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

“Modelo de Anderson de uma impureza: um caso elementar de sistema eletrônico correlacionado”

Lázaro de Assis Macedo Júnior

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências “Física Básica”.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Eugênio Lagos Mônaco

São Carlos – São Paulo
1998

Macedo Júnior, Lázaro de Assis

Modelo de Anderson de uma impureza: um caso elementar de sistema eletrônico correlacionado/
Lázaro de Assis Macedo Júnior – São Carlos, 1998.

87 p.

Dissertação (Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Eugênio Lagos Mônaco

1. Modelo de Anderson de uma Impureza. 2. Sistemas Eletrônicos

I. Título

IFSC

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos
E-mail: wladerez@ifsc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LÁZARO DE ASSIS MACEDO JÚNIOR APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE
SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE DEZEMBRO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Roberto Lago

Prof. Dr. Roberto Eugênio Lago Mônico/UNESPRC

W. L. Libero

Prof. Dr. Valter Luis Libero/IFSC-USP

J. A. Roversi

Prof. Dr. José Antonio Roversi/UNICAMP

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do programa PADCT/CNPq

À memória da minha mãe
e ao meu pai

Dedico este trabalho a todos os homens
e mulheres negros que morreram
para que eu tivesse o direito a educação em todos os níveis

Agradecimentos

Ao meu orientador, Roberto Eugenio Lagos Monaco, pela dedicação durante toda a realização deste trabalho, pela prontidão no esclarecimento de dúvidas sempre que se fez necessário, e pela exemplar demonstração da real importância da persistência na realização de um trabalho científico.

Nossos especiais agradecimentos aos professores Drs. José Antonio Roversi e Valter José Líbero pelos conselhos proveitosos e pelas discussões esclarecedoras.

Aos amigos e colegas do Departamento de Física do IGCE-Unesp/Rio Claro, pelo auxílio e suporte técnico parcial neste trabalho, em especial à Maristela, secretária do departamento, sempre pronta a auxiliar com esmero.

Muita gratidão hei sempre de dispensar aos amigos do IFSC, pelo companheirismo que tornou horas de trabalho exaustivo suportáveis; amigos estes que souberam amenizar a solidão que, por vezes, diante da distância dos familiares sentimos.

Sobretudo agradeço aos meus familiares por terem compreendido que, muitas vezes, o trabalho nos obriga à distância, e por apoiarem toda a minha trajetória profissional.

1	Modelo de Anderson de uma Impureza (AIM)	4
1.1	Definições iniciais	5
1.2	Conceitos físicos fundamentais	8
1.3	Solução geral do AIM via funções de Green	9
1.4	Grandezas de interesse	13
2	Soluções do modelo de Anderson de uma impureza (AIM)	16
2.1	Contribuição da impureza para a energia no limite atômico ($U \neq 0, V_{kd}=0$)	17
2.2	Contribuição da impureza para a energia sem correlação ($U=0$)	19
2.3	Contribuição da impureza para a energia na aproximação de HF	22
2.4	Avaliação da energia na aproximação CPA	24
2.5	Contribuição da impureza para a energia em altas correlações ($U \rightarrow \infty$)	27
2.6	Energia no esquema perturbativo	27
2.7	Susceptibilidade magnética: fórmula geral	28
2.7.1	Susceptibilidade magnética na aproximação de HF	30
2.7.2	Susceptibilidade magnética na aproximação de CPA	30
2.7.3	Susceptibilidade magnética em altas correlações ($U \rightarrow \infty$)	30
2.7.4	Susceptibilidade magnética no esquema perturbativo para o caso simétrico do AIM	31
2.8	Calor específico	31
3	Modelo de Anderson com ‘hopping’ correlacionado (AIMC)	33
3.1	Susceptibilidade magnética	37
4	Resultados	40

5	Conclusões e trabalhos futuros	73
A	Funções poligamas e integrais importantes	75
B	Energia a temperatura finita	81
C	Energia exata	83
	Bibliografia	86

Lista de Figuras

- 1.1 Ilustração do AIM mostrando a disposição dos níveis da impureza em três configurações do estado da impureza: (i) Nível da impureza desocupado ($E=0$): (ii) nível da impureza com ocupação simples ($E=\varepsilon_d$) - na figura indica-se o estado com spin para cima, mas, o estado com spin para baixo é também possível; (iii) nível da impureza com dupla ocupação. A hibridização, representada na figura pela matriz V_{dk} , é responsável pela transição dos elétrons do metal para a impureza, ou da impureza para o metal. As setas indicam os sentidos possíveis de transições, isto é, no caso (i), por exemplo, a impureza tem níveis desocupados e, conseqüentemente, os elétrons do metal podem preenchê-los, em (ii) o nível da impureza está semi preenchido. Nessa situação, o elétron da impureza pode transicionar para o corpo do metal, ou o elétron do metal pode ocupar o nível desocupado ou ambos. E, finalmente, em (iii) nenhum elétron do metal pode ocupar os níveis da impureza quando esses já estejam ocupados, assim, a única possibilidade é que a impureza contribua com um ou dois elétrons para o corpo do metal. 15
- 2.1 Número médio de elétrons com ‘spin’ para cima ou para baixo no sítio da impureza em função de $h = \frac{\mu_B H_z}{\Delta}$ quando $\varepsilon_d \rightarrow 0$. Pode se observar o aumento dos elétrons com ‘spin’ para baixo à medida que se inverte o campo magnético para o sentido positivo, como se verifica no gráfico para número total de elétrons com ‘spin’ para cima (linha contínua), e o comportamento inverso se observa para número total de elétrons com ‘spin’ para cima (linha interrompida). Esse comportamento mostra o desdobramento do nível quando existe campo magnético aplicado com ε_d pequeno mas não nulo. Tal resultado já é bem conhecido teórica e experimentalmente. 20

3.1	Ilustração do AIMC mostra a disposição dos níveis da impureza em três configurações do estado da impureza: (i) Nível da impureza desocupado ($E=0$); (ii) nível da impureza com ocupação simples ($E=\varepsilon_d$) - na figura indica-se o estado com spin para cima, mas, o estado com 'spin' para baixo é igualmente possível; (iii) nível da impureza com dupla ocupação. A hibridização e a energia do 'hopping' correlacionado são representadas na figura pela matriz V_{dk} e V'_{dk} . As duas energias, V_{dk} e V'_{dk} , são as responsáveis pela transição dos elétrons do metal para a impureza e da impureza para o metal. A energia do 'hopping' correlacionado - como indica o sentido das setas - diminui a hibridização caso os níveis estejam ocupados. A dificuldade de transição é, nesta figura, ilustrado nos itens (ii) e (iii). No primeiro item se observa que para ocupar um nível vazio quando o outro está ocupado é mais difícil, e no segundo item, desocupar um nível quando o outro está preenchido é dificultado pelo termo de 'hopping' correlacionado. A análise com 'spins' trocados é completamente equivalente.	39
4.1	Magnetização como função de u obtida para o AIM simétrico no esquema HF. Neste caso, a aproximação é a responsável pela observação da transição de fase magnética. Para o AIM simétrico sabe-se que não há formação de momentos magnéticos localizados. Resultados melhores poderiam ser observados nessa aproximação caso a temperatura não fosse nula.	41

4.2	Comparação entre a energia exata e três energias obtidas a partir de soluções aproximadas do AIM. As energias foram calculadas para o AIM simétrico ($\varepsilon_d = -\frac{u}{2}$) como função de u , que é repulsão de Coulomb escalada pela largura de linha Δ . As aproximações para a energia mostradas foram obtidas através das aproximações CPA, HF e pelo método perturbativo proposto por Yamada [ver referência bibliográfica no texto]. A aproximação HF superestima a energia real do sistema, enquanto a CPA a subestima, como se pode acompanhar nos gráficos. Apesar de superestimarem ou subestimarem a energia do sistema, as soluções HF e CPA se aproximam bastante do resultado exato (Bethe Ansatz) para qualquer valor de u . A solução perturbativa, por outro lado, se afasta do valor exato para $u/2 > 5$. Os resultados desta figura são de nossa autoria, com exceção da energia perturbativa e da energia exata calculada pelo Bethe Ansatz.	44
4.3	Conjunto das ampliações das regiões da figura 4.6, onde algumas das várias aproximações estudadas se encontram ou cruzam a energia exata. Os cruzamentos entre a energia exata e a CPA são explicados uma vez que a energia CPA é uma solução interpolativa e, portanto, não é derivável de princípio variacional. A energia obtida pelo método perturbativo pode ser derivada de princípios variacionais e, por isso, tem que superar ou superestimar a energia exata, equivalentemente ao que se obteria com a aproximação HF. Todavia, é interessante notar que as aproximações CPA e HF têm um comportamento anômalo na vizinhança de $u = \pi$	45
4.4	Nesta figura mostra-se a superposição das densidades espectrais obtidas para a solução CPA, no AIM e no AIMC, e para a solução HF, magnético e não magnético, respectivamente. Observem-se as dispersões em torno das energias $\omega = \pm u/2$. O pico maior da densidade espectral evidencia a assimetria partícula-buraco. A maior amplitude da densidade espectral representa um maior tempo de vida no nível quando o sistema é modelado pelo AIMC.	48

4.5	Comportamento da susceptibilidade magnética segundo a solução HF, proposta por Anderson para o AIM simétrico. O resultado da aplicação do Ansatz de Bethe para o AIM simétrico mostrou que este modelo não apresenta formação de momentos magnéticos localizados; entretanto, a solução HF tem susceptibilidade divergente, o que indica a formação de momentos magnéticos a temperatura nula, ou seja, magnetização espontânea. Apesar de não ser uma solução correta para o AIM simétrico, mesmo para este caso especial do modelo de Anderson, a solução HF indica que o AIM simétrico é o que apresenta maiores flutuações de spin. Observa-se em $\theta = 0$, que é o valor de θ para o qual se resgata o caso simétrico do AIM, que o pico da susceptibilidade magnética é mais largo.	51
4.6	Susceptibilidades obtidas segundo o AIM para vários valores de $\theta = \varepsilon_d + \frac{u}{2}$ com número de ocupação variável com u , como se pode verificar na Figura 5.4. Para o caso simétrico ($\theta = 0$) é observado o valor de mais expressivos máximos nos gráficos de flutuações de spin. Este resultado está de acordo com o que foi previsto pelo HF.	52
4.7	Conjunto de números de ocupação médios para vários valores de $\theta = \varepsilon_d + u/2$. Observe a simetria especular para os valores positivos e negativos de θ . Essa simetria, assim como a simetria observada nos gráficos da densidade espectral, onde se podem ver os picos das excitações dos buracos e das partículas em $\pm u/2$, caracteriza a simetria elétron-buraco do AIM.	53
4.8	Resultados obtidos para a susceptibilidade magnética e número de ocupação para vários valores de ε_d . Observa-se que, quanto mais ligado o elétron à impureza, mais evidente se torna o pico das flutuações de carga, e o número de ocupação se torna constante, se satura, com valores cada vez maiores de susceptibilidade magnética.	54
4.9	Apresentamos um conjunto de gráficos da susceptibilidade magnética para diversos valores de α , com $n = 0.9$, para o AIMC. Nessa e nas demais figuras a partir daqui mostraremos como o termo de ‘hopping’ correlacionado altera as flutuações de spin, com o aumento de α e da carga n , sempre em função de u	56

4.10	Susceptibilidades magnéticas para alguns valores de α e $n = 1$, segundo o AIMC. Note que o aumento das flutuações com valores maiores de α . Esse resultado demonstra a importância do termo ‘hopping’ correlacionado. Nesta figura e na anterior, o ‘hopping’ correlacionado é responsável pelas flutuações importantes de spin.	57
4.11	Dispomos a flutuação de carga χ na aproximação de CPA para o AIMC, para alguns valores de α e $n=1.1$, como função de u . As três figuras anteriores, em conjunto com os gráficos desta figura, mostram a forte dependência das flutuações de spin com da carga.	58
4.12	Taxas (χ/χ_0) para vários valores de α e $n = 0.9$. A relação entre as susceptibilidade do AIMC (χ) em relação a susceptibilidade na ausência do ‘hopping’ correlacionado (χ_0), ambas segundo a solução CPA do AIMC. O índice em χ_0 está mostrando a susceptibilidade magnética para $\alpha = 0$; neste caso não há ‘hopping’. A taxa é obtida como função de u . Não há necessidade de apresentar valores de χ/χ_0 com $\alpha = 0$ porque neste caso o resultado seria uma reta constante e igual a 1 para todos os valores de u	60
4.13	Relações χ/χ_0 , susceptibilidade no AIMC com $\alpha \neq 0$ ou com $\alpha = 0$ em correlação. Note o aumento das relações à medida que se aumenta α , que indicam o aumento das flutuações de spin. Compare com as taxas anteriores, em que $n = 0.9$	61
4.14	Taxas de flutuações de spin χ/χ_0 como função de u . As taxas são obtidas pela relação entre as susceptibilidades magnéticas segundo o AIMC e o AIM, isto é, $\chi(\alpha \neq 0)/\chi_0(\alpha = 0)$. Essas taxas fornecem o aumento relativo da susceptibilidade do AIMC em relação a ao AIM.	62
4.15	Fator de ‘enhancement’ ϕ como função de u para alguns valores de α . Note o aumento de ϕ à medida que α assume valores maiores. O número de ocupação médio permanece constante em $n = 0.9$; apesar de essa arbitrariedade fixar a carga, fornece informações sobre o comportamento do sistema com o aumento da carga no sítio da impureza. Os gráficos desta figura foram obtidos para solução CPA do AIMC.	63

4.16	‘Enhancement’ ϕ como função de u para vários valores de α e $n = 1$, segundo a solução CPA do AIMC. Note as mudanças à medida que se aumentam os valores da carga, indicando que as flutuações são fortemente dependentes da presença da carga média no sítio da impureza.	64
4.17	Fator de ‘enhancement’ para alguns valores de α e $n = 1.1$, segundo a solução CPA do AIMC. Perceba que o fator de aumento da susceptibilidade magnética é fortemente dependente da presença da carga no sítio da impureza. Isso ocorre porque o sistema tem que gerenciar o aumento das cargas na impureza acarretado pela inclusão do termo de ‘hopping’.	65
4.18	Taxa do ‘enhancement’ correlacionado ϕ , em relação ao ‘enhancement’ sem correlação ϕ_0 . Os gráficos são resultados da solução CPA do AIMC, com $n = 0.9$. Observe que a interferência do termo de ‘hopping’ altera apreciavelmente o ‘enhancement’ da susceptibilidade magnética do AIMC ($\alpha \neq 0$) em relação ao AIM ($\alpha = 0$).	67
4.19	Taxas de ‘enhancement’ via solução CPA do AIMC $\phi(\alpha \neq 0)/\phi_0(\alpha = 0)$, com $n = 1$, em função de u . As taxas de ‘enhancement’ são uma medida do aumento da susceptibilidade magnética, comparada entre os modelos com e sem ‘hopping’ correlacionado. Essas taxas indicam ainda uma forte dependência da presença da carga no sítio da impureza. Veja que, com o aumento da carga média na impureza, as flutuações de spin tornam-se cada vez mais importantes. Isso fica mais claro quando se compara os resultados obtidos para as taxas de ‘enhancement’ em diversos valores de ocupação média.	68
4.20	Relações entre os ‘enhancements’ do AIMC e do AIM, como função da repulsão de Coulomb u , mostrando como o termo de ‘hopping’ correlacionado modifica as flutuações de spin. Em geral, os aumentos de flutuações ocorrem para que o sistema possa gerenciar o excesso de carga mantida arbitrariamente constante ($n = 1.1$ para esta figura) nas análises dos ‘enhancements’ e correspondentes taxas. Essas taxas indicam também as flutuações são mais expressivas para maiores valores de α	69

4.21 Conjunto de figuras apresentando: (a) um gráfico em três dimensões e um corte em duas dimensões do módulo da função de correlação, num limite ($\alpha = 0$) onde se resgata o resultado esperado para o AIM; e (b) a disposição, comparativa, de um conjunto de gráficos tridimensionais e respectivo corte (bidimensional) para a função de correlação do AIMC ($\alpha \neq 0$). Em (b) utilizamos $\alpha = 0.8$. Neste último caso os efeitos do ‘hopping’ podem ser visualizados e analisados em comparação ao caso (a) sem ‘hopping’. 72

Resumo

Estuda-se o Modelo de Anderson de uma Impureza (AIM), incorporando o termo de ‘hopping’ correlacionado (AIMC). O modelo considera uma banda larga do substrato metálico e uma impureza, a última com um único orbital não degenerado (exceto por spin). A constante de acoplamento para o ‘hopping’ correlacionado reduz a amplitude da hibridização quando o nível da impureza está ocupado. Estudam-se os efeitos da adição deste termo no AIM original, investiga-se a densidade de estados (DOS) e a susceptibilidade magnética. Utiliza-se um esquema de desacoplamento das funções de Green, equivalente a uma aproximação de campo médio efetivo, para estudar o AIMC. Alguns conceitos e técnicas são revisados e compara-se vários resultados conhecidos para o AIM (incluindo a solução exata para um caso particular) com os resultados encontrados neste trabalho.

Abstract

We study the Anderson Model for one Impurity (AIM), incorporating the correlated hopping term (AIMC). The model considers a wide band metal substrate and one impurity, the latter with a single non degenerate spin. The correlated hopping coupling constant reduces the hybridization amplitude when the impurity level is occupied. We study the effects of adding this term to the original AIM, probing the impurity density of states (DOS) and the susceptibility. We use a decoupling Green's function scheme, equivalent to an effective medium approach in order to study the AIMC. We review some of the concepts and techniques involved and compare several of the known results for the AIM (including an exact solution for a particular case) with our results.

Introdução

O Modelo de Anderson de uma Impureza (AIM - do original em inglês *Anderson Impurity Model*) [1] e a Teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) [2] foram dois dos primeiros modelos na Matéria Condensada que exibiram propriamente efeitos de correlação de muitos corpos. Além de historicamente importantes, junto com o modelo de Hubbard [3], esses modelos são os mais fundamentais e, talvez, os mais bem estudados para elétrons fortemente correlacionados. Com a recente descoberta da supercondutividade em altas temperaturas, reacendeu-se o interesse pela compreensão de modelos que, similares a esses, se propõem a estudar os efeitos da ‘correlação eletrônica’. Um outro modelo historicamente importante é o modelo de Kondo, que pode ser considerado um caso particular do modelo de Anderson (veja a referência [4]).

