

Dissertação de
Mestrado

Efeitos da Hibridização Antissimétrica no Modelo de Rede de Anderson

Luís Eduardo Leite Macêdo

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF
Rio de Janeiro - RJ
Julho de 2024



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



"EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO ANTISSIMÉTRICA NO MODELO DE REDE DE ANDERSON"

LUIS EDUARDO LEITE MACÊDO

Dissertação de Mestrado em Física apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação. Fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
gov.br MUCIO AMADO CONTINENTINO
Data: 05/09/2024 11:59:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Mucio Amado Continentino - Orientador/CBPF

Documento assinado digitalmente
gov.br NATANAEL DE CARVALHO COSTA
Data: 29/08/2024 18:51:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Natanael de Carvalho Costa - UFRJ

Documento assinado digitalmente
gov.br HERON CARLOS DE GODOY CALDAS
Data: 30/08/2024 16:52:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Heron Carlos de Godoy Caldas – UFSJ

Rio de Janeiro, 29 de agosto de 2024.

Agradecimentos

Agradeço a todos que me acompanharam nessa jornada, que me ajudaram a seguir menos titubeante e contribuíram de alguma forma para meu trabalho. Em particular:

- Aos meus pais Luis Balbino e Maria de Lourdes e minha irmã Maria Clara, por me darem todo suporte e serem fundamentais para mim;
- Ao meu orientador Mucio Continentino pela orientação, por sua tranquilidade e todo conhecimento que me foi passado;
- Aos amigos que ficaram no Piauí e todas as novas amigades que fiz nessa mudança. Agradeço por fazerem parte da minha rotina;
- Ao Herus por me acompanhar desde a graduação;
- Ao meu gato Cadu, pelos furos nas minhas roupas;
- Agradeço ao Haiashi e a Laís por compartilharem a sala 508 comigo no CBPF e a todas as outras amigades que fiz lá e que tornaram o ambiente tão acolhedor;
- A todos os professores que contribuíram para minha formação;
- À CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Em linhas gerais, estudamos o modelo de rede de Anderson com o termo de hibridização $V(k)$ antissimétrico e comparamos com o caso usual de hibridização simétrica (constante). Nesse contexto, discutimos a construção do modelo de rede de Anderson, apresentando-o como uma boa representação para sistemas de férmions pesados e isolantes de Kondo, e enfatizamos que o potencial de hibridização $V(k)$ tem sua simetria determinada pelos orbitais atômicos que constituem a banda de condução e o nível localizado.

Para analisar os efeitos da hibridização antissimétrica, optamos por tratar as interações por aproximação de campo médio e, em seguida, calcular os propagadores e as relações de dispersão eletrônicas pelo método de funções de Green. Por fim, usamos a teoria da resposta linear, acrescentando um pequeno campo magnético externo que varia no espaço para obter a susceptibilidade magnética do sistema e a variação no número de partículas.

Aplicamos esse método para uma cadeia unidimensional, obtendo as relações de dispersão, a densidade de estados e a susceptibilidade magnética para as duas condições de simetria do potencial de hibridização. Observamos que a hibridização antissimétrica inibe a formação de um isolante de Kondo e favorece a formação de um estado antiferromagnético. Em última análise, apresentamos algumas alterações no modelo. Primeiro, adicionamos uma pequena dispersão no nível localizado, o que interfere na caracterização do gap indireto, e portanto também no estado fundamental. Segundo, tratamos a banda de condução como um gás de elétrons no limite contínuo, o que recupera a característica de isolante de Kondo. E por fim no caso de uma rede quadrada, em que se preserva o estado de antiferromagnetismo.

Palavras-chave: Funções de Green, férmions pesados, susceptibilidade magnética.

Abstract

In this study, we analyze the Anderson lattice model with an antisymmetric hybridization term $V(k)$ and compare it with the usual case of symmetric (constant) hybridization. Within this context, we discuss the construction of the Anderson lattice model, presenting it as a good representation for heavy fermion systems and Kondo insulators. We highlight that the symmetry of the hybridization potential $V(k)$ must be determined by the atomic orbitals that compose the conduction band and the localized level. To understand the effects of antisymmetric hybridization, we chose to treat interactions using a mean field approximation, followed by calculating the propagators and dispersion relations through the Green's function method. Finally, we applied linear response theory by introducing a small external magnetic field to obtain the system's magnetic susceptibility and variation of the number of particles.

We applied this method to a one dimensional chain, obtaining the dispersion relations, density of states, and magnetic susceptibility for both symmetry conditions of the hybridization potential. We observed that antisymmetric hybridization inhibits the formation of a Kondo insulator and favors the emergence of an antiferromagnetic state. Ultimately, we introduced some changes: first, adding a small dispersion in the localized level, which affects the indirect gap; second, treating the conduction band as an electron gas in the continuous limit, which restores the Kondo insulator characteristic; and finally, in the case of a square lattice, where the antiferromagnetic state is preserved.

Keywords: Greens functions, heavy fermions, magnetic susceptibility..

Sumário

1	Introdução	1
2	Efeito Kondo e Férmions Pesados	5
2.1	Modelos de uma impureza	6
2.1.1	Interação no nível localizado e o modelo de Anderson	7
2.1.2	Contribuição dos termos de troca e o modelo de Kondo	8
2.2	Modelos com momentos magnéticos periódicos	9
3	Modelo de Rede Anderson e o Formalismo das Funções de Green	11
3.1	Funções de Green	11
3.1.1	Representação de Interação	12
3.1.2	Matriz S	13
3.2	Formalismo de Zubarev	13
3.2.1	Funções de Green na equação de movimento	14
3.3	Resolvendo as funções de Green para o modelo de rede Anderson	14
3.3.1	Aproximação de campo médio	16
4	Teoria da Resposta Linear	19
4.1	Perturbação externa	19
4.2	Cálculo da susceptibilidade magnética	20
5	Hibridização Antissimétrica	26
5.1	Critério de paridade da hibridização	27
5.2	Introduzindo a hibridização antissimétrica no modelo	28
5.3	Expressões da banda de condução e do nível localizado	29
5.3.1	Adicionando dispersão no nível localizado	29
5.4	Cadeia Unidimensional	30
5.4.1	Relação de Dispersão e Densidade de Estados	31
5.4.2	Análise da Susceptibilidade Magnética	32
5.5	Spin Excitons	33
5.5.1	Banda com dispersão	33

5.5.2	Rede Contínua	34
5.5.3	Caso Bidimensional	35
6	Conclusões	37
A	Formula de Sokhotski-Plemelj	39
B	Teoria de Flutuação-Dissipação	42
B.1	Decomposição espectral das funções de correlação	42
B.2	Decomposição espectral da função de Green	43
C	Cálculo das Susceptibilidades Parciais	46
	Referências	50

Capítulo 1

Introdução

Desde a extração do óxido de ítrio, nas minas de Ytterby na Suécia, que deu origem ao termo “terra rara”, passaram-se mais de 100 anos para nomear completamente todos os elementos que compõem o grupo de terras raras (TR). A maior dificuldade residia em isolar os elementos em forma pura, uma vez que eram sempre encontrados na natureza como óxidos e mesmo quando tratados em soluções aquosas resultavam em misturas de terras raras. Somente em 1913, após Moseley publicar o trabalho relacionando o espectro por raios-x [1] com o número atômico dos elementos, teve-se certeza da quantidade de elementos TR que deveriam existir. Hoje sabe-se que o grupo compreende um conjunto de 17 elementos, agrupando os lantanídeos juntamente do Ítrio e do Escândio.

