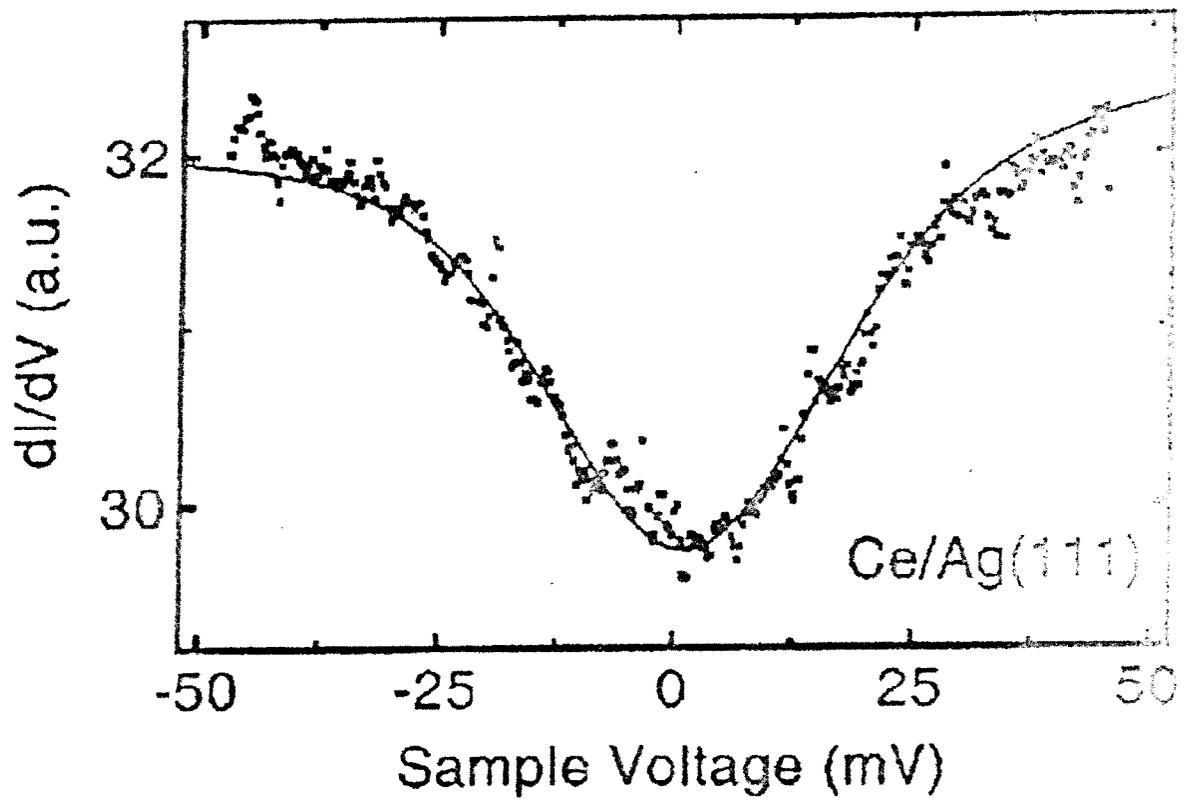


Figura 2.2: Medidas de STM e ajuste feito com o NCA em $T = 5K$ sobre um átomo de Ce no Ag(111) em $T = 5K$. Fonte: PRL 80,2893, 1998.

Capítulo 3

O Grupo de Renormalização e a Condutância Diferencial

O método do Grupo de Renormalização começou a ser utilizado em problemas de matéria condensada por Wilson, mas originalmente a aplicação foi destinada à determinação de expoentes críticos em sistemas com transição de fase de segunda ordem. Sistemas com transição de fase de segunda ordem são aqueles que ao se aproximarem da temperatura crítica T_c , possuem suas quantidades físicas comportando-se da forma $(T - T_c)^\nu$, onde ν é o expoente crítico. Vamos agora introduzir o que vem a ser o Grupo de Renormalização. O Grupo de Renormalização é um mapeamento R de um Hamiltoniano $H(K)$, cuja especificação é determinada por um conjunto de constantes de acoplamento $K = (K_1, K_2, \dots)$. Formalmente podemos expressar isso da forma

$$R\{H(K)\} = H(K') \quad (3.1)$$

ou em notação mais compacta

$$R(K) = K'. \quad (3.2)$$

É bom entender essa transformação como uma transformação que é a mais geral possível, ou seja, costumeiramente ela não é linear. A transformação do Grupo de Renormalização consiste em eliminar os estados de alta energia fazendo com que o Hamiltoniano seja válido apenas em um intervalo reduzido de energias. A transformação pode ser identificada por um parâmetro que chamaremos aqui de α que especifica a razão entre a nova escala

de energia com a antiga. A seqüência de transformações

$$K' = R_\alpha(K), K'' = R_\alpha(K'), \dots \quad (3.3)$$

gera uma seqüência de pontos ou uma trajetória no espaço K .

Um dos principais conceitos dentro da Teoria do Grupo de Renormalização é o conceito de ponto fixo dentro do espaço K . Um ponto fixo K^* é aquele ponto que é invariante sob a transformação

$$R_\alpha(K^*) = K^*. \quad (3.4)$$

As trajetórias geradas pela aplicação sucessiva da transformação do Grupo de Renormalização tendem a se aproximarem ou a se afastarem do ponto fixo. Essa aproximação ou afastamento pode ser estudada linearizando a transformação na vizinhança do ponto fixo, ou seja,

$$R_\alpha(K^* + \delta K) = K^* + L_\alpha^* \delta K, \quad (3.5)$$

onde a transformação L_α^* satisfaz à equação de autovalores

$$L_\alpha^* O_n^*(\alpha) = \lambda_n^* O_n^*(\alpha), \quad (3.6)$$

onde o conjunto dos vetores $O_n^*(\alpha)$ serve de base para δK .

O mecanismo controlador do comportamento das trajetórias é ditado pelos autovalores λ_n^* . A aplicação da transformação R_α na vizinhança do ponto fixo m vezes conduz à

$$R_\alpha^m(K^* + \delta K) = K^* + \sum_n \delta K_n \lambda_n^{*m} O_n^*(\alpha), \quad (3.7)$$

onde foi usado $\delta K = \sum_n \delta K_n \lambda_n^* O_n^*(\alpha)$. Os autovalores λ_n^* são classificados como relevantes ($\lambda_n^* > 1$), irrelevantes ($\lambda_n^* < 1$) e marginais ($\lambda_n^* = 1$). Os pontos fixos estáveis do modelo possuem autovalores irrelevantes, ou seja, as trajetórias se aproximam do ponto fixo com o aumento de m , enquanto que para o caso de autovalores relevantes essas trajetórias se distanciam do ponto.

O caso de autovalores marginais é um caso especial e os comporta-

mentos das trajetórias só ficam bem definidos fazendo-se o estudo de R_α com uma expansão superior a ordem linear.

É comum encontrar o termo "crossover" no contexto de Grupo de Renormalização. Denominamos região de "crossover" aquela região que deixa de ser influenciada por um determinado ponto fixo e passa a ser influenciada por outro. Na seção seguinte discutiremos o Grupo de Renormalização aplicado ao Hamiltoniano de Anderson de uma impureza, seus respectivos pontos fixos e a interpretação física de cada um deles.

3.1 Grupo de Renormalização Numérico (NRG) e o Modelo de Anderson de uma impureza

Vamos implementar o Grupo de Renormalização a partir da expressão (1.14) para o Hamiltoniano de Anderson de uma impureza [19, 20, 21].

O Hamiltoniano de Anderson pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SIM} = & -\frac{1}{2}U + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2}U \right) c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \\ & + \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}d} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\vec{k}d}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \right) + \frac{1}{2}U \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Consideraremos a superfície de Fermi como isotrópica, ou seja, as energias cinéticas $\epsilon_{\vec{k}}$ dependem apenas do $|\vec{k}|$ em uma banda de condução com largura $2D$. Consideraremos que as hibridizações $V_{\vec{k}d}$ também dependam apenas do $|\vec{k}|$. Utilizando-se dessas considerações, o Hamiltoniano reescrito no espaço das energias fica igual à

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SIM} = & \sum_{\sigma} \int_{-D}^{+D} \epsilon a_{\epsilon\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma} d\epsilon + \sum_{\sigma} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2}U \right) c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \\ & + \frac{1}{2}U \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \\ & + \sum_{\sigma} \int_{-D}^{+D} d\epsilon \sqrt{\rho(\epsilon)} \left(V_d(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_d^*(\epsilon) c_{d\sigma}^\dagger a_{\epsilon\sigma} \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde a densidade monoelétrica de estados por spin é $\rho(\epsilon)$ e o operador

$a_{\epsilon\sigma}^\dagger$ cria um estado de onda s em torno da origem com energia ϵ . Esse operador satisfaz à relação $\{a_{\epsilon\mu}, a_{\epsilon'\sigma}^\dagger\} = \delta(\epsilon' - \epsilon) \delta_{\mu\sigma}$. Simplificaremos a densidade de estados $\rho(\epsilon)$ e a hibridização $V_d(\epsilon)$ como funções avaliadas no nível de Fermi, ou seja, $\rho(\epsilon) = \rho$ e $V_d(\epsilon) = V$. Esse passo é válido porque estamos interessados apenas em baixas excitações do espectro do Hamiltoniano. Vamos definir a variável $k \equiv \epsilon/D$ e medir a energia em termos da semi-largura da banda. Logo, definimos o operador $a_{k\sigma} \equiv \sqrt{D}a_{\epsilon\sigma}$ que satisfaz a relação fermiônica $\{a_{k\mu}, a_{k'\sigma}^\dagger\} = \delta(k - k') \delta_{\mu\sigma}$.

Essas simplificações conduzem ao Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SIM} = & D \sum_{\sigma} \int_{-1}^{+1} k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} dk + \sum_{\sigma} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2}U \right) c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} \\ & + \frac{1}{2}U \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1 \right)^2 \\ & + V \sum_{\sigma} \int_{-1}^{+1} dk \left(a_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

É conveniente expressar o Hamiltoniano dessa forma para estudar o caso simétrico ($2\epsilon_d + U = 0$), pois assim, o segundo termo do Hamiltoniano é zero. O caso simétrico apresenta simetria partícula-buraco, ou seja, o Hamiltoniano fica invariante sob as transformações $a_{k\sigma} \leftrightarrow a_{-k\sigma}^\dagger$ e $c_{d\sigma} \leftrightarrow -c_{d\sigma}^\dagger$.

Mostraremos agora o procedimento de Wilson desenvolvido inicialmente para o Modelo de Kondo, cujo objetivo é o de adequar o Hamiltoniano a um formato que seja numericamente tratável. Sabemos do insucesso da determinação de propriedades termodinâmicas à baixa temperaturas da Teoria de Perturbação. Essa gera integrais da forma

$$\int_{k_B T}^D \frac{d\epsilon}{\epsilon} \sim \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right). \quad (3.11)$$

Essa dependência com a temperatura originalmente surgiu no problema da resistividade elétrica mínima. Observamos que essa integral de dependência logarítmica com a temperatura diverge para $T = 0$. Wilson contornou essa dificuldade discretizando logaritmicamente a banda de condução. Ele dividiu as escalas de energia da banda em intervalos de modo que

$$D\Lambda^{-(n+1)} < \epsilon < D\Lambda^{-n}, \quad (3.12)$$

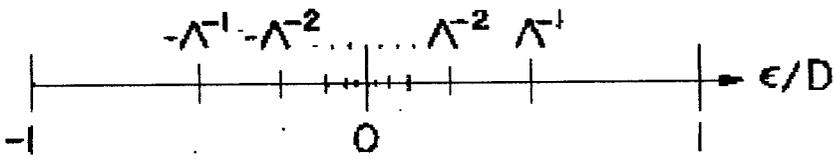


Figura 3.1: Discretização Logarítmica. $\Lambda^{-m-1} < |\epsilon/D| < \Lambda^{-m}$ com $m = 1, 2, \dots$ e $\Lambda > 1$. O índice m é um índice de intervalo dentro do espaço k e Λ é a razão entre dois valores consecutivos de energia. O limite $\Lambda \rightarrow 1$ recupera o espectro contínuo de energias.

com $n = 1, 2, \dots$, n é o índice de intervalo e $\Lambda > 1$. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente a discretização logarítmica.

Daremos detalhes dessa adequação para o Hamiltoniano de Anderson e logo em seguida generalizaremos a discretização logarítmica conforme a referência [22]. Começemos definindo um conjunto completo de funções ortonormais em cada intervalo n . Para isso usamos a série de Fourier

$$\psi_{np}^{\pm}(k) = \frac{\Lambda^{n/2}}{(1 - \Lambda^{-1})^{1/2}} \exp(\pm i\omega_n p k) \quad (3.13)$$

no intervalo $\Lambda^{-(n+1)} < \pm k < \Lambda^{-n}$, onde $\omega_n = \frac{2\pi\Lambda^n}{(1-\Lambda^{-1})}$ é a frequência de Fourier e o índice p é o índice harmônico de Fourier. Assim, podemos expandir os operadores $a_{k\sigma}$ nessa base, ou seja,

$$a_{k\sigma} = \sum_{np} [a_{np\sigma} \psi_{np}^+(k) + b_{np\sigma} \psi_{np}^-(k)], \quad (3.14)$$

onde a inversa da expansão é

$$a_{np\sigma} = \int_{-1}^{+1} dk [\psi_{np}^+(k)]^* a_{k\sigma} \quad b_{np\sigma} = \int_{-1}^{+1} dk [\psi_{np}^-(k)]^* a_{k\sigma}. \quad (3.15)$$

Os operadores $a_{np\sigma}$ e $b_{np\sigma}$ também obedecem às relações de anticomutação para férmions. Vamos primeiro estabelecer algumas relações entre os operadores $a_{np\sigma}$ e $b_{np\sigma}$ antes de reescrever o Hamiltoniano de Anderson nessa nova base. Por exemplo, temos que

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^{+1} k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} dk &= \frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{np} \Lambda^{-n} [a_{np\sigma}^\dagger a_{np\sigma} - b_{np\sigma}^\dagger b_{np\sigma}] + \\
&+ \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} \sum_{n,p \neq p'} \frac{\Lambda^{-n}}{p' - p} [a_{np\sigma}^\dagger a_{np'\sigma} - b_{np\sigma}^\dagger b_{np'\sigma}] \exp 2\pi i \frac{(p' - p)}{1 - \Lambda^{-1}} \quad (3.16)
\end{aligned}$$

e

$$\int_{-1}^{+1} a_{k\sigma} dk = (1 - \Lambda^{-1})^{1/2} \sum_n \Lambda^{-n/2} [a_{n0\sigma} + b_{n0\sigma}]. \quad (3.17)$$

Esses resultados auxiliam a reescrever o Hamiltoniano em uma base discreta, porém vamos utilizá-los na aproximação de Λ próximo de 1 e considerar apenas a contribuição $p = 0$. Ficamos, portanto,

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{H}_{SIM}}{D} &= \frac{1}{2} (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{\sigma} \sum_n \Lambda^{-n} [a_{n0\sigma}^\dagger a_{n0\sigma} - b_{n0\sigma}^\dagger b_{n0\sigma}] \\
&+ \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) \sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sqrt{2} \frac{V}{D} \sum_{\sigma} \left(f_{0\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger f_{0\sigma} \right) \\
&+ \frac{1}{2} \frac{U}{D} \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} - 1 \right)^2, \quad (3.18)
\end{aligned}$$

onde

$$f_{0\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} a_{k\sigma} dk. \quad (3.19)$$