O estudo de momentos magnéticos localizados em substratos metálicos dopados com impurezas magnéticas foi assunto de grande interesse nos trinta e sete anos subsequentes ao aparecimento do modelo de Anderson na literatura. Resultados teóricos [4], bem como experimentais, demonstram que essas dopagens alteram drasticamente as propriedades termodinâmicas e espectrais do sistema. Tais alterações, que podem ser observadas, por exemplo, no calor específico, na susceptibilidade magnética e/ou resistividade elétrica.

Desde que Anderson apresentou pela primeira vez seu Hamiltoniano [1], proposto por ele como um modelo para o estudo das condições necessárias à formação de momentos magnéticos localizados em matrizes não-magnéticas dopadas com impurezas magnéticas, muitos métodos têm sido propostos para tentar resolver esse problema, dentre os quais estão: o método de grupo de renormalização numérico [5], métodos analíticos aproximados [6], que são de nosso particular interesse, e o Bethe-Ansatz [[7] e [8]], que resolve um caso particular do Modelo de Anderson de uma impureza (AIM).

Os métodos analíticos aproximados baseados nas funções de Green [[3],[6],[9] e [10]] foram a nossa escolha para investigar as propriedades do AIM.

Klein e Heeger [11] utilizaram a solução Hartree-Fock do modelo de Anderson para

interpretar os resultados que obtiveram experimentalmente para o calor específico e a susceptibilidade magnética. Entretanto, resultados teóricos [4] mostram que a aproximação de Hartree-Fock superestima a tendência de polarização da impureza no substrato metálico, ou seja, a formação de momentos magnéticos localizados. Apesar disso, para o problema de Anderson, a aproximação de Hartree-Fock (HF) fornece informações a respeito do que pode ocorrer no sistema; fenômenos que se manifestam na aproximação de HF poderão aparecer no sistema físico real.

Além da facilidade em solucionar problemas via HF, a vasta bibliografia onde se explora os resultados encontrados através da referida aproximação, extensivamente discutidos pela comunidade científica da química e da física, nos estimulam a comparar os resultados nesta dissertação estudados com uma aproximação de tamanha relevância.

Esta dissertação é composta de cinco capítulos e dessa introdução. No primeiro capítulo apresentamos o AIM no formato proposto por Anderson em seu trabalho histórico de 1961 [1]. Apresentamos ainda a solução genérica do AIM baseada no formalismo das funções de Green. Expressões como número médio de ocupação, magnetização, calor específico, susceptibilidade magnética, calor específico ou densidade espectral, são obtidas e comentados ao final do capítulo 1. Essas expressões possibilitam fazer as aproximações que originam as diversas soluções já apresentadas para o AIM na literatura [[1],[4]-[10],[7]-[13],[18]-[23]]. Desta maneira, no capítulo 1 são estabelecidas as bases para o estudo do AIM.

No capítulo 2 discutimos uma metodologia para derivar algumas das diversas soluções propostas para o AIM, em limites de interesse onde algumas vezes o AIM tem solução exata e em outras aproximadas. Utilizamos aproximações para as quantidades definidas no capítulo 1 e apresentamos uma breve discussão sobre as limitações que uma solução aproximada pode apresentar e suas conseqüências nas propriedades termodinâmicas e espectrais do sistema. Apresentamos os resultados obtidos através das várias aproximações da contribuição da impureza à susceptibilidade magnética, energia média, números de ocupação e magnetização, e indicamos como encontrar a contribuição da impureza ao calor específico. Alguns dos resultados apresentados são gerais e outros válidos apenas para o modelo simétrico do AIM.

Resumidamente, nos capítulos 1 e 2 se estabelece a metodologia que será utilizada para investigar o modelo inédito proposto no capítulo 3: o Modelo de Anderson de uma

Impureza com ‘hopping’ Correlacionado (AIMC).

No capítulo 3, como parte original deste trabalho, apresentamos o estudo do AIMC. Estudamos algumas de suas principais características, propomos uma solução do tipo campo médio efetivo [6] e, ao final, discutimos algumas propriedades espectrais e a susceptibilidade magnética para o sistema que o AIMC modela. Nesse capítulo, mostramos como as propriedades termodinâmicas são afetadas pela inclusão do termo de ‘hopping’.

No capítulo 4 apresentamos de forma gráfica os resultados obtidos nos capítulos 1, 2 e 3 e os comparamos com resultados exatos conhecidos na literatura. Discutimos como o ‘hopping’ correlacionado modifica os resultados obtidos segundo o AIM. Dessa maneira podemos tentar investigar a adequação do AIMC aos dados experimentais a partir da análise apresentada neste trabalho.

Analisamos todos os resultados em um mesmo capítulo, o que nos pareceu uma boa escolha, uma vez que isso permite a visualização mais clara do conjunto do trabalho. Por outro lado, nos demais capítulos se faz necessário o desenvolvimento de alguns cálculos fundamentais, e a inclusão de resultados nesses capítulos poderia dificultar o entendimento.

Além da relativa clareza que se obtém apresentando os resultados em bloco, ainda temos a vantagem de comparar os resultados inéditos desta dissertação com alguns dos resultados conhecidos na literatura.

Os resultados obtidos com as soluções, obtidas neste trabalho ou conhecidas na literatura, são comparados graficamente no capítulo 4, de forma que algumas das diversas soluções do AIM e a solução proposta para o AIMC podem ser confrontadas. Estabelecemos as vantagens e limites das soluções estudadas para AIM e AIMC, comparando com o resultado exato válido para o AIM simétrico obtido pelo Ansatz de Bethe.

Finalmente, no capítulo 5 ordenamos os resultados dos capítulos anteriores e propomos trabalhos em continuidade e/ou em complementação ao iniciado nesta dissertação.

Modelo de Anderson de uma Impureza (AIM)

Na Matéria Condensada, o Hamiltoniano de uma banda que descreve de forma mais geral a parte eletrônica, isto é, que modela a dinâmica dos elétrons (buracos), considerando os núcleos dos átomos ou moléculas fixos nos pontos da rede cristalina, é dado por [6]

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ijkl\sigma} \langle ij|V|kl\rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{l\sigma}, \quad (1.1)$$

sendo i, j, k, l os índices de sítio, e σ , o índice de spin. Os T_{ij} são os parâmetros de banda, e $\langle ij|V|kl\rangle$ os termos de repulsão de Coulomb, ou correlação eletrônica.

No modelo de Anderson assume-se que os estados da banda não correlacionada do metal hospedeiro ('host') podem ser caracterizados pelo momento $\mathbf{k}$, pelo spin σ e por sua energia $\varepsilon_{k\sigma}$ referida ao potencial químico. Se houver um campo magnético de direção $\mathbf{z}$, $\mathbf{H}_z$, a energia da banda será então $\varepsilon_{k\sigma} = \varepsilon_k - \sigma\lambda - \mu$, onde $\sigma = \pm 1$ e $\lambda = \mu_B g H_z$, μ_B é o magneton de Bohr, g o fator giromagnético e μ o potencial químico do sistema. Considerando-se N elétrons na banda de condução e um átomo de impureza, modelado por um orbital localizado com energia $\varepsilon_{d\sigma} = \varepsilon_d - \sigma\lambda - \mu$, o qual se acopla com os estados da banda através de V_{kd} (a hibridização) (ver ilustração 1.1), o Hamiltoniano para este sistema é dado por [1]

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d-\sigma}. \quad (1.2)$$

O AIM basicamente considera duas bandas: uma não correlacionada (banda do metal) e outra da impureza (banda de largura nula), em que se preserva um termo de

correlação do tipo Coulombiano. A correlação eletrônica associada à impureza é modelada de forma mais simples pelo termo Coulombiano U intra-sítio do tipo Hubbard [3]. Todas as correlações eletrônicas – exceto a interação Coulombiana U , entre elétrons no orbital da impureza – são desconsideradas e/ou incorporadas à energia ε_k da banda através da aproximação de Hartree-Fock. Os símbolos $c^\dagger$ e c representam os operadores de criação e destruição. Os operadores números,

$$\begin{aligned} n_{k\sigma} &= c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \\ n_{d\sigma} &= c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma}, \end{aligned}$$

estão associados ao elétron da banda com momento k e à impureza com nível d , respectivamente. O spin dos elétrons é representado por σ e N é o número total de partículas no sistema.

Um aspecto interessante do modelo de Anderson, que facilita a implementação numérica de algoritmos para a diagonalização do modelo (ver [5]), é a sua simetria partícula-buraco. Essa simetria pode ser verificada trocando-se $c_{j\sigma}$ por $c_{j\sigma}^\dagger$ e $c_{j-\sigma}$ por $-c_{j-\sigma}^\dagger$. Pode-se verificar facilmente que o Hamiltoniano de Anderson não se altera com essas transformações, a menos de um ‘shift’ na energia.

O processo dinâmico dos elétrons no estado “virtual” [1] é ilustrado na figura anterior. Como mostrou Anderson, o tempo de vida do estado “virtual” é proporcional ao módulo quadrado da matriz de hibridização V_{kd} (ver capítulo 3). Todavia, o processo ilustrado na figura (1.1) mostra que o estado “virtual” formado quando o nível da impureza está desocupado tem o mesmo tempo de vida do estado formado quando o nível está ocupado. Mostraremos em nossos resultados que o AIM é um bom modelo para sistemas localizados, apesar de suas limitações.

1.1 Definições iniciais

Nesta seção introduziremos alguns conceitos, notações fundamentais e definições matemáticas importantes que serão amplamente utilizados nesta dissertação.

Em geral, definem-se as funções de Green de Zubarev [9] para as dispersões imaginárias $\omega = \text{Re}(\omega) + i0^+$. A parte imaginária da dispersão, $i0^+$, é introduzida para que as funções de Green G sejam as denominadas funções de Green retardadas.

Para dois operadores quaisquer, A e B , definimos a função de Green como

$$i\langle\langle A : B \rangle\rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i\omega t} \langle\{A(t), B(0)\}\rangle. \quad (1.3)$$

sendo $\{...,...\}$ o anticomutador ou o comutador. Usualmente se escolhe anticomutador para Férmions e comutadores para Bósons, mas numericamente o resultado seria o mesmo caso se prefira as definições contrárias (ver, por exemplo, [9]). Utilizaremos em toda a dissertação anticomutadores.

Se $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano Gran-Canônico de um sistema de muitos corpos, a evolução temporal de um operador qualquer pode ser obtida na representação de interação como segue

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A(0) e^{-i\mathcal{H}t}. \quad (1.4)$$

$$i\frac{dA}{dt} = [A(t), \mathcal{H}] \quad \frac{d\theta(t)}{dt} = -\delta(t). \quad (1.5)$$

As equações de movimento para as $G's$ são dadas por

$$\omega\langle\langle A : B \rangle\rangle_{\omega} = \langle\{A(0), B(0)\}\rangle + \langle\langle [A, \mathcal{H}] : B \rangle\rangle_{\omega}. \quad (1.6)$$

Muitas vezes, avaliar a equação de movimento anteriormente definida para um problema é muito difícil: entretanto, bons resultados podem ser obtidos através de aproximações durante sua avaliação. Essas aproximações denominaremos *desacoplamentos*.

Os valores médios são determinados a partir de G . Em termos do funcional espectral $\mathcal{S}$, o valor médio do produto de dois operadores é obtido através de

$$\langle AB \rangle = \mathcal{S} [\langle\langle B : A \rangle\rangle_{\omega}]. \quad (1.7)$$

onde definimos

$$\mathcal{S}[W] = -\frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega W(\omega) f(\omega). \quad (1.8)$$

O funcional $\mathcal{S}$ é um operador que leva uma função W , definida no plano complexo, em um valor real. Simbolicamente

$$\mathcal{S} : \Phi(\omega) \longmapsto \mathcal{R},$$

onde $\Phi(\omega)$ é qualquer função $W(\omega)$ complexa e $f(\omega)$ é a função de Fermi-Dirac.

Um exemplo trivial (todavia útil, ver expressão (1.32)) de como $\mathcal{S}$ opera, é o caso da função constante definida no eixo real $W(\omega) = C$

$$\mathcal{S}[C] = -\frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C f(\omega) = 0. \quad (1.9)$$

Outra definição que utilizamos com frequência é $\langle\langle A_i : A_j^\dagger \rangle\rangle_\omega = G_{ij}(\omega)$, sempre que os operadores diferirem apenas por rótulos de momento ou sítio. Esta segunda notação pode parecer desnecessária a princípio, mas, como se perceberá, ela facilita a notação e a uniformiza com o simbolismo de propagadores, geralmente empregado em textos de teoria de muitos corpos.

Uma propriedade importante das funções de Green está relacionada a hermiticidade do produto de operadores. Se o produto de dois operadores é hermitidano temos

$$\langle A_j^\dagger A_i \rangle = \langle A_i^\dagger A_j \rangle, \quad (1.10)$$

com o funcional $\mathcal{S}$ já definido obtemos o valor médio anterior como segue

$$\mathcal{S}[G_{ij}(\omega)] = \mathcal{S}[G_{ji}(\omega)]. \quad (1.11)$$

Como o funcional $\mathcal{S}$ depende apenas da parte imaginária das funções de Green, o resultado anterior mostra que $G_{ij}(\omega)$ e $G_{ji}(\omega)$ diferem por uma constante real.

Se ilustrativamente identificamos os operadores $A_j^\dagger$ e A_i , com os operadores de criação e destruição usuais de férmions $c_j^\dagger$ e c_i , respectivamente, a constante real que relaciona as funções de Green $G_{ij}(\omega)$ e $G_{ji}(\omega)$, deve ser nula para que os operadores de criação e destruição anticomutem quando a temperatura for nula. Desta forma, recorreremos algumas vezes a esta propriedade das funções de Green para comutar os índices, sempre que necessário para facilitar a álgebra nos próximos capítulos.

1.2 Conceitos físicos fundamentais

Considere-se um Hamiltoniano associado, $\mathcal{H} = \mathcal{H} - \mu n$, que equivale a deslocar a origem das energias pelo potencial químico μ (que a temperatura nula $\mu = \varepsilon_F$). Do ponto de vista operacional, a energia livre $\mathcal{F}$ de Helmholtz é equivalente ao gran potencial termodinâmico Ω (n é o operador número total de excitações) [6].

Define-se a energia livre como

$$e^{-\beta\mathcal{F}} = \text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}} \quad (1.12)$$

com $\beta^{-1} = K_B T$ (agora $K_B = \hbar = 1$). A média estatística de um dado operador A é calculada como

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr} [e^{-\beta\mathcal{H}} A]}{\text{Tr} [e^{-\beta\mathcal{H}}]} = \text{Tr } \hat{\rho} A \quad \hat{\rho} = e^{\beta(\mathcal{F} - \mathcal{H})} \quad (1.13)$$

e obtém-se

$$\mathcal{F} = \mathcal{E}_o - T \int d\omega D(\omega) \ln(1 + e^{-\beta\omega}) = \mathcal{E}_o - T \sum_{k,s} \ln(1 + e^{-\beta\xi_s(k)}) \quad (1.14)$$

sendo

$$\mathcal{E}_o = \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_R \rangle \quad \langle \mathcal{H}_R \rangle = \int d\omega \rho(\omega) f(\omega) \quad (1.15)$$

onde $\rho(\omega) = -\frac{\text{Im}}{\pi}G(\omega)$, $G(\omega)$ é a função de Green do sistema e $\rho(\omega)$ é a densidade de estados. Em termos de identidades conhecidas

$$\mathcal{F} = \langle \mathcal{H} \rangle - TS$$

sendo $f(\omega) = (1 + \exp(\beta\omega))^{-1}$ a distribuição de Fermi-Dirac ($f(\xi_s(k)) = f_{ks}$), anteriormente mencionada. As relações termodinâmicas são calculadas através das equações (entropia S , calor específico C e a susceptibilidade magnética χ)

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right) = - \sum_{ks} ((1 - f_{ks}) \ln(1 - f_{ks}) + f_{ks} \ln f_{ks}) \\ &= - \int d\omega D(\omega) ((1 - f(\omega)) \ln(1 - f(\omega)) + f(\omega) \ln f(\omega)) \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$C = \frac{1}{N} \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = \frac{1}{N} T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \chi = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial H_z^2} \right)_{H_z=0} \quad (1.17)$$

A susceptibilidade magnética, a entropia e o calor específico são quantidades físicas importantes, porque nelas se evidenciam os efeitos de transição, além de as técnicas experimentais para obtenção dessas quantidades estarem muito bem desenvolvidas [ver: [11] e [27]].

1.3 Solução geral do AIM via funções de Green

Para determinarmos as propriedades termodinâmicas e espectrais do AIM em termos das funções de Green relevantes [[6]-[25]], consideramos inicialmente as relações de comutação

$$[c_{k\sigma}, H] = \varepsilon_{k\sigma} c_{k\sigma} + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} c_{d\sigma}. \quad (1.18)$$

$$[c_{d\sigma}, H] = \varepsilon_{d\sigma} c_{d\sigma} + \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} c_{k\sigma} + U c_{d\sigma} n_{d,-\sigma}. \quad (1.19)$$

Em termos destas relações, o Hamiltoniano (1.2) pode ser reescrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \left\{ \sum_k c_{k\sigma}^{\dagger} [c_{k\sigma}, \mathcal{H}] + \frac{1}{2} \varepsilon_{d\sigma} n_{d\sigma} + \frac{1}{2} c_{d\sigma}^{\dagger} [c_{d\sigma}, \mathcal{H}] + \frac{1}{2} \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \right\}. \quad (1.20)$$

As funções de Green dos operadores $c_{i\sigma}$ e $c_{j\sigma}^{\dagger}$ de uma partícula, definidas na seção 1.1, seguirão a notação

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle \langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}.$$

onde os índices i e j assumem os valores d ou k .