A dificuldade experimental [2], justificada pelo fato das TR serem em geral trivalentes, também manteve ocultas as características das camadas mais internas destes elementos. Ao progredir na tabela periódica do Lantânio até o Lutécio, o nível $4f$ vai sendo preenchido pelos elétrons aos poucos, e embora tenham fraca influência nas forças de valência, tais estados são os responsáveis por uma segunda característica importante: são muito localizados e desempenham um papel significativo nas propriedades magnéticas por provocarem o aparecimento de momentos magnéticos.

A influência que o momento magnético localizado pode causar é bem ilustrada pelo diagrama de Kmetko-Smith [3] (figura 1). Nessa espécie de tabela periódica, os elementos são organizados em ordem crescente para o quão localizado é o elétron de acordo com a característica do orbital eletrônico e de acordo com o aumento da carga nuclear. Com essa disposição, são destacadas regiões na tabela: cujos elétrons são mais itinerantes, o que favorece o surgimento de propriedades metálicas e de supercondutividade convencional; cujos elétrons são mais localizados e portanto tende a surgir magnetismo; e em especial uma região intermediária onde ambos os comportamentos são relevantes.

Isso é reforçado pelo limite de Hill [4], que estabelece uma cota para a qual a superposição

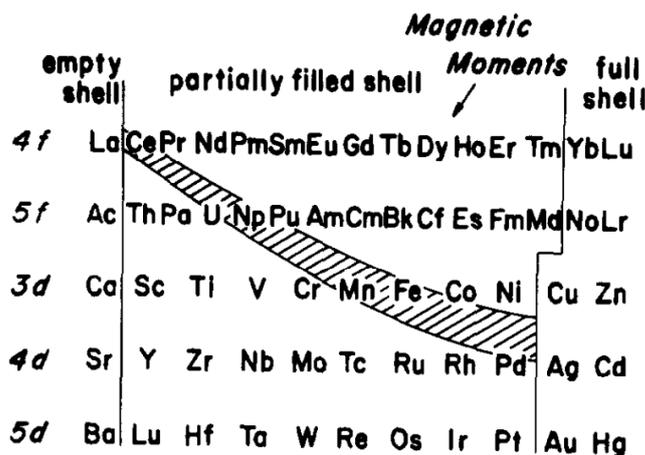


Figura 1 – Tabela periódica sequenciando os elementos de acordo com o aumento da localização eletrônica. A região inferior à área hachurada retrata o comportamento itinerante como dominante, a região superior se refere à região em que o momento magnético domina e a região hachurada é onde ambas características são relevantes. Retirado de [3]

dos estados f para de acontecer numa rede. Se a separação atômica for superior à 3.50\AA , não se forma uma banda de condução no nível f e, a não ser que a hibridização com níveis mais dispersos como s , p ou d previnam, ocorre magnetismo. Nesse contexto, é na região hachurada da tabela (Figura1), muitas vezes referenciada como fronteira do magnetismo [5], que se estabelece o limiar da forte correlação eletrônica e do comportamento itinerante e é onde residem os férmions pesados, materiais cujos elétrons aparentam ter uma massa efetiva centenas de vezes maior que a do elétron livre.

Com exceção de poucos férmions pesados que podem ocorrer em metais de transição, cujo nível $3d$ desempenha o papel de nível localizado, como os citados em [6] (LiV_2 , $CaCu_3Ir_4O_{12}$), maior parte ocorre nas TR (nível $4f$) e nos actínídeos (nível $5f$). Mais especificamente em compostos baseados em Cério, Itérbio e Urânio como pode ser visto no compilado [7] dos 8 sistemas de férmions pesados conhecidos até 1984, que inclui o primeiro férmion pesado, $CeAl_3$, e o primeiro férmion pesado supercondutor, $CeCu_2Si_2$; e também no segundo volume do livro “Handbook of Metal Physics” [8], cujos sistemas de férmions pesados são sumarizados em metamagnetos, supercondutores e isolantes de Kondo - discutindo-se em cada caso a teoria e os resultados experimentais. Na tabela a seguir, são exibidos exemplos de férmions pesados baseados em Itérbio e Cério com diferentes propriedades.

Logo, é de se esperar que no grupo das TR ocorram os mais diversos tipos de fases magnéticas ou não magnéticas e podendo ou não ser um sistema de férmions pesados. Do ponto de vista teórico, isso se traduz em modelos microscópicos que levam em conta os momentos magnéticos como principal argumento. Essa ideia surge com o estudo da resistividade em metais devido à impurezas magnéticas, caso do modelo de Kondo [15] e do modelo de Anderson, e se estende posteriormente para o estudo de “impurezas” periódicas. Nesse último cenário, resgata-se a ideia do efeito Kondo, que explica a blindagem dos momentos magnéticos, e também

Material	Propriedades	Referência
$CeCu_6$ $CeAl_3$	FP metálico sem ordenamento magnético	[9] [10]
$CeCu_2Si_2$ $CeCoIn_5$	FP supercondutor	[11] [12]
$CePt_4Bi_3$	FP Isolante de Kondo	[13]
YbB_{12} CeB_6	Semicondutores de Kondo com Spin excitons	[14]

Tabela 1 – Compostos de Terras Raras baseados em Cério e Itérbio encontrados na literatura que apresentam comportamento de férmions pesados.

da interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), que leva em conta a interação entre os spins e que justifica o ordenamento magnético. A competição entre esses dois efeitos [16], bem representada pelo diagrama de Doniach [17], é o fator determinante para a modelagem teórica. Doniach estabelece que ao variar a intensidade da interação de troca entre elétrons de condução e elétrons do nível localizado também se altera o efeito dominante. Em particular, sistemas cuja interação de troca é muito forte são bem descritos pelos modelos de rede de Kondo ou de rede de Anderson e a influencia da interação RKKY pode ser ignorada. Isso é algo que se constata em alguns compostos contendo TR, principalmente no Cério e Itérbio, e são modelos conhecidos por descrever férmions pesados apropriadamente.

Como brevemente mencionado anteriormente, a hibridização age como um mediador entre os elétrons da banda de condução e os dos níveis localizados. Aliás, no início, no meio e no fim da série das terras raras [18], é comum que o nível f e os níveis s ou d possam coexistir nas proximidades do nível de Fermi, sendo comumente chamados de “mixed-valent compounds”. Nesses casos a hibridização é o ingrediente chave, podendo afetar o surgimento de gaps de hibridização, [19], que caracterizam a existência dos isolantes de Kondo [20] como os da tabela 1, ou ainda influenciar na largura da banda [21]. Nesse quesito, Drzazga e Zipper [22] foram uns dos primeiros a ressaltar a importância que a hibridização simétrica ou antissimétrica teria na formação do gap, podendo abri-lo ou fechá-lo. Este argumento também é salientado em [23] por Julien e Coqblin ao estudar a hibridização em actínídeos, em [24], e é um argumento comum no estudo de isolantes de Kondo topológicos. Alguns exemplos de aplicação também são encontrados em [25] e [26] no estudo de supercondutividade em multibandas.

Além de sintetizar uma banda de condução, a periodicidade de momentos magnéticos e a hibridização, o hamiltoniano da rede de Anderson também é composto por uma correlação eletrônica que ocorre no nível localizado [27], o que torna o problema impossível de ser resolvido exatamente. Dentre as formas mais comuns de tratar o termo de interação estão: a aproximação de campo médio, também conhecida por Hartree Fock, que substitui as correlações eletrônicas por uma média; ou pela aproximação de “Slave Boson” [28], que é um tipo de aproximação de campo médio no caso em que $U \rightarrow \infty$. Nesse limite, o método reescreve os operadores criação e aniquilação atendendo a um vínculo e admite a renormalização do potencial de hibridização e

da energia.