O operador $f_{0\sigma}$ também satisfaz $\{f_{0\mu}, f_{0\sigma}^\dagger\} = \delta_{\mu\sigma}$. Neste ponto, convertamos o Hamiltoniano \mathcal{H}_{SIM} para um Hamiltoniano de "hopping" por meio do procedimento Lanczos. O Hamiltoniano transforma-se em um modelo "tight-binding" equivalente. Isso significa que o problema inicial de um gás de elétrons com uma impureza adsorvida na banda de condução fica mapeado em um que descreve uma rede semi-infinita com coeficientes de "hopping" decrescentes, onde o sítio da impureza ocupa a posição inicial dessa rede, isto é,

$$\begin{aligned}
H_N &= \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \sum_{n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{n+1\sigma} + f_{n+1\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) \\
&+ \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{\delta}_d \sum_{\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{\Gamma}^{1/2} \sum_{\sigma} \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) \\
&+ \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{U} \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right)^2
\end{aligned} \tag{3.20}$$

onde

$$\begin{aligned}
\tilde{\delta}_d &= \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) = \tilde{\epsilon}_d + \tilde{U} \\
\tilde{U} &= \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{U}{2D} \quad \tilde{\Gamma} = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\rho V^2}{D}.
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Os coeficientes de "hopping" são

$$\xi_n = (1 - \Lambda^{-n-1}) (1 - \Lambda^{-2n-1})^{-1/2} (1 - \Lambda^{-2n-3})^{-1/2} \tag{3.22}$$

e o decaimento exponencial $\Lambda^{-n/2}$ que multiplica esses coeficientes permite criar uma seqüência de Hamiltonianos H_N que converge para o Hamiltoniano original para um número infinito de sítios. Essa seqüência de Hamiltonianos é simbolizada por

$$H_{N+1} = R(H_N) \tag{3.23}$$

e recuperamos o Hamiltoniano original pelo seguinte limite

$$\mathcal{H}_{SIM} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (1 + \Lambda^{-1}) D \Lambda^{-(N-1)/2} H_N. \tag{3.24}$$

Entendemos a partir da seqüência H_N que podemos obter o espectro do Hamiltoniano de Anderson por meio de um processo recursivo. Isso fica evidenciado pela seguinte relação de recorrência

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \xi_N \sum_{\sigma} \left(f_{N\sigma}^{\dagger} f_{N+1\sigma} + f_{N+1\sigma}^{\dagger} f_{N\sigma} \right). \tag{3.25}$$

Todo o método NRG se apóia nessa relação e por isso ela é de extrema importância. Veja o Apêndice A. Vamos agora entender melhor como funciona a diagonalização da sequência de Hamiltonianos H_N começando pelas simetrias intrínsecas de nosso modelo. Os operadores de Carga \hat{Q}_N , Spin quadrado \hat{S}_N^2 e componente z do Spin $\hat{S}_{N,z}$ comutam com H_N e por isso os estados de muitos corpos de H_N podem ser indexados pelos números quânticos de carga Q , spin S e componente z do spin S^z , isto é, $|Q, S, S^z, m\rangle_N$; m é o número quântico adicional para identificar os estados com os mesmos números quânticos. Vamos usar como notação compacta $|l', N\rangle \equiv |Q, S, S^z, m\rangle_N$ para os auto-estados de H_N e $E(l', N)$ para as respectivas auto-energias, onde $l' = 0, 1, 2, \dots, L_N$.

O estado fundamental é o caso $l = 0$ e o valor de L_N é $2^{2(N+2)} - 1$, pois o Hamiltoniano H_N tem $2(N+2)$ operadores fermiônicos e cada um pode somente possuir dois estados, preenchido ou vazio. O Hamiltoniano H_N é diagonalizado numericamente e pode ser expresso como

$$H_N = \sum_{l'} E(l', N) |l', N\rangle \langle l', N|. \quad (3.26)$$

Podemos construir como base de estados de H_{N+1} os seguintes estados

$$\begin{aligned} |l', N, 1\rangle &= |l', N\rangle \\ |l', N, 2\rangle &= f_{N+1\uparrow}^\dagger |l', N\rangle \\ |l', N, 3\rangle &= f_{N+1\downarrow}^\dagger |l', N\rangle \\ |l', N, 4\rangle &= f_{N+1\uparrow}^\dagger f_{N+1\downarrow}^\dagger |l', N\rangle \end{aligned} \quad (3.27)$$

O Hamiltoniano a ser diagonalizado na próxima iteração é

$$\begin{aligned} H_{N+1} &= \sum_{l', i'} \bar{E}(l', N) |l', N, i'\rangle \langle l', N, i'| \\ &+ \sum_{l', l'', i', i'', \sigma} \left(g_\sigma(l', N, i'; l'', N, i'') |l', N, i'\rangle \langle l'', N, i''| + h.c. \right), \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde

$$\bar{E}(l', N) = \Lambda^{1/2} E(l', N) \quad (3.29)$$

e

$$g_\sigma(l', N, i'; l'', N, i'') = \langle l', N | f_{N\sigma}^\dagger | l'', N \rangle \langle i' | f_{N+1\sigma} | i'' \rangle \quad (3.30)$$

com $i', i'' = 1, 2, 3, 4$.

O conhecimento das energias $E(l', N)$ e dos elementos de matriz $\langle l', N | f_{N\sigma}^\dagger | l'', N \rangle$ é suficiente para diagonalização de H_{N+1} . Fixamos a quantidade de estados e a cada iteração a transformação utiliza-se do Hamiltoniano do estágio N para mapeá-lo em outro da mesma forma no estágio $N + 1$ especificado pelo conjunto de parâmetros $\{\bar{E}(l', N), g_\sigma(l', N, i'; l'', N, i'')\}$.

3.1.1 Pontos fixos

Retomemos a transformação do Grupo de Renormalização contida na expressão (3.23). Um ponto fixo H^* da transformação R é um Hamiltoniano que fica invariante sob a transformação $R(H^*) = H^*$. A transformação R (3.23) por si só não possui pontos fixos, mas R^2 sim, ou seja, $R^2(H^*) = H^*$. O ponto fixo é numericamente identificado quando o espectro e os elementos de matriz de f_N do Hamiltoniano H_N sofrem uma leve modificação para o Hamiltoniano H_{N+2} .

Em termos formais temos

$$R^2(H_N) = H_{N+2}. \quad (3.31)$$

É interessante, portanto, estudar o modelo em uma vizinhança muito próxima do ponto fixo, isto é,

$$H'_N = H_N^* + \Lambda^{(N-1)/2} \delta H. \quad (3.32)$$

O estudo do modelo fora dos pontos fixos, mas em regiões próximas se faz linearizando a transformação do grupo de renormalização da expressão (3.31), isto é,

$$H'_N = H_N^* + \sum_l C_l \lambda_l^{*N/2} O_l^*. \quad (3.33)$$

Essa linearização auxilia a entender as regiões de "crossover" do modelo. Isso é feito minuciosamente determinando se os autovalores dos opera-

dores empregados para a representação do Hamiltoniano efetivo são relevantes, irrelevantes ou marginais.

3.1.1.1 Caso Simétrico

Vamos discutir os pontos fixos da transformação do Grupo de Renormalização para o caso simétrico. O caso simétrico é aquele com $2\epsilon_d + U = 0$. Adicionando a hipótese de uma banda de condução simétrica semi-preenchida em torno do nível de Fermi, o modelo como um todo tem simetria partícula-buraco. Nossa análise de pontos fixos será guiada pela transformação de Schireffer-Wolff

$$J = -4 \frac{V^2}{U} \quad (3.34)$$

útil para traçarmos os regimes equivalentes entre os modelos de Kondo e de Anderson.

Iniciemos, portanto, a classificação de pontos fixos. O primeiro ponto fixo a ser considerado é o chamado de *momento localizado* simbolizado por H_{LM}^* , (*LM*, local moment). Ele ocorre quando $V = 0$ e $U = \infty$ com $D > U > 0$. Esse faz com que o orbital de impureza fique unicamente ocupado com um momento desacoplado da banda de condução. O equivalente Kondo como mostra a expressão (3.34) é o caso $J \rightarrow 0$. A esse ponto fixo é descrito por um Hamiltoniano de banda livre mais um estado de spin 1/2 livre.

O segundo ponto fixo é o chamado de *acoplamento forte* (*SC*, Strong Coupling) e ocorre quando $V \rightarrow \infty$. Isso significa fazer $J \rightarrow \infty$. Nesse limite o elétron da impureza está fortemente acoplado ao primeiro sítio da rede, que efetivamente pode ser considerado como desacoplado do restante da rede. Nesse ponto fixo simbolizado por H_{SC}^* , a impureza perde seu caráter magnético e equivale a uma rede de condução com um sítio removido, ou seja,

$$H_{N,SC}^* = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \sum_{n=1}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{n+1\sigma} + f_{n+1\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right). \quad (3.35)$$

O último ponto fixo é o caso $U = 0$ e $V = 0$. Nesse ponto fixo existe uma banda de condução mais um orbital de impureza livre com energia exatamente no nível de Fermi. Por não existir repulsão Coulombiana também

não existe um momento magnético localizado, a esse ponto damos o nome de ponto fixo de *orbital livre* H_{FO}^* , (*FO*, free orbital).

Podemos entender o comportamento do modelo em termos desses pontos fixos. Isso fica bem evidente quando estudamos a suscetibilidade magnética. Verifica-se que ao se aproximar do ponto fixo de momento localizado ($U \gg kT$) a grandeza $kT\chi_{imp}/(g\mu)^2 \rightarrow 1/4$ e para altas temperaturas ($U \ll kT$) a suscetibilidade comporta-se como a de um orbital livre, ou seja, $kT\chi_{imp}/(g\mu)^2 \rightarrow 1/8$.

Um diagrama de fluxo de renormalização é a representação gráfica do estudo desses pontos fixos. A evolução de um dado autovalor de H_N consiste em uma trajetória no espaço do fluxo de renormalização e mostra o comportamento de aproximação ou de afastamento dos pontos fixos. Esse diagrama explica a estabilidade desses pontos ao mesmo tempo que explicita a dependência das trajetórias e das regiões de "crossover" com a razão U/Γ . Em um diagrama de fluxo de renormalização as trajetórias que migram a partir de um ponto fixo caracterizam um ponto fixo instável. Esse caso ocorre para H_{FO}^* .

O Hamiltoniano efetivo na vizinhança de $H_{N,FO}^*$ é descrito por

$$H'_N = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \sum_{n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{n+1\sigma} + f_{n+1\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) + \Lambda^{(N-1)/2} \omega_1 \delta H_1 + \Lambda^{(N-1)/2} \omega_2 \delta H_2, \quad (3.36)$$

onde

$$\delta H_1 = \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right), \quad \delta H_2 = \left(\sum_{\sigma} f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right), \quad (3.37)$$

com $\omega_1 = \tilde{U}$ e $\omega_2 = \tilde{\Gamma}^{1/2}$. Os autovalores de δH_1 e δH_2 são autovalores relevantes iguais à Λ e $\Lambda^{1/2}$ respectivamente, fazendo com que o ponto fixo seja instável.

Um ponto fixo estável se dá no caso oposto, ou seja, quando todas as trajetórias chegam nesse ponto, isso acontece para H_{SC}^* . O Hamiltoniano efetivo na vizinhança de H_{SC}^* é

$$H'_N = H_{N,SC}^* + \Lambda^{(N-1)/2} \omega_3 \delta H_3 + \Lambda^{(N-1)/2} \omega_4 \delta H_4, \quad (3.38)$$

onde $\delta H_3 = \left(\sum_{\sigma} f_{1\sigma}^{\dagger} f_{1\sigma} - 1 \right)$ e $\delta H_4 = \left(\sum_{\sigma} f_{1\sigma}^{\dagger} f_{2\sigma} + f_{2\sigma}^{\dagger} f_{1\sigma} \right)$. O autovalor dominante de δH_3 e de δH_4 é um autovalor irrelevante que é igual à Λ^{-1} e por isso o ponto fixo é estável. A estabilidade também ocorre para H_{LM}^* desde que $\Gamma = 0$, caso contrário será um ponto fixo associado a um autovalor marginal,

$$H'_N = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \sum_{n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \xi_n \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{n+1\sigma} + f_{n+1\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) + \Lambda^{(N-1)/2} \omega_5 \delta H_5,$$

onde $\delta H_5 = \sum_{\sigma\sigma'} \vec{S} \cdot \vec{f}_{0\sigma}^{\dagger} (\vec{s}_0)_{\sigma\sigma'} f_{0\sigma'}$ com autovalor Λ^0 .

3.1.1.2 Caso Assimétrico

Vamos comentar agora os aspectos principais e gerais dos pontos fixos para o Modelo de Anderson Assimétrico. Neste caso, existem quatro parâmetros livres U, Γ, ϵ_d e T que desencadeiam o aparecimento de dois pontos fixos adicionais. É bom salientar que uma transformação partícula-buraco leva o Hamiltoniano \mathcal{H}_{SIM} a trocar ϵ_d por $-(\epsilon_d + U)$ fazendo com que

$$\chi_{imp}(U, \Gamma, \epsilon_d, T) = \chi_{imp}(U, \Gamma, -(\epsilon_d + U), T). \quad (3.39)$$

O mais importante desses é o de *valência flutuante* caracterizado por $V = 0, \epsilon_d = 0, U \rightarrow \infty$ e simbolizado por H_{VF}^* , (VF , valence fluctuation) O outro é chamado de *impureza congelada* caracterizado por possuir $V = 0, U = 0, \epsilon_d \rightarrow \infty$ e é um ponto fixo muito similar ao de acoplamento forte. Ele é denotado por H_{FI}^* , (FI , frozen impurity).

No ponto fixo de valência flutuante temos que $kT \chi_{imp} / (g\mu)^2 \rightarrow 1/6$.

3.2 Generalização da Discretização Logarítmica

Existe, como mencionamos anteriormente, uma generalização da discretização logarítmica que foi desenvolvida por L.N. Oliveira e colaboradores [22]. A importância dessa generalização é extremamente útil para a determinação de propriedades termodinâmicas à baixas temperaturas e seu uso

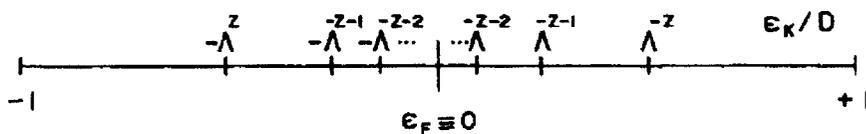


Figura 3.2: Discretização Logarítmica Generalizada. $\Lambda^{-(m+z)} < |\epsilon_k/D| < \Lambda^{(1-z-m)}$ com $m = 1, 2, \dots$, $\Lambda > 1$ e $0 < z \leq 1$. O índice m é um índice de intervalo dentro do espaço k e Λ é a razão entre dois valores consecutivos de energia. O limite $\Lambda \rightarrow 1$ recupera o espectro contínuo de energias e a discretização é obtida fazendo-se $z = 1$.

ficará mais claro no Capítulo 4.