Seguindo a análise da seção 1.1 obtém-se a equação de movimento para as funções de Green

$$\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle + \langle \langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}] : c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}. \quad (1.21)$$

As quatro equações de movimento que são relevantes à solução do problema de Anderson estão dadas por

$$\omega G_{kd}^{\sigma}(\omega) = \varepsilon_{k\sigma} G_{kd}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dd}^{\sigma}(\omega), \quad (1.22)$$

$$\omega G_{kk'}^{\sigma}(\omega) = \delta_{kk'} + \varepsilon_{k\sigma} G_{kk'}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dk'}^{\sigma}(\omega), \quad (1.23)$$

$$\omega G_{dk}^{\sigma}(\omega) = \varepsilon_{d\sigma} G_{dk}^{\sigma}(\omega) + \sum_{k'} \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{kk'}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega), \quad (1.24)$$

$$\omega G_{dd}^{\sigma}(\omega) = 1 + \varepsilon_{d\sigma} G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{kd}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega). \quad (1.25)$$

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle \langle c_{i\sigma} n_{-\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}. \quad (1.26)$$

Note-se que as equações (1.22) e (1.24) são, aparentemente, diferentes mas, como a amplitude da probabilidade é mensurável $G_{kd}^{\sigma}(\omega)$ deve ser igual a $G_{dk}^{\sigma}(\omega)$, como discutimos na seção 1.1.

A equação de movimento (1.6) deve ser avaliada para $\Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega)$ e $\Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega)$ para determinarmos as funções de Green $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$. A função $\Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega)$ torna as quatro funções $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$ acopladas e, também, as acopla com as funções de Green que surgem no cálculo das equações de movimento para $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$ [6], que se detalhará no capítulo 3. A determinação destas funções em alguns casos particulares é nossa preocupação no próximo capítulo.

Das relações (1.22) e (1.23) temos

$$G_{kd}^{\sigma}(\omega) = \frac{\frac{V_{kd}}{\sqrt{N}}}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} G_{dd}^{\sigma}(\omega), \quad (1.27)$$

e

$$G_{kk}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} + \frac{\frac{V_{kd}}{\sqrt{N}}}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} G_{dk}^{\sigma}(\omega). \quad (1.28)$$

Define-se

$$\Delta(\omega) \equiv \frac{i}{N} \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}}, \quad (1.29)$$

que na aproximação de Anderson, onde V_{kd} independe de k e a banda do metal é larga e de variação lenta em ω , $\Delta(\omega)$ pode ser considerada independente de ω na vizinhança da energia de Fermi μ [6]. Então,

$$\Delta(\omega) = \frac{iV^2}{N} \sum_k G_k^{\sigma}(\omega)_0 \approx \pi V^2 \rho(\mu). \quad (1.30)$$

O valor médio da energia (1.21) é dado por

$$\mathcal{E} \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\sigma} \left\{ \sum_k \left\langle c_{k\sigma}^{\dagger} [c_{k\sigma}, \mathcal{H}] \right\rangle + \frac{1}{2} \varepsilon_{d\sigma} \langle n_{d\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \left\langle c_{d\sigma}^{\dagger} [c_{d\sigma}, \mathcal{H}] \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_k V_{kd}^* \left\langle c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \right\rangle \right\}. \quad (1.31)$$

Tomando o valor médio da relação (1.20), temos

$$\left\langle c_{i\sigma}^{\dagger} [c_{j\sigma}, \mathcal{H}] \right\rangle = S \left[\left\langle \left\langle [c_{j\sigma}, \mathcal{H}] : c_{i\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle \right] = S \left[\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) - \langle \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle \right],$$

uma vez que

$$S \left[\left\langle \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} \right\rangle \right] = 0 \quad (1.32)$$

como mostramos em (1.9) na seção 1.1, para a função constante real C . Assim obtemos

$$\left\langle c_{i\sigma}^{\dagger} [c_{j\sigma}, \mathcal{H}] \right\rangle = S \left[\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) \right], \quad (1.33)$$

sendo

$$\left\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \right\rangle = S \left[\left\langle \left\langle c_{j\sigma} : c_{i\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle \right]. \quad (1.34)$$

Com as relações acima temos condições de expressar a energia do sistema em termos das funções de Green como

$$\mathcal{E} = S \left[\sum_{k\sigma} \omega G_{kk}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \omega G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} V_{kd} G_{dk}(\omega) \right]. \quad (1.35)$$

Para encontrar o valor formal da média termodinâmica da relação (1.20) foram necessárias apenas duas equações de movimento ((1.22) e (1.23)). No entanto, faz-se necessário o conhecimento das outras duas ((1.24) e (1.25)) para a sua determinação completa.

A auto-energia $\Sigma_d^\sigma(\omega)$ é definida pela equação de Dyson

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = G_d^\sigma(\omega)_0 + G_d^\sigma(\omega)_0 \Sigma_d^\sigma(\omega) G_{dd}^\sigma(\omega). \quad (1.36)$$

com

$$G_d^\sigma(\omega)_0 = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta(\omega)}. \quad (1.37)$$

Da equação (1.36) decorre imediatamente

$$\Sigma_d^\sigma(\omega) = \omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta(\omega) - G_{dd}^\sigma(\omega)^{-1}. \quad (1.38)$$

Nos pólos de $G_{dd}^\sigma(\omega)$, ou equivalentemente nos zeros de $G_{dd}^\sigma(\omega)^{-1}$, $\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta(\omega) - \Sigma_d^\sigma(\omega) = 0$, encontram-se as energias das quase-partículas. As partes reais desses pólos são as energias das excitações das quase-partículas, e as partes imaginárias, os inversos dos tempos de vida das mesmas.

1.4 Grandezas de interesse

Com as substituições apropriadas de (1.27) e (1.29) em (1.35) calculamos a contribuição da impureza para a energia, que é avaliada subtraindo-se da energia total $\mathcal{E}$ a contribuição do metal. Assim temos que

$$E \equiv \mathcal{E} - \mathcal{E}_{Metal} = \mathcal{E} - S \left[\sum_{k\sigma} \omega G_{kk}^\sigma(\omega) \right].$$

que utilizando (1.35) fica

$$E = \sum_{\sigma} S \left[\frac{1}{2} (\omega + \varepsilon_{d\sigma} - i\Delta(\omega)) G_{dd}^\sigma(\omega) \right]. \quad (1.39)$$

As demais propriedades termodinâmicas podem ser diretamente derivadas da energia, como pode ser verificado nas definições constantes das seções 2.1 e 2.2.

A contribuição da impureza para a susceptibilidade magnética, calor específico e o número médio de elétrons com spin ‘up’ ou ‘down’ é dada, respectivamente, por

$$\chi = -\frac{\partial^2 E}{\partial^2 H_z} = \sum_{\sigma} \sigma \mu_B \frac{\partial}{\partial H_z} S[G_{dd}^\sigma(\omega)] \Big|_{H_z=0} = \sum_{\sigma} \sigma g \mu_B \frac{\partial n_{\sigma}}{\partial H_z} \Big|_{H_z=0} = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H_z} \Big|_{H_z=0}. \quad (1.40)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}.$$

e

$$n_\sigma = \langle n_{d\sigma} \rangle = S [G_{dd}^\sigma(\omega)]. \quad (1.41)$$

O número médio total de elétrons no sítio da impureza é definido por

$$n = n_\uparrow + n_\downarrow = \sum_\sigma n_\sigma. \quad (1.42)$$

enquanto a magnetização é

$$\mathcal{M} = g\mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) = g\mu_B \sum_\sigma \sigma n_\sigma. \quad (1.43)$$

Uma vez tendo resolvido as equações de movimento para as funções de Green, determina-se a contribuição da impureza para a densidade de estados, que pode ser avaliada como sendo

$$\varrho_\sigma(\omega) = -\frac{\text{Im}}{2\pi} G_{dd}^\sigma(\omega). \quad (1.44)$$

Percebe-se que as equações (1.22), (1.23), (1.24) e (1.25) estão acopladas, e ficam definidas de forma completa simplesmente determinando-se $\Gamma_{dd}^\sigma(\omega)$ e $\Gamma_{dk}^\sigma(\omega)$.

No próximo capítulo mostra-se como avaliar essas duas funções para alguns casos especiais.

Figura 1.1: Ilustração do AIM mostrando a disposição dos níveis da impureza em três configurações do estado da impureza: (i) Nível da impureza desocupado ($E=0$): (ii) nível da impureza com ocupação simples ($E=\varepsilon_d$) - na figura indica-se o estado com spin para cima, mas, o estado com spin para baixo é também possível: (iii) nível da impureza com dupla ocupação. A hibridização, representada na figura pela matriz V_{dk} , é responsável pela transição dos elétrons do metal para a impureza, ou da impureza para o metal. As setas indicam os sentidos possíveis de transições, isto é, no caso (i), por exemplo, a impureza tem níveis desocupados e, conseqüentemente, os elétrons do metal podem preenchê-los, em (ii) o nível da impureza está semi preenchido. Nessa situação, o elétron da impureza pode transicionar para o corpo do metal, ou o elétron do metal pode ocupar o nível desocupado ou ambos. E, finalmente, em (iii) nenhum elétron do metal pode ocupar os níveis da impureza quando esses já estejam ocupados, assim, a única possibilidade é que a impureza contribua com um ou dois elétrons para o corpo do metal.

Soluções do modelo de Anderson de uma impureza (AIM)

À luz de um conjunto de dados experimentais, propõe-se um modelo em que se destaquem alguns dos mecanismos de um dado fenômeno físico. Proposto o modelo, que em geral é um problema de muitos corpos [[1]- [3]], tenta-se investigar suas possíveis soluções. Muitas vezes essas soluções somente podem ser avaliadas de forma aproximada, ou em situações de limites especiais nos quais se pode resolver de forma exata o modelo [[1]-[26]].

A concordância com os dados experimentais de uma dada solução proposta para o modelo, todavia, não significa que o modelo seja bom. Em soluções que superestimam ou subestimam as características do modelo, por exemplo, podem ser observados resultados que muitas vezes estão em desacordo com a solução exata, isto é, as soluções aproximadas, por suas características de superestimar ou subestimar as propriedades do modelo [[1]-[6]], podem apresentar soluções que concordam parcialmente com a evidência experimental e discordam da teoria em limites em que se pode encontrar uma solução exata para o modelo [8].

O modelo é construído de forma a destacar os mecanismos causativos característicos de um fenômeno físico. Constrói-se dessa maneira porque a solução de um problema que considere um universo de interações, em geral, é muito difícil. Como consequência da limitação do modelo, observa-se que sistemas reais, em muitas situações, não concordam com a solução exata.

Na solução HF estudada no próximo capítulo, verifica-se que ocorre formação de momento magnético localizado para o AIM simétrico. Esse resultado concorda com o experimento [11], mas não concorda com a solução exata [7]. No primeiro caso há uma limitação da solução, e no segundo ocorre a limitação do modelo para esse experimento

em particular. Em outras análises, entretanto, o AIM se mostra muito bom.

As soluções aproximadas (CPA e HF, por exemplo), por serem analíticas, isto é, por fornecerem relações funcionais explícitas, possibilitam uma visualização dos mecanismos responsáveis por um fenômeno a ser investigado. Essa talvez seja a principal vantagem dos métodos analíticos em relação aos métodos numéricos. Desse modo, parece muito estimulante investigar um modelo através de soluções analíticas, primeiramente pela própria analiticidade, que permite estimar os mecanismos causativos dos fenômenos, e em segundo lugar porque nos possibilitam compreender quais mecanismos são relevantes para a análise do modelo. Muitas vezes, suas características de superestimar ou subestimar alguns mecanismos em detrimento de outros nos permitem avaliar qual a importância de tais mecanismos na análise da fenomenologia [[1]-[18]].

No capítulo anterior, derivou-se algumas equações exatas fundamentais ao estudo do AIM. Neste capítulo, estabelece-se uma metodologia para obter algumas das diversas aproximações conhecidas na literatura para o AIM. Ilustra-se esta metodologia à medida que se avalia em situações limites, particularmente simples, em que algumas vezes o AIM tem solução exata e outras vezes solução aproximada [[1], [5], [6], [7], [23]]. Esses limites fornecem um critério para avaliar o domínio de validade das aproximações, por um lado, e a qualidade do modelo, por outro, como se mostrará daqui para a frente.

2.1 Contribuição da impureza para a energia no limite atômico ($U \neq 0, V_{kd} = 0$)

Neste limite a impureza não está acoplada à matriz metálica em questão. A equação de movimento para Γ_{dd}^σ , equação (1.26), pode ser determinada exatamente, de forma que a equação de movimento para a função de Green $G_{dd}^\sigma(\omega)$ fica completamente definida.

A expressão para a equação de movimento de Γ_{dd}^σ é

$$(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U)\Gamma_{dd}^\sigma = n_{-\sigma}, \quad (2.1)$$

que substituída nas expressões (1.22), (1.23), e utilizando os resultados obtidos em conjunto com as expressões (1.24) e (1.25), obtém-se

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i0^+} + \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i0^+}. \quad (2.2)$$

Da expressão (1.39), a energia em $T = 0K$ para este caso é

$$\begin{aligned} E &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\sigma} S \left[\frac{1}{2}(\omega + \varepsilon_{d\sigma}) \left(\frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i0^+} + \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i0^+} \right) \right] \\ &= \sum_{\sigma} \begin{cases} \varepsilon_{d\sigma} + \frac{1}{2}Un_{-\sigma} & \text{se } \varepsilon_{d\sigma} + U \geq 0 \\ \varepsilon_{d\sigma}(1 - n_{-\sigma}) & \text{se } \varepsilon_{d\sigma} + U < 0 \end{cases}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Da equação (1.41), segue que

$$\begin{aligned} n_{\sigma} &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^0 \left(\frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i0^+} + \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i0^+} \right) d\omega \\ &= \begin{cases} 1 & \text{se } \varepsilon_{d\sigma} + U \geq 0 \\ 1 - n_{-\sigma} & \text{se } \varepsilon_{d\sigma} + U < 0 \end{cases}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

que é um resultado simples de se entender, já que sem a hibridização V_{dk} o número de elétrons com dada orientação de spin σ permanece 1 ou zero.

Os resultados anteriores mostram que para o limite atômico $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 1$ sempre que $\varepsilon_{d\sigma} + U \geq 0$. Isto significa que para o limite sem hibridização, o nível da impureza permanece com dupla ocupação ($U \neq 0$) e $\mathcal{M} \approx n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 0$. Por outro lado, quando $U = 0$, $\mathcal{M} \approx n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 1$, ou seja, sistema com ocupação simples permanece com ocupação simples quando a impureza é imersa num meio metálico, uma vez que as equações anteriores são gerais e exatas.

A análise anterior está de acordo com a regra de Hund [27] para sistemas de impurezas independentes do metal hospedeiro.

2.2 Contribuição da impureza para a energia sem correlação ($U=0$)

Neste limite particularmente simples a impureza não tem correlações, e pode-se resolver exatamente as equações de movimento para as funções de Green. Substituindo-se (1.24) em (1.25) e tomando $U = 0$, Γ_{dd}^σ desacopla trivialmente e $G_{dd}^\sigma(\omega) \rightarrow G_{dd}^\sigma(\omega)_0$, de forma que

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta}. \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) na equação (1.39) obtemos para $T = 0K$

$$E = \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n_{\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}^2 + \Delta^2}{\Delta^2} \right). \quad (2.6)$$

Da equação (1.41) decorre que

$$n_{\sigma} = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right). \quad (2.7)$$

Essa expressão mostra que a magnetização do sistema permanece nula na ausência de campo magnético, o que significa que não há formação de momentos magnéticos localizados.

A não formação de estados de momentos localizados pode ser comprovada verificando-se que a expressão anterior fornece o mesmo número médio de elétrons com spin para cima e para baixo quando não há campo magnético aplicado.

A figura a seguir ilustra a ocupação média de elétrons com spin para cima ou para baixo em função de $h = \frac{\mu_B H_z}{\Delta}$ quando $\varepsilon_d \rightarrow 0$. Observa-se, nesta figura, que para $h = 0$ os números médios de ocupação são $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 0.5$. Com esse resultado, fica claro que a magnetização ($\mathcal{M} \propto (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$) é nula. A figura foi obtida para um limite particularmente simples de ε_d , entretanto o resultado para a magnetização pode ser generalizado com facilidade.

Figura 2.1: Número médio de elétrons com ‘spin’ para cima ou para baixo no sítio da impureza em função de $h = \frac{\mu_B H_z}{\Delta}$ quando $\varepsilon_d \rightarrow 0$. Pode se observar o aumento dos elétrons com ‘spin’ para baixo à medida que se inverte o campo magnético para o sentido positivo, como se verifica no gráfico para número total de elétrons com ‘spin’ para cima (linha contínua), e o comportamento inverso se observa para número total de elétrons com ‘spin’ para cima (linha interrompida). Esse comportamento mostra o desdobramento do nível quando existe campo magnético aplicado com ε_d pequeno mas não nulo. Tal resultado já é bem conhecido teórica e experimentalmente.

Pode-se expressar a energia (2.5) em termos da magnetização e do número de ocupação se nos reportarmos às expressões (1.42) e (1.43), de forma que

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n_{\sigma} = \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{1}{\sin^2(\pi n_{\sigma})} \right) \\
 &= \varepsilon_d n - \lambda \mathcal{M} - \frac{\Delta}{\pi} \ln(\sin(\pi \langle n_{\sigma} \rangle) \sin(\pi n_{-\sigma})), \\
 E &= \varepsilon_d n - \frac{\Delta}{\pi} \ln \frac{1}{2} (\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)).
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Como o estado fundamental deve ser estável (mínimo) com relação às variações da magnetização e do número de ocupação, temos

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \varepsilon_d - \Delta \frac{\text{sen}(\pi n)}{\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)} = 0. \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{M}} = -\lambda + \Delta \frac{\text{sen}(\pi \mathcal{M})}{\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)} = 0. \quad (2.10)$$

Essas equações fornecem a magnetização e o número de ocupação no limite de $U = 0$, e podem ser resolvidas para $\mathcal{M}$ e n implicitamente como função de ε_d , λ e Δ . Um resultado imediato é a ausência de magnetização quando não há campo magnético aplicado. Na equação (2.10), quando $\lambda = 0$, o campo magnético é nulo. Nesse caso, o único valor possível de magnetização que torna (2.9) e (2.10) verdadeiras é $\mathcal{M} = 0$.