Dado que nos exemplos teóricos citados até então o termo de hibridização presente no modelo de rede de Anderson é mantido invariante (tipo de hibridização simétrica), a ideia dessa tese é centrada em acrescentar a dependência antissimétrica no modelo para investigar o surgimento de fases magnéticas ou não magnéticas nos compostos contendo TR, principalmente com Cério e Itérbio. A partir do segundo capítulo, introduzimos os modelos de uma impureza abordando o efeito Kondo e a interação de troca para depois apresentar o modelo de rede de Anderson e de Kondo que explicam os férmions pesados. No terceiro capítulo apresentamos o formalismo das funções de Green, método que usamos para calcular os propagadores e obter as relações de dispersão eletrônicas e ainda discutimos a aproximação de campo médio como forma de desacoplar as equações. No quarto capítulo, ainda dentro do formalismo das funções de Green, apresentamos a teoria da resposta linear no campo e em seguida a aplicamos no cálculo da susceptibilidade magnética como uma função resposta do sistema e também como meio para encontrar o critério de Stoner. Por fim, no quinto capítulo, discutimos a hibridização antissimétrica e introduzimos no modelo a dependência no momento (k) para então aplicar os resultados gerais que calculamos. Como forma de visualizar os efeitos da hibridização, apresentamos a densidade de estados, relações de dispersão e a susceptibilidade magnética sempre comparando os casos de hibridização simétrica e antissimétrica. Em última análise, apresentamos alguns exemplos adicionais: considerando a banda de condução como um gás de elétrons no limite contínuo no caso unidimensional; adicionando uma pequena dispersão na banda “ f ” controlado por um parâmetro α que representa a renormalização da massa numa rede unidimensional; e o caso de uma rede discreta bidimensional.

Capítulo 2

Efeito Kondo e Férmions Pesados

Motivado pelas observações de comportamentos anômalos que metais contendo impurezas apresentavam nas medidas de resistividade, em 1964 [15], Jun Kondo propôs um modelo destinado a explicar a influência que impurezas magnéticas exercem no espalhamento dos elétrons de condução. O modelo revelou-se bem sucedido ao replicar teoricamente tanto o comportamento logarítmico quanto o mínimo da resistividade que apareciam experimentalmente.

Uma vez que o modelo de Kondo negligencia as interações de longo alcance entre os spins das impurezas, ele geralmente se aplica em situações que a concentração de impurezas é muito baixa. À medida que a concentração é aumentada passamos a lidar com o aparecimento periódico de “impurezas”, encaixando-se no conceito de rede de Kondo e rede de Anderson. Nesse limite, o efeito Kondo compete com a interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), a qual favorece o ordenamento dos spins [16].

No cenário em que a interação RKKY domina, o efeito de blindagem dos spins característico do efeito Kondo não vale mais e os spins do nível localizado formam ordenamentos que podem dar origem à estados ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou de vidros de spins. Já quando o efeito Kondo domina numa rede de Kondo, o sistema se comporta como um líquido de Fermi com a massa renormalizada, e por isso passam a ser também chamados de férmions pesados. Essa competição entre efeitos é bem ilustrada pelo diagrama de Doniach [17], que relaciona a intensidade da interação de troca J entre os spins localizados e spins de condução com a temperatura, delineando as regiões em que cada efeito domina.

Tomando em particular os elementos Cério e Itérbio, ambos apresentam uma simetria elétron-buraco que os tornam análogos. Nesses casos, por terem uma alta degenerescência de estados no nível $4f$, que aumenta a temperatura de transição de Kondo, são bem descritos pelo modelo de rede de Anderson ou rede de Kondo.

2.1 Modelos de uma impureza

De forma geral, um problema contendo uma impureza pode ser escrito da seguinte forma [29]:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Esse hamiltoniano carrega no primeiro termo a parte cinética, no segundo os potenciais sentidos pelos elétrons, que inclui o da impureza, e por fim a interação entre os elétrons. A solução nesse caso pode ser o de uma função de onda geral escrita em parte por uma base de funções de onda planas e em parte por outra base que representa o nível da impureza. Ambas expandidas em função de seus respectivos operadores criação e aniquilação:

$$\psi(r) = \sum_{k\sigma} \phi_k(r) X_\sigma c_{k\sigma} + \sum_\sigma \phi_L(r - R_n) X_\sigma c_n \quad (2.2)$$

No caso, separamos a função de onda em uma parte espacial $\phi(r)$ e outra parte do spin X_σ

$$H = \int d^3r \psi^\dagger \mathcal{H} \psi = \int d^3r \psi^\dagger \mathcal{H}_0 \psi + \int d^3r \psi^\dagger \mathcal{H}_{int} \psi \quad (2.3)$$

$$H = \int d^3r \left\{ \sum_{k\sigma k'\sigma'} \phi_k^*(r) X_\sigma c_{k\sigma}^\dagger \mathcal{H} \phi_{k'}(r) X_{\sigma'} c_{k'\sigma'}^\dagger + \sum_{k\sigma\sigma'} \phi_k^*(r) X_\sigma c_{k\sigma}^\dagger \mathcal{H} \phi_L(r - R_n) X_{\sigma'} c_n \right. \\ \left. + \sum_{k'\sigma'} \phi_L^*(r - R_n) X_\sigma c_n \mathcal{H} \phi_{k'}(r) X_{\sigma'} c_{k'\sigma'}^\dagger + \sum_{\sigma\sigma'} \phi_L^*(r - R_n) X_\sigma c_n \mathcal{H} \phi_L(r - R_n) X_{\sigma'} c_n \right\}$$

Inicialmente desconsiderando as interações, obtemos a parte não perturbada do Hamiltoniano e como não há razão para que as funções de onda $\phi_k(r)$ e $\phi_L(r - R_n)$ sejam ortogonais, surge um termo híbrido. No formalismo da segunda quantização isso é dado por:

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_\sigma \epsilon_L c_{L\sigma}^\dagger c_{L\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k (c_{k\sigma}^\dagger c_{L\sigma} + c_{L\sigma}^\dagger c_{k\sigma}). \quad (2.4)$$

Essa parte sem interação é também chamada de modelo de Fano-Anderson. O mais relevante, no entanto, surge ao levar em conta o termo de interação:

$$H_{int} = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi^\dagger(r_1) \psi(r_1) \psi^\dagger(r_2) \psi(r_2). \quad (2.5)$$

Substituindo a definição anterior 2.2 na equação 2.5, isso dá origem a 16 termos. Para reduzir a expressão, contabilizamos apenas os termos mais relevantes para o surgimento de efeitos magnéticos. Podemos focar nos seguintes componentes: os termos de troca que aparecem entre o nível localizado e a banda de condução ou no termo com 4 operadores locais. A seguir reescreveremos essas duas opções no formalismo da segunda quantização.

2.1.1 Interação no nível localizado e o modelo de Anderson

Optando por isolar apenas o componente com operadores locais de 2.5, temos o modelo de Anderson:

$$U c_{L\sigma}^\dagger c_{L\sigma'}^\dagger c_{L\sigma} c_{L\sigma'}; \quad U = \int d^3 r_1 |\phi_L(r_1 - R_n)|^2 \int d^3 r_2 \frac{e^2}{|r_2 - r_1|} |\phi_L(r_2 - R_n)|^2 \quad (2.6)$$

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \epsilon_L \sum_{\sigma} c_{L\sigma}^\dagger c_{L\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k (c_{k\sigma}^\dagger c_{L\sigma} + c_{L\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) + U n_{L\uparrow} n_{L\downarrow} \quad (2.7)$$

O último elemento da expressão também é conhecido como interação de Hubbard. A interação adiciona uma repulsão coulombiana quando dois elétrons ocupam o mesmo estado localizado com spins opostos. Além disso, a contribuição de hibridização possibilita aniquilar um elétron da banda de condução e criar um no nível localizado. Em uma imagem pictórica, como a mostrada na figura 2, isso seria como o elétron transitar de um estado para o outro:

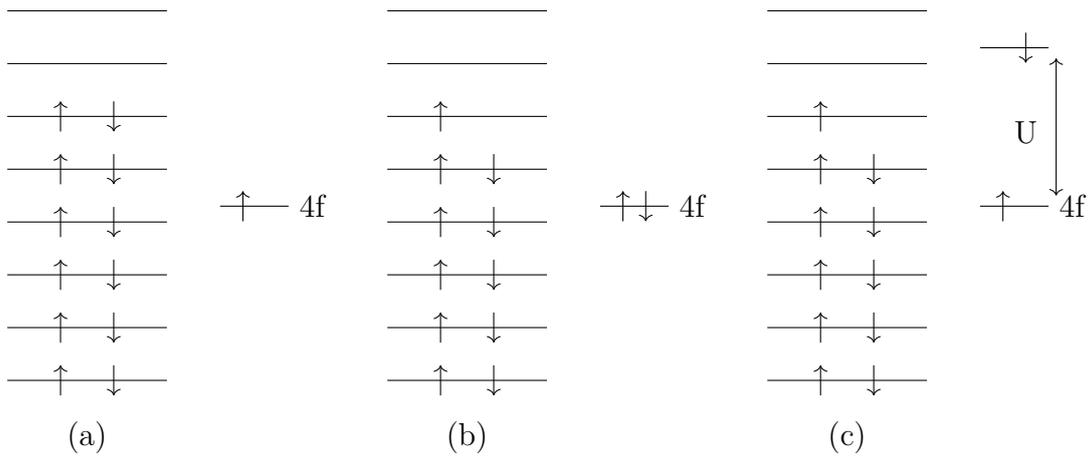


Figura 2 – Representação simplificada dos níveis de energia do elétron livre e do nível 4f. (a) O nível 4f é ocupado por um elétron com spin up, sendo considerado uma impureza magnética. (b) Um elétron livre da banda de condução ocupa o estado localizado e blinda o momento magnético da impureza. (c) Por coexistirem no nível 4f, uma energia U é necessária para manter os dois elétrons ocupando mesmo nível.

Quando o elétron de condução ocupa o estado localizado devido às flutuações térmicas, forma-se o chamado singleto de Kondo. Nesse instante o momento magnético total é cancelado por um curto intervalo de tempo e em seguida, devido à forte repulsão coulombiana, o elétron retorna para a banda de condução sofrendo espalhamento. Essa influência é o que explica o aumento da resistividade.

2.1.2 Contribuição dos termos de troca e o modelo de Kondo

Tomando outro caminho, a partir da equação 2.5, ao selecionar os pareamentos de operadores que dão origem à interação de troca, encontramos o seguinte:

$$\sum_{kk'\sigma\sigma'} J_{kk'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} c_{L\sigma'}^\dagger c_{L\sigma} \quad (2.8)$$

$$J_{kk'} = e^2 \int d^3 r_1 \phi_k^*(r_1) \phi_L(r_1 - R_n) \int d^3 r_2 \frac{d^3 r_2}{|r_1 - r_2|} \phi_L^*(r_2 - R_n) \phi_k(r_2) \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} J_{kk'} \left[c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} c_{L\sigma'}^\dagger c_{L\sigma'} + (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow}) (c_{L\uparrow}^\dagger c_{L\uparrow} - c_{L\downarrow}^\dagger c_{L\downarrow}) \right] \quad (2.10)$$

Lembrando que as relações das componentes de spin são dadas por:

$$S_L^{(z)} = \frac{1}{2} (c_{L\uparrow}^\dagger c_{L\uparrow} - c_{L\downarrow}^\dagger c_{L\downarrow}) \quad S_L^{(+)} = c_{L\uparrow}^\dagger c_{L\downarrow} \quad S_L^{(-)} = c_{L\downarrow}^\dagger c_{L\uparrow} \quad (2.11)$$

A interação pode ser a reescrita em função dos spins da impureza :

$$H_{sd} = - \sum_{kk'} J_{kk'} \left[S_L^{(z)} (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow}) + S_L^{(+)} c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow} + S_L^{(-)} c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} \right] \quad (2.12)$$

No lado direito da equação, o primeiro termo não altera os spins, mas contabiliza uma dependência na componente z do spin tanto na impureza quanto no elétron de condução. Já os outros dois se encarregam de inverter o spin de condução e o spin localizado, mantendo ambos sempre em sentidos opostos. Então, por completeza, o modelo de Kondo é dado da seguinte forma:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \epsilon_L (n_{L\uparrow} + n_{L\downarrow}) + H_{sd} \quad (2.13)$$

Partindo desse modelo e de observações experimentais, Kondo contabilizou até segunda ordem os possíveis processos de interação de troca $J_{kk'}$ que ocorrem durante o espalhamento do elétron de um estado inicial até outro estado final. Seguindo os cálculos feitos em [15], constata-se que os processos em que os spins de condução e o spin localizado alternam são os mais relevantes.

$$J \rightarrow J(T) = J + 2J^2 \rho l n \left| \frac{K_B T}{D - \epsilon_F} \right| \quad (2.14)$$

Nesse processo específico, a contribuição dependente da temperatura justifica o mínimo de resistividade, que é dada por:

$$R = R_0 \left[1 + 2J\rho \ln \left| \frac{K_B T}{(D - \epsilon_F)} \right| \right] \quad (2.15)$$

Ocorre que a contribuição logarítmica dependente da temperatura, a qual é amplificada pela interação de troca J , possui uma contribuição significativa em $T \approx (D - \epsilon_F) \exp \left[-\frac{1}{2J\rho} \right]$, chamada temperatura de transição de Kondo (T_K), cujo valor é da ordem da resistividade sem influência do efeito Kondo (R_0). Por isso, a relação obteve sucesso em reproduzir os resultados experimentais e explicar o efeito Kondo.

No fim das contas tanto o modelo de Anderson quanto o modelo de Kondo se referem ao mesmo problema sob perspectivas diferentes. Enquanto o primeiro utiliza uma representação que ressalta a interação entre os elétrons, o segundo usa representação de spins que explicita a interação de troca que ocorre durante o espalhamento. Ademais, o modelo de Kondo pode ser derivado do modelo de Anderson pela transformação de Schrieffer-Wolff [30].

2.2 Modelos com momentos magnéticos periódicos

Assim como a temperatura de Kondo T_K marca a região em que a contribuição do efeito Kondo causa o mínimo na resistividade, há uma temperatura típica do material, devido à interação entre os spins, chamada temperatura RKKY (T_{RKKY}), que favorece a transição paramagnética que foi mantida oculta até agora. Quando a concentração de spins é pequena, a temperatura T_{RKKY} também é muito baixa e a ordem de energia comparada com a de Kondo é desprezível $K_B T_k \gg K_B T_{RKKY}$. No entanto, agora que consideramos as “impurezas” aparecendo com alguma periodicidade, é de se esperar que T_{RKKY} seja relevante, o que dá origem a dois cenários.

No primeiro cenário, quando $T_{RKKY} > T_k$, domina a interação RKKY. Isso pode ocorrer tanto pela falta de elétrons de condução suficientes para blindar os momentos magnéticos, que podem estar em uma densidade muito alta, quanto pela interação spin-spin. Desse modo, antes que a temperatura atinja a região de transição de Kondo, o sistema passa por um ordenamento magnético que mantém fixo os spins. Em decorrência disso, o efeito Kondo é suprimido, uma vez que a dependência em $\log(T)$ depende que ocorra inversão dos spins na interação de troca.

No segundo cenário, quando $T_{RKKY} < T_k$, ocorre o descrito por modelos de uma impureza e os elétrons são espalhados. A diferença agora pode ocorrer em como os singletos de Kondo agem em grupo. Se os momentos magnéticos se repetem com muita frequência, o espalhamento em conjunto tem coerência e o momento é conservado formando um líquido de fermi local como explicado em [31], cuja temperatura de Kondo marca uma transição do regime de impurezas magnéticas para o de líquido de fermi. Isso pode ser visto no diagrama de Doniach generalizado, que é apresentado na figura 3.