Neste momento, vamos somente apresentá-la. A nova discretização possui um parâmetro adicional que chamaremos de z . O papel do parâmetro z é o de simular o contínuo de energias da banda de condução. Esse efeito está ilustrado na Figura 3.2.

Começemos a apresentá-la por meio dos operadores fermiônicos normalizados, já na aproximação $\Lambda \rightarrow 1$ e índice harmônico de Fourier $p = 0$. Esses operadores são

$$a_\sigma = (1 - \Lambda^{-z})^{-1/2} \int_{\Lambda^{-z}}^{+1} a_{k\sigma} dk, \quad (3.40)$$

$$b_\sigma = (1 - \Lambda^{-z})^{-1/2} \int_{-1}^{\Lambda^{-z}} a_{k\sigma} dk. \quad (3.41)$$

No caso $m = 1, 2, \dots$, temos

$$a_{m\sigma} = \frac{\Lambda^{(m+z-1)/2}}{(1 - \Lambda^{-z})^{1/2}} \int_{\Lambda^{-z-m}}^{\Lambda^{1-z-m}} a_{k\sigma} dk, \quad (3.42)$$

$$b_{m\sigma} = \frac{\Lambda^{(m+z-1)/2}}{(1 - \Lambda^{-z})^{1/2}} \int_{-\Lambda^{1-z-m}}^{-\Lambda^{-z-m}} a_{k\sigma} dk. \quad (3.43)$$

Neste momento também aplicamos a Transformação de Lanczos para obter o Hamiltoniano "tight-binding" equivalente,

$$\begin{aligned}
H_N &= \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \sum_{n=0}^{N-1} \xi_n(z) \left(f_{n\sigma}^{\dagger} f_{n+1\sigma} + f_{n+1\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} \right) \\
&+ \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma} \left[\delta_d(z) c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + \Gamma(z) \left(f_{0\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma} \right) \right] \quad (3.44) \\
&+ \Lambda^{(N-1)/2} U(z) \left(\sum_{\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - 1 \right)^2.
\end{aligned}$$

onde

$$\xi_n(z) = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{\epsilon_n^z}{D} \Lambda^{z-1}, \quad (3.45)$$

$$\Gamma(z) = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\rho V^2}{D} \Lambda^{z-1}, \quad (3.46)$$

$$\delta_d(z) = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{1}{D} \left(\epsilon_d + \frac{1}{2} U \right) \Lambda^{z-1} \quad (3.47)$$

e

$$U(z) = \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \frac{U}{2D} \Lambda^{z-1}. \quad (3.48)$$

Nessa nova parametrização, os coeficientes de "hopping" são determinados pelo seguinte conjunto de equações que aparece em [22]

$$\Pi_{n=0}^N (\epsilon_n^z)^2 = F_N(N, \Lambda) - \left[(\mathcal{H}_{N+1})^{2N+2} \right]_{11}, \quad (3.49)$$

onde

$$[\mathcal{H}_{N+1}]_{ij} = \epsilon_{i-1}^z \delta_{i,j-1} + \epsilon_{j-1}^z \delta_{j,i-1} \quad (3.50)$$

com $i, j = 1, 2, \dots, N + 1$ e

$$F_N(N, \Lambda) = (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^{2N+2} + (1 - \Lambda^{-z}) [E_0(z, \Lambda)]^{2N+2}. \quad (3.51)$$

Novamente, o Hamiltoniano é recuperado pelo limite

$$\mathcal{H}_{SIM} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (1 - \Lambda^{-1}) D \Lambda^{-(N-1)/2-z+1} H_N \quad (3.52)$$

e a discretização original de Wilson é obtida particularizando-se para $z = 1$. O parâmetro z é útil para simular o contínuo de energias da banda de condução. No cálculo de uma propriedade termodinâmica, como por exemplo da condutância diferencial, procedemos da seguinte maneira

$$G(T) = \int G(T, z) dz, \quad (3.53)$$

mas na prática fazemos uma soma discreta sobre z 's para eliminá-lo da dependência funcional da grandeza física de nosso interesse.

3.3 Condutância Diferencial via NRG

Temos indícios conforme mostrado em capítulo anterior de que as medidas de STM podem ser claramente interpretadas essencialmente em termos de densidades espectrais de operadores fermiônicos. Vimos que a densidade espectral de impureza exerce um papel importantíssimo no tunelamento, mas por outro lado, pudemos verificar também que o conhecimento dessa densidade espectral implica primeiramente na determinação da Função de Green associada.

A determinação da Função de Green da Impureza só pode ser analiticamente obtida, como já sabemos, somente para o Modelo do Nível Ressonante. É daí que nasce então, a dificuldade em se calcular uma expressão realmente fechada para o tunelamento.

Não devemos entender essas características como aspectos negativos de nossa dedução e sim uma entusiasmadora motivação na busca de uma expressão que descreva o sistema de STM com a clareza desejada. Gostaríamos portanto, encontrar uma expressão para a condutância de contato apenas em termos de densidades espectrais de operadores fermiônicos que inegavelmente facilitariam a plena compreensão das medidas de STM no caso correlacionado. Veremos aqui como o Grupo de Renormalização Numérico (NRG) poderá nos auxiliar nessa busca.

Vamos focalizar nossa atenção na corrente total utilizando-se da expressão (2.13).

Vamos assumir como estado de superfície $\psi_{\vec{k}}(\vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ e usar os resultados do capítulo anterior auxiliados pelo Apêndice C para reescrever a corrente de tunelamento como

$$I = -\frac{4\pi e\rho_P}{\hbar} \mathcal{Z}^{-1} \int d\varepsilon [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] \times \sum_{m,n} |\langle n|g|m\rangle|^2 (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \delta(\varepsilon + E_n - E_m), \quad (3.54)$$

onde g é o operador

$$g = t_c \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\vec{k}} + t_d c_d. \quad (3.55)$$

Os operadores envolvidos na expressão 3.55 são operadores relacionados ao Hamiltoniano de Anderson. Vamos apresentar as etapas algébricas que transformam a expressão (3.54) em uma que consiga descrever o tunelamento a partir de densidades espectrais de operadores fermiônicos. Para isso, precisamos introduzir uma banda de condução auxiliar representada pelo seguinte Hamiltoniano

$$H_{aux} = \int d\varepsilon \varepsilon b_\varepsilon^\dagger b_\varepsilon. \quad (3.56)$$

Novos operadores que cumprem as relações de anticomutação fermiônica fazem-se necessários

$$\begin{aligned} \tilde{b}_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{\rho_s}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \\ a_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{\rho_s}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$b_\varepsilon = \alpha_\varepsilon a_\varepsilon + \beta_\varepsilon \tilde{b}_\varepsilon. \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \{b_\varepsilon^\dagger, a_{\varepsilon'}\} &= 0 \\ \{b_\varepsilon^\dagger, b_{\varepsilon'}\} &= \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \end{aligned} \quad (3.59)$$

As relações fermiônicas (3.59) permitem determinar as amplitudes da combinação linear (3.58). Assim temos que

$$\begin{aligned}\alpha_\varepsilon &= -\frac{\text{sen}(kR)/(kR)}{\sqrt{1 - \text{sen}^2(kR)/(kR)^2}}, \\ \beta_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{1 - \text{sen}^2(kR)/(kR)^2}}.\end{aligned}\quad (3.60)$$

Com as amplitudes α_ε e β_ε podemos mostrar que

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{D}} \int d\varepsilon \tilde{b}_\varepsilon, \\ f_0 &= \frac{1}{\sqrt{2D}} \int d\varepsilon a_\varepsilon, \\ \bar{f}_0 &= \frac{1}{\sqrt{2D}} \int d\varepsilon b_\varepsilon,\end{aligned}\quad (3.61)$$

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\vec{k}} = \sqrt{\left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2}\right)} 2\bar{f}_0 + \sqrt{2} \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} f_0. \quad (3.62)$$

Consideramos apenas a contribuição $k \approx k_F$, isso porque estamos apenas interessados em excitações de baixas energias. Conseqüentemente, o operador g será dado por

$$g = \sqrt{\left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2}\right)} 2t_c \bar{f}_0 + \tilde{g}, \quad (3.63)$$

onde \tilde{g} é

$$\tilde{g} = \sqrt{2} \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} t_c f_0 + t_d c_d. \quad (3.64)$$

A quantidade de nosso interesse é a seguinte densidade espectral

$$A(\varepsilon) = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{m,n} |\langle n|g|m \rangle|^2 (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \delta(\varepsilon + E_n - E_m). \quad (3.65)$$

Sabemos que

$$\begin{aligned} \langle |\bar{f}_0^\dagger \tilde{g}| \rangle &= \langle |\tilde{g}^\dagger \bar{f}_0| \rangle = 0 \\ \mathcal{Z} &= \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_A \end{aligned} \quad (3.66)$$

e por isso a densidade espectral $A(\varepsilon)$ torna-se

$$\begin{aligned} A(\varepsilon) &= 2 \left(1 - \frac{\sin^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \right) t_c^2 \mathcal{Z}_0^{-1} \sum_{j,l} |\langle j | \bar{f}_0 | l \rangle|^2 \\ &\times (e^{-\beta E_j} + e^{-\beta E_l}) \delta(\varepsilon + E_j - E_l) \\ &+ \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r | \tilde{g} | s \rangle|^2 \\ &\times (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s). \end{aligned} \quad (3.67)$$

onde $|j\rangle$ e $|l\rangle$ são auto-estados de muitos corpos de banda livre da ponta de prova e $|r\rangle$ e $|s\rangle$ são auto-estados do Hamiltoniano de Anderson. As funções \mathcal{Z}_0 e \mathcal{Z}_A são respectivamente as funções de partição de banda livre e do Hamiltoniano de Anderson. A densidade espectral envolvendo o operador \bar{f}_0 pode ser calculada rapidamente. Vejamos agora esse cálculo,

$$\begin{aligned} A_0(\varepsilon) &= \mathcal{Z}_0 \sum_{j,l} |\langle j | \bar{f}_0 | l \rangle|^2 (e^{-\beta E_j} + e^{-\beta E_l}) \delta(\varepsilon + E_j - E_l) \\ &= \frac{1}{2\rho_s \mathcal{Z}_0} \sum_{k',k} \sum_{j,l} \langle l | b_{k'}^\dagger | j \rangle \langle j | b_k | l \rangle \times \\ &\times (e^{-\beta E_j} + e^{-\beta E_l}) \delta(\varepsilon + E_j - E_l). \end{aligned} \quad (3.68)$$

onde $|j\rangle$ e $|l\rangle$ são os auto-estados de muitos corpos do Hamiltoniano $H_{aux} = \sum_k \varepsilon_k b_k^\dagger b_k$ da banda livre auxiliar original. Verificando que $E_j =$

$E_l - \varepsilon_k$ obtemos então

$$\begin{aligned}
A_0(\varepsilon) &= \frac{1}{2\rho_s \mathcal{Z}_0} \sum_{k',k} \sum_{j,l} \langle l|b_{k'}^\dagger|j\rangle \langle j|b_k|l\rangle \\
&\times (e^{-\beta(E_l - \varepsilon_k)} + e^{-\beta\varepsilon_l}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \delta_{k',k} \\
&= \frac{1}{2\rho_s} \sum_k \left\{ \mathcal{Z}_0^{-1} \sum_l e^{-\beta E_l} \langle l|b_k^\dagger b_k|l\rangle \right\} \\
&\times (1 + e^{\beta\varepsilon_k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\
&= \frac{1}{2\rho_s} \sum_k f(\varepsilon_k) (1 + e^{\beta\varepsilon_k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \\
&= \frac{1}{2\rho_s} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{1}{2} \tag{3.69}
\end{aligned}$$

onde foi utilizada a definição da distribuição de Fermi

$$f(\varepsilon_k) = \mathcal{Z}_0^{-1} \sum_l e^{-\beta E_l} \langle l|b_k^\dagger b_k|l\rangle. \tag{3.70}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
A(\varepsilon) &= \left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2}\right) (t_c)^2 + \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|\tilde{g}|s\rangle|^2 \times \\
&\times (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s). \tag{3.71}
\end{aligned}$$

A densidade espectral envolvendo apenas o Hamiltoniano de Anderson

é

$$\begin{aligned}
A_A(\varepsilon) &= \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|\tilde{g}|s\rangle|^2 (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
&= 2t_c^2 \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|f_0|s\rangle|^2 \\
&\times (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
&+ \sqrt{2} t_c t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} \langle s|f_0^\dagger|r\rangle \langle r|c_d|s\rangle \\
&\times (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
&+ \sqrt{2} t_d t_c \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} \langle s|c_d^\dagger|r\rangle \langle r|f_0|s\rangle \\
&\times (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
&+ t_d^2 \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|c_d|s\rangle|^2 (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \tag{3.72}
\end{aligned}$$

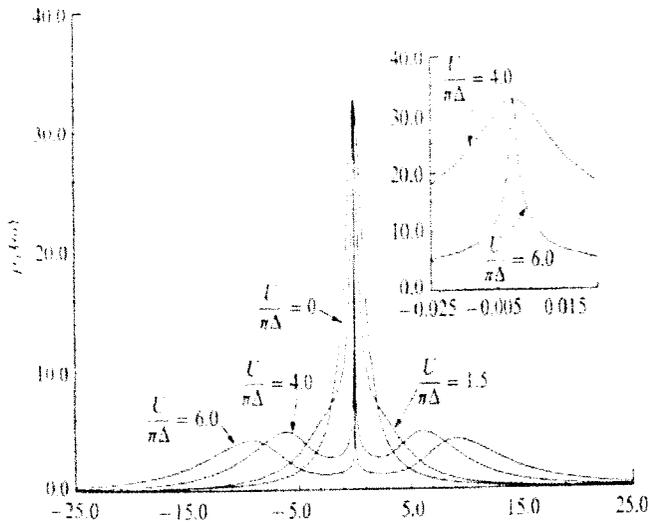


Figura 3.3: Densidade Espectral da Impureza como função da energia calculada via NRG para $T = 0$ para o caso simétrico. O pico centrado na origem (nível de Fermi) é a Ressonância de Kondo, $\Delta = \pi \rho_S V^2$.

Finalmente, conseguimos escrever a expressão da corrente de tunelamento eletrônico, apenas em termos de densidades espectrais de operadores fermiônicos. As densidade espectrais envolvidas são

$$\begin{aligned}
 \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) &= \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|f_0|s \rangle|^2 (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
 \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) &= \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} \langle s|f_0^\dagger|r \rangle \langle r|c_d|s \rangle (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
 \rho_{df}(\varepsilon, \beta) &= \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} \langle s|c_d^\dagger|r \rangle \langle r|f_0|s \rangle (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s) \\
 \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) &= \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} |\langle r|c_d|s \rangle|^2 (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}) \delta(\varepsilon + E_r - E_s). \quad (3.73)
 \end{aligned}$$

A densidade espectral $\rho_{dd}(\varepsilon, \beta)$ para $\beta \rightarrow \infty$ pode ser calculada pelo NRG. Vejamos a Figura 3.3 que mostra a Ressonância de Kondo. O caso apresentado é para o modelo simétrico, mas a ressonância de Kondo existe da mesma maneira para o caso assimétrico.