2.3 Contribuição da impureza para a energia na aproximação de HF

A aproximação de HF consiste em fazer $n_\sigma \equiv \langle n_{d,\sigma} \rangle$. Assim, a expressão (1.26) fica

$$\Gamma_{dd}^\sigma(\omega) \cong n_{-\sigma} \langle \langle c_{d\sigma} : c_{d\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = n_{-\sigma} G_{dd}^\sigma(\omega). \quad (2.11)$$

Das expressões (2.11), (1.22), (1.23), (1.24) e (1.25) temos que

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U n_{-\sigma} + i\Delta}. \quad (2.12)$$

de forma que a energia média do estado fundamental, a 0 K, pode agora ser encontrada por substituição direta da expressão (2.12) na equação (1.39). Calculando as integrais que aparecem na definição do funcional S no capítulo 2, teremos que

$$E = \sum_\sigma \varepsilon_{d\sigma} n_\sigma + \frac{1}{2} U n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{E_\sigma^2 + \Delta^2}{\Delta^2} \right). \quad (2.13)$$

A energia a temperatura finita ($T \neq 0K$) é obtida utilizando as expressões (2.12), (1.39) e as relações obtidas no apêndice A. A energia assim obtida é

$$E = \sum_\sigma \varepsilon_{d\sigma} n_\sigma + \frac{1}{2} U n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{\pi} \left(\operatorname{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_\sigma}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \ln \left(\frac{2\pi\beta^{-1}}{W} \right) \right), \quad (2.14)$$

sendo Ψ a função digama, e, em que se define

$$E_\sigma = \varepsilon_{d\sigma} + U n_{-\sigma}. \quad (2.15)$$

A média termodinâmica do operador n_σ é definida como na expressão (1.41), de forma que à temperatura zero

$$n_\sigma = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{E_\sigma}{\Delta} \right). \quad (2.16)$$

e à temperatura finita, recorre-se a (1.39) e às relações do apêndice B para obter

$$n_\sigma = \frac{1}{2} - \frac{\text{Im}}{\pi} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_\sigma}{2\pi\beta^{-1}} \right). \quad (2.17)$$

Substituindo-se a expressão (2.16) na expressão (2.13), decorre que

$$\begin{aligned} E &= \sum_\sigma \varepsilon_{d\sigma} n_\sigma + \frac{1}{2} U n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\cot^2(\pi n_\sigma) + 1) \\ &= \sum_\sigma \varepsilon_{d\sigma} n_\sigma + \frac{1}{2} U n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{1}{\sin^2(\pi n_\sigma)} \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Expressando (2.18) em termos da magnetização e do número de ocupação, resulta a expressão final abaixo [4]

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_d n - \lambda \mathcal{M} + \frac{1}{4} U (n^2 - \mathcal{M}^2) - \sum_\sigma \frac{\Delta}{\pi} \ln(\sin(\pi n_\sigma)) \\ &= \varepsilon_d n - \lambda \mathcal{M} + \frac{1}{4} U (n^2 - \mathcal{M}^2) - \frac{\Delta}{\pi} \ln(\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)), \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde $\mathcal{M}$ e n são definidos como em (1.42) e (1.43).

Levando-se em conta que o estado fundamental é um estado de energia mínima

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \varepsilon_d - \Delta \frac{\sin(\pi n)}{\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)} + \frac{1}{2} U n = 0, \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{M}} = -\lambda + \Delta \frac{\sin(\pi \mathcal{M})}{\cos(\pi \mathcal{M}) - \cos(\pi n)} - \frac{1}{2} U \mathcal{M} = 0, \quad (2.21)$$

As equações (2.20) e (2.21) resolvidas simultaneamente oferecem uma maneira para se obter os valores da magnetização e do número de ocupação.

2.4 Avaliação da energia na aproximação CPA

Para se obter uma aproximação através de um desacoplamento de segundo nível, isto é, que é feito aproximando-se as funções de Green surgidas no cálculo das equações de movimento para Γ_{dd}^σ , é preciso considerar a função de correlação Γ_{dd}^σ em ordem de expansão maior que as usadas até aqui. Para tal, precisamos determinar as equações de movimento para Γ_{ij}^σ (veja expressão (1.26)), que para o problema de Anderson são quatro, como pode ser visto abaixo

$$(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U) \Gamma_{dd}^\sigma = n_{-\sigma} + \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dk}^\sigma(\omega) + Q_{dd}^\sigma. \quad (2.22)$$

$$(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U) \Gamma_{dk}^\sigma = \sum_{k'} \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{kk'}^\sigma(\omega) + Q_{dk}^\sigma, \quad (2.23)$$

$$(\omega - \varepsilon_{k\sigma}) \Gamma_{k'k}^\sigma = \delta_{k'k} n_{-\sigma} + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dk}^\sigma(\omega) + Q_{k'k}^\sigma, \quad (2.24)$$

$$(\omega - \varepsilon_{k\sigma}) \Gamma_{kd}^\sigma = \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dd}^\sigma(\omega) + Q_{kd}^\sigma. \quad (2.25)$$

onde

$$Q_{ij}^\sigma = \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \left\langle \left\langle c_{i\sigma} \left(c_{d-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} - c_{k-\sigma}^\dagger c_{d-\sigma} \right) : c_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle. \quad (2.26)$$

Seguindo a maneira tradicional (ref. [9]), aproximamos Q_{ij}^σ tomando-o como sendo $\sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \left\langle \left(c_{d-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} - c_{k-\sigma}^\dagger c_{d-\sigma} \right) \right\rangle \left\langle \left\langle c_{i\sigma} : c_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle$ resulta em $Q_{ij}^\sigma = 0$.

Assumir $Q_{ij}^\sigma = 0$ é um desacoplamento natural, porque a avaliação da equação de movimento para Q_{ij}^σ resulta num conjunto de equações periféricas acopladas de ordem superior, para as quais não se consegue um critério único de desacoplamento. Tentativas de desacoplamento em ordem superior a Q_{ij}^σ geram soluções diferentes entre si [[15],[18] e [28]].

Desacoplar em Q_{ij}^σ nas equações de movimento é equivalente a considerar $[n_{d\sigma}, H] = 0$ na relação de comutação

$$[c_{d\sigma} n_{d\sigma}, H] = [n_{d\sigma}, H] c_{d\sigma} + n_{d\sigma} [c_{d\sigma}, H]. \quad (2.27)$$

Isso significa fisicamente que o operador $n_{d\sigma}$ é uma constante de movimento. Essa aproximação implica em desconsiderar a dinâmica dos elétrons na impureza, ou seja, apenas estados finais unicamente ocupado, duplamente ocupado e vazio são relevantes.

Com essa aproximação e substituindo-se a equação (2.25) na equação (2.22) encontramos

$$\Gamma_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta}. \quad (2.28)$$

Então, substituindo esse resultado em (1.22) e (1.25) teremos

$$\begin{aligned} G_{dd}^\sigma(\omega) &= \frac{1}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} + \frac{U n_{-\sigma}}{(\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta)(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta)} \\ &= \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} + \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Esse resultado, que emerge do desacoplamento das funções de Green para $\Gamma_{dd}^\sigma(\omega)$, é equivalente àquele que se obtém através da aproximação de CPA a qual Teng [21] afirma equivocar, equivocadamente, à solução exata para o AIM simétrico. Note-se que a aproximação de CPA é uma aproximação de campo médio efetivo [6].

Essa solução é também conhecida como solução interpolativa [6], porque no limite $U \rightarrow 0$ ou $\Delta \rightarrow 0$ o resultado (2.29) é exato. Levando o resultado (2.29) na expressão (1.39) para energia à temperatura zero obtemos

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} (1 - n_{-\sigma}) \ln \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}^2 + \Delta^2}{\Delta^2} \right) \\ &\quad + \frac{\Delta}{2\pi} n_{-\sigma} \ln \left(\frac{(\varepsilon_{d\sigma} + U)^2 + \Delta^2}{\Delta^2} \right) + \frac{U}{2} n_{-\sigma} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma} + U}{\Delta} \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Da mesma maneira, substituindo-se (2.29) na expressão (1.39), e do resultado (A.26), calculamos a energia a temperatura finita, como se pode acompanhar mais detalhadamente no apêndice B

$$\begin{aligned}
E = & \sum \varepsilon_{d\sigma} n_{\sigma} + \frac{U}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{\text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right)}{\pi} \right) + 2 \frac{\Delta}{\pi} \ln \left(\frac{2\pi K_B T}{W} \right) \\
& + \frac{\Delta}{\pi} \left(\text{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \text{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right). \quad (2.31)
\end{aligned}$$

Da equação (1.41) obtemos n_{σ} a temperatura zero:

$$n_{\sigma} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right) + \frac{n_{-\sigma}}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma} + U}{\Delta} \right). \quad (2.32)$$

e a temperatura finita.

$$\begin{aligned}
n_{\sigma} = & \frac{1 - n_{-\sigma}}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right) \\
& + \frac{n_{-\sigma}}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right). \quad (2.33)
\end{aligned}$$

Com os resultados acima, o número total médio de ocupação dos elétrons no sítio da impureza, a $T = 0$, fica

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 1 - \frac{\tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma} + U}{\Delta} \right)}{\pi - \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma} + U}{\Delta} \right)}, \quad (2.34)$$

e para temperatura finita

$$n = 1 - \frac{\text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right)}{\pi - \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right)}, \quad (2.35)$$

com n_{σ} assumindo para qualquer T a forma

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{2}n. \quad (2.36)$$

A expressão anterior, assim como nossos resultados numéricos apresentados no capítulo 4, mostra que nessa aproximação não existem soluções magnéticas para campo nulo, já que a ocupação média de elétrons com spin para cima é a mesma.

2.5 Contribuição da impureza para a energia em altas correlações ($U \rightarrow \infty$)

No limite de altas correlações, $U \rightarrow \infty$, da expressão (2.29) obtivemos facilmente a expressão para a função de Green

$$G_{dd}^\sigma(\omega) = \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta}. \quad (2.37)$$

Substituindo (2.37) na equação (1.39) obtemos a expressão abaixo para a energia do estado fundamental

$$E = \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{2\pi} (1 - n_{-\sigma}) \ln \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}^2 + \Delta^2}{\Delta^2} \right). \quad (2.38)$$

Para o número médio de ocupação dos estados com spin σ basta levar (2.37) em (1.41) para obter

$$n_{\sigma} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right). \quad (2.39)$$

Utilizando a definição (2.33), temos

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{2}n = \frac{\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right)}{\frac{3\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta} \right)}. \quad (2.40)$$

Equivalentemente à análise feita para a aproximação CPA, não se observa nesse limite a formação de momento magnético.

2.6 Energia no esquema perturbativo

Da expansão em série de potências em U da energia calculada no apêndice C pode-se obter a solução perturbativa da energia para o caso simétrico do AIM, assim definido quando $E_d = -\frac{U}{2}$. Nessa aproximação a energia é dada por [23]

$$E = \pi\Delta \left[-\frac{1}{4} \frac{U}{\pi\Delta} - 0.0369 \left(\frac{U}{\pi\Delta} \right)^2 + 0.0008 \left(\frac{U}{\pi\Delta} \right)^4 \dots \right]. \quad (2.41)$$

O resultado anterior obtido por Yamada deve apresentar valores bons em baixas correlações. Uma solução perturbativa equivalente pode ser obtida para o AIM assimétrico. Entretanto, como mostraremos em nossos valores, devemos esperar resultados ruins para sistemas fortemente correlacionados.

2.7 Susceptibilidade magnética: fórmula geral

Uma maneira simples para se obter uma expressão matemática, ou seja, o valor formal para a contribuição da impureza à susceptibilidade magnética, é através da derivada da magnetização com relação ao campo magnético (ver seções 2.1 e 2.2), que, com os fatores constantes que dimensionam, é a diferença do número médio de portadores com spin ‘up’ e ‘down’ no sítio da impureza. Dessa forma, temos

$$\chi = \sum_{\sigma} \sigma \mu_B \frac{d}{dH_z} (n_{\sigma}). \quad (2.42)$$

Por motivo de simplicidade, e sem perda de generalidade, assumiremos que todas as derivadas $\frac{d}{dH_z} (n_{\sigma})$ são avaliadas em $H_z = 0$.

O número total de elétrons no sítio da impureza depende fracamente do campo, pelo menos para campos fracos. Desta maneira, como

$$n = n_{\sigma} + n_{-\sigma} \text{ depende fracamente de } H_z, \quad (2.43)$$

nos parece trivial escrever

$$\frac{d}{dH_z} n_{\sigma} = -\frac{d}{dH_z} n_{-\sigma}. \quad (2.44)$$

A expressão acima (2.42) é absolutamente geral, de maneira que pode-se valer desta fórmula para calcular a susceptibilidade magnética mesmo a temperatura finita.

Pela regra da cadeia das derivadas temos

$$\frac{d}{dH_z}n_\sigma = \frac{\partial}{\partial n_{-\sigma}}n_\sigma \cdot \frac{d}{dH_z}n_{-\sigma} + \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{d\sigma}}n_\sigma \cdot \frac{\partial}{\partial H_z}\varepsilon_{d\sigma}, \quad (2.45)$$

mas,

$$\frac{\partial}{\partial H_z}\varepsilon_{d\sigma} = \frac{\partial}{\partial H_z}(\varepsilon_d - \mu_B\sigma H_z) = -\mu_B\sigma. \quad (2.46)$$

Então, decorre

$$\frac{d}{dH_z}n_\sigma \cdot \left(1 + \frac{\partial n_\sigma}{\partial n_{-\sigma}}\right) = -\mu_B\sigma \frac{\partial}{\partial \varepsilon_d}n_\sigma. \quad (2.47)$$

e portanto,

$$\frac{d}{dH_z}n_\sigma = -\mu_B\sigma \frac{\frac{\partial}{\partial \varepsilon_d}n_\sigma}{\left(1 + \frac{\partial n_\sigma}{\partial n_{-\sigma}}\right)}. \quad (2.48)$$

Dessa maneira, podemos obter, utilizando (2.48), uma expressão formal para a susceptibilidade magnética

$$\chi = \mu_B^2 \sum_\sigma \frac{\varrho_\sigma}{1 - \kappa_\sigma}. \quad (2.49)$$

onde definimos

$$\varrho_\sigma = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon_d}n_\sigma, \quad (2.50)$$

e

$$\kappa_\sigma = -\frac{\partial n_\sigma}{\partial n_{-\sigma}}. \quad (2.51)$$

Os fatores ϱ_σ correspondem à densidade espectral, ou densidade de estado de elétrons com spin ‘up’ ou ‘down’ avaliada na energia de Fermi, e κ_σ é chamado de fator de ‘enhancement’, ou amplificação.

Embora formais, essas expressões podem ser bastante úteis já que as grandezas ϱ_σ e κ_σ são conhecidas dentro dos contextos de HF ou CPA.

2.7.1 Susceptibilidade magnética na aproximação de HF

Utiliza-se a equação (2.16) e a expressão (2.49) para calcular a susceptibilidade para o modelo de Anderson na aproximação de Hartree-Fock, de forma que temos

$$\chi^{HF} = \mu_B^2 \sum_{\sigma} \frac{\varrho_{\sigma}^{HF}(0)}{1 - U \varrho_{\sigma}^{HF}(0)}, \quad (2.52)$$

onde

$$\varrho_{\sigma}^{HF}(0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon_d + U n_{-\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (2.53)$$

é a função densidade espectral ou densidade de estado por spin avaliada na energia de Fermi na aproximação de Hartree-Fock.

2.7.2 Susceptibilidade magnética na aproximação de CPA

As fórmulas para ϱ_{σ} e κ_{σ} definidos respectivamente em (2.50), (2.51), são trivialmente obtidas de forma que a susceptibilidade na aproximação CPA pode ser calculada

$$\chi^{CPA} = \mu_B^2 \sum_{\sigma} \frac{\pi \varrho_{\sigma}^{CPA}(0)}{\pi - \left[\arctan\left(\frac{\varepsilon_d + U}{\Delta}\right) - \arctan\left(\frac{\varepsilon_d}{\Delta}\right) \right]}. \quad (2.54)$$

$$\varrho_{\sigma}^{CPA}(0) = \frac{\Delta}{2\pi} \left(\frac{2-n}{\varepsilon_d^2 + \Delta^2} + \frac{n}{(\varepsilon_d + U)^2 + \Delta^2} \right). \quad (2.55)$$

sendo n como definido em (2.43).

2.7.3 Susceptibilidade magnética em altas correlações ($U \rightarrow \infty$)

Em altas correlações, a susceptibilidade assume o valor $\chi^{\infty} = \frac{\delta}{3\pi}$ para $\varepsilon_d/\Delta \rightarrow 0$. Observe que a ocupação $n \rightarrow \frac{2}{3}$ neste limite a susceptibilidade resulta

$$\chi^{\infty} = \mu_B^2 \sum_{\sigma} \frac{\pi \varrho_{\sigma}^{\infty}(0)}{\frac{\pi}{2} - \arctan(\varepsilon_d/\Delta)}. \quad (2.56)$$

$$\varrho_{\sigma}^{\infty}(0) = \frac{(2-n)}{2\pi} \frac{\Delta}{\varepsilon_d^2 + \Delta^2}. \quad (2.57)$$

O resultado intuitivo seria que um sistema com alta correlação e com energia de ligação pequena deveria apresentar valor médio de carga nula na impureza. Obviamente, o sistema com tamanha flutuação de carga teria também uma máxima flutuação de spin, e a susceptibilidade magnética seria máxima. Entretanto, o sistema, mesmo com alta correlação, mantém um mínimo de carga para que as flutuações de spin sejam mínimas e, assim, a energia interna fique a mais baixa possível.

2.7.4 Susceptibilidade magnética no esquema perturbativo para o caso simétrico do AIM

A susceptibilidade magnética obtida no esquema perturbativo parece fornecer indícios de que o momento magnético se formará a campo nulo, como constatamos com $U/\pi\Delta \longrightarrow \infty$,

$$\chi = \frac{1}{2\pi\Delta} \left[1 + \frac{U}{\pi\Delta} + \left(3 - \frac{\pi^2}{4} \right) \left(\frac{U}{\pi\Delta} \right)^2 + \left(15 - \frac{3\pi^2}{2} \right) \left(\frac{U}{\pi\Delta} \right)^3 + 0.0553 \left(\frac{U}{\pi\Delta} \right)^4 \dots \right].$$

Obviamente, o resultado acima diverge porque o método perturbativo, como sabemos, falha para altas correlações. Esse resultado mostra que soluções aproximadas devem ser avaliadas com muito cuidado.