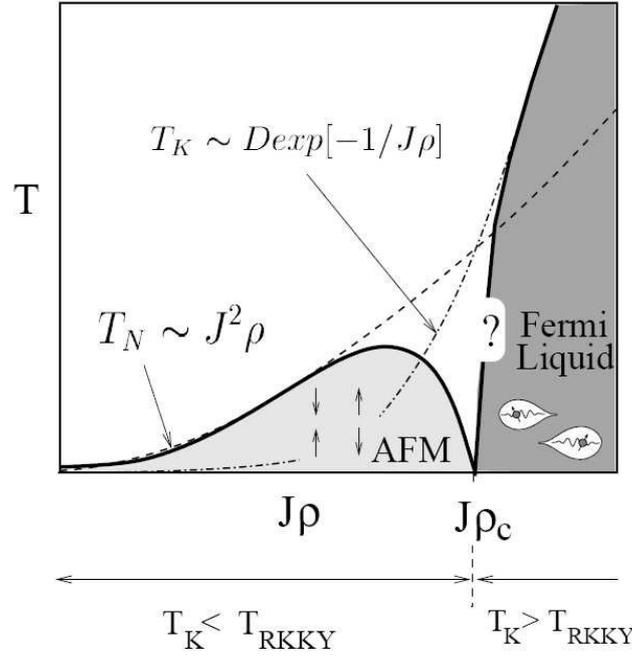


Figura 3 – Diagrama de Doniach generalizado. Variando a constante J de interação de troca o efeito dominante transita do antiferromagnetismo, onde é bem descrito pela interação RKKY, passa por um ponto de transição marcado por T_k e passa a se comportar como um líquido de Fermi [31]. Nos dois limites a curva de temperatura são acompanhados pelas linhas tracejadas, das temperaturas de transição de Kondo e de Néel, também dependentes de J . A imagem foi retirada de [32].

Existem, ainda, substâncias em que, independente da concentração, T_k sempre é maior que T_N . Isso pode ser visto nos resultados obtidos ao substituir gradualmente átomos de Lantânio, que possuem a camada $4f$ vazia, por átomos de Cério em concentrações cada vez maiores [33]. Nesse contexto, Mott [19] e Doniach [17] propuseram que sistemas de férmions pesados deveriam ser modelados como uma rede de Kondo.

Logo, é natural que o modelo de Anderson periódico e modelo de Kondo periódico se estendam da seguinte forma:

$$H_{KL} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J \sum_j \vec{S}_j \cdot c_{j\alpha}^\dagger \left(\frac{\vec{\sigma}}{2} \right)_{\alpha\beta} c_{j\beta} \quad (2.16)$$

$$H_{AL} = \sum_{ij} t_{ij}^{(d)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij} t_{ij}^{(f)} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \sum V_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.17)$$

Capítulo 3

Modelo de Rede Anderson e o Formalismo das Funções de Green

Das diversas classes de funções de Green usadas na física, uma delas é definida pelas médias do produtos de operadores tomadas a partir de um ensemble estatístico. Neste capítulo vamos definir as funções de Green, introduzir o formalismo de Zubarev [34] e usá-lo para obter as funções de Green do modelo de rede Anderson assim como as energias de excitação do sistema.

3.1 Funções de Green

As funções de Green são definidas como uma generalização para as funções de correlação entre dois ou mais operadores. A seguir vamos definir, na representação de Heisenberg, a função de Green para dois operadores criação e aniquilação rotulados por diferentes índices λ e λ' que representam os números quânticos, em geral sendo o momento ou o spin :

$$G_{\lambda\lambda'}(t - t') = -i\langle\psi_0|\hat{T}c_\lambda(t)c_{\lambda'}^\dagger(t')|\psi_0\rangle. \quad (3.1)$$

$$\hat{T}c_\lambda(t)c_{\lambda'}^\dagger(t') = \begin{cases} \theta(t - t')c_\lambda(t)c_{\lambda'}^\dagger(t') \rightarrow (t > t') \\ -\theta(t' - t)c_{\lambda'}^\dagger(t')c_\lambda(t) \rightarrow (t < t') \end{cases} \quad (3.2)$$

O operador \hat{T} em 3.1 se encarrega de manter o produto dos operadores em ordem cronológica.

Nessa definição, a função de Green também ganha uma interpretação de propagador ao aniquilar a partícula em um estado e criar em outro e vice-versa, no entanto, é importante notar que os operadores são definidos em uma base correspondente ao hamiltoniano livre enquanto os estados ψ_0 se referem ao hamiltoniano total (interagente). Logo, tomar a média sob essas

condições, implicaria numa mudança de amplitude no decorrer do tempo, correspondendo ao espalhamento da partícula sem conservar energia ou momento.

Geralmente, também é consequência de um sistema interagente que não conhecemos o estado ψ_0 . Logo, isso torna a representação de Heisenberg uma abordagem limitada para obter resultados. O próximo passo então seria seguir com a representação de interação da mecânica quântica.

3.1.1 Representação de Interação

Optando por utilizar a representação de interação da mecânica quântica, separamos o hamiltoniano em uma parte livre, que afeta os operadores, e outra parte contendo interações, que afeta apenas os estados ($H = H_0 + V$).

$$\hat{O}(t) = e^{iH_0 t} O(0) e^{-iH_0 t}; \quad \psi(t) = \underbrace{e^{iH_0 t} e^{-iHt}}_{U(t)} \psi(0). \quad (3.3)$$

Para fins de comparação, na tabela a seguir colocam-se as representações de Heisenberg, Schrödinger e de interação.

Representação	Estados	Operadores
Schrödinger	$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_S(t)\rangle = H \psi_S(t)\rangle$	$\hat{O} \rightarrow \text{Constante}$
Heisenberg	$ \psi_H\rangle \rightarrow \text{Constante}$	$-i \frac{\partial \hat{O}_H}{\partial t} = [H, \hat{O}_H(t)]$
Interação	$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_I(t)\rangle = V_I(t) \psi_I(t)\rangle$	$-i \frac{\partial \hat{O}_I}{\partial t} = [H_0, \hat{O}_I(t)]$

Tabela 2 – Tabela com as diferentes representações da mecânica quântica. Em cada linha da tabela são colocados os estados e os operadores de cada representação.

Destacamos também o operador evolução temporal dado por $U(t)$, que é governado pelas interações assim como $\psi_I(t)$

$$\frac{\partial U(t)}{\partial t} = -iV(t)U(t). \quad (3.4)$$

Logo, resolvendo essa equação diferencial por iteração, obtemos o seguinte:

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) \cdots \hat{V}(t_n) \quad (3.5)$$

$$U(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{T} [\hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) \cdots \hat{V}(t_n)] \quad (3.6)$$

$$U(t) = \hat{T} \exp \left[-i \int_0^t dt_1 \hat{V}(t_1) \right] \quad (3.7)$$

Novamente o operador \hat{T} ordena os operadores em ordem decrescente, pondo tempos mais tardios à esquerda e permitindo tomar os limites de integração iguais.