Essa corrente elétrica é portanto,

$$\begin{aligned}
I &= -\frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P(t_c)^2 \left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2}\right) \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] d\varepsilon \\
&- \frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P 2t_c^2 \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- \frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P \sqrt{2} t_c t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- \frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P \sqrt{2} t_c t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- \frac{2\pi e}{\hbar} \rho_P t_d^2 \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi)] \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon. \tag{3.74}
\end{aligned}$$

Essa é a fórmula para a corrente de tunelamento em termos das densidades espectrais dos operadores fermiônicos das expressões (3.73). Ela é uma consequência da combinação linear (3.58) e da aproximação (3.62). Essas hipóteses sustentam a fórmula (3.74) e por isso conduzem a uma descrição alternativa às expressões de (2.9) até (2.12).

Vemos que na atual descrição, preservamos os efeitos das Ressonâncias de Kondo e de Fano, assim como as das oscilações de Friedel. A novidade está inserida na densidade espectral do operador f_0 . Ela aparece no tunelamento direto entre a ponta de prova e a banda de condução metálica, distintamente da abordagem anterior, onde aparecia a densidade espectral da impureza em seu lugar. É bom lembrar que esse tunelamento direto é aquele proporcional à intensidade t_c^2 e dá o fluxo de carga entre a ponta de prova e o substrato.

Notamos também, que o tunelamento direto t_d^2 dá o fluxo de carga entre a ponta e a impureza, carregando consigo a densidade espectral de impureza assim como mostramos na dedução do capítulo anterior. Essa diferença pode ser compreendida com o que já sabemos do Grupo de Renormalização Numérico.

Na interpretação de Wilson, o operador f_0 está associado ao primeiro sítio de condução de uma rede tight-binding com condições abertas de contorno. Esse operador por ele introduzido representa a parte itinerante do sistema composto pelo metal e a impureza. E é por isso que se verifica uma dependência funcional na densidade espectral de f_0 no tunelamento direto para o mar de Fermi.

Uma densidade espectral mista aparece nos termos de interferência como consequência da separabilidade de canais que conseguimos obter. A hibridização V não aparece explicitamente nessa nova fórmula, mas sua pre-

sença está inserida nos estados extraídos da diagonalização do Hamiltoniano de Anderson pelo Grupo de Renormalização.

Nesta tese, particularizaremos nosso tunelamento para o regime linear em φ , ou seja,

$$f(\varepsilon) - f(\varepsilon - e\varphi) = e \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \varphi \quad (3.75)$$

$$\begin{aligned} I/\varphi &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P (t_c)^2 \left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \right) \\ &- \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P 2t_c^2 \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\ &- \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P \sqrt{2} t_c t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\ &- \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P \sqrt{2} t_c t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\ &- \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P t_d^2 \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Definimos I_0 como a corrente no caso $R \rightarrow \infty$,

$$I_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_P (t_c)^2 \varphi. \quad (3.77)$$

A quantidade de nosso interesse é

$$\begin{aligned} \frac{I - I_0}{I_0} &= \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \left[2 \int (-1) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon - 1 \right] + \\ &+ 2\sqrt{2} \frac{t_d}{t_c} \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int (-1) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon + \\ &+ \left(\frac{t_d}{t_c} \right)^2 \int (-1) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3.78)$$

As integrais acima podem ser calculadas utilizando o Grupo de Renormalização Numérico. Todavia, é preciso lembrar que t_d deve ser uma função monotonicamente decrescente a medida que R aumenta. Ou ainda, que $t_d \neq 0$ apenas na região interior a um raio das dimensões da impureza. Talvez seja mais conveniente introduzir a condutância universal

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}. \quad (3.79)$$

Finalmente temos

$$\begin{aligned}
\frac{G}{4G_0} &= (\pi t_c)^2 \left(1 - \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \right) \\
&- 2(\pi t_c)^2 \frac{\text{sen}^2(k_F R)}{(k_F R)^2} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- \sqrt{2} \pi t_c \pi t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- \sqrt{2} \pi t_c \pi t_d \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{fd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon \\
&- (\pi t_d)^2 \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon. \tag{3.80}
\end{aligned}$$

No próximo capítulo extrairemos numericamente por meio do Grupo de Renormalização a fenomenologia do tunelamento eletrônico e a interpretaremos em termos das Ressonâncias de Kondo e de Fano.

Capítulo 4

Resultados

Vamos finalmente neste capítulo, agregar todo o nosso conhecimento sobre modelos de impurezas com o que pudemos aprender sobre o tunelamento eletrônico. Fundamentados pelos Hamiltonianos de Kondo e de Anderson de uma impureza, utilizaremos as diversas perspectivas contidas nas expressões analíticas da corrente de tunelamento desenvolvidas no capítulo anterior para interpretar fielmente o significado das medidas de condutância. Verificaremos que o sistema está governado pela fenomenologia da Ressonância de Kondo e da Ressonância de Fano e constataremos portanto que resultados surpreendentes as simulações numéricas revelam.

É por isso que devemos neste ponto da tese, nos perguntar que estudos teóricos somos capazes de efetuar com as ferramentas que temos a nossa disposição, como os Modelos de Impurezas, o Grupo de Renormalização e a Fórmula de Kubo. Por meio delas, temos condições de investigar as características magnéticas do Efeito Kondo e as características interferométricas do Efeito Fano. Podemos portanto, realizar os seguintes tipos de estudos.

No caso de R fixo, a medida da condutância em função da temperatura é interessante porque poderemos nos utilizar do que já sabemos sobre a formação da Nuvem Kondo para explicar em termos da blindagem dos elétrons de condução sobre a impureza, o comportamento da condutância de contato de acordo com a redução da temperatura. Essa passa a ser portanto, uma medida direta do Efeito Kondo, justamente por estar diretamente associada à temperatura de Kondo. Observaremos como a estreita e aguda ressonância no nível de Fermi da densidade espectral de impureza (Figura 3.3), proporcional à temperatura de Kondo, desencadeará uma elevação significativa no valor da condutância por causa da redução da temperatura.

Veremos também em que regimes precisaremos focalizar nosso modelo

para evidenciar exclusivamente o Efeito Kondo, totalmente desvinculado do Efeito Fano, pois assim, estaremos desenvolvendo um estudo prévio importantíssimo para entendermos como o sistema comporta-se em uma situação mais complexa, onde os efeitos Kondo e Fano atuam simultaneamente. Um estudo exclusivo do Efeito Kondo no sistema pode ser feito assumindo-se a existência de um único canal de tunelamento.

Estudaremos os dois extremos do modelo, primeiramente o tunelamento ponta-impureza e logo em seguida, ponta-substrato. A simultaneidade dos efeitos Kondo e Fano afetam nitidamente o comportamento da corrente e isso ficará bem evidenciado ao compararmos ao caso de domínio Kondo. Devemos entender que um importante dispositivo pela manifestação do Efeito Kondo é o controle da temperatura do aparato de STM nas vizinhanças da temperatura de Kondo, pois a temperatura de Kondo do sistema já está definida pelos parâmetros intrínsecos do modelo ou experimentalmente falando, pela matéria prima empregada (metal+impureza escolhidos). O grau de liberdade passa a ser portanto, a manipulação da temperatura.

Para T fixo inicialmente, a condutância em função de R nos diversos regimes possíveis permitirão que tenhamos indícios do tamanho da Nuvem Kondo e que implicações espaciais o Efeito Kondo desencadeará no tunelamento. Esse tipo de medida será um indicador de como o espalhamento eletrônico do mar de Fermi pelo orbital de impureza é capaz de desempenhar um papel significativo nas medidas de STM.

Poderemos interpretar que o alcance do raio de ação do espalhamento eletrônico pela impureza como uma estimativa do tamanho da nuvem Kondo. Nessa análise, além de manipularmos a distância entre ponta de prova e impureza, teremos mais uma vez é claro, também a liberdade de controlar a temperatura com o intuito de situar o sistema realmente no regime Kondo. O objetivo é observar as flutuações das curvas quando elas migram de um regime térmico superior (fora do regime Kondo) para um inferior (dentro do regime Kondo), indicando mais uma vez, como deve ser a configuração do sistema para caracterizar da Efeito Kondo nesse tipo de medida.

Trataremos também o perfil espacial do tunelamento em situações mais amplas, onde o sistema será afetado pelas interferências de Fano, bastando para isso assumir a existência simultânea dos canais de tunelamento de nosso modelo.

A configuração do sistema de STM no regime em que existe o domínio Kondo e o associado desvio do padrão exclusivamente de Kondo, devido

ao aparecimento das Interferências de Fano, ficarão mais evidentes nos estudos em que fazemos da energia do orbital de impureza, nosso novo grau de liberdade do experimento. Essa é nossa grande novidade.

Fixamos a distância entre ponta de prova e impureza, variamos mais uma vez a temperatura e apresentamos três situações distintas. Imaginemos inicialmente o tunelamento em canais separados para entendermos o domínio Kondo e depois em uma situação mais complexa, onde ambos os canais de tunelamento estarão ativados, veremos ainda a sobrevivência do Efeito Kondo e a distorção introduzida pelo Efeito Fano.

A manifestação do efeito Kondo deve ocorrer em todas essas situações, pois o acoplamento antiferromagnético entre os elétrons de condução do mar de Fermi e a impureza sempre é determinado pelos parâmetros do modelo (ou argumentando experimentalmente, pela liga metálica usada) e pelo aparecimento do singlete de Kondo por volta da temperatura de Kondo. Os canais de tunelamento são uma consequência do acoplamento de um elemento externo, a ponta de prova, com o metal hospedeiro e a impureza.

Esses canais permitem com a variação da energia da impureza visualizar sinais de interferência no sinal da corrente devido ao acoplamento de um nível discreto com o contínuo de energias da banda de condução internamente existentes no substrato. O medidor do Efeito Kondo, que é a ponta de prova do microscópio de tunelamento, inevitavelmente traz consigo medidas do Efeito Fano.

4.1 Simulações

Vamos agora aos resultados. Neles, fizemos a semi-largura de banda $D = 1$ para simplificar e trabalhamos com $\Lambda = 6$. Nossas curvas foram obtidas promediando a condutância sobre os valores $z = 0.5$ e $z = 1.0$.

Vamos inicialmente ilustrar com os casos das Figuras 4.1 e 4.2. Tratar primeiramente a situação com temperatura variável, mas com $t_d = 1$ e $t_c = 0$ (Figura 4.1) em $R = 0$. Essa configuração do aparato de STM situa a ponta de prova do microscópio eletrônico exatamente sobre a impureza adsorvida no substrato. Estamos supondo também que existe uma localização fortíssima do tunelamento centrada na impureza, onde os elétrons itinerantes são incapazes de tunelarem entre as bandas de condução da ponta e do substrato.

O tunelamento encontra apenas um único caminho para ocorrer, existe apenas um fluxo de carga entre a impureza e a ponta de prova, ou seja, existe

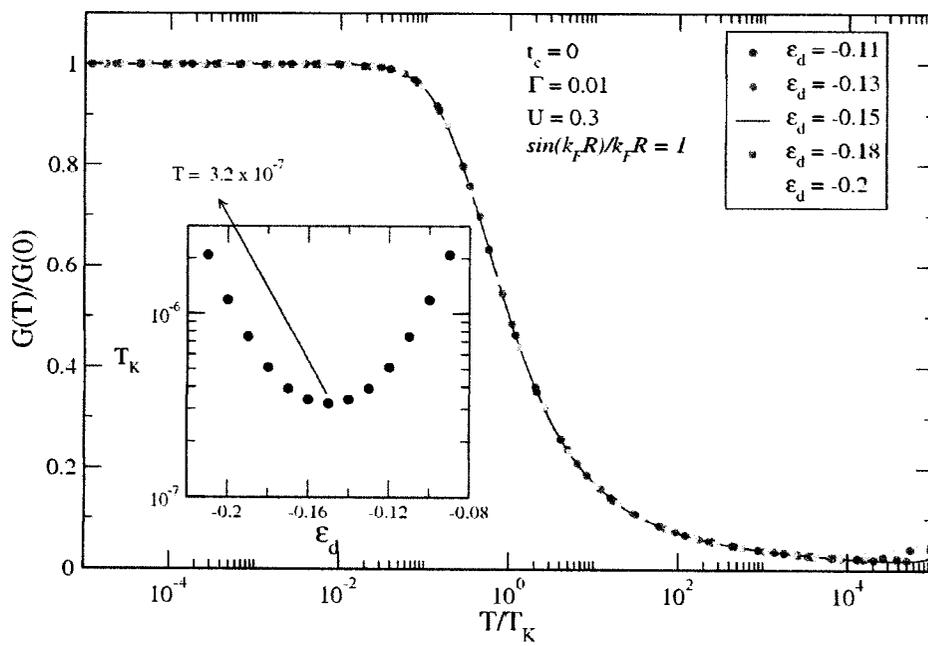


Figura 4.1: Condutância como função de T/T_K com $t_d = 1$ e $t_c = 0$ para $R = 0$. Usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$ para diversos valores de ϵ_d .

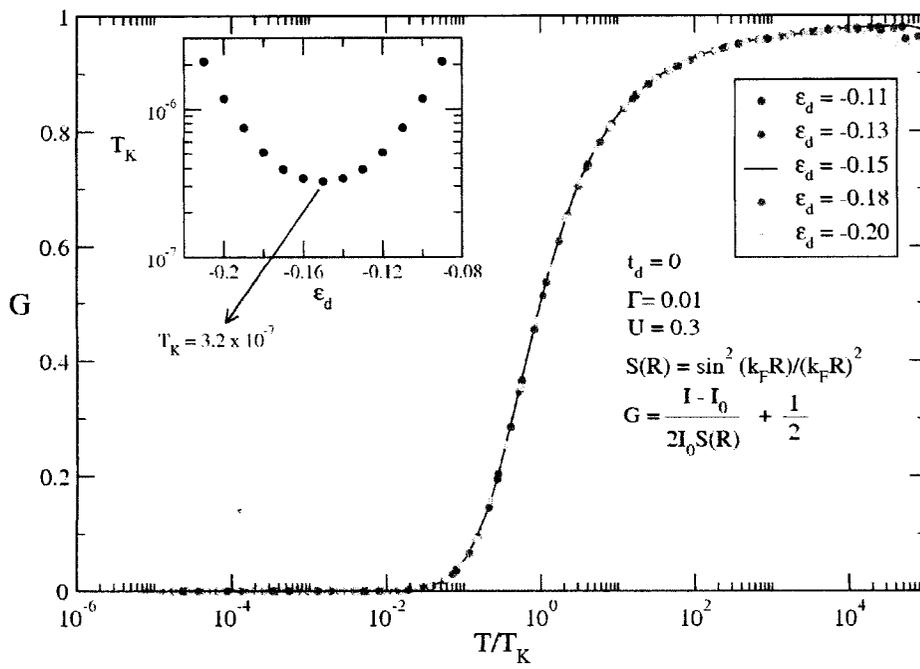


Figura 4.2: Condutância como função de T/T_K com $t_c = 1$ e $t_d = 0$ para R fixo. Usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$ para diversos valores de ϵ_d .

somente essa troca de partículas entre esses dois elementos. No substrato continua existindo é claro, o fluxo de carga entre o orbital de impureza e o mar de Fermi por meio da hibridização de Anderson. Nesse caso, a condutância é dada por

$$G(T) = -4G_0(\pi t_d)^2 \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{dd}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon, \quad (4.1)$$

mas o que se calcula efetivamente usando o NRG é

$$\frac{G}{4G_0(\pi t_d)^2} = \beta \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} | \langle r | c_d | s \rangle |^2 / (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}). \quad (4.2)$$

Neste ponto, vamos evocar a interpretação que demos a nossa expressão de tunelamento construída no Capítulo 2. Temos uma expressão para a condutância que é função da densidade espectral de impureza e da derivada da distribuição de Fermi. Temos aqui como vimos anteriormente, dois mecanismos que competem entre si comportando-se como filtros eletrônicos.