Para maiores detalhes do cálculo ver [23], de onde este resultado para a susceptibilidade magnética e para a energia no esquema perturbativo foram extraídos.

2.8 Calor específico

Uma maneira particularmente simples para expressar a contribuição da impureza para o calor específico é derivando a energia interna com relação à temperatura. Lembrando inicialmente que para o Hamiltoniano do AIM a energia ε_d é medida em relação ao potencial químico, ε_d tem uma dependência implícita da temperatura (ver seção 1.2).

O número de ocupação médio n depende da temperatura, como pode ser visto nas expressões (2.34) e (2.35), tanto devido ao potencial químico quanto ao $\beta^{-1} = k_B T$. Com isso, a derivada da energia com relação à temperatura pode ser obtida das expressões (2.14) e (2.31), de onde se obtém a contribuição da impureza para o calor específico nas aproximações de HF e CPA dadas, respectivamente, por

$$C^{HF} = \sum_{\sigma} E_{\sigma} n'_{\sigma} + \frac{d\varepsilon_{d\sigma}}{dT} n_{\sigma} + \frac{\Delta}{\pi} \operatorname{Re} \left[\Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_{\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) \frac{-(\Delta + iE_{\sigma})}{2\pi\beta^{-1}T} \right] +$$

$$+ \frac{\Delta}{\pi} \sum_{\sigma} \operatorname{Re} \left[\Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_{\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) \frac{i}{\beta^{-1}} \frac{dE_{\sigma}}{dT} + \frac{1}{T} \right] \quad (2.58)$$

$$C^{CPA} = \sum_{\sigma} \left[\varepsilon_{d\sigma} n'_{\sigma} + \frac{d\varepsilon_{d\sigma}}{dT} n_{\sigma} + \frac{U}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{\operatorname{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right)}{\pi} \right) \right] +$$

$$+ \sum_{\sigma} \frac{\Delta}{\pi} \left\{ \operatorname{Re} \Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) \left[\frac{i}{2\pi\beta^{-1}} \frac{d\varepsilon_{d\sigma}}{dT} - \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}T} \right] + \frac{1}{T} \right\}$$

$$+ \sum_{\sigma} \frac{\Delta}{\pi} \left\{ \operatorname{Re} \Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \left[\frac{i}{2\pi\beta^{-1}} \frac{d\varepsilon_{d\sigma}}{dT} - \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}T} \right] + \frac{1}{T} \right\}, \quad (2.59)$$

onde $E_{\sigma} = \varepsilon_{d\sigma} + U n_{\sigma}$.

Pode-se obter uma expansão em potências da temperatura T para a contribuição da impureza à energia E através da aproximação (A.26). Derivando esse E com relação à temperatura calcula-se a contribuição da impureza para o calor específico do sistema.

O único requisito necessário ao cálculo do calor específico é o conhecimento prévio da relação funcional do potencial químico com a temperatura, com a energia $\varepsilon_{d\sigma}$ e com os parâmetros de hibridização Δ e de repulsão Coulombiana U . O calor específico é atualmente a nossa maior dificuldade para completar nosso trabalho.

Concluindo, é interessante dizer que as expressões acima são formais, e que resultados numéricos, ainda incipientes, serão devidamente apresentados em complemento a este trabalho.

Modelo de Anderson com ‘hopping’ correlacionado (AIMC)

Todas as contribuições da interação Coulombiana para um sistema de partículas interagentes são do tipo [25]

$$\frac{1}{2} \sum V_{\alpha\beta\gamma\delta} O_{\alpha}^{\dagger} O_{\beta}^{\dagger} O_{\gamma} O_{\delta}. \quad (3.1)$$

onde $O_{\alpha}^{\dagger}$ e O_{α} representam operadores de criação e destruição e, α, β, γ e δ representam de forma genérica quaisquer rótulos (momento, spin ou sítios) de impureza ou banda de condução.

No AIM as únicas correlações de dois corpos consideradas são do tipo $U O_{i\uparrow}^{\dagger} O_{i\downarrow}^{\dagger} O_{i\downarrow} O_{i\uparrow}$. Neste capítulo estudamos a influência que a segunda contribuição mais relevante para a correlação terá sobre os resultados estudados no AIM. Do operador genérico (3.1) a próxima contribuição de maior correlação tem três índices de impureza e um da banda do metal, ou seja, $V' O_{i\uparrow}^{\dagger} O_{k\downarrow}^{\dagger} O_{i\downarrow} O_{i\uparrow}$ (e permutações). Escrevendo esse operador em termos de operadores de criação e destruição usuais, obteremos a contribuição mais simples do ‘hopping’ correlacionado para o Hamiltoniano de Anderson.

Além dos parâmetros já definidos no capítulo 2 – termo de hibridização V_{kd} , energias ε_k e ε_d e repulsão Coulombiana U , adicionaremos ao modelo de Anderson o termo $V'_{kd} n_{d-\sigma} (c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma})$ – que chamaremos de ‘hopping’ correlacionado. Esse termo introduz uma correlação de carga adicional àquela já existente no termo proporcional a U .

O problema de duas bandas – uma do metal e a outra de largura nula associada à impureza – aqui proposto, pode ainda levar em consideração o efeito de campos magnéticos

fracos de forma semelhante ao estudado no AIM, fazendo-se a substituição $(\varepsilon_k \text{ e } \varepsilon_d) \rightarrow (\varepsilon_{k\sigma} \text{ e } \varepsilon_{d\sigma})$, respectivamente.

O modelo de Anderson com ‘hopping’ correlacionado (AIMC) é descrito pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_c = \mathcal{H}^{AIM} - \sum_{k\sigma} \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}),$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_c = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} \left(\frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} \right) (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \\ & + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d-\sigma}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Com isso o AIMC assume sua forma que considera a mais simples contribuição do ‘hopping’ correlacionado para o sistema. A dificuldade de ocupação de um sítio semi preenchido é traduzida pelo sinal negativo que aparece junto ao termo de ‘hopping’ correlacionado no Hamiltoniano (3.2).

A análise preliminar do modelo mostra que o AIMC não tem simetria partícula-buraco. Verificamos que pela transformação $c_{i\uparrow} \rightarrow c_{i\uparrow}^\dagger$ e $c_{j\downarrow} \rightarrow -c_{j\downarrow}^\dagger$, a parte do Hamiltoniano anterior que é contribuição do AIM clássico é recuperada, como se pode acompanhar na análise do capítulo 1. Entretanto, o termo de ‘hopping’ por essa transformação resulta em

$$\frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \longrightarrow \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} (1 - n_{d-\sigma}) (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}). \quad (3.3)$$

Em consequência, o Hamiltoniano (3.2) não é recuperado na transformação, o que é equivalente a afirmar que o AIMC não tem simetria partícula-buraco. Essa assimetria destacaremos durante a análise das diferenças nas propriedades físicas do sistema devido ao ‘hopping’ correlacionado, e indicaremos as evidências dessa assimetria em nossos resultados (ver, por exemplo, figura 4.4).

A figura a seguir ilustra como a hibridização se altera quando o termo de ‘hopping’ é considerado. O tempo de vida do estado “virtual” varia com o inverso do módulo quadrado da hibridização [1]: assim, podemos esperar que o tempo de vida no nível aumente e, como se verá no capítulo de resultados, haverá um conseqüente aumento das flutuações de spin devido ao aumento das flutuações de carga.

Como afirmamos no capítulo 1, o AIM limita-se a modelar sistemas nos quais o nível com ocupação simples ou dupla tem a mesma probabilidade de decaimento, alternativamente pode-se afirmar que o tempo de vida no nível “virtual” é o mesmo nos dois processos. Na figura anterior vemos que para o AIMC, a probabilidade de decaimento deve ser menor quando o nível da impureza está ocupado. No AIMC o tempo de vida ($\tau \sim \frac{1}{|V_{kd}-V'_{kd}|^2}$) deve ser maior que para o AIM.

Utilizaremos a técnica das funções de Green para investigarmos o modelo (3.2) anteriormente proposto. Para tal, similarmente ao que fizemos para o AIM, expressa-se o Hamiltoniano do nosso modelo em termos de seus comutadores fundamentais. Tais relações são

$$[c_{d\sigma}, \mathcal{H}_c] = \varepsilon_{d\sigma} c_{d\sigma} + U c_{d\sigma} n_{d-\sigma} + \sum_{k\sigma} \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} c_{k\sigma} - \sum_{k\sigma} \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} c_{k\sigma}, \quad (3.4)$$

$$[c_{k\sigma}, \mathcal{H}_c] = \varepsilon_{k\sigma} c_{k\sigma} + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} c_{d\sigma} - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} c_{d\sigma}. \quad (3.5)$$

O Hamiltoniano acima pode ser reescrito em termos dos comutadores (3.4) e (3.5) como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_c = & \sum_{\sigma} \left\{ \sum_k c_{k\sigma}^{\dagger} [c_{k\sigma}, \mathcal{H}_c] + \frac{1}{2} c_{d\sigma}^{\dagger} [c_{d\sigma}, \mathcal{H}_c] + \frac{1}{2} \varepsilon_{d\sigma} n_{d\sigma} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_k V_{kd} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} n_{d-\sigma} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \right\}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

A contribuição da impureza para a energia média do sistema em termos das funções de Green G_{ij} e Γ_{ij} correlação é dada por

$$\mathcal{E} = \sum_{\sigma} S \left[\frac{\omega + \varepsilon_{d\sigma}}{2} G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dk}^{\sigma}(\omega) - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega) \right) \right]. \quad (3.7)$$

Das equações de movimento, obtêm-se as equações indispensáveis ao cálculo das funções de Green e de correlação pertinente ao AIM com 'hopping' correlacionado (AIMC),

$$\begin{aligned} \omega G_{dd}^{\sigma}(\omega) &= 1 + \varepsilon_{d\sigma} G_{dd}^{\sigma}(\omega) + \sum_k \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dk}^{\sigma}(\omega) + \\ &+ U \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) - \sum_k \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega), \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\omega G_{kd}^{\sigma}(\omega) = \varepsilon_{k\sigma} G_{kd}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dd}^{\sigma}(\omega) - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega), \quad (3.9)$$

$$\omega G_{kk}^{\sigma}(\omega) = 1 + \varepsilon_{k\sigma} G_{kk}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} G_{dk}^{\sigma}(\omega) - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega), \quad (3.10)$$

$$\omega \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) = \langle n_{d-\sigma} \rangle + \varepsilon_{d\sigma} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) + \sum_k \left(\frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \right) \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega). \quad (3.11)$$

$$\omega \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega) = \varepsilon_{k\sigma} \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega), \quad (3.12)$$

$$\omega \Gamma_{kk}^{\sigma}(\omega) = \langle n_{d-\sigma} \rangle + \varepsilon_{k\sigma} \Gamma_{kk}^{\sigma}(\omega) + \frac{V_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{kd}^{\sigma}(\omega) - \frac{V'_{kd}}{\sqrt{N}} \Gamma_{kd}^{\sigma}(\omega). \quad (3.13)$$

Substituindo-se a equação (3.12) na (3.11) temos

$$\Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta'}, \quad (3.14)$$

onde $-i\Delta'(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{|V_{kd} - V'_{kd}|^2}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} \cong -i\Delta'(0) = -i\Delta'$.

Através das equações (3.12) e (3.13) obtêm-se as duas relações abaixo

$$\Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd} - V'_{kd}}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega). \quad (3.15)$$

$$\Gamma_{kk}^{\sigma}(\omega) = \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd} - V_{kd}'}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} \Gamma_{kd}^{\sigma}(\omega), \quad (3.16)$$

que substituídas na equação (3.8) resultam

$$G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} + \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta'}. \quad (3.17)$$

e das equações (3.9) e (3.10) obtêm-se finalmente as duas relações abaixo

$$G_{kd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd}}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} G_{dd}^{\sigma}(\omega) - \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd}'}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} \Gamma_{dd}^{\sigma}(\omega), \quad (3.18)$$

$$G_{kk}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd}}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} G_{dk}^{\sigma}(\omega) - \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_{kd}'}{\omega - \varepsilon_{k\sigma}} \Gamma_{dk}^{\sigma}(\omega), \quad (3.19)$$

que completam o conjunto de equações necessárias à determinação das quantidades físicas estudadas neste trabalho.

Esses resultados são similares aos que obtivemos para as funções de Green do AIM na aproximação CPA no capítulo 2: isso ocorre porque o desacoplamento foi feito em Q_{ij} , tanto para o AIM quanto para o AIMC.

3.1 Susceptibilidade magnética

A contribuição da impureza para a susceptibilidade segundo o AIMC, que foi proposto, é derivada da equação geral para a susceptibilidade encontrada no capítulo 3. Analogamente ao que foi feito para o AIM, deduz-se da aproximação de CPA as expressões seguintes

$$\chi^{CPA} = \mu_B^2 \frac{\pi \sum_{\sigma} \varrho_{\sigma}^{CPA}}{\pi - \left[\arctan\left(\frac{\varepsilon_d + U}{\Delta'}\right) - \arctan\left(\frac{\varepsilon_d}{\Delta}\right) \right]}. \quad (3.20)$$

onde

$$\sum_{\sigma} \varrho_{\sigma}^{CPA} = \frac{\Delta}{\pi} \left(\frac{2 - n}{\varepsilon_d^2 + \Delta^2} + \frac{n\Delta'/\Delta}{(\varepsilon_d + U)^2 + \Delta'^2} \right). \quad (3.21)$$

A ocupação total dos elétrons no sítio da impureza tem a forma

$$n = 1 - \frac{\arctan\left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}+U}{\Delta'}\right)}{\pi - \arctan\left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}}{\Delta}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_{d\sigma}+U}{\Delta'}\right)}, \quad (3.22)$$

e para temperatura finita temos

$$n = 1 - \frac{\text{Im } \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}}\right) + \text{Im } \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta' + i(\varepsilon_{d\sigma}+U)}{2\pi\beta^{-1}}\right)}{\pi - \text{Im } \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}}\right) + \text{Im } \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta' + i(\varepsilon_{d\sigma}+U)}{2\pi\beta^{-1}}\right)}. \quad (3.23)$$

A função de correlação à temperatura nula se define como segue

$$\Gamma = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle - \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle = \frac{1}{2} \mathcal{S} \left[\Gamma_d^{\uparrow} + \Gamma_d^{\downarrow} \right] - \mathcal{S}[G_d^{\uparrow}] \mathcal{S}[G_d^{\downarrow}], \quad (3.24)$$

e para o AIMC a expressão anterior pode ser avaliada fornecendo

$$\Gamma = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle - \frac{n^2}{4} = n \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} \arctan\left(\frac{\Delta}{\Delta'} (\varepsilon_{d\sigma} + u)\right) - \frac{n}{4} \right]. \quad (3.25)$$

Note-se nas relações (3.20) e (3.21), anteriormente relacionadas, a quebra de simetria elétron-buraco que o acréscimo do termo de ‘hopping’ acarreta. Note-se ainda que com $\Delta = \Delta'$, se resgata a função de correlação do AIM; neste caso, $V'_{kd} = 0$.

Figura 3.1: Ilustração do AIMC mostra a disposição dos níveis da impureza em três configurações do estado da impureza: (i) Nível da impureza desocupado ($E=0$); (ii) nível da impureza com ocupação simples ($E=\varepsilon_d$) - na figura indica-se o estado com spin para cima, mas, o estado com 'spin' para baixo é igualmente possível; (iii) nível da impureza com dupla ocupação. A hibridização e a energia do 'hopping' correlacionado são representadas na figura pela matriz V_{dk} e V_{dk}^* . As duas energias, V_{dk} e V_{dk}^* , são as responsáveis pela transição dos elétrons do metal para a impureza e da impureza para o metal. A energia do 'hopping' correlacionado - como indica o sentido das setas - diminui a hibridização caso os níveis estejam ocupados. A dificuldade de transição é, nesta figura, ilustrado nos itens (ii) e (iii). No primeiro item se observa que para ocupar um nível vazio quando o outro está ocupado é mais difícil, e no segundo item, desocupar um nível quando o outro está preenchido é dificultado pelo termo de 'hopping' correlacionado. A análise com 'spins' trocados é completamente equivalente.

Resultados

Apresentamos os resultados que obtivemos para o AIMC, inéditos, bem como os resultados clássicos do AIM, para o estudo da formação dos momentos localizados [[1],[4]-[6], [25]]. Estudamos a física descrita pelo AIMC e comparamos com diversos resultados para algumas soluções do AIM.

A seguir, quando não mencionado o contrário, utiliza-se para construir os gráficos as grandezas adimensionais, $u = U/\Delta$, $\varepsilon_d = \varepsilon_d/\Delta$, $\mathcal{M} = \mathcal{M}/\mu_B$, $E = E/\pi\Delta$, e $\chi = \chi\Delta/\mu_B^2$. As frequências ω das quase-partículas também são normalizadas a Δ , isto é, $\omega = \omega/\Delta$.

Regularmente chamaremos de energia, susceptibilidade magnética, magnetização, calor específico ou densidade espectral as respectivas contribuições da impureza para essas quantidades.

A formação do momento magnético, no contexto do HF, é verificada ao resolver as equações (2.20) e (2.21), em que se percebe que o estado de magnetização $\mathcal{M} \neq 0$ com $H_z = 0$ existe a partir de dado valor crítico da repulsão Coulombiana u . Tal valor, abaixo do qual não se observa momento magnético localizado, no AIM simétrico vale $u_c = \pi$, que pode ser obtido ao determinar u para o qual a susceptibilidade magnética (equação (2.52)) diverge. Na **Figura 4.1** apresentamos um diagrama de fases, avaliado para o caso simétrico do AIM ($\varepsilon_d = -u/2$). A **Figura 4.1** foi obtida para $\varepsilon_d = -2.5$ e $T = 0$. A magnetização é calculada auto-consistentemente, segundo (2.20) e (2.21).