3.1.2 Matriz S

Generalizando a ideia anterior, podemos definir uma matriz S que altera a função de onda de um estado em $\psi(t')$ para outro estado em $\psi(t)$ em função do operador evolução temporal:

$$S(t; t') = U(t)U^\dagger(t'). \quad (3.8)$$

Com as seguintes propriedades :

1. $S(t; t) = U(t)U^\dagger(t) = \mathbb{1}$
2. $S^\dagger(t; t') = S(t', t)$
3. $S(t; t')S(t'; t'') = S(t; t'')$
4. $\frac{\partial}{\partial t}S(t; t') = -iV(t)S(t; t')$

De forma análoga ao operador evolução temporal, também pode ser resolvida por iteração:

$$S(t; t') = \hat{T} \left[\exp(-i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}(t_1)) \right]. \quad (3.9)$$

Com esse artifício, Gellman e Low [35] provam um teorema que resolve a limitação presente na representação de Heisenberg ao conectar o estado desconhecido ψ_0 , autoestado de H , com um estado conhecido ϕ_0 , autoestado de H_0 . O argumento é que iniciando em $t \rightarrow -\infty$, com o estado fundamental ϕ_0 , o operador $S(0, -\infty)$ evolui o estado adiabaticamente até ψ_0 . Então, a função de Green na representação de interação passa a ser:

$$G_{\lambda\lambda'}(t - t') = -i \frac{\langle \phi_0 | \hat{T} c_\lambda(t) c_{\lambda'}^\dagger(t') S(-\infty; \infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \hat{T} S(-\infty; \infty) | \phi_0 \rangle} \quad (3.10)$$

3.2 Formalismo de Zubarev

Com base nos métodos existentes de funções de Green em suas aplicações à mecânica estatística, Zubarev desenvolve um formalismo que se constrói a partir das funções de Green avançada e retardada ao invés da causal, que foi a tratada até agora, [34]. A partir disso, Zubarev ainda sintetiza as representações espectrais da função de Green e aplica a equação de movimento para obtenção das funções de Green.

$$G_{\lambda\lambda'}^c(t, t') = \langle\langle c_\lambda(t); c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_c = -i\langle\hat{T}c_\lambda(t)c_{\lambda'}^\dagger(t')\rangle \quad (3.11)$$

$$G_{\lambda\lambda'}^r(t, t') = \langle\langle c_\lambda(t); c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_r = -i\theta(t-t')\langle[c_\lambda(t), c_{\lambda'}^\dagger(t')]\rangle \quad (3.12)$$

$$G_{\lambda\lambda'}^a(t, t') = \langle\langle c_\lambda(t); c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_a = -i\theta(t'-t)\langle[c_\lambda(t), c_{\lambda'}^\dagger(t')]\rangle \quad (3.13)$$

3.2.1 Funções de Green na equação de movimento

Para obter o conjunto de equações das funções de Green definidas anteriormente, vamos usar a equação de movimento que governa os operadores $c_\lambda(t)$ e $c_{\lambda'}(t')$.

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle c_\lambda(t); c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_c = i\frac{d}{dt}\left(\theta(t-t')\langle[c_\lambda(t), c_{\lambda'}^\dagger(t')]\rangle\right) \quad (3.14)$$

$$\boxed{i\frac{d}{dt}\langle\langle c_\lambda(t); c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_{r,a} = i\delta(t-t')\langle[c_\lambda(t), c_{\lambda'}(t')]\rangle + \langle\langle [c_\lambda(t), H]; c_{\lambda'}^\dagger(t') \rangle\rangle} \quad (3.15)$$

Válida tanto para a função de Green avançada quanto para a retardada, uma vez que $\frac{d\theta(t-t')}{dt} = -\frac{d\theta(t'-t)}{dt}$. Fica claro de 3.15 que, se H possui um termo de interação, surge uma cadeia infinita de equações acopladas com funções de Green de ordem superior. Para isso, é necessário algum tipo de aproximação para obter um resultado.

Aplicando uma transformada de Fourier no tempo, podemos reescrever a equação de movimento de outra forma:

$$G_{\lambda\lambda'}(\omega) = \langle\langle c_\lambda; c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t')G_{\lambda\lambda'}(t-t')e^{i\omega(t-t')} \quad (3.16)$$

$$\boxed{\omega\langle\langle c_\lambda; c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{i}{2\pi}\langle[c_\lambda(t), c_{\lambda'}^\dagger(t')]\rangle + \langle\langle [c_\lambda, H]; c_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_\omega} \quad (3.17)$$

Possibilitando escrever as funções por uma densidade espectral de frequências.

3.3 Resolvendo as funções de Green para o modelo de rede Anderson

Com base nas técnicas discutidas até então, vamos obter as funções de Green para o hamiltoniano da rede Anderson descrita em 2.17.

$$H = \sum_{ij} t_{ij}^{(d)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij} t_{ij}^{(f)} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \sum V_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow}^{(f)} n_{i\downarrow}^{(f)} \quad (3.18)$$

De modo geral, vamos usar o propagador $\langle\langle\alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle$, cujo α pode corresponder tanto ao nível f quando à banda de condução c ($\alpha = c, f$), e usaremos as relações de comutação de $[\alpha_{i\sigma}, \alpha_{j\sigma'}^\dagger]$ aplicados à equação 3.17.

$$\omega\langle\langle\alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega = \frac{i}{2\pi}\langle[\alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger]\rangle + \langle\langle[\alpha_{i\sigma}, H]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega \quad (3.19)$$

O que pode ser dividido em etapas devido à linearidade dos comutadores:

$$\begin{aligned} \omega\langle\langle\alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega &= \frac{i}{2\pi}\underbrace{\langle[\alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger]\rangle}_{(a)} + \underbrace{\langle\langle[\alpha_{i\sigma}, H_0^d]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega}_{(b)} + \underbrace{\langle\langle[\alpha_{i\sigma}, H_0^f]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega}_{(c)} \\ &+ \underbrace{\langle\langle[\alpha_{i\sigma}, H_{int}]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega}_{(d)} + \underbrace{\langle\langle[\alpha_{i\sigma}, H_{hib}]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger\rangle\rangle_\omega}_{(e)} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Primeiro, vamos resolver os comutadores, usando a propriedade $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$:

(a) $[\alpha_{i\sigma}, \alpha_{j\sigma'}^\dagger] = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}$

(b) Gás de elétrons livres na banda de condução (H_0^d)

$$\begin{aligned} [\alpha_{i\sigma}, \sum_{kl\sigma''} t_{kl}^{(d)} c_{k\sigma''}^\dagger c_{l\sigma''}] &= \sum_{kl\sigma''} t_{kl}^{(d)} \{[\alpha_{i\sigma}, c_{k\sigma''}^\dagger] c_{l\sigma''} + c_{k\sigma''}^\dagger [\alpha_{i\sigma}, c_{l\sigma''}]\} \\ &= \sum_{kl\sigma''} t_{kl}^{(d)} \delta_{\alpha c} \delta_{ik} \delta_{\sigma\sigma''} = \sum_l t_{il}^{(d)} \delta_{\alpha c} c_{l\sigma} \end{aligned}$$

(c) Gás de elétrons livres no nível localizado (H_0^f)

$$[\alpha_{i\sigma}, \sum_{kl\sigma''} t_{kl}^{(f)} f_{k\sigma''}^\dagger f_{l\sigma''}] = \sum_l t_{il}^{(f)} \delta_{\alpha f} f_{l\sigma}$$

(d) Interação de Hubbard no nível localizado (H_{int})

$$\begin{aligned} [\alpha_{i\sigma}, U \sum_k n_{k\uparrow} n_{k\downarrow}] &= U \sum_k \{[\alpha_{i\sigma}, n_{k\uparrow}] n_{k\downarrow} + n_{k\uparrow} [\alpha_{i\sigma}, n_{k\downarrow}]\} \\ &= U \sum_k \{f_{k\uparrow} [\alpha_{i\sigma}, f_{k\uparrow}^\dagger] n_{k\downarrow} + n_{k\uparrow} [\alpha_{i\sigma}, f_{k\downarrow} f_{k\downarrow}^\dagger]\} \\ &= U \sum_k \{f_{k\uparrow} n_{k\downarrow} \delta_{ik} \delta_{\sigma\uparrow} + n_{k\uparrow} f_{k\downarrow} \delta_{ik} \delta_{\sigma\downarrow}\} \delta_{\alpha f} \\ &= \delta_{\alpha f} U [f_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \delta_{\sigma\uparrow} + n_{i\uparrow} f_{i\downarrow} \delta_{\sigma\downarrow}] = \delta_{\alpha f} U f_{i\sigma} n_{i-\sigma} \end{aligned}$$