A derivada da distribuição de Fermi nos diz que são relevantes para o tunelamento os elétrons térmicos, enquanto que a densidade espectral de impureza seleciona para o tunelamento os elétrons itinerantes que estão na vizinhança da impureza e que por ela são espalhados. O tunelamento total é dado pelo produto dessas duas quantidades e isso define uma competição entre esses dois mecanismos que governa todo o comportamento da condutância.

O Efeito Kondo está inserido como também já vimos, na densidade espectral da impureza e por isso tal disposição da ponta de prova sobre a impureza é uma situação muito especial e possível dentro do sistema de STM, onde inexiste a interferência de Fano e a medida da manifestação do Efeito Kondo apresenta-se completamente.

Percebemos que para temperaturas muito baixas a condutância realmente sofre um crescimento significativo, isso ocorre porque nesse regime de temperatura (regime Kondo) a distribuição de Fermi favorece o mecanismo de espalhamento eletrônico, ignorando a competição e entrando em sintonia com a densidade espectral da impureza. Ela faz com que os elétrons térmicos passem a ter energia da ordem da energia de Fermi que são os mesmos que participam do espalhamento Kondo.

Essa cooperação eleva o valor da condutância e por isso vemos que

temos um degrau na condutância superior ao encontrado no regime de altas temperaturas, onde a distribuição de Fermi alarga-se sobressaindo-se na competição com o espalhamento eletrônico (Figura 3.3). Nossas medidas mostram também que $G(T_K)/G(0) = 1/2$ para todos os valores de ε_d (regime Kondo) considerados e por isso podemos inferir que estamos tratando de uma função universal tal que $G(T)/G(0) = f(T/T_K)$.

O segundo caso é uma situação extrema à primeira. Temos $t_c = 1$ e $t_d = 0$ (Figura 4.2) na expressão (3.76) para R fixo. Essa situação é o caso totalmente oposto ao anterior, onde inexistente o tunelamento entre a ponta de prova e a impureza, restando como único canal o fluxo de cargas entre as duas bandas de condução, a banda livre da ponta e a banda correlacionada do substrato.

Limitamo-nos a uma configuração em que o orbital da impureza é extremamente localizado na região da impureza ao ponto de impedir que o elétron tunele para a ponta e vice-versa. Nesse caso ganhamos uma expressão para o tunelamento que não é função da densidade espectral de impureza e sim da densidade espectral do operador f_0 . Devemos ver com naturalidade essa dependência funcional, pois estamos lidando com um tunelamento exclusivamente devido a duas bandas de condução. A banda de condução livre da ponta de prova aparece na expressão da condutância por meio de sua densidade de estados ρ_P e a densidade de estados da banda correlacionada aparece por meio da densidade espectral do operador fermiônico f_0 .

Vimos que esse operador está associado ao primeiro sítio de condução do modelo tight-binding da rede de Wilson e por isso representa dentro do mapeamento do Grupo de Renormalização, o caráter itinerante do substrato. Neste caso, o tunelamento não está determinado pela densidade espectral de impureza, mesmo assim, devemos interpretá-lo com uma condutância ditada pelos mecanismos de competição entre uma densidade espectral e a derivada da distribuição de Fermi.

Ainda que não exista a dependência funcional na condutância da densidade espectral da impureza que carrega consigo a Ressonância de Kondo, não deveremos jamais associar essa característica à ausência do Efeito Kondo no sistema. Nossa expressão para este caso é

$$G = \frac{I - I_0}{2S(R)I_0} + \frac{1}{2} = - \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho_{ff}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon, \quad (4.3)$$

de modo que a função delta de $\rho_{ff}(\varepsilon, \beta)$ leva a seguinte expressão calculada

pelo NRG

$$G = \beta \mathcal{Z}_A^{-1} \sum_{r,s} | \langle r | f_0 | s \rangle |^2 / (e^{-\beta E_s} + e^{-\beta E_r}). \quad (4.4)$$

O Efeito Kondo sempre estará determinado pelos parâmetros adequados do Modelo de Anderson que definem tal regime (transformação de Schrieffer & Wolff) e por conseguinte também definem a temperatura de Kondo do sistema. A densidade espectral de f_0 é calculada com os estados do Hamiltoniano de Anderson diagonalizando-o com o Grupo de Renormalização Numérico.

São nesses estados que a informação do Efeito Kondo reside e por isso que a ausência da densidade espectral da impureza não implica no desaparecimento do Efeito Kondo e na influência que ele ainda pode exercer no sinal do tunelamento.

É nesta tese, que pela primeira vez dentro do contexto de resultados do Grupo de Renormalização Numérico, é que a densidade do operador f_0 é determinada. Pudemos verificar, que essa densidade, ao contrário da densidade espectral de impureza, possui um drástico mínimo no nível de Fermi. É esse mínimo que reduz o valor da condutância de contato no regime de baixas temperaturas. O comportamento é o oposto, no regime de baixas temperaturas a condutância é reduzida, mas aumentada com a elevação da temperatura.

A expressão (4.3) nos diz também que ela preserva-se a mesma para qualquer distância de tunelamento. Isso significa que a maior parte da população eletrônica da banda de condução do substrato prefere blindar a impureza para formar o estado coletivo singleto a tunelar para a ponta de prova, isso explica portanto a redução da condutância com o abaixamento da temperatura. Verificamos também que ela é uma função universal, porque para todos os valores de ε_d considerados, temos $G(T_K) = 1/2$ e por isso $G(T) = g(T/T_K)$ é uma função da razão T/T_K .

Isso também revela que o ponto $G(T_K) = 1/2$ ocorre surpreendentemente quando a corrente de tunelamento iguala-se ao termo de fundo, ou seja, quando $I = I_0$. Isso mostra novamente que é nessa temperatura que uma população eletrônica bem definida está participando da blindagem da impureza enquanto uma outra também fixa, é a responsável pelo tunelamento residual I_0 . Isso significa também que na temperatura de Kondo o sinal do tunelamento é uma constante para qualquer posição que a ponta de prova é situada.

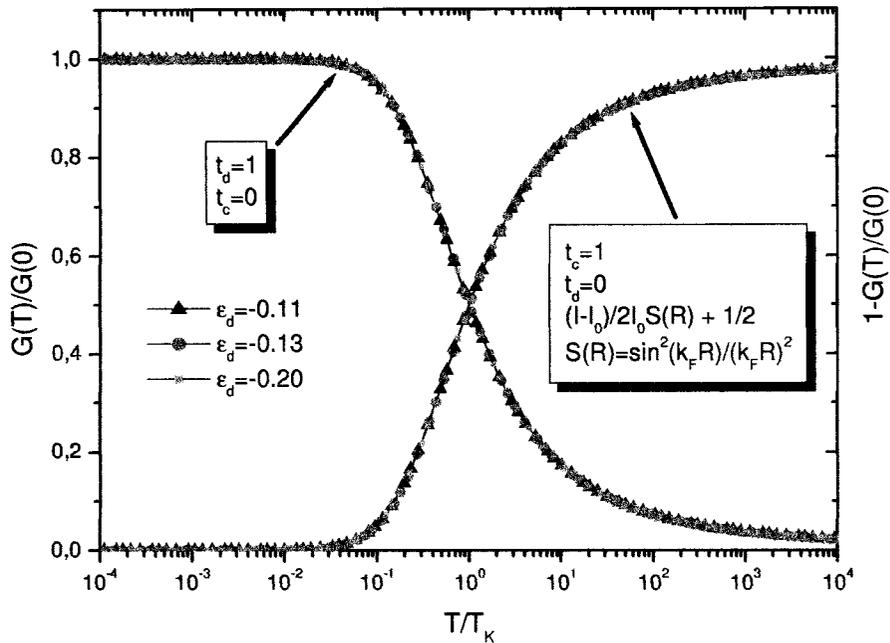


Figura 4.3: Complementaridade da condutância como função de T/T_K para $R = 0$, usamos $\Gamma = 0.01$ e $U = 0.3$.

É assim que concluímos que em um sistema sem acoplamento com a impureza, com sua condutância independente da densidade espectral da impureza, que podemos afirmar que o Efeito Kondo ainda pode manifestar-se, pois a corrente de tunelamento tem seu valor fixado justamente pela temperatura de Kondo que está associada à formação do estado singlete de Kondo.

Ainda nessa análise termodinâmica, pudemos verificar que as Figuras 4.1 e 4.2 obedecem a uma relação de soma, ou seja, a soma das duas é um. Esse é um resultado surpreendente pois nos diz que o conhecimento de uma delas implica na determinação da outra (Figura 4.3)

Podemos portanto, concluir que os estudos das Figuras 4.1 e 4.2 permitem entender o experimento de STM como uma maneira de se ter acesso às densidades espectrais do operador da impureza e do operador f_0 . Nosso resultado teórico também nos dá a garantia de que efetuando-se uma das medidas em laboratório, podemos inferir sua correspondente (Figura 4.3), caso as condições experimentais necessárias para reproduzir uma delas sejam impraticáveis.

E ainda, dessa forma atribuímos à densidade espectral do operador f_0

um caráter realístico, isto é, por meio de medidas de corrente de tunelamento, permitimos aos físicos experimentais medir essa quantidade que até então vivia em um contexto meramente teórico. O operador f_0 não significava nada mais nada menos que um operador fermiônico de uma rede tight-binding unidimensional artificial criada por Wilson. Esse operador é considerado por pertencer a um contexto teórico, justamente por se tratar de um operador relativo ao primeiro sítio de condução dessa rede artificial. Mostramos assim, que ele é muito mais do que isso.

Depois de apresentar resultados com R fixo, vamos agora variá-lo, mas fixando Γ e U (Figuras 4.4 e 4.5). Nesse estudo usamos $t_d \rightarrow t_d e^{-(k_F R)^2}$ para garantir o desaparecimento do tunelamento ponta-impureza para pontos muito distantes da impureza.

Usamos inicialmente $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ e $\varepsilon_d = -0.01$ com a variação de t_c e t_d justamente com a temperatura (Figura 4.4). Nossas curvas mostram que no regime de altas temperaturas a condutância tem um valor significativo exatamente sobre a impureza, mas com a redução da temperatura ela começa a diminuir-se com o a introdução do acoplamento com a impureza até anular-se totalmente.

Nas demais distâncias, as oscilações de Friedel, uma conseqüência direta da influência que a impureza introduz no meio da banda de condução do substrato, ocorrem dentro de um raio de ação da impureza até desaparecerem, deixando apenas o tunelamento residual. A posição que demarca o encerramento dessas oscilações pode ser usado para estimar o tamanho da Nuvem Kondo, pois desse ponto em diante apenas existe a corrente elétrica devido a aplicação de uma simples voltagem.

O fato de termos usado $\varepsilon_d = -0.285$ e $\varepsilon_d = -0.01$ explica a evolução dos gráficos com a introdução do acoplamento t_d na posição $R = 0$. Vemos que dependendo da energia do orbital de impureza, o comportamento da condutância pode ser construtivo ou destrutivo, ou seja, pode aumentar ou diminuir.

Sabemos que a existência de dois canais faz surgir uma competição entre as populações eletrônicas que tunelam para a ponta via banda do substrato com os que tunelam via impureza, mas é o valor da energia do orbital de impureza que determina se a condutância cresce ou diminui com a existência de t_d em $R = 0$. Para $\varepsilon_d = -0.285$ (Efeito Kondo pronunciado) ela aumenta em $R = 0$ e para $\varepsilon_d = -0.01$ (Regime de Valência Flutuante) diminui como vemos respectivamente nas Figuras 4.4 e 4.5 .

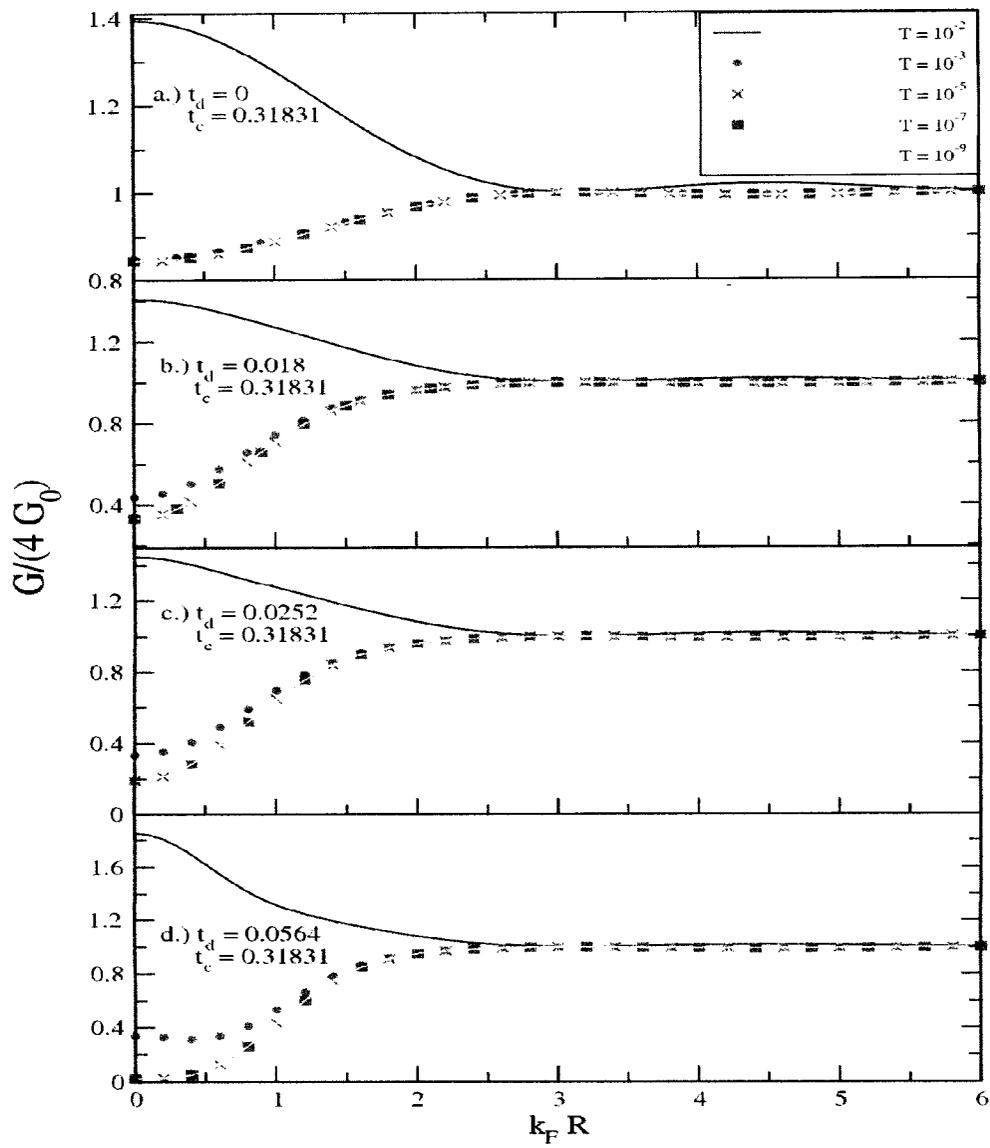


Figura 4.4: Condutância como função da distância ponta-impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ e $\varepsilon_d = -0.01$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.