Figura 4.1: Magnetização como função de u obtida para o AIM simétrico no esquema HF. Neste caso, a aproximação é a responsável pela observação da transição de fase magnética. Para o AIM simétrico sabe-se que não há formação de momentos magnéticos localizados. Resultados melhores poderiam ser observados nessa aproximação caso a temperatura não fosse nula.

Os valores críticos de u para os quais se observa formação de momento magnético no AIM, no contexto do HF, são calculados através do critério

$$u_c \rho(u_c, 0) = 1. \quad (4.1)$$

onde $\rho(u_c, 0) = -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} G_{dd}^{\sigma}(\omega = 0)$. O sistema, acima desses valores críticos quando as susceptibilidades calculadas para o AIM na aproximação HF e $H_z = 0$, não se encontra mais na fase magnética inicial (sem momento magnético localizado, por exemplo). Simbolicamente isso pode ser traduzido como

$$u \rho(u, 0) > 1. \quad (4.2)$$

Finalmente, a relação que u deve obedecer, sempre no contexto do HF, para que não se observe formação de momentos magnéticos é dada por

$$u \rho(u, 0) < 1. \quad (4.3)$$

As relações (4.1), (4.2) e (4.3), semelhante ao que fizemos para o AIM simétrico, foram obtidas a partir da expressão (2.52).

Por outro lado, a solução CPA prediz a ausência de momento magnético, como se pode verificar através das equações (2.55) e (3.20). Tal resultado concorda com a solução exata do caso simétrico do AIM, mas é possível que exista alguma solução do AIM assimétrico que apresente formação de momento magnético localizado.

Utilizando como parâmetro de comparação a solução exata conhecida para o AIM simétrico, observamos que as energias fornecidas pelos esquemas CPA, HF e Perturbativo [[8], [23] e [24]] apresentam resultados qualitativamente bons, isto é, valores muito próximos dos obtidos através da solução exata. Em especial, o HF apresenta como característica superestimar o resultado da energia, enquanto o CPA superestima a energia para valores inferiores a $u = 1.7761$, e, para valores superiores, subestima. Acreditamos que essa característica ocorra porque o CPA é uma solução interpolativa, e não pode ser derivada de um princípio variacional. A **Figura 4.2** apresenta as energias obtidas nos diversos esquemas estudados neste trabalho. A **Figura 4.3** mostra ampliações das regiões onde as soluções nas aproximações CPA, HF e Perturbativa se interceptam.

A energia fornecida pelo esquema perturbativo apresenta resultados que se afastam do valor exato para valores elevados de u , como é naturalmente esperado de soluções que correspondem a expansões em série de potências.

Atente-se, nas **Figuras 4.2 e 4.3**, para a interceptação em $u = 1.7761$, observada entre a energia CPA e a exata. Nota-se que esse encontro se dá na região onde o esquema HF assinala a mudança de fase magnética.

Os valores de energia nas diversas aproximações (**Figuras 4.2 e 4.3**) foram obtidos a partir das equações (2.41), (2.30) e (2.19), e estão dispostos na tabela abaixo.

Perturbativo	$E = E(u = 0) - \frac{1}{4}u - \frac{0.0369}{\pi}u^2 + \frac{0.0008}{\pi^3}u^4 \dots$
CPA	$E = E(u = 0) - u + 2 \ln(u^2 + 1) + u \left(\frac{\pi}{2} - \arctan(u) \right)$
HF	$E = E(u = 0) - u(1 - \mathcal{M}^2) + 2 \ln\left(\frac{u^2 \mathcal{M}^2}{2} + 1\right)$

Tabela 1: Energias obtidas para $\varepsilon_d = -u/2$

Todos esses resultados referem-se ao AIM simétrico, isto é, para $\varepsilon_d = -u/2$. A expressão para a energia exata é derivada no apêndice C. A densidade espectral ou densidade de estado é fornecida pela parte imaginária da função de Green. As equações (2.53), (2.55) e (3.21) fornecem as densidades espectrais nas aproximações HF e CPA, para o AIM, e CPA, para o AIMC, respectivamente.

A **Figura 4.4** mostra a densidade espectral para o AIM simétrico no esquema HF, cuja expressão é

$$\rho(\omega) = -\frac{\text{Im}}{\pi} \left(\frac{1}{\omega - \frac{u}{2}\mathcal{M} + i} + \frac{1}{\omega + \frac{u}{2}\mathcal{M} + i} \right), \quad (4.4)$$

onde $\mathcal{M}$ é a magnetização normalizada definida pela relação (1.43). Essa figura também mostra as densidades espectrais no esquema CPA para o AIM e o AIMC, dadas pelas seguintes relações

$$\rho(\omega)_0 = -\frac{\text{Im}}{\pi} \left(\frac{1}{\omega - \frac{u}{2} + i} + \frac{1}{\omega + \frac{u}{2} + i} \right), \quad (4.5)$$

Figura 4.2: Comparação entre a energia exata e três energias obtidas a partir de soluções aproximadas do AIM. As energias foram calculadas para o AIM simétrico ($\varepsilon_d = -\frac{u}{2}$) como função de u , que é repulsão de Coulomb escalada pela largura de linha Δ . As aproximações para a energia mostradas foram obtidas através das aproximações CPA, HF e pelo método perturbativo proposto por Yamada [ver referência bibliográfica no texto]. A aproximação HF superestima a energia real do sistema, enquanto a CPA a subestima, como se pode acompanhar nos gráficos. Apesar de superestimarem ou subestimarem a energia do sistema, as soluções HF e CPA se aproximam bastante do resultado exato (Bethe Ansatz) para qualquer valor de u . A solução perturbativa, por outro lado, se afasta do valor exato para $u/2 > 5$. Os resultados desta figura são de nossa autoria, com exceção da energia perturbativa e da energia exata calculada pelo Bethe Ansatz.

Figura 4.3: Conjunto das ampliações das regiões da figura 4.6, onde algumas das várias aproximações estudadas se encontram ou cruzam a energia exata. Os cruzamentos entre a energia exata e a CPA são explicados uma vez que a energia CPA é uma solução interpolativa e, portanto, não é derivável de princípio variacional. A energia obtida pelo método perturbativo pode ser derivada de princípios variacionais e, por isso, tem que superar ou superestimar a energia exata, equivalentemente ao que se obteria com a aproximação HF. Todavia, é interessante notar que as aproximações CPA e HF têm um comportamento anômalo na vizinhança de $u = \pi$.

$$\rho(\omega)_c = -\frac{\text{Im}}{\pi} \left(\frac{2-n}{\omega - \frac{u}{2} + i} + \frac{n\Delta'/\Delta}{\omega + \frac{u}{2} + i\Delta'/\Delta} \right), \quad (4.6)$$

onde

$$-i\Delta' = \sum_k \frac{|V_{dk} - V'_{dk}|^2}{\omega - \varepsilon_k}. \quad (4.7)$$

Essa última relação já foi anteriormente definida no capítulo 3. Nessas equações, o número total de ocupação n para o AIMC é dado por

$$n = 1 - \frac{\arctan(\theta - u/2) + \arctan[(\theta + u/2) \frac{\Delta}{\Delta'}]}{\pi - \arctan(\theta - u/2) + \arctan[(\theta + u/2) \frac{\Delta}{\Delta'}]}. \quad (4.8)$$

O parâmetro $\theta = \varepsilon_d + u/2$ é uma medida do afastamento do caso simétrico do AIMC. Esse parâmetro, portanto, mostra como as grandezas médias aqui definidas se comportam quando o sistema se afasta do caso simétrico. O θ pode ser entendido ainda como uma medida do potencial químico, uma vez que todas as energias do sistema têm o potencial químico como referência.

A hibridização V_{kd} e a energia U não podem ser, em módulo, menores que o termo de ‘hopping’ V'_{kd} . Isso ocorre porque o ‘hopping’ no Hamiltoniano (3.2) aparece diminuindo a hibridização, uma vez que deve ser mais difícil a ocupação de um nível quando ele já está semi-ocupado. Por outro lado, como a energia de repulsão U é mais significativa que qualquer outra correlação, conclui-se que ela deve ser mais importante que o termo de ‘hopping’.

A maneira de garantir que o termo de ‘hopping’ nunca supere U e $|V_{kd}|$ é através da relação fenomenológica

$$|V'_{kd}| = \alpha \frac{|V_{kd}| U}{\sqrt{|V_{kd}|^2 + U^2}}, \quad (4.9)$$

onde definimos o parâmetro α , que deve ser sempre menor ou igual à unidade.

A relação anterior mais a equação (4.7) define Δ' como função de α , que será usada mais a frente. Nos modelos e nas aproximações anteriormente estudados, as densidades espectrais são combinações de gaussianas. No primeiro caso (HF), as gaussianas estão centradas em $\pm u\mathcal{M}/2$; nos demais casos em $\pm u/2$.

A densidade espectral é simétrica em torno de $\omega = 0$, com máximos em $\pm u\mathcal{M}/2$, para o AIM no esquema HF, e em $\pm u/2$, no esquema CPA, característica da simetria partícula-buraco do AIM. No entanto, essa densidade é assimétrica para o AIMC devido à assimetria elétron-buraco imposta pelo termo de ‘hopping’. Esse é um resultado importante obtido nesta dissertação, e que está evidente na **Figura 4.4** uma vez que o pico à direita é bem mais pronunciado que o correspondente à esquerda (curva contínua).

As curvas da **Figura 4.4** nos esquemas CPA, tanto para o AIM como para o AIMC, são construídas com $\varepsilon_d = -u/2 = -5$. No esquema HF, a curva com $\varepsilon_d = -u/2 = -5$ apresenta solução magnética, enquanto que para $\varepsilon_d = -u/2 = -1$, a solução é não magnética. Isso pode ser visto claramente na **Figura 4.5**. As curvas de susceptibilidade magnética dessa figura para o AIM na aproximação HF, para alguns valores de θ , foram obtidas a partir da relação (2.52). Com as parametrizações acima, χ^{HF} assume a forma

$$\chi^{HF} = \frac{\left[\left(\theta + \frac{u}{2} (n - M - 1) \right)^2 + 1 \right]^{-1}}{\pi - u \left[\left(\theta + \frac{u}{2} (n - M - 1) \right)^2 + 1 \right]^{-1}} + \frac{\left[\left(\theta + \frac{u}{2} (n + M - 1) \right)^2 + 1 \right]^{-1}}{\pi - u \left[\left(\theta - \frac{u}{2} (n + M - 1) \right)^2 + 1 \right]^{-1}}, \quad (4.10)$$

onde $\mathcal{M}$ e n são obtidos autoconsistentemente das relações (2.20) e (2.21). Como se vê na **Figura 4.5**, temos um aumento das flutuações de spin, que nessa aproximação HF é infinito. Já na aproximação CPA esse aumento é finito, como se pode verificar na **Figura 4.6**. Os valores divergentes no esquema HF são esperados, devido à característica que essa aproximação apresenta de superestimar o modelo: neste caso, a aparição do momento magnético.

Comparativamente, nas duas aproximações o sistema manifesta, basicamente, as mesmas características, entretanto, uma análise mais detida demonstra que a física descrita pelas duas aproximações é diferentes.

Na aproximação HF, quando a ocupação n satura para $u \rightarrow \infty$ observa-se a for-

Figura 4.4: Nesta figura mostra-se a superposição das densidades espectrais obtidas para a solução CPA, no AIM e no AIMC, e para a solução HF, magnético e não magnético, respectivamente. Observem-se as dispersões em torno das energias $\omega = \pm u/2$. O pico maior da densidade espectral evidencia a assimetria partícula-buraco. A maior amplitude da densidade espectral representa um maior tempo de vida no nível quando o sistema é modelado pelo AIMC.

mação de um gás de elétrons que apresenta uma orientação de spin preferencial. A mesma análise para o CPA indica que n satura com ocupação simples, analogamente ao que ocorre no HF; entretanto, o gás formado manifesta a mesma quantidade de spin ‘up’ e ‘down’.

Na aproximação CPA, a ocupação é dada pela equação (2.34), que em função de θ tem a forma

$$n = 1 - \frac{\arctan(\theta - u/2) + \arctan(u/2 + \theta)}{\pi - \arctan(\theta - u/2) + \arctan(u/2 + \theta)}. \quad (4.11)$$

Fixando a energia ε_d na relação (4.6), uma análise alternativa pode ser feita. Todavia, a interpretação física dos resultados em cada uma das análises obviamente será diferente. No primeiro caso, com θ fixo, o potencial químico varia, enquanto no segundo caso o potencial químico está fixo. É importante lembrar que ε_d em nosso problema está referenciado ao potencial químico ($\varepsilon_d = \varepsilon_d - \mu$).

Com essa expressão da ocupação n , a susceptibilidade para o AIM na aproximação de CPA é expressa, após usarmos a relação (2.54), como sendo

$$\chi^{CPA} = \frac{\frac{2-n}{(\theta-u/2)^2+1} + \frac{n}{(\theta+u/2)^2+1}}{\pi - [\arctan(\theta + u/2) - \arctan(\theta - u/2)]}. \quad (4.12)$$

Percebe-se que a simetria partícula-buraco se preserva. Pode-se notar que, pela transformação $(2 - n) \longrightarrow n$ e $\theta \longrightarrow -\theta$, as relações (4.12) e (4.11) permanecem inalteradas. Os gráficos para a susceptibilidade magnética, para vários valores de θ , estão dispostos na **Figura 4.6**.

Apresentamos na **Figura 4.7** os gráficos de $n(u)$ para alguns valores de θ . Os resultados nessa figura mostram a diminuição da carga e a tendência do sistema de manter uma ocupação simples.

Os resultados do número de ocupação para alguns valores de ε_d estão na **Figura 4.8**. Percebe-se nesses gráficos a diminuição da carga à medida que os elétrons estão mais ligados ($\varepsilon_d = 0, -1, -2, \dots$).

Para $u \rightarrow \infty$, a máxima susceptibilidade do sistema, que ocorre para $\varepsilon_d = 0$, se satura em $\chi^{CPA} = \frac{8}{3\pi}$. A **Figura 4.8** ilustra isso. O intervalo de ocupação está em $1 \leq n \leq 2$ e a saturação ocorre no intervalo entre $\frac{2}{3} \leq n \leq 1$ ($u \rightarrow \infty$).

Figura 4.5: Comportamento da susceptibilidade magnética segundo a solução HF, proposta por Anderson para o AIM simétrico. O resultado da aplicação do Ansatz de Bethe para o AIM simétrico mostrou que este modelo não apresenta formação de momentos magnéticos localizados; entretanto, a solução HF tem susceptibilidade divergente, o que indica a formação de momentos magnéticos a temperatura nula, ou seja, magnetização espontânea. Apesar de não ser uma solução correta para o AIM simétrico, mesmo para este caso especial do modelo de Anderson, a solução HF indica que o AIM simétrico é o que apresenta maiores flutuações de spin. Observa-se em $\theta = 0$, que é o valor de θ para o qual se resgata o caso simétrico do AIM, que o pico da susceptibilidade magnética é mais largo.

Figura 4.6: Susceptibilidades obtidas segundo o AIM para vários valores de $\theta = \varepsilon_d + \frac{u}{2}$ com número de ocupação variável com u , como se pode verificar na Figura 5.4. Para o caso simétrico ($\theta = 0$) é observado o valor de mais expressivos máximos nos gráficos de flutuações de spin. Este resultado está de acordo com o que foi previsto pelo HF.

Figura 4.7: Conjunto de números de ocupação médios para vários valores de $\theta = \varepsilon_d + u/2$. Observe a simetria especular para os valores positivos e negativos de θ . Essa simetria, assim como a simetria observada nos gráficos da densidade espectral, onde se podem ver os picos das excitações dos buracos e das partículas em $\pm u/2$, caracteriza a simetria elétron-buraco do AIM.

Figura 4.8: Resultados obtidos para a susceptibilidade magnética e número de ocupação para vários valores de ε_d . Observa-se que, quanto mais ligado o elétron à impureza, mais evidente se torna o pico das flutuações de carga, e o número de ocupação se torna constante, se satura, com valores cada vez maiores de susceptibilidade magnética.

Apresentamos anteriormente os gráficos comparativos da densidade espectral obtida pela relação (4.6) para o AIMC. O resultado mais perceptível lá foi a quebra de simetria partícula-buraco como diferença mais visível na densidade espectral ou densidade de estado.

Um outro aspecto interessante a ser analisado é o que se observa na susceptibilidade magnética obtida para o AIMC. As relações (3.20) e (3.22) para a susceptibilidade magnética e número de ocupação para o AIMC foram obtidas no **capítulo 4**. Essas relações em termos de θ e dos parâmetros anteriormente definidos são dadas por

$$\chi^{CPA} = \frac{\frac{2-n}{(\theta-u/2)+1} + \frac{n}{(\theta+u/2)^2 + \left(\frac{\Delta'(\alpha)}{\Delta}\right)^2}}{\pi - \arctan\left[(\theta+u/2) \frac{\Delta}{\Delta'}\right] + \arctan(\theta - u/2)}, \quad (4.13)$$

e

$$1 - n - \frac{\arctan(\theta - u/2) + \arctan\left[(\theta+u/2) \frac{\Delta}{\Delta'(\alpha)}\right]}{\pi - \arctan(\theta - u/2) + \arctan\left[(\theta+u/2) \frac{\Delta}{\Delta'(\alpha)}\right]} = 0. \quad (4.14)$$

Evidentemente, as relações acima não apresentam simetria elétron-buraco o que pode ser visto pela presença do parâmetro Δ' . Os resultados para a susceptibilidade magnética obtidos através da relação (4.13) estão dispostos nas **Figuras 4.9, 4.10 e 4.11** para três valores diferentes do número de ocupação n , respectivamente, e para alguns valores de α . A equação (4.14) determina a dependência de θ , com u ao fixar valores de n . Nos gráficos das **Figuras 4.9, 4.10 e 4.11**, bem como nos demais a partir deles, o número de ocupação fixo é possível sempre que se permita a variação do potencial químico. Em nossa análise é conveniente lembrar que o parâmetro θ por sua dependência implícita da energia ε_d , está referenciado ao potencial químico equivalentemente.