(e) Hibridização entre a banda de condução e o nível localizado (H_{hib})

$$\begin{aligned}
 & [\alpha_{i\sigma}, \sum_{kl\sigma''} V_{kl}^{(fd)} c_{k\sigma''}^\dagger f_{l\sigma''} + V_{kl}^{(fd)} f_{k\sigma''}^\dagger c_{l\sigma''}] \\
 &= \sum_{kl\sigma''} \{ V_{kl}^{(df)} [\alpha_{i\sigma}, c_{k\sigma''}^\dagger] f_{l\sigma''} + V_{kl}^{(fd)} [\alpha_{i\sigma}, f_{k\sigma''}^\dagger] c_{l\sigma''} \} \\
 &= \sum_{kl\sigma''} \{ V_{kl}^{(df)} \delta_{\alpha c} \delta_{ik} \delta_{\sigma\sigma''} f_{l\sigma''} + V_{kl}^{(fd)} \delta_{\alpha f} \delta_{ik} \delta_{\sigma\sigma''} c_{l\sigma''} \} \\
 &= \sum_l \{ V_{il}^{(df)} \delta_{\alpha c} f_{l\sigma} + V_{il}^{(fd)} \delta_{\alpha f} c_{l\sigma} \}
 \end{aligned}$$

Obtemos uma forma geral para os propagadores

$$\begin{aligned}
 \omega \langle \langle \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \frac{1}{2\pi} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} + \delta_{\alpha c} \left[\sum_l t_{il}^{(d)} \langle \langle c_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(df)} \langle \langle f_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right] \\
 &+ \delta_{\alpha f} \left[\sum_l t_{il}^{(f)} \langle \langle f_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(fd)} \langle \langle c_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + U \langle \langle f_{i\sigma} n_{i-\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \right] \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

Logo, substituindo α e α' nas possíveis combinações de c e f , obtemos o conjunto de funções de Green:

$$\omega \langle \langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \sum_l t_{il}^{(d)} \langle \langle c_{l\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(df)} \langle \langle f_{l\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (3.22)$$

$$\omega \langle \langle f_{i\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \sum_l t_{il}^{(f)} \langle \langle f_{l\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(fd)} \langle \langle c_{l\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + U \langle \langle f_{i\sigma} n_{i-\sigma}; c_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.23)$$

$$\omega \langle \langle f_{i\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \sum_l t_{il}^{(f)} \langle \langle f_{l\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(fd)} \langle \langle c_{l\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + U \langle \langle f_{i\sigma} n_{i-\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.24)$$

$$\omega \langle \langle c_{i\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \sum_l t_{il}^{(d)} \langle \langle c_{l\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(df)} \langle \langle f_{l\sigma}; f_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (3.25)$$

Desse conjunto de funções de Green, é notável como a hibridização captura os efeitos que ocorrem no nível “ f ” devido à interação e acabam por afetar também a banda de condução.

Agora, antes de prosseguir, é preciso lidar com o termo de interação que impossibilita uma solução exata. Para isso, vamos optar por fazer uma aproximação de campo médio para o termo de Hubbard.

3.3.1 Aproximação de campo médio

Como uma forma de desacoplar o termo de interação, a aproximação de campo médio propõe que ao invés de considerar a correlação entre todos os elétrons, consideremos as correlações apenas como uma média, ou seja, outras partículas como um campo médio, algo como ilustrado na figura 4.

A aproximação de campo médio no termo de Hubbard é a seguinte:

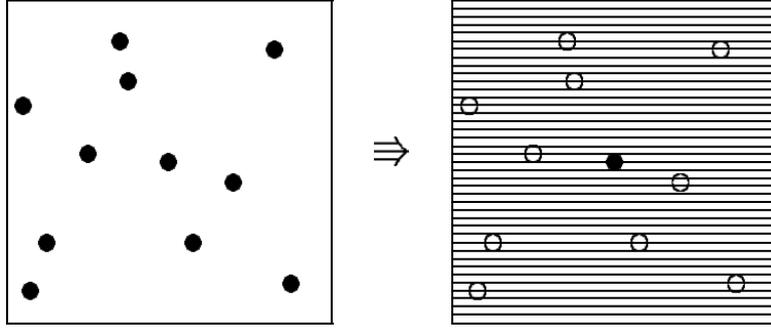


Figura 4 – Ilustração da ideia de campo médio. Na caixa à esquerda representa-se o sistema físico real, onde todas as partículas são correlacionadas por meio de interação. Na caixa à direita o potencial de interação exercido sobre a partícula preta é substituído por uma interação média das partículas brancas. Imagem retirada de [36]

$$\langle\langle n_{i-\sigma} f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{-\sigma} \rangle \langle\langle f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.26)$$

Com isso, o problema de funções de Green acopladas é superado e então se torna solúvel.

Uma vez que tratamos de uma rede periódica com invariância translacional, é conveniente uma mudança de base da rede real para a rede dos momentos por meio de uma transformada de Fourier na equação 3.21.

$$\langle\langle \alpha_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \sum_{ij} e^{ik \cdot r_i} e^{-ik' \cdot r_j} \langle\langle \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle \alpha_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'}}{2\pi} + \delta_{\alpha c} \underbrace{\left[\sum_{il} t_{il}^{(d)} e^{ik(r_i - r_l)} \langle\langle c_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right]}_{\epsilon_k^{(d)}} + \\ &\underbrace{\sum_{il} V_{il}^{(df)} e^{ik(r_i - r_l)} \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega}_{V_k^{(df)}} + \delta_{\alpha f} \underbrace{\left[\sum_{il} t_{il}^{(f)} e^{ik(r_i - r_l)} \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right]}_{\epsilon_k^{(f)}} + \\ &\underbrace{\sum_{il} V_{il}^{(fd)} e^{ik(r_i - r_l)} \langle\langle c_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega}_{V_k^{(fd)}} + U \langle n_{-\sigma} \rangle \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle \alpha_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'}}{2\pi} + \delta_{\alpha c} \left[\epsilon_k^{(d)} \langle\langle c_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V_k^{df} \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right] \\ &+ \delta_{\alpha f} \left[\epsilon_k^{(f)} \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V_k^{fd} + U \langle n_{-\sigma} \rangle \langle\langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Propondo que:

$$E_{k\sigma}^{(f)} = \epsilon_k^{(f)} + U \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (3.30)$$

$$\begin{cases} (\omega - \epsilon_k^{(d)}) \langle \langle c_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + V_k^{df} \langle \langle f_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ (\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) \langle \langle f_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = V_k^{fd} \langle \langle c_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ (\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) \langle \langle f_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + V_k^{fd} \langle \langle c_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ (\omega - \epsilon_k^{(d)}) \langle \langle c_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = V_k^{df} \langle \langle f_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \end{cases} \quad (3.31)$$

Combinando as equações de 3.31. Obtemos finalmente os propagadores:

$$\langle \langle f_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{V_k^{fd} \langle \langle c_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega}{(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})} \quad (3.32)$$

$$\langle \langle c_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{V_k^{df} \langle \langle f_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})} \quad (3.33)$$

$$\begin{cases} g_{kk'}^{dd} = \langle \langle c_{k\sigma}; c_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} \left[\frac{(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})(\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) - |V(k)|^2} \right] \\ g_{kk'}^{ff} = \langle \langle f_{k\sigma}; f_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} \left[\frac{(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})(\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) - |V(k)|^2} \right] \end{cases} \quad (3.34)$$

Nesse caso, temos que os níveis de excitação correspondem aos polos das equações 3.34, que são:

$$\omega = E^\pm(k) = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_k^{(d)} + E_{k\sigma}^{(f)}) \pm \sqrt{(\epsilon_k^{(d)} - E_{k\sigma}^{(f)})^2 + 4V_k^2} \right] \quad (3.35)$$

Vale notar que as bandas terão a mesma forma do caso hibridizado e sem interação (modelo ressonante), uma vez que a aproximação de campo médio no termo de Hubbard apenas adiciona uma constante e desloca as bandas de energia.