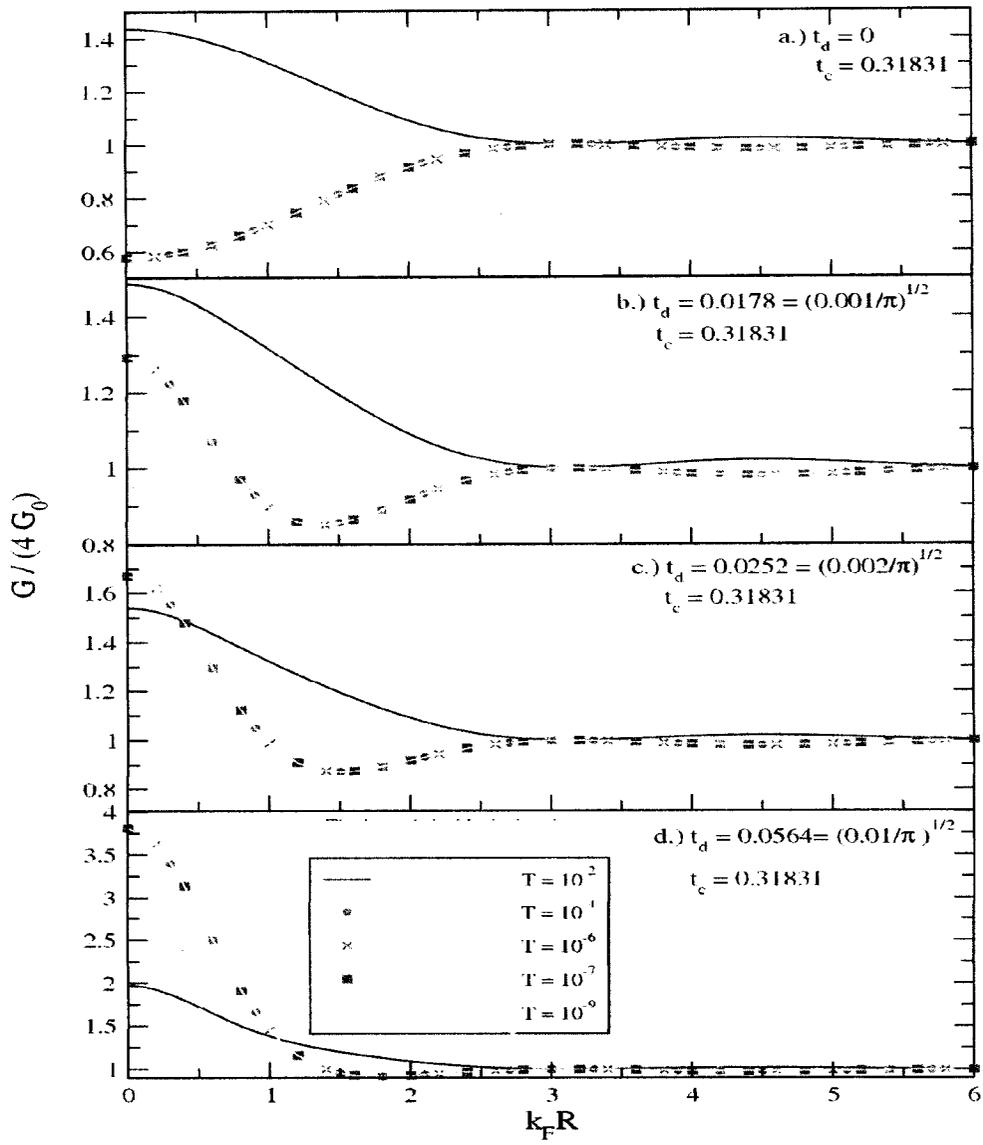


Figura 4.5: Condutância como função da distância ponta-impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ e $\varepsilon_d = -0.285$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.

O caso da Figura 4.5 mostra-se o oposto do estudado na Figura 4.4 quando o acoplamento t_d é introduzido. Nessa situação, temos um Efeito Kondo pronunciado, onde os estados da região do Pico de Kondo contribuem a favor da condutância.

As Figuras 4.4 e 4.5 sugerem que o Efeito Fano pode ser verificado variando-se ε_d .

Finalmente, na Figura 4.6 vamos variar a energia do orbital de impureza e fixar a ponta em $R = 0$. Temos três situações a analisar. Começaremos pelo caso em que o único canal de tunelamento do sistema é o acoplamento entre a ponta de prova e a impureza, ou seja, $t_d \neq 1$ e $t_c = 0$. Depois, faremos a análise para o caso oposto, onde o tunelamento se dará somente entre as bandas de condução livre da ponta de prova e correlacionada do substrato, isto é, $t_c \neq 1$ e $t_d = 0$. Esses casos estão representados pelos gráficos "a" e "c" da Figura 4.6, já a situação intermediária, gráfico "b", será tratada por último.

Os gráficos "a" e "c" seguem a mesma fenomenologia das Figuras 4.1 e 4.2 respectivamente. No caso em que o tunelamento via impureza é único, a condutância que é função da densidade espectral da impureza eleva seu valor por causa da Ressonância de Kondo para baixas temperaturas e diminui com o alargamento térmico devido à derivada da distribuição de Fermi. No caso em que o tunelamento é exclusivamente direto entre as bandas de condução (gráfico "c"), os elétrons itinerantes preferem blindar o momento magnético da impureza a tunelarem para a ponta de prova, isso faz com que a condutância decresça consideravelmente até anular-se. O alargamento térmico realiza um papel oposto ao gráfico "a", isto é, a derivada da distribuição de Fermi eleva o valor da condutância com o aumento da temperatura. A chave dessa questão está nas mãos da densidade espectral do operador fermiônico f_0 que representa o caráter itinerante do substrato.

É no gráfico "b" que a presença dos dois canais simultâneos do tunelamento evidenciam claramente a interferência de Fano. Teremos portanto, uma condutância com o perfil de linhas do tipo Fano, onde a variação da energia do orbital de impureza permitirá visualizar em que intervalo de energia o Efeito Kondo costuma manifestar-se perturbado pelo Efeito Fano. Percebemos que nas três situações que a região $\varepsilon_F - U < \varepsilon_d < \varepsilon_F$ é a região onde importantíssimas variações na condutância ocorrem, isso porque ela é justamente o intervalo em que o Efeito Kondo existe e começa a afetar o sinal da corrente.

Pudemos verificar que essas duas curvas seguem uma relação e soma, ou seja, o gráfico "a" adicionado ao gráfico "c" resulta em uma constante que é 2 para qualquer temperatura. Isso significa que basta conhecer uma delas para poder gerar a outra.

O caso intermediário do gráfico "b" estabelece dois caminhos para o tunelamento, isto é, $t_d \neq 0$ e $t_c \neq 0$ podem interferir de forma construtiva e destrutiva no sinal da corrente. Verificamos que existe um ponto na curva do gráfico "b" onde não existe interferência, mesmo havendo a simultaneamente dos dois canais. Esse ponto ocorre quando o Hamiltoniano de Anderson torna-se simétrico, ou seja, quando a condição $2\epsilon_d + U = 0$ é satisfeita.

É a competição das densidades espectrais de c_d e f_0 proporcionais à t_c e t_d respectivamente, com a densidade mista de c_d e f_0 proporcional à $t_c t_d$ que controlam o mecanismo de interferência Fano no sistema de STM.

Ainda nesse estudo, descobrimos mais uma relação de soma. Percebemos que a raiz quadrada do gráfico "a" mais a raiz quadrada do gráfico "c", tudo ao quadrado é igual ao resultado do gráfico "b" para $\epsilon_d < -U/2$ somente no caso $T \rightarrow 0$. Na operação raiz quadrada do gráfico "a" menos a raiz quadrada do gráfico "c", tudo ao quadrado é igual ao resultado do gráfico "b" para $\epsilon_d > -U/2$ novamente apenas para o caso $T \rightarrow 0$ (Figura 4.7).

A explicação para as relações entre as curvas pode ser extraída das considerações abaixo. Vamos calcular o elemento de matriz com auto-estados do Hamiltoniano de Anderson sobre o comutador $[a_{\epsilon'\sigma}, \mathcal{H}_{SIM}]$, ou seja,

$$\langle r | [a_{\epsilon'\sigma}, \mathcal{H}_{SIM}] | s \rangle = E \langle r | a_{\epsilon\sigma} | s \rangle = \epsilon \langle r | a_{\epsilon\sigma} | s \rangle + \sqrt{\rho} V \langle r | c_{d\sigma} | s \rangle, \quad (4.5)$$

onde $E = E_s - E_r$. Usando $a_{k\sigma} \equiv \sqrt{D} a_{\epsilon\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\rho}} a_{\epsilon\sigma}$ e $\epsilon = Dk$ ganhamos

$$\langle r | a_{k\sigma} | s \rangle = -\frac{V}{D} \langle r | c_{d\sigma} | s \rangle \frac{1}{k - \frac{E}{D}}. \quad (4.6)$$

Vamos agora multiplicar o lado esquerdo por $\sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k$ e o direito por \sum_k para definirmos o elemento de matriz de $f_{0\sigma}$, isto é,

$$\langle r | \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k a_{k\sigma} | s \rangle = \langle r | f_{0\sigma} | s \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{D} \langle r | c_{d\sigma} | s \rangle \sum_k \frac{1}{k - \frac{E}{D}}. \quad (4.7)$$

A soma remanescente se faz por meio da transformada de Watson-

Sommerfeld, ou seja,

$$\sum_k \frac{1}{k - \frac{E}{D}} = -\pi \cot(\pi \rho E) = -\pi \cot \delta, \quad (4.8)$$

onde definimos como fase $\delta = \pi \rho E$. Esse resultado nos conduz à

$$\langle r | f_{0\sigma} | s \rangle = \sqrt{\frac{\pi \Gamma}{2D}} \langle r | c_{d\sigma} | s \rangle \cot \delta. \quad (4.9)$$

Sabemos também que

$$\langle r | c_{d\sigma} | s \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi \frac{\Gamma}{D}}} \sin \delta. \quad (4.10)$$

E finalmente obtemos

$$\langle r | f_{0\sigma} | s \rangle = \frac{1}{2} \cos \delta. \quad (4.11)$$

A relação fundamental da trigonometria

$$\sin^2 \delta + \cos^2 \delta = 1 \quad (4.12)$$

vincula as densidades espectrais e pode explicar a complementaridade entre as curvas juntamente com a interferência de Fano. Essa é uma explicação inicial, porém esforços estão em andamento para melhor compreender tais comportamentos de complementaridade.

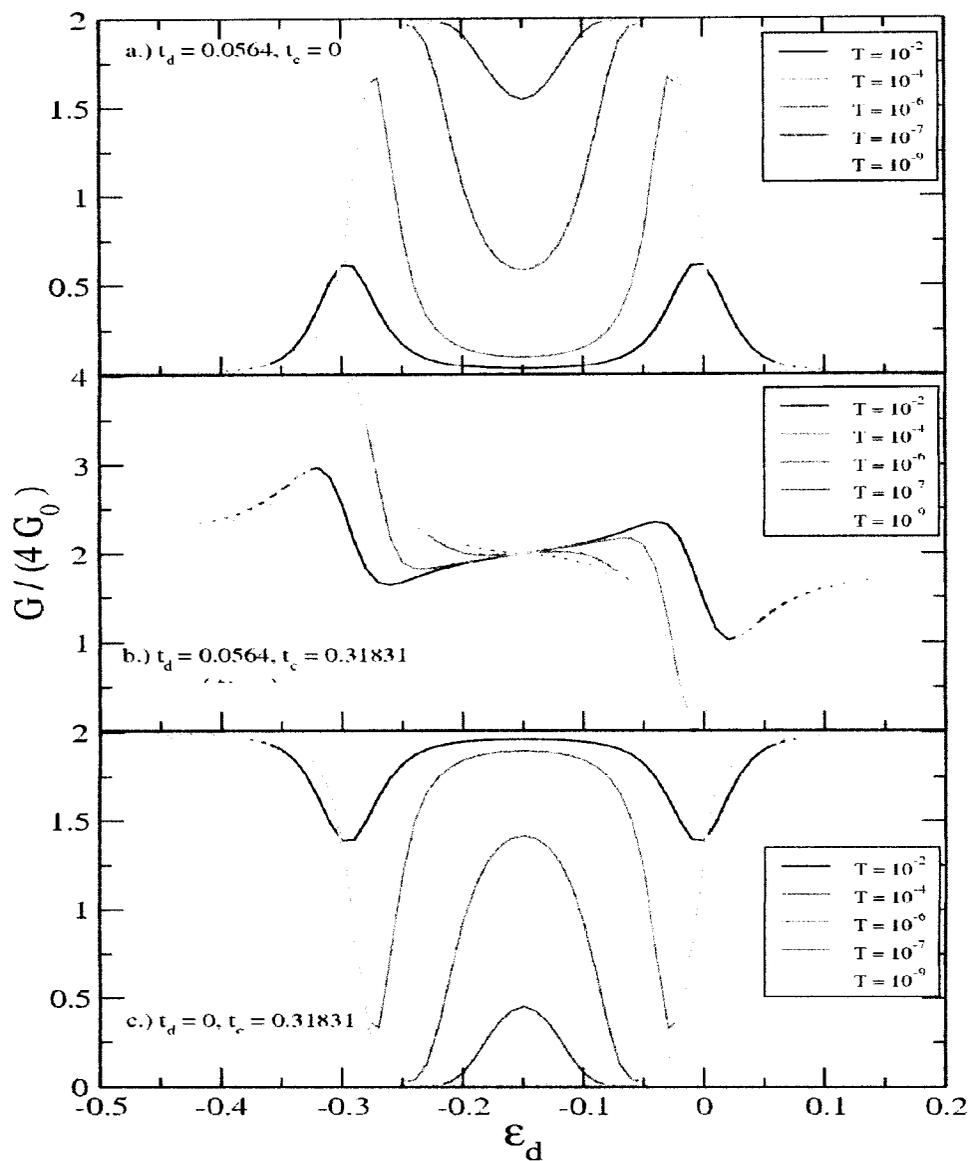


Figura 4.6: Condutância como função da energia do orbital de impureza. Usamos $\Gamma = 0.01$, $U = 0.3$ para $R = 0$. Variamos os acoplamentos t_c e t_d juntamente com a temperatura.