A equação (4.14) está determinando, em resumo, a dependência funcional do potencial químico no sistema analisado. Observa-se que o conjunto de gráficos das **Figuras 4.9, 4.10 e 4.11** têm como característica o aumento das flutuações de spin à medida que o parâmetro de ‘hopping’ aumenta. Outro aspecto importante para o aumento das flutuações de spin é a oferta de carga no sistema. Notamos que com o aumento da carga na impureza, a susceptibilidade magnética apresenta máximos de flutuação cada vez mais evidentes. As taxas relativas de aumento da susceptibilidade do AIMC com relação ao AIM estão dispostas nas **Figuras de 4.11 a 4.14**.

Figura 4.9: Apresentamos um conjunto de gráficos da susceptibilidade magnética para diversos valores de α , com $n = 0.9$, para o AIMC. Nessa e nas demais figuras a partir daqui mostraremos como o termo de ‘hopping’ correlacionado altera as flutuações de spin, com o aumento de α e da carga n , sempre em função de u .

Figura 4.10: Susceptibilidades magnéticas para alguns valores de α e $n = 1$, segundo o AIMC. Note que o aumento das flutuações com valores maiores de α . Esse resultado demonstra a importância do termo ‘hopping’ correlacionado. Nesta figura e na anterior, o ‘hopping’ correlacionado é responsável pelas flutuações importantes de spin.

Figura 4.11: Dispomos a flutuação de carga χ na aproximação de CPA para o AIMC, para alguns valores de α e $n=1.1$, como função de u . As três figuras anteriores, em conjunto com os gráficos desta figura, mostram a forte dependência das flutuações de spin com da carga.

Analizamos até agora o comportamento da susceptibilidade devido ao efeito do termo de ‘hopping’. Verificamos o aumento da susceptibilidade e o efeito da carga no sistema com ‘hopping’ correlacionado e verificamos que $\chi(n = 1 + \delta) > \chi(n = 1) > \chi(n = 1 - \delta)$, em geral. Uma análise mais detida dos fatores de amplificação (‘enhancement’) elucidará a questão do aumento das flutuações de carga. Define-se o fator de ‘enhancement’ a partir da expressão (2.51), encontrada no capítulo 3, como sendo

$$\phi = \sum_{\sigma} \frac{1}{1 - \kappa_{\sigma}}. \quad (4.15)$$

Note-se que $\kappa_{\sigma} = -\frac{\partial n_{\sigma}}{\partial n_{-\sigma}}$ é uma medida da influência que um estado de ocupação tem sobre o outro. O termo κ_{σ} é obtido da relação (2.29) de maneira que ϕ no esquema CPA é dado por

$$\phi = \frac{2}{1 + \frac{1}{\pi} \left\{ \arctan \left[\left(\theta + \frac{u}{2} \right) \frac{\Delta}{\Delta'(\alpha)} \right] - \arctan \left(\theta - \frac{u}{2} \right) \right\}}. \quad (4.16)$$

Assim definido, o fator de ‘enhancement’ fornece uma medida da amplificação da susceptibilidade magnética. Para obter os gráficos das **Figuras 4.15, 4.16 e 4.17**, resolvemos a equação (4.14) para determinarmos θ implicitamente como função u e α ; assim, o fator de ‘enhancement’ pode ser representado graficamente para vários valores de α , para um dado número de ocupação n .

Os gráficos das **Figuras 4.15, 4.16 e 4.17** apresentam valores de ϕ significativamente superiores, quando comparados ao caso sem ‘hopping’ correlacionado. Da mesma forma que o AIM, o AIMC prevê uma maior flutuação de spin para gerenciar valores superiores de carga. As figuras acima mencionadas mostram que as flutuações tendem a aumentar à medida que o ‘hopping’ se torna maior. Como os resultados até agora têm indicado, o termo de ‘hopping’ correlacionado amplifica e/ou modifica as propriedades dos sistemas modelados pelo AIM.

Figura 4.12: Taxas (χ/χ_0) para vários valores de α e $n = 0.9$. A relação entre as susceptibilidade do AIMC (χ) em relação a susceptibilidade na ausência do ‘hopping’ correlacionado (χ_0), ambas segundo a solução CPA do AIMC. O índice em χ_0 está mostrando a susceptibilidade magnética para $\alpha = 0$: neste caso não há ‘hopping’.

A taxa é obtida como função de u . Não há necessidade de apresentar valores de χ/χ_0 com $\alpha = 0$ porque neste caso o resultado seria uma reta constante e igual a 1 para todos os valores de u .

Figura 4.13: Relações χ/χ_0 , susceptibilidade no AIMC com $\alpha \neq 0$ ou com $\alpha = 0$ em correlação. Note o aumento das relações à medida que se aumenta α , que indicam o aumento das flutuações de spin. Compare com as taxas anteriores, em que $n = 0.9$.

Figura 4.14: Taxas de flutuações de spin χ/χ_0 como função de u . As taxas são obtidas pela relação entre as susceptibilidades magnéticas segundo o AIMC e o AIM, isto é, $\chi(\alpha \neq 0)/\chi_0(\alpha = 0)$. Essas taxas fornecem o aumento relativo da susceptibilidade do AIMC em relação a ao AIM.

Figura 4.15: Fator de 'enhancement' ϕ como função de u para alguns valores de α . Note o aumento de ϕ à medida que α assume valores maiores. O número de ocupação médio permanece constante em $n = 0.9$; apesar de essa arbitrariedade fixar a carga, fornece informações sobre o comportamento do sistema com o aumento da carga no sítio da impureza. Os gráficos desta figura foram obtidos para solução CPA do AIMC.

Figura 4.16: ‘Enhancement’ ϕ como função de u para vários valores de α e $n = 1$, segundo a solução CPA do AIMC. Note as mudanças à medida que se aumentam os valores da carga, indicando que as flutuações são fortemente dependentes da presença da carga média no sítio da impureza.

Figura 4.17: Fator de ‘enhancement’ para alguns valores de α e $n = 1.1$, segundo a solução CPA do AIMC. Perceba que o fator de aumento da susceptibilidade magnética é fortemente dependente da presença da carga no sítio da impureza. Isso ocorre porque o sistema tem que gerenciar o aumento das cargas na impureza acarretado pela inclusão do termo de ‘hopping’.

Os gráficos anteriores de flutuações de spin (**Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14**) e ‘enhancement’ (**Figuras 4.15, 4.16 e 4.17**) mostram que a presença da carga localizada na impureza altera fortemente esta propriedade termodinâmica do sistema. Esse resultado era esperado como Anderson mostrou em seus estudos preliminares, em 1961, sobre o efeito da consideração da correlação de Coulomb U no Hamiltoniano do sistema desde o início de sua formulação.

Os resultados das taxas χ/χ_0 indicam que a consideração do termo de ‘hopping’ correlacionado altera – em geral, aumenta – as flutuações de spin para que o sistema possa gerenciar o aumento de carga na impureza minimizando a energia.

O aumento de carga na impureza é decorrência do maior tempo de vida do estado ‘virtual’, formado pela hibridização do estado localizado da impureza com os estados da banda quando se considera o termo de ‘hopping’. A assimetria da função espectral (**Figura 4.4**) indica o maior tempo de vida, como discutimos anteriormente.

Equivalentemente ao que fizemos para a susceptibilidade, vamos estudar como se comporta o ‘enhancement’ do AIMC em relação ao AIM. Uma maneira de obtermos quantitativamente a relação dos ‘enhancements’ com ‘hopping’ correlacionado (AIMC) e sem ‘hopping’ correlacionado (AIM) é a partir da taxa

$$\frac{\phi}{\phi_0}, \quad (4.17)$$

onde $\phi_0 = \phi(\alpha = 0)$. Os gráficos para as taxas de ‘enhancement’ acima definidas com relação a u , para alguns valores de α , estão dispostos nas **Figuras 4.18, 4.19 e 4.20** para $n = 0.9, 1$ e 1.1 , respectivamente.

Figura 4.18: Taxa do ‘enhancement’ correlacionado ϕ , em relação ao ‘enhancement’ sem correlação ϕ_0 . Os gráficos são resultados da solução CPA do AIMC, com $n = 0.9$. Observe que a interferência do termo de ‘hopping’ altera apreciavelmente o ‘enhancement’ da susceptibilidade magnética do AIMC ($\alpha \neq 0$) em relação ao AIM ($\alpha = 0$).

Figura 4.19: Taxas de ‘enhancement’ via solução CPA do AIMC $\phi(\alpha \neq 0)/\phi_0(\alpha = 0)$, com $n = 1$, em função de u . As taxas de ‘enhancement’ são uma medida do aumento da susceptibilidade magnética, comparada entre os modelos com e sem ‘hopping’ correlacionado. Essas taxas indicam ainda uma forte dependência da presença da carga no sítio da impureza. Veja que, com o aumento da carga média na impureza, as flutuações de spin tornam-se cada vez mais importantes. Isso fica mais claro quando se compara os resultados obtidos para as taxas de ‘enhancement’ em diversos valores de ocupação média.

Figura 4.20: Relações entre os ‘enhancements’ do AIMC e do AIM, como função da repulsão de Coulomb u , mostrando como o termo de ‘hopping’ correlacionado modifica as flutuações de spin. Em geral, os aumentos de flutuações ocorrem para que o sistema possa gerenciar o excesso de carga mantida arbitrariamente constante ($n = 1.1$ para esta figura) nas análises dos ‘enhancements’ e correspondentes taxas. Essas taxas indicam também as flutuações são mais expressivas para maiores valores de α .

Para finalizar o capítulo de resultados, apresentamos dois gráficos em três dimensões e respectivos cortes frontais, que fornecem a idéia global da variação da função de correlação (**Figura 4.21**). Os gráficos das funções de correlação foram construídos a partir das relações (3.22) e (3.25) para dois valores de α (0 e 1). Pela definição de função de correlação (3.24), temos

$$\Gamma = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle - \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle, \quad (4.18)$$

a função de correlação no esquema CPA do AIM é dada por

$$\Gamma = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle - \frac{n^2}{4} = n \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} \arctan \left(\frac{u}{2} + \theta \right) - \frac{n}{4} \right], \quad (4.19)$$

e das relações (3.22) e (3.22) já mencionadas, obtemos a função de correlação para o AIMC, como segue

$$\Gamma = \frac{n}{2\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctan \left[(\theta + u/2) \frac{\Delta}{\Delta'(\alpha)} \right] \right\} - \frac{1}{4} n^2. \quad (4.20)$$

Os cortes são apresentados para cinco diferentes valores de θ (-4, -3, 0, 3, 4). Ambos os gráficos tridimensionais são construídos para $|\Gamma|$ afim de facilitar a visualização.

Os máximos observados nos gráficos mostram uma máxima flutuação de magnetização para gerenciar o aumento de carga com valores de θ cada vez mais negativos, que se pode observar nas **Figuras 4.7** e **4.8**. A correlação se satura, isto é, atinge o patamar observado na **Figura 4.21** quando o sistema atinge o regime de ocupação simples. Com isso, fica claro que os máximos de correlação, ou flutuações de magnetização, ocorrem para gerenciar excesso de carga ($n > 1$). Nos sistemas com e sem ‘hopping’ correlacionado ($\alpha = 0$, para o primeiro conjunto de gráficos e para $\alpha = 0.8$, o segundo conjunto de gráficos – (**Figura 4.21**)), verificamos um patamar que indica a região onde há proibição de dupla ocupação.

Para o AIMC observam-se maiores amplitudes de correlação do que o observado para o AIM. Em ambas as análises, o sistema se satura para ocupação simples, como deveria acontecer. Isso indica que o sistema tende a ampliar as flutuações de magnetização

(máximos de correlação) para gerenciar as cargas do sistema, e, quando não é mais possível por causa dos valores elevados de u , as cargas são desligadas da impureza. O aumento das flutuações de magnetização e o conseqüente aumento das correlações são consistentes com o aumento das susceptibilidades magnéticas observadas na análise do AIMC anteriormente feita.

Figura 4.21: Conjunto de figuras apresentando: (a) um gráfico em três dimensões e um corte em duas dimensões do módulo da função de correlação, num limite ($\alpha = 0$) onde se resgata o resultado esperado para o AIM; e (b) a disposição, comparativa, de um conjunto de gráficos tridimensionais e respectivo corte (bidimensional) para a função de correlação do AIMC ($\alpha \neq 0$). Em (b) utilizamos $\alpha = 0.8$. Neste último caso os efeitos do ‘hopping’ podem ser visualizados e analisados em comparação ao caso (a) sem ‘hopping’.

Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho foi feita a revisão do formalismo das funções de Green e da metodologia que permite, a partir delas, obtermos grandezas termodinâmicas e espectrais. Mostramos que essa metodologia permite descrever de maneira compacta as diversas observáveis, o que facilita a comparação dos resultados desta tese com as diversas aproximações conhecidas na literatura para o modelo de Anderson de uma impureza (AIM).

Aplicamos o formalismo das funções de Green ao AIM, a fim de obtermos algumas observáveis de interesse. A densidade espectral ou densidade de estado ρ , o número médio de ocupação $\langle n_\sigma \rangle$, o momento magnético $\mathcal{M}$ e a ocupação total n foram algumas das quantidades estudadas aqui. Além delas, obtivemos a contribuição da impureza para a energia do sistema, e uma forma analítica para a contribuição da impureza para o calor específico a baixas temperaturas.

Calculamos e comparamos com expressões exatas as energias, a temperatura nula, em duas aproximações (HF e CPA) para o caso simétrico, verificando que a energia calculada pela aproximação CPA é menor que as energias HF, como comentamos no capítulo de resultados. Tal resultado pode ser naturalmente explicado, uma vez que a aproximação HF não considera as correlações eletrônicas (exceto as correlações inerentes ao princípio de exclusão de Pauli).

A energia obtida através da aproximação CPA é maior que a exata até um valor crítico de repulsão de Coulomb, a partir do qual a energia CPA se torna menor. Esse resultado parece confirmar a conjectura de que o CPA não é derivável de um princípio variacional. Comparando os espectros, verifica-se que a solução CPA descreve melhor a física modelada pelo Hamiltoniano de Anderson do que o HF. Notamos que, apesar dos espectros serem muito semelhantes, a física descrita pelo HF não está de acordo com o resultado esperado para o AIM simétrico, que prevê um estado fundamental singlete, ou

seja, não se forma momento magnético localizado. O HF prediz a formação de momento magnético a partir de um valor de crítico da repulsão coulombiana. Na aproximação CPA, não se verifica formação de momentos magnéticos localizados no AIM, o que está de acordo com a solução exata do AIM simétrico.

Em continuidade, levamos em consideração os efeitos de ‘hopping’ correlacionado no AIM, e obtivemos resultados inéditos no estudo do AIMC, que incorpora um outro elemento físico a ser considerado na análise dos dados experimentais. O ‘hopping’ correlacionado é o termo de ‘hopping’ que é modulado por efeitos de correlação. Esse termo é não diagonal e como consequência quebra a simetria partícula-buraco, como se verifica no gráfico do número de ocupação $n(u)$, discutido no capítulo 4.

O termo de ‘hopping’ correlacionado é responsável pelo aumento das correlações e, conseqüentemente, pelo aumento da susceptibilidade magnética para valores de u e $\rho(u)$ fixos. Também verificamos que não se forma momento magnético localizado quando o ‘hopping’ correlacionado é incluído.

Comparamos os resultados do AIM com os do AIMC, confrontando energias E , susceptibilidades χ e densidade espectral ou densidade de estados ρ , a fim de compreender o aumento das correlações características do AIMC, como se pode acompanhar através da análise dos resultados. Nosso método não consegue modelar a ressonância de Abrikosov-Suhl no nível de Fermi [7] – uma limitação do método CPA e similares.

Em nossos trabalhos futuros pretendemos aplicar a metodologia desenvolvida nesta dissertação ao modelo de Anderson de duas impurezas e à rede de Anderson. Seria interessante, no caso de sistemas finitos correlacionados, comparar nosso método com os resultados exatos a serem obtidos.

Funções poligamas e integrais importantes

A função $\Gamma(z)$ de variável complexa $z \neq 0, -1, -2, \dots$, possui o seguinte comportamento assintótico¹

$$\ln \Gamma(z) \sim \left(z - \frac{1}{2}\right) \ln(z) - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{12z} - \frac{1}{360z^3} + \dots \quad (\text{A.1})$$

$$|z| \rightarrow \infty, \quad |\arg(z)| < \pi.$$

Utilizando a fórmula de duplicação

$$\Gamma(2z) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} 2^{2z-\frac{1}{2}} \Gamma(z) \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{A.2})$$

pode-se expressar $\ln \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right)$ na forma

$$\ln \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \ln(\pi) + \left(\frac{1}{2} - 2z\right) \ln(2) + \ln \Gamma(2z) - \ln \Gamma(z), \quad (\text{A.3})$$

utilizando a expressão (A.1) obtém-se a forma assintótica da expressão (A.3)

$$\ln \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) \sim z \ln(z) - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{24z} + \frac{7}{2880z^3} + \dots \quad (\text{A.4})$$

¹Este apêndice foi obtido em comunicação privada, em colaboração do Dr. Felix P. Marin, professor da Universidade Central da Venezuela.