Capítulo 4

Teoria da Resposta Linear

Dentro do formalismo de Zubarev, as funções de Green avançadas e retardadas, obtidas pela equação de movimento, servem como um ponto de partida para obter outras quantidades físicas. Pela teoria da resposta linear, o método para alcançar estes resultados é analisar a resposta do sistema exposto a uma perturbação externa, a qual provoca a variação na medida de um observável. No contexto do problema em questão, vamos considerar o sistema sujeito à um campo magnético dependente da posição, que afeta o número de partículas do nível f , e, posteriormente, calcularemos uma expressão para a susceptibilidade magnética, a qual pode servir como meio para apontar o aparecimento de fases magnéticas.

4.1 Perturbação externa

Para introduzir uma influência externa $V(t)$ no sistema, retornamos para a representação de interação (simbolizada pelo índice “ I ”) e abordamos essa nova contribuição como uma perturbação pequena suficiente para que possa ser tratada até apenas primeira ordem.

$$H = H_0 + V(t) = H_0 - AF(t) \quad (4.1)$$

A interação $V(t)$ é composta por A , que representa uma variável física do sistema acoplada ao sinal externo, e por $F(t)$, uma parte que carrega a dependência temporal.

Como o objetivo final é calcular a variação de um observável B , a variação ΔB que essa medida sofre estará diretamente ligada com a aproximação em primeira ordem do estado $|\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle_I^0 + |\psi(t)\rangle_I^1$. O que resulta em:

$$\begin{aligned} \Delta B &= {}_I\langle\psi(t)|B_I(t)|\psi(t)\rangle_I - {}_I^0\langle\psi(t)|B_I(t)|\psi(t)\rangle_I^0 \\ &= {}_I^1\langle\psi(t)|B_I|\psi(t)\rangle_I^0 + {}_I^0\langle\psi(t)|B_I|\psi(t)\rangle_I^1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Logo, usando a expansão em primeira ordem do operador evolução temporal da equação 3.7 aplicado a $|\psi\rangle_I$, :

$$|\psi(t)\rangle_I^1 = -\frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' A_I(t') F(t') |\psi\rangle_I^0 \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta B &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' {}^0_I \langle \psi | A_I(t') B(t) | \psi \rangle_I^0 - \frac{1}{i} {}^0_I \langle \psi | B_I(t) \int_{-\infty}^t A_I(t') |\psi\rangle_I^0 F(t') dt' \\ &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' {}^0_I \langle \psi | [A_I(t'), B_I(t)] | \psi \rangle_I^0 F(t') \end{aligned} \quad (4.4)$$

Definimos então uma função resposta :

$$\Delta B = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{BA}(t-t') F(t'); \quad \chi_{BA}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t-t') {}^0_I \langle \psi | [B_I(t-t'), A_I(0)] | \psi \rangle_I^0 \quad (4.5)$$

Desse modo, a variação do observável físico é expresso em termos de uma função resposta que cabe na definição de uma função de Green retardada.

4.2 Cálculo da susceptibilidade magnética

Uma vez obtidas as funções de Green no capítulo anterior, é possível usar o teorema de flutuação-dissipação discutido no apêndice B para calcular a susceptibilidade magnética. Neste teorema, a decomposição espectral de uma função de correlação (flutuações) se conecta com a decomposição espectral da resposta linear (dissipação).

Como estamos interessados em investigar as instabilidades magnéticas, a perturbação externa será um campo magnético estático que acopla com o número de partículas do nível f :

$$H_{ext} = h_0 \sum_{\sigma} n_{i\sigma}^{(f)} e^{-iq \cdot R_i} \quad (4.6)$$

Dessa forma, podemos identificar as flutuações como a variação no número de partículas $\Delta n^{(f)}$ causada pelo campo magnético e a susceptibilidade magnética χ_f como função resposta do sistema. Nosso objetivo será calcular essas funções usando a seguinte relação comumente chamada de “leap theorem” que parte das funções de Green:

$$F_{\omega} [G(\omega)] = i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \lim_{\delta \rightarrow 0} [G_{AB}(\omega + i\delta) - G_{AB}(\omega - i\delta)] \quad (4.7)$$

cujo $f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1}$ é a distribuição de Fermi Dirac.

As funções de Green obtidas em 3.34 foram calculadas sem a interação com o campo e, portanto, serão consideradas como funções de Green de ordem zero. As novas funções de

Green utilizadas em 4.7 serão calculadas pelo mesmo procedimento anterior, porém adicionando o termo externo 4.6 na equação de movimento 3.17:

$$\omega \langle \langle \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \frac{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \underbrace{\langle \langle [\alpha_{i\sigma}, H]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle}_\text{já calculado} + \langle \langle [\alpha_{i\sigma}, H_{ext}]; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \quad (4.8)$$

E o comutador que falta resolver é:

$$[\alpha_{i\sigma}, h_0 \sum_{l\sigma''} \sigma'' n_{l\sigma''}^{(f)} e^{-iq \cdot R_l}] = \sum_{l\sigma''} h_0 e^{-iq \cdot R_l} \sigma'' [\alpha_{i\sigma}, f_{l\sigma''} f_{l\sigma''}^\dagger] = h_0 \sigma e^{-iq \cdot R_i} f_{i\sigma} \delta_{\alpha f} \quad (4.9)$$

Adicionando isso na equação 3.21, temos:

$$\begin{aligned} \omega \langle \langle \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \frac{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \delta_{\alpha c} \left[\sum_l t_{il}^{(d)} \langle \langle c_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(df)} \langle \langle f_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right] + \\ &\delta_{\alpha f} \left[\sum_l t_{il}^{(f)} \langle \langle f_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \sum_l V_{il}^{(fd)} \langle \langle c_{l\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + U \langle n_\sigma \rangle \langle \langle f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \right. \\ &\left. + U \Delta n_{-\sigma}^{(f)} \langle \langle f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + h_0 \sigma e^{-iq \cdot R_i} \langle \langle f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

Além da componente do campo, também adicionamos um $\Delta n_{-\sigma}^{(f)} = \langle n_{-\sigma}^{(f)} \rangle^{(1)} - \langle n_{-\sigma}^{(f)} \rangle^{(0)}$ que é induzido pelo campo e que deve ser calculado de forma autoconsistente posteriormente. Seguindo com a transformada de Fourier:

$$\sum_{ij} h_0 \sigma e^{i(k-q) \cdot R_i} e^{-ik' \cdot R_j} \langle \langle f_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = h_0 \sigma \langle \langle f_{k-q\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (4.11)$$

Teremos:

$$\begin{aligned} \omega \langle \langle \alpha_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \frac{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'}}{2\pi} + \delta_{\alpha c} \left[\epsilon_k^{(d)} \langle \langle c_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V_k^{df} \langle \langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right] \\ &+ \delta_{\alpha f} \left[\epsilon_k^{(f)} \langle \langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V_k^{fd} + U \langle n_{-\sigma} \rangle \langle \langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right. \\ &\left. + U \Delta n_{-\sigma}^{(f)} \langle \langle f_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega + h_0 \sigma \langle \langle f_{k-q\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Separamos os termos de