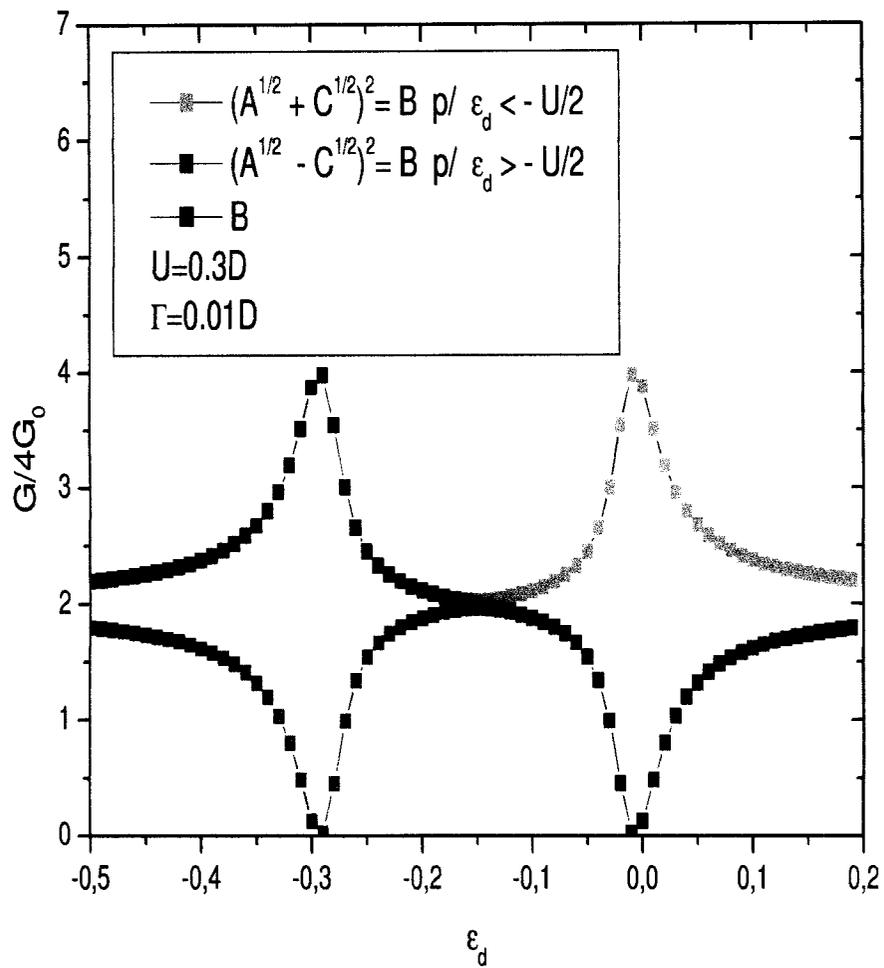


Figura 4.7: Padrão de interferência de Fano na condutância como função da energia do orbital de impureza para $R = 0$.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho mostrou que a corrente de tunelamento de um microscópio eletrônico é afetada pelos efeitos Kondo e Fano, quando o espécime observado é um metal não magnético com uma impureza magnética (expressão 3.74). O Efeito Kondo, como sabemos, manifesta-se por meio da formação da Nuvem Kondo que blinda o momento magnético localizado na impureza. Em um sistema de STM ele é medido com a ponta de prova do microscópio, o acoplamento com a ponta carrega consigo um ruído intrínseco em sua medida, a esse ruído damos o nome de Efeito Fano ou Interferência de Fano, capaz de distorcer o Efeito Kondo em decorrência da simultaneidade dos canais de tunelamento.

Nossa fórmula (expressão 3.76) para o tunelamento apresenta uma descrição alternativa da apresentada no Capítulo 2 [5]. Isso porque diferentemente de resultados anteriores, conseguimos associar a cada acoplamento (ou canal de tunelamento), sua respectiva densidade espectral. Isso permite entender a corrente de tunelamento como consequência de uma superposição clara de dois sinais distintos, cuja interferência entre eles gera o comportamento Fano.

Obtivemos uma expressão analítica no regime linear do potencial elétrico em termos de densidades espectrais de operadores fermiônicos do orbital de impureza e do operador f_0 da rede tight-binding de Wilson do Grupo de Renormalização (expressão 3.76). Essa expressão nos ensinou que o Efeito Kondo ocorre por causa de tais densidades e que a competição entre elas gera a interferometria Fano. Estudos termodinâmicos revelaram que na ausência dessa interferometria, a condutância de contato comporta-se como uma função universal da razão da temperatura do sistema pela temperatura de Kondo (Figuras 4.1 e 4.2).

Nossa expressão, também nos conduziu a descobrir não somente uma maneira de efetuar medidas termodinâmicas para determinação experimental da densidade espectral de impureza, mas nos mostrou também que é possível determinar a densidade do operador f_0 , até então inacessível experimentalmente (Figuras 4.2). Isso significa que estamos sugerindo em que condições laboratoriais um experimento pode ser construído para medir a densidade espectral de um operador inicialmente oriundo de um artifício teórico de Wilson. Mostramos, portanto, que esse operador é uma grandeza mensurável e mostramos também como medi-lo.

O comportamento espacial do tunelamento foi desenvolvido em nosso trabalho e pudemos mostrar a ação da impureza sobre sua vizinhança e como as Oscilações de Friedel auxiliam na estimativa do tamanho da Nuvem Kondo. Vimos como a intensidade do tunelamento é afetada pela presença simultânea dos canais de tunelamento e que a da energia de impureza relativa é determinante para o aumento ou redução da condutância de contato (Figuras 4.4 e 4.5).

Nosso último tipo de medida (Figura 4.6) foi a verificação da interferência de Fano ao variarmos a energia do orbital de impureza. Esse resultado é de grande importância teórica e experimental, pois pudemos mostrar que a interferometria de Fano pode ser constatada também no regime linear da corrente de tunelamento (expressão 3.76) com o potencial elétrico, ou seja, quando a condutância de contato não é função do potencial também existe uma maneira alternativa de verificar a Ressonância de Fano.

No momento, estamos desenvolvendo uma abordagem alternativa com base na Matriz Densidade do Grupo de Renormalização (DMRG, Density Matrix Renormalization Group) [23],[24],[25] para redes não-homogêneas para calcular também a condutância de contato em termos das densidades espectrais dos operadores f_0 e c_d . Nosso futuro objetivo é investigar o tunelamento eletrônico fora do regime linear.

Nossa descrição para o tunelamento eletrônico contém toda a fenomenologia observada nos laboratórios de STM, assim como nos instrui como medir as densidades espectrais dos operadores c_d e f_0 . Nossos resultados estão prestes a serem enviados para a revista *Physical Review B*.

Apêndice A

Diagonalização Iterativa

O processo de diagonalização apóia-se completamente na relação de recorrência do Grupo de Renormalização (3.25), ou seja, conhecidos os auto-estados de muitos corpos e os autovalores de uma dada iteração, a transformação do Grupo permite determinar os próximos auto-estados e também as auto-energias associadas da iteração seguinte. Antes de detalhar os estados de muitos corpos definiremos os operadores de carga Q total, os operadores de spin total S e S_z de uma iteração N . Sejam esses operadores definidos pelas operações

$$Q_N = \sum_{n,\sigma}^N (f_{n,\sigma}^+ f_{n,\sigma} - 1) + \sum_{\sigma} (c_{d,\sigma}^+ c_{d,\sigma} - 1), \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{S}_N = \sum_n^N \begin{pmatrix} f_{n,\uparrow}^+ & f_{n,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} f_{n,\uparrow} \\ f_{n,\downarrow} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_{d,\uparrow}^+ & c_{d,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} c_{d,\uparrow} \\ c_{d,\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

e

$$S_{N,z} = \sum_{n=0}^N \frac{1}{2} (f_{n,\uparrow}^+ f_{n,\uparrow} - f_{n,\downarrow}^+ f_{n,\downarrow}) + \frac{1}{2} (c_{d,\uparrow}^+ c_{d,\uparrow} - c_{d,\downarrow}^+ c_{d,\downarrow}). \quad (\text{A.3})$$

Os operadores Q_N , S_N^2 e $S_{N,z}$ comutam com H_N e por isso seus estados podem ser convenientemente identificados pelos números quânticos Q, S e S_z . Assim, identifica-se um estado pelo ket $|Q, S, S_z\rangle_N$ e os autovetores de H_N são simultaneamente autovetores de Q_N , S_N^2 e $S_{N,z}$. Da relação de recorrência (3.25), vemos que a partir de um auto-estado $|Q, S, S_z\rangle_N$ de H_N , podemos construir quatro estados de base de H_{N+1} ,

$$|Q, S, S_z, r, 1\rangle_{N+1} = |Q, S, S_z, r\rangle_N, \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} |Q, S, S_z, r, 2\rangle_{N+1} &= \left(\frac{S + S_z}{2S}\right)^{1/2} f_{(N+1),\uparrow}^+ |Q - 1, S - 1/2, S_z - 1/2, r\rangle_N \\ &+ \left(\frac{S - S_z}{2S}\right)^{1/2} f_{(N+1),\downarrow}^+ |Q - 1, S - 1/2, S_z + 1/2, r\rangle_N, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} |Q, S, S_z, r, 3\rangle_{N+1} &= -\left(\frac{S - S_z + 1}{2S + 2}\right)^{1/2} f_{(N+1),\uparrow}^+ |Q - 1, S + 1/2, S_z - 1/2, r\rangle_N \\ &+ \left(\frac{S + S_z + 1}{2S + 2}\right)^{1/2} f_{(N+1),\downarrow}^+ |Q - 1, S + 1/2, S_z + 1/2, r\rangle_N \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

e

$$|Q, S, S_z, r, 4\rangle_{N+1} = f_{(N+1),\uparrow}^+ f_{(N+1),\downarrow}^+ |Q - 2, S, S_z, r\rangle_N. \quad (\text{A.7})$$

O índice r é usado para distinguir um vetor de base de outro do mesmo subespaço Q, S, S_z . Os rótulos 1,2,3 e 4 indicam a forma como o vetor de base foi gerado. Os estados (A.7) são auto-estados de H_N ,

$${}_{N+1}\langle 1, r, S_z, S, Q | H_N |Q, S, S_z, r, 1\rangle_{N+1} = E_N(Q, S, r), \quad (\text{A.8})$$

$${}_{N+1}\langle 2, r, S_z, S, Q | H_N |Q, S, S_z, r, 2\rangle_{N+1} = E_N(Q - 1, S - 1/2, r), \quad (\text{A.9})$$

$${}_{N+1}\langle 3, r, S_z, S, Q | H_N |Q, S, S_z, r, 3\rangle_{N+1} = E_N(Q - 1, S + 1/2, r), \quad (\text{A.10})$$

e

$${}_{N+1}\langle 4, r, S_z, S, Q | H_N | Q, S, S_z, r, 4 \rangle_{N+1} = E_N(Q - 2, S, r). \quad (\text{A.11})$$

Os elementos são determinados a partir do Teorema de Wigner-Eckart, ou seja,

$$\langle Q', S', S_z', r' | f_\mu^+ | Q, S, S_z, r \rangle = \langle Q', S', r' || f^+ || Q, S, r \rangle \times \left\langle S, S_z, \frac{1}{2}, \mu | S' S_z' \right\rangle \quad (\text{A.12})$$

onde os elementos $\langle S, S_z, \frac{1}{2}, \mu | S' S_z' \rangle$ são os coeficientes de Clebsh-Gordan e os elementos $\langle Q', S', r' || f^+ || Q, S, r \rangle$ são elementos reduzidos independentes de S_z . Os únicos diferentes de zero, considerando $S_z = S$ e omitindo S_z são

$${}_{N+1}\langle 1, r_1, S, Q | H_{NI} | Q, S, r_2, 2 \rangle_{N+1} = {}_N \langle r_1, S, Q || f_N^+ || Q - 1, S - 1/2, r_2 \rangle_N, \quad (\text{A.13})$$

$${}_{N+1}\langle 1, r_1, S, Q | H_{NI} | Q, S, r_3, 3 \rangle_{N+1} = {}_N \langle r_1, S, Q || f_N^+ || Q - 1, S + 1/2, r_3 \rangle_N, \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} {}_{N+1}\langle 2, r_2, S, Q | H_{NI} | Q, S, r_4, 4 \rangle_{N+1} &= \left(\frac{2S}{2S+1} \right)^{1/2} \\ &\times {}_N \langle r_2, S - 1/2, Q - 1 || f_N^+ || Q - 2, S, r_4 \rangle_N, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

e

$$\begin{aligned} {}_{N+1}\langle 3, r_3, S, Q | H_{NI} | Q, S, r_4, 4 \rangle_{N+1} &= - \left(\frac{2S+2}{2S+1} \right)^{1/2} \\ &\times {}_N \langle r_3, S + 1/2, Q - 1 || f_N^+ || Q - 2, S, r_4 \rangle_N. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

O conhecimento dos autovalores $E_N(Q, S, r)$ e dos elementos $\langle | H_{NI} | \rangle$ permitem construir a matriz H_{N+1} a ser diagonalizada. É bom destacar que a matriz H_{N+1} possui subespaços (Q, S) . Dado um subespaço (Q, S) podemos escrever seus auto-estados na forma

$$|Q, S, \omega\rangle_{N+1} = \sum_{r,i} U_{QS}(\omega; ri) |Q, S, r, i\rangle_{N+1} \quad (\text{A.17})$$

e os autovalores correspondentes são os elementos $E_{N+1}(Q, S, \omega)$. O índice ω diferencia auto-estados de um mesmo subespaço (Q, S) . O passo seguinte, a iteração $N + 2$, além de se utilizar dos resultados $|Q, S, \omega\rangle_{N+1}$ e $E_{N+1}(Q, S, \omega)$, também precisa dos elementos $\langle \| f_{N+1}^+ \| \rangle$.

Combinando os resultados anteriores, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \omega, S, Q \| f_{N+1}^+ \| Q', S', \omega' \rangle &= \sum_{\tau} U_{QS}(\omega; r\tau) U_{Q,S'}(\omega'; \tau) \\ &\pm \left(\frac{2S' + 1}{2S + 1} \right)^{1/2} U_{QS}(\omega; r4) U_{Q,S'}(\omega'; rk'). \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

O sinal positivo é usado para $k = 2$ e $k' = 3$ se $S = S' + 1/2$. O sinal negativo é usado para $k = 3$ e $k' = 2$ se $S = S' - 1/2$. Este é um processo recursivo, ou seja, seguimos os mesmos passos sucessivamente.