Definem-se as funções poligamas como as derivadas sucessivas de $\ln \Gamma(z)$. Por exemplo:

$$\Psi(z) = \frac{d}{dz} \ln \Gamma(z) \text{ é a função digama} \quad (\text{A.5})$$

$$\Psi'(z) = \frac{d}{dz} \Psi(z) \text{ é a função trigama} \quad (\text{A.6})$$

$$\Psi''(z) = \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) \text{ é a função tetragama} \quad (\text{A.7})$$

$\vdots$

Derivando-se sucessivamente a expressão (A.4), obtém-se a forma assintótica para as funções poligamas, de onde

$$\Psi(z) \sim \ln(z) + \frac{1}{24z^2} - \frac{7}{960z^4} + \dots \quad (\text{A.8})$$

$$\Psi'(z) \sim \frac{1}{z} - \frac{1}{12z^3} + \frac{7}{240z^5} + \dots \quad (\text{A.9})$$

$$\Psi''(z) \sim -\frac{1}{z^2} + \frac{1}{4z^4} - \frac{7}{48z^6} + \dots \quad (\text{A.10})$$

$\vdots$

$$|z| \rightarrow \infty, \quad |\arg(z)| < \pi$$

Outras relações importantes são

$$\Psi(z) = -\gamma + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{1+n} - \frac{1}{z+n} \right). \quad (\text{A.11})$$

$$\Psi(1+z) = \Psi(z) + \frac{1}{z}. \quad (\text{A.12})$$

$$\Psi\left(\frac{1}{2} + z\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} - z\right) = \Psi(z) + \frac{1}{z}. \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\Psi(a) - \Psi(b)}{a - b} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+a)(n+b)}. \quad (\text{A.14})$$

$$\Psi(1) = -\gamma = 0.57721, \quad (\text{A.15})$$

$$\Psi(1/2) = \ln(4e^\gamma) = -1.96351. \quad (\text{A.16})$$

Integrais Importantes

Aqui estamos interessados em calcular a integral

$$I(E_\pm) = \int_{-D}^D d\omega \frac{f(\omega)}{\omega - E_\pm}, \quad D \gg K_b T = \beta^{-1}, \quad D \gg E_\pm = E \pm i\Delta. \quad (\text{A.17})$$

excepcionalmente $D \rightarrow \infty$

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1} \quad (\text{A.18})$$

é a função de Fermi-Dirac meromorfa no plano complexo, isto é, que tem pólos simples, e pode ser expandida em termos de seus resíduos em torno de seus zeros como segue

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Res } f(i\omega_n)}{\omega - i\omega_n}, \\ \omega_n &= \pi\beta^{-1}(1 + 2n), \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

conhecida como expansão de Mittag-Leffer. Os resíduos podem ser calculados através de

$$\text{Res } f(i\omega_n) = \lim_{\omega \rightarrow i\omega_n} (\omega - i\omega_n) f(\omega) = \frac{1}{\frac{d}{d\omega}(e^{\beta\omega} + 1)_{i\omega_n}} = -\beta^{-1}, \quad (\text{A.20})$$

$$f(\omega) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{\beta\omega}{2} \right) \right). \quad (\text{A.21})$$

$$f(-\omega) - f(\omega) = \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right). \quad (\text{A.22})$$

Adicionando e subtraindo $I(\pm i\delta)$, ($\delta \rightarrow 0^+$) da integral (A.17), e depois substituindo-se a relação (A.21), obtém-se

$$\begin{aligned} I(E_{\pm}) &= \int_{-D}^D d\omega f(\omega) \left(\frac{1}{\omega - E_{\pm}} - \frac{1}{\omega \pm i\delta} \right) + \int_{-D}^D d\omega \frac{f(\omega)}{\omega \pm i\delta} \\ &= \frac{1}{2} \int_{-D}^D d\omega \left(\frac{1}{\omega - E_{\pm}} - \frac{1}{\omega \pm i\delta} \right) + \int_{-D}^D d\omega \frac{f(\omega)}{\omega \pm i\delta} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{-D}^D d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \left(\frac{1}{\omega - E_{\pm}} - \frac{1}{\omega \pm i\delta} \right) \\ &= +\frac{1}{2} \ln\left(\frac{D + E_{\pm}}{D - E_{\pm}}\right) + \int_0^D d\omega \left(\frac{f(\omega)}{\omega} - \frac{f(-\omega)}{\omega} \right) \pm i\frac{\pi}{2} f(0) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{-D}^D d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \left(\frac{E_{\pm}}{(\omega - E_{\pm})(\omega \pm i\delta)} \right), \\ \text{para } D &\gg |E_{\pm}| \\ I(E_{\pm}) &\simeq \pm i\frac{\pi}{2} - \int_0^D d\omega \frac{\tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)}{\omega} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \left(\frac{E_{\pm}}{(\omega - E_{\pm})(\omega \pm i\delta)} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

integrando por partes a uma vez primeira integral da expressão (A.23)

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^D d\omega \frac{\tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)}{\omega} = \ln\left(\frac{\beta D}{2}\right) \tanh\left(\frac{\beta D}{2}\right) \\
&\quad - \int_0^{\frac{\beta D}{2}} dx \ln(x) \sec h^2(x) \\
&\simeq \ln\left(\frac{\beta D}{2}\right) - \int_0^\infty dx \ln(x) \sec h^2(x) \\
&= \ln\left(\frac{\beta D}{2}\right) - \int_0^\infty dx \ln(x) \sec h^2(x) \\
I &= -\ln\left(\frac{\beta^{-1}2}{D}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \ln(\pi). \tag{A.24}
\end{aligned}$$

Utilizando (A.19), (A.20), (A.22) e (A.14), a segunda integral em (A.23) fica

$$\begin{aligned}
K_\pm &= \int_{-\infty}^\infty d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \left(\frac{E_\pm}{(\omega - E_\pm)(\omega \pm i\delta)} \right) \\
&= 4\beta^{-1} \sum_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{E_\pm}{(\omega - E_\pm)} \frac{1}{(\omega - i\omega_n)} \frac{1}{(\omega + i\omega_n)} \\
&= \mp 4\pi\beta^{-1} \sum_0^\infty \frac{1}{(i\omega_n \pm E_\pm)} \frac{1}{\omega_n} \\
&= \pm 4\pi\beta^{-1} i \sum_0^\infty \frac{1}{(\omega_n \mp iE_\pm)} \frac{1}{(1/2 + n)} \\
&= \mp \frac{4\pi\beta^{-1} i \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} \mp \frac{iE_\pm}{2\pi\beta^{-1}}\right)}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \left(\mp \frac{iE_\pm}{2\pi\beta^{-1}}\right)}, \\
K_\pm &= \frac{2}{E_\pm} \left(\Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} \mp \frac{iE_\pm}{2\pi\beta^{-1}}\right) \right). \tag{A.25}
\end{aligned}$$

Substituindo-se as expressões (A.24) e (A.25) na integral (A.23) obtém-se

$$\mathrm{I}(E_{\pm}) = \pm i \frac{\pi}{2} + \ln \left(\frac{2\pi\beta^{-1}}{D} \right) + \Psi \left(\frac{1}{2} \mp \frac{iE_{\pm}}{2\pi\beta^{-1}} \right). \quad (\text{A.26})$$

Para $\beta \rightarrow 0$ pode-se derivar a expansão de Sommerfeld utilizando a relação (A.8)

$$\mathrm{I}(E_{\pm}) \cong \pm i \frac{\pi}{2} + \ln \left(\mp \frac{iE_{\pm}}{D} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\pi\beta^{-1}}{iE_{\pm}} \right)^2$$

e

$$\mathrm{Im} \, \mathrm{I}(E_{\pm}) \cong \pm \frac{\pi}{2} \mp \arctan \left(\frac{\mathrm{Im} \, E_{\pm}}{\mathrm{Re} \, E_{\pm}} \right) - \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{6} \mathrm{Im} \, \frac{1}{E_{\pm}^2}.$$

Apêndice B

Energia a temperatura finita

A energia a temperatura finita, pode ser calculada a partir da expressão

$$E = -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \left[\frac{(\omega + \varepsilon_{d\sigma} - i\Delta)}{2} \right] G_{dd}^{\sigma}(\omega).$$

Substituindo-se expressões para a função de Green nas aproximações de HF e CPA na expressão anterior, obtém-se

$$\begin{aligned} E^{CPA} &= -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(\omega + \varepsilon_{d\sigma} - i\Delta)}{2} \left[\frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} + \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta} \right] \\ &= -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta) + 2\varepsilon_{d\sigma} - 2i\Delta}{2} \frac{(1 - n_{-\sigma})}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} \\ &\quad - \frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta) + 2\varepsilon_{d\sigma} + U - 2i\Delta}{2} \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta} \\ &= -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(2\varepsilon_{d\sigma} - 2i\Delta)}{2} \frac{(1 - n_{-\sigma})}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} + i\Delta} \\ &\quad - \frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(2\varepsilon_{d\sigma} + U - 2i\Delta)}{2} \frac{n_{-\sigma}}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U + i\Delta} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
E^{HF} &= -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U n'_{-\sigma} + i\Delta) + \varepsilon_{d\sigma} + U n'_{-\sigma} - 2i\Delta}{2(\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U n'_{-\sigma} + i\Delta)} \\
&= -\frac{\text{Im}}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(2\varepsilon_{d\sigma} + U n'_{-\sigma} - 2i\Delta)}{2} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U n'_{-\sigma} + i\Delta}.
\end{aligned}$$

Das expressões anteriores e do resultado (A.26) derivado no **apêndice B**

$$\begin{aligned}
E^{CPA} &= \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n'_{\sigma} + \frac{U}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{\text{Im}}{\pi} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right) + 2 \log \left(\frac{2\pi\beta^{-1}}{W} \right) \\
&\quad + \frac{\Delta}{\pi} \left(\text{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \text{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right). \quad (\text{B.1})
\end{aligned}$$

e

$$E^{HF} = \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} n'_{\sigma} + \frac{1}{2} U n'_{\sigma} n_{-\sigma} + \frac{\Delta}{\pi} \left(\text{Re} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_{\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) + \log \left(\frac{2\pi\beta^{-1}}{W} \right) \right), \quad (\text{B.2})$$

onde definem-se

$$E_{\sigma} = \varepsilon_{d\sigma} + U n_{-\sigma},$$

recorremos a (1.41) e a (A.26) para obter para o número de ocupação na aproximação HF

$$n'_{\sigma} = \frac{1}{2} - \frac{\text{Im}}{\pi} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE_{\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right). \quad (\text{B.3})$$

e na aproximação de CPA

$$\begin{aligned}
n_{\sigma} &= \frac{1 - n_{-\sigma}}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i\varepsilon_{d\sigma}}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right) \\
&\quad + \frac{n_{-\sigma}}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + i(\varepsilon_{d\sigma} + U)}{2\pi\beta^{-1}} \right) \right), \quad (\text{B.4})
\end{aligned}$$

aqui a Ψ é a função digama.

Energia exata

A energia média para modelo de Anderson simétrico é encontrada através do Bethe Ansatz [21] é

$$E(u) - E(0) = \operatorname{Re}(1 + iu) \log(1 + iu) - 2 \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \frac{\sqrt{x} \cosh[\pi(x + y^2)]}{\left(y + \frac{\sqrt{u}}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{u}}\right)^2}. \quad (\text{C.1})$$

Avaliemos a integral no segundo membro da equação acima; assim, vejamos

$$I = \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \frac{\sqrt{x} \cosh[\pi(x + y^2)]}{\left(y + \frac{\sqrt{u}}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{u}}\right)^2},$$

para facilitar o processo de integração assumamos a seguinte transformação

$$\frac{1}{\left(y + \frac{\sqrt{u}}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{u}}\right)^2} = \operatorname{Im} \left(\frac{2\sqrt{u}}{y + \frac{\sqrt{u}}{2} - \frac{i}{2\sqrt{u}}} \right).$$

de forma que a integral (I) se torna

$$I = \operatorname{Im} \left\{ \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \frac{\sqrt{x} \cosh[\pi(x + y^2)] 2\sqrt{u}}{y + \frac{\sqrt{u}}{2} - \frac{i}{2\sqrt{u}}} \right\}.$$

Seja a seguinte transformação $x \rightarrow z^2$

$$I = \operatorname{Im} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty z^2 dz dy \frac{\cosh[\pi(z^2 + y^2)] 2\sqrt{u}}{y + \frac{\sqrt{u}}{2} - \frac{i}{2\sqrt{u}}} \right\}.$$

Passando à coordenadas polares

$$I = \text{Im} \left\{ \int_0^\infty \int_\infty^{2\pi} dr d\theta r^3 \text{sen}^2(\theta) \frac{\cosh(\pi r^2) 4\sqrt{u}}{r(\cos(\theta) + \xi)} \right\}.$$

onde

$$\xi = \frac{y + \frac{\sqrt{u}}{2} - \frac{i}{2\sqrt{u}}}{r}.$$

Desta forma que I pode ser avaliada através da conveniente integral imaginária abaixo

$$I = \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) 4\sqrt{u} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{\text{sen}^2(\theta)}{\cos(\theta) + \xi} \right\}.$$

Tomemos agora a mudança de variáveis $\omega = e^{i\theta}$

$$\begin{aligned} I &= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) 2\sqrt{u} \oint \frac{id\omega}{4\omega} \left(\omega - \frac{1}{\omega} \right)^2 \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\omega + \frac{1}{\omega} \right) + \xi} \right\} \\ &= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} \oint \frac{id\omega}{2\omega} \left(\frac{\omega^2 - 1}{\omega} \right)^2 \frac{1}{\frac{\omega^2 - 1 + 2\xi\omega}{2\omega}} \right\} \\ &= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} \oint id\omega \left(\frac{\omega^2 - 1}{\omega} \right)^2 \frac{1}{\omega^2 + 1 + 2\xi\omega} \right\} \\ &= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} \oint id\omega \left(\frac{\omega^2 - 1}{\omega} \right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} \right\}. \end{aligned}$$

Onde $\omega_i = -\xi \pm \sqrt{\xi^2 - 1}$, $i = 1, 2$. Pode-se notar que $\omega_1 \omega_2 = 1$; com isso, trocando ω_2 por $\frac{1}{\omega_1}$ na integral anterior temos o resultado

$$\begin{aligned}
I &= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} \oint id\omega \left(\frac{1}{\omega}\right)^2 \frac{(\omega^2 - 1)^2}{(\omega - \omega_1) \left(\omega - \frac{1}{\omega_1}\right)} \right\}, \\
&= \text{Im} \left\{ \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} 2\pi i \sum \text{Res} \left[i \left(\frac{1}{\omega}\right)^2 \frac{(\omega^2 - 1)^2}{(\omega - \omega_1) \left(\omega - \frac{1}{\omega_1}\right)} \right] \right\}, \\
\text{Res} \left[i \left(\frac{1}{\omega}\right)^2 \frac{(\omega^2 - 1)^2}{(\omega - \omega_1) \left(\omega - \frac{1}{\omega_1}\right)} \right] &= i \begin{cases} \omega_1 + \frac{1}{\omega_1}, & \text{se } \omega = 0 \\ \omega_1 - \frac{1}{\omega_1}, & \text{se } \omega = \omega_1 \\ \frac{1}{\omega_1} - \omega_1, & \text{se } \omega = \frac{1}{\omega_1} \end{cases}.
\end{aligned}$$

Lembrando que ω está no círculo unitário, as duas raízes ω_1 e ω_2 contribuem para somatória dos resíduos apenas se estiverem no interior do círculo. Desta forma

$$\begin{aligned}
2z_0 &= \sum \text{Res} \left[i \left(\frac{1}{\omega}\right)^2 \frac{(\omega^2 - 1)^2}{(\omega - \omega_1) \left(\omega - \frac{1}{\omega_1}\right)} \right], \\
&= \begin{cases} 2\omega_1, & \text{se } \omega_1 \leq 1 \\ \frac{2}{\omega_1}, & \text{se } \omega_1 > 1 \end{cases}, \\
I &= -4\pi \text{Im} \int_0^\infty dr r^2 \cosh(\pi r^2) \sqrt{u} z_0 \tag{C.2}
\end{aligned}$$

Da relação (C.2) e fazendo as substituições devidas em (C.1) obtém-se

$$E(u) - E(0) = \text{Re}(1 + iu) \log(1 + iu) - 2I, \tag{C.3}$$

que é a expressão final para a energia segundo o Bethe Ansatz.

Referências Bibliográficas

- [1] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124** 41 (1961).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letts. **108** 1175 (1957).
- [3] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London Ser. **A 276** 238 (1963).
- [4] J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **140** A1412 (1965); J.R. Schrieffer e P. A. Wolff, Phys. Rev. **149** 491 (1966).
- [5] L. N. Oliveira, Brazilian Journal of Physics **22** 155 (1992).
- [6] R. E. Lagos, pp 305-314 em Condensad Matter Theory **11**, E. V. Ludeña, P. Vashista e R. F. Bishop (Eds.), New Science Publisher Command N4 (1996); R. E. Lagos e R. A. Friesner, Phys. Rev. B **29** 3045 (1984); Tese de Livre Docente Unesp (1996).
- [7] A.C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* 1st ed, Cambridge University Press, New York, p. 159-168 (1993).
- [8] A. M. Tsvelick, P. B. Wiegmann, Adv. Phys. **32** 453 (1983).
- [9] D. N. Zubarev, Soviet Phys.Uspekhi, **3**, 320 (1960).
- [10] R. Bulla, A. C. Hewson e Th. Pruschke, Cond-mat/9804224 (1998).
- [11] A. P. Klein e A. J. Heeger, Phys. Rev. **144** 458 (1966).
- [12] A. C. Hewson, Phys. Rev. **144**, 420 (1966); A. C. Hewson e M. J. Zuckermann, Phys Letter **20** 219 (1966).
- [13] K. Yosida, Phys. Rev. **147**, 223 (1966).
- [14] B. Kjöllérström, D. J. Scalapino, e J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **148**, 665 (1966).

- [15] A. Theumann, Phys. Rev. **178**, 987 (1969).
- [16] B. Coqblin e J. R. Schrieffer, Phys. Rev **185** 847 (1969).
- [17] A. Yoshimori, Prog. Theor. Phys. **55** 67 (1976).
- [18] C. Lacroix, J. Phys. F: Metal Phys. **11** 2389 (1981).
- [19] N. Kawakami e A. Okiji, Phys. Letts. **86A** 483 (1981).
- [20] J. Ferrer, A. Martin-Rodeo e F. Flores, Phys. Rev. **B 36** 6149 (1987).
- [21] B. Teng, J. Phys.: Condens. Matter **7** 867 (1994).
- [22] A. L. Kuzemsky, International Journal of Modern Physics B **10** 1985 (1996).
- [23] K. Yamada, Prog. Theor. Phys. **53** 970 (1975).
- [24] A. Okigi e N. Kawakami, p 46-56 em Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations, Eds. T. Kasuya e T. Saso (1988).
- [25] L. A. Macedo e R. E. Lagos, “Sistemas Eletrônicos Correlacionados Finitos”, Projeto de tese de doutorado submetido a FAPESP (1998).
- [26] F. P. Marin, Comunicação privada, Universidade Central da Venezuela.
- [27] H.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physycs*, Sanders College Publishing, Florida, p. 650-653 (1976).
- [28] H. L. Neal Jr., Phys. Rev. B **32** 5002 (1985); Phys. Rev. Lett. **66** 818 (1991).