Apêndice B

Fórmula de Kubo

Vamos aqui explicitar algumas passagens da dedução da expressão para a corrente de tunelamento extraída da fórmula de Kubo (2.1). Particularizaremos para fins didáticos a dedução para o tunelamento direto existente entre os elétrons da ponta de prova e a impureza, ou seja, $t_d \neq 0$ e $t_c = 0$. Consideremos a fórmula de Kubo (2.1) reescrita no seguinte formato,

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{e}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(\tau - t) \\
 &\times e^{ie\phi(\tau' - \tau)/\hbar} \langle [A_{t_d}(\tau), A_{t_d}^+(t)] \rangle \\
 &- \frac{e}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(\tau - t) \\
 &\times e^{-ie\phi(\tau' - \tau)/\hbar} \langle [A_{t_d}^+(\tau), A_{t_d}(t)] \rangle
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

Vamos calcular explicitamente a contribuição I_{t_d, t_d} . Começemos pela média termodinâmica,

$$\begin{aligned}
 \langle [A_{t_d}^\dagger(\tau), A_{t_d}(t)] \rangle &= Z^{-1} \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \langle n | [A_{t_d}^\dagger(\tau), A_{t_d}(t)] | n \rangle \\
 &= Z_S^{-1} Z_P^{-1} \sum_{sp} e^{-\beta\epsilon_o^S} e^{-\beta\epsilon_o^P} \langle s | \langle p | [A_{t_d}^\dagger(\tau), A_{t_d}(t)] | s \rangle | p \rangle \\
 &= Z_S^{-1} Z_P^{-1} \sum e^{-\beta\epsilon_o^S} e^{-\beta\epsilon_o^P} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^S + \epsilon_o^P)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^S + \epsilon_o^P)\tau}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \langle s | \langle p | c_{\vec{p}\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} | s' \rangle | p' \rangle \langle s' | \langle p' | c_{d\delta}^\dagger c_{\vec{p}\vec{q}\delta} | s \rangle | p \rangle \\
& \quad \times e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^S + \epsilon_o^P)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^{S'} + \epsilon_o^{P'})t} \\
& + Z_S^{-1} Z_P^{-1} \sum e^{-\beta\epsilon_o^S} e^{-\beta\epsilon_o^P} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^S + \epsilon_o^P)\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^{S'} + \epsilon_o^{P'})\tau} \\
& \quad \langle s | \langle p | c_{d\delta}^\dagger c_{\vec{p}\vec{q}\delta} | s' \rangle | p' \rangle \langle s' | \langle p' | c_{\vec{p}\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} | s \rangle | p \rangle \\
& \quad \times e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^S + \epsilon_o^P)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_o^{S'} + \epsilon_o^{P'})t}. \tag{B.2}
\end{aligned}$$

com $A_{t_d}(\tau) = t_d \sum_{\vec{k}} e^{\frac{i}{\hbar}K_o\tau} c_{d\vec{k}}^\dagger c_{\vec{p}\vec{k}} e^{-\frac{i}{\hbar}K_o\tau}$.

$$\begin{aligned}
I_{t_d, t_d} &= -\frac{4\pi e}{\hbar} t_d^2 Z_S^{-1} Z_P^{-1} \sum \int d\epsilon \langle s | c_d | s' \rangle \langle s' | c_d^\dagger | s \rangle e^{-\beta\epsilon_o^S} \\
& \quad \times \delta(\epsilon + \epsilon_o^{S'} - \epsilon_o^S) \\
& \quad \times \langle p | c_{\vec{p}\vec{k}}^\dagger | p' \rangle \langle p' | c_{\vec{p}\vec{q}} | p \rangle e^{-\beta\epsilon_o^P} \delta(\epsilon + \phi + \epsilon_o^P - \epsilon_o^{P'}) \\
& \quad \times \left(e^{-\beta\epsilon_o^S} e^{-\beta\epsilon_o^P} - e^{-\beta\epsilon_o^{S'}} e^{-\beta\epsilon_o^{P'}} \right). \tag{B.3}
\end{aligned}$$

Introduzindo-se a distribuição de Fermi de modo conveniente, obtemos

A expressão de I_{t_d, t_d} torna-se igual a

$$\begin{aligned}
I_{t_d, t_d} &= \frac{2\pi e}{\hbar} t_d^2 \sum_{\sigma} \int d\epsilon \rho_P(\epsilon + \phi) \\
& \quad \times \left[Z_S^{-1} \sum_{ss'} |\langle s | c_d | s' \rangle|^2 \left(e^{-\beta\epsilon_o^S} + e^{-\beta\epsilon_o^{S'}} \right) \delta(\epsilon + \epsilon_o^{S'} - \epsilon_o^S) \right] \\
& \quad \times [f(\epsilon + \phi) - f(\epsilon)], \tag{B.4}
\end{aligned}$$

onde $\rho_{P\sigma}(\epsilon + \phi)$ é a densidade de estados da ponta, ou seja,

$$\begin{aligned} \rho_P(\epsilon + \phi) &= Z_P^{-1} \sum_{pp'} \left| \langle p | \sum_{\vec{k}} c_{p\vec{k}}^\dagger | p' \rangle \right|^2 \left(e^{-\beta\epsilon_o^P} + e^{-\beta\epsilon_o^{P'}} \right) \\ &\times \delta(\epsilon + \phi + \epsilon_o^P - \epsilon_o^{P'}) \equiv \rho_P \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \Im G_{dd,\sigma}^{Ret}(\epsilon) &= Z_S^{-1} \sum_{ss'} |\langle s | c_{d\sigma} | s' \rangle|^2 \left(e^{-\beta\epsilon_o^S} + e^{-\beta\epsilon_o^{S'}} \right) \\ &\times \delta(\epsilon + \epsilon_o^S - \epsilon_o^{S'}). \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Assumimos que a densidade de estados constante por estarmos trabalhando com potenciais elétricos muito pequenos. Finalmente obtemos

$$I_{t_d,t_d} = \frac{4e}{\hbar} t_d^2 \rho_P \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \phi)] \Im \{ G_{dd}^{Ret}(\epsilon) \}. \quad (\text{B.7})$$

Procedimentos análogos são feitos para as demais contribuições da corrente de tunelamento.

Apêndice C

Funções de Green

Considere a função de Green retardada dos operadores a, b

$$\begin{aligned}
 G_{ab}^R(t) &= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|[a(t), b^+(0)]_+|N\rangle \\
 &= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_{N,M} Z^{-1}\langle N|a|M\rangle\langle M|b^+|N\rangle(e^{-\beta E_N} + e^{-\beta E_M}) \\
 &\quad \times e^{\frac{i}{\hbar}(E_N - E_M)t}, \tag{C.1}
 \end{aligned}$$

com $a(t) = e^{\frac{iH}{\hbar}t}a(0)e^{-\frac{iH}{\hbar}t}$ e $b(t) = e^{\frac{iH}{\hbar}t}b(0)e^{-\frac{iH}{\hbar}t}$.

A transformada de Fourier leva à função de Green para o espaço das energias

$$\begin{aligned}
 G_{ab}^R(\varepsilon) &= \int G_{ab}^R(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\delta)t} dt \\
 G_{ab}^R(\varepsilon) &= \sum_{N,M} Z^{-1}\langle N|a|M\rangle\langle M|b^+|N\rangle \frac{(e^{-\beta E_N} + e^{-\beta E_M})}{\varepsilon + E_N - E_M + i\delta}. \tag{C.2}
 \end{aligned}$$

É importante também a identidade

$$\int \frac{\partial}{\partial t} G_{ab}^R(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\delta)t} dt = -\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\delta) G_{ab}^R(\varepsilon). \tag{C.3}$$

O caso da função de Green avançada é

$$\begin{aligned}
G_{ab}^A(t) &= \frac{i}{\hbar} \theta(-t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [a^+(0), b(t)]_+ | N \rangle = \\
&= \frac{i}{\hbar} \theta(-t) \sum_{N,M} Z^{-1} \langle M | a^+ | N \rangle \langle N | b | M \rangle (e^{-\beta E_N} + e^{-\beta E_M}) e^{\frac{i}{\hbar}(E_N - E_M)t} \quad (\text{C.4})
\end{aligned}$$

A transformada de Fourier fornece

$$\begin{aligned}
G_{ab}^A(\varepsilon) &= \int G_{ab}^A(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - i\delta)t} dt = \sum_{N,M} Z^{-1} \langle M | a^+ | N \rangle \langle N | b | M \rangle \\
&\times \frac{(e^{-\beta E_N} + e^{-\beta E_M})}{\varepsilon + E_N - E_M - i\delta} \quad (\text{C.5})
\end{aligned}$$

Analogamente temos

$$\int \frac{\partial}{\partial t} G_{ab}^A(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - i\delta)t} dt = -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon - i\delta) G_{ab}^A(\varepsilon). \quad (\text{C.6})$$

Concluimos portanto,

$$G_{ab}^R(\varepsilon) = (G_{ab}^A(\varepsilon))^+ \quad (\text{C.7})$$

A seguir, mostraremos alguns passos algébricos que permitirão escrever a condutância em uma forma mais adequada para cálculo.

Considere a função de Green

$$G^R(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [O(t), O^+(0)]_+ | N \rangle, \quad (\text{C.8})$$

onde

$$O = \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_{sk}. \quad (\text{C.9})$$

A derivada é

$$\frac{\partial}{\partial t} G^R(t) = -\frac{i}{\hbar} \delta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [O(t), O^+(0)]_+ | N \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|\left[\frac{\partial}{\partial t}O(t),O^+(0)\right]_+|N\rangle \\
&= \sum_{k,q} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}\left\{-\frac{i}{\hbar}\delta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|[c_{sk}(t),c_{sq}^+(0)]_+|N\rangle\right\} \\
&+ \sum_{k,q} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}\left\{-\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|\left[\frac{\partial}{\partial t}c_{sk}(t),c_{sq}^+(0)\right]_+|N\rangle\right\}.
\end{aligned} \tag{C.10}$$

A seguinte a equação de movimento fornece que

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_{sk}(t)=[c_{sk}(t),H(t)]=\varepsilon_k^s c_{sk}(t)+Vc_d(t). \tag{C.11}$$

A origem do sistema de coordenadas está na impureza, de modo que ganhamos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}G^R(t) &= \sum_{k,q} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}\left\{-\frac{i}{\hbar}\delta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|[c_{sk}(t),c_{sq}^+(0)]_+|N\rangle\right\} \\
&+ \frac{1}{i\hbar}\sum_{k,q} \varepsilon_k^s e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}G_{kq}^R(t) + \frac{1}{i\hbar}\sum_{k,q} V e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}G_{dq}^R(t).
\end{aligned} \tag{C.12}$$

O resultado (C.12) utilizou-se do fato de que as funções de Green retardadas são

$$G_{kq}^R(t)=-\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|[c_{sk}(t),c_{sq}^+(0)]_+|N\rangle \tag{C.13}$$

e

$$G_{dq}^R(t)=-\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_N Z^{-1}e^{-\beta E_N}\langle N|[c_d(t),c_{sq}^+(0)]_+|N\rangle. \tag{C.14}$$

O procedimento para determinar o comportamento explícito de $G_{kk}^R(\varepsilon)$

e $G_{kq}^R(\varepsilon)$ é análogo.

Assim

$$G_{kq}^R(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [c_{sk}(t), c_{sq}^+(0)]_+ | N \rangle \quad (\text{C.15})$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_{kq}^R(t) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [c_{sk}(t), c_{sq}^+(0)]_+ | N \rangle \\ &\quad -\frac{i}{\hbar}\theta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | \left[\frac{\partial}{\partial t} c_{sk}(t), c_{sq}^+(0) \right]_+ | N \rangle \quad , \quad (\text{C.16}) \end{aligned}$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_{kq}^R(t) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [c_{sk}(t), c_{sq}^+(0)]_+ | N \rangle + \frac{i}{\hbar}\varepsilon_k^s G_{kq}^R(t) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} V G_{dq}^R(t). \quad (\text{C.17}) \end{aligned}$$

Finalmente lembrando que $G_{dq}^R(\varepsilon) = (G_{dq}^A(\varepsilon))^+$, resta-nos a determinar $G_{dq}^A(\varepsilon)$.

Essa função de Green é

$$G_{dq}^A(t) = \frac{i}{\hbar}\theta(-t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [c_d^+(0), c_{sq}(t)]_+ | N \rangle. \quad (\text{C.18})$$

A derivada parcial com relação ao tempo fornece

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_{dq}^A(t) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | [c_d^+(0), c_{sq}(t)]_+ | N \rangle \\ &\quad + \frac{i}{\hbar}\theta(-t) \sum_N Z^{-1} e^{-\beta E_N} \langle N | \left[c_d^+(0), \frac{\partial}{\partial t} c_{sq}(t) \right]_+ | N \rangle \quad . \quad (\text{C.19}) \end{aligned}$$

Essa função fica finalmente igual à

$$G_{dq}^A(\varepsilon) = \frac{V}{\varepsilon - \varepsilon_q^s - i\delta} G_{dd}^A(\varepsilon). \quad (\text{C.20})$$

Logo

$$(\varepsilon + i\delta) G^R(\varepsilon) = \sum_k + \sum_{k,q} \varepsilon_k^s e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}} G_{kq}^R(\varepsilon) + \sum_{k,q} V e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}} G_{dq}^R(\varepsilon) \quad (\text{C.21})$$

e com um certo rearranjo apropriado dos termos temos

$$\begin{aligned} (\varepsilon + i\delta) G^R(\varepsilon) &= \sum_k + \sum_k (\varepsilon_k^s G_{kk}^R(\varepsilon) + V G_{dk}^R(\varepsilon)) \\ &+ \sum_{k \neq q} (\varepsilon_k^s G_{kq}^R(\varepsilon) + V G_{dq}^R(\varepsilon)) e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}_2} \quad (\text{C.22}) \end{aligned}$$

A contribuição que independe da distância entre a ponta de prova e a impureza está nas funções $G_{kk}^R(\varepsilon)$ e $G_{dk}^R(\varepsilon)$. A próxima etapa é determiná-las

$$(\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta) G_{kq}^R(\varepsilon) = \delta_{kq} + V G_{dq}^R(\varepsilon). \quad (\text{C.23})$$

No caso $k=q$ temos

$$G_{kk}^R(\varepsilon) = \frac{1 + V G_{dk}^R(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta}. \quad (\text{C.24})$$

e no caso $q \neq k$, temos

$$G_{kq}^R(\varepsilon) = \frac{V G_{dq}^R(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta}. \quad (\text{C.25})$$

Uma relação final procurada é

$$G_{dq}^R(\varepsilon) = \frac{V}{\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta} G_{dd}^R(\varepsilon). \quad (\text{C.26})$$

Assim, ao combinarmos (C.23), (C.24), (C.25) e (C.26) em (C.22) ganhamos

$$G^R(\varepsilon) = \sum_k \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta} + V^2 \left[\sum_k \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{\varepsilon - \varepsilon_k^s + i\delta} \right] \times \left[\sum_q \frac{e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{\varepsilon - \varepsilon_q^s + i\delta} \right] G_{dd}^R(\varepsilon). \quad (\text{C.27})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Seitz F., Turnbull D., Ehrenreich H., Solid State Physics, Academic Press, v.23, 1969.
- [2] Callaway J., Quantum Theory of the Solid State Part B, Academic Press, 1974.
- [3] Anderson P.W. Localized Magnetic States in Metals. Phys. Rev. v.124, p.41, 1961.
- [4] Hewson A.C. The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge University Press, 1993.
- [5] Schiller A.; Hershfield S. Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy of a Magnetic Adatom on a Metallic Surface. Phys. Rev. B v.61, p.9036, 2000.
- [6] Plihal M., Gadzuk W., Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities. Phys. Rev. B v.63, p.085404.
- [7] Madhavan V., Chen W., Jamneala T., Crommie, M. F.; Local Spectroscopy of a Kondo impurity: Co on Au(111). PRB 64, 165412, 2001.
- [8] Fano U., Phys. Rev. v.124, 1961.
- [9] Philips P. Advanced Solid State Physics, Westview Press, 2003.
- [10] Philip L. T., Heinonen O., A Quantum Approach to Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2002.
- [11] Wilson K. G., The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. Reviews of Modern Physics, vol.47, p.773, 1975.
- [12] Schrieffer J.R., Wolff P.A., Phys. Rev. 149, 91, 1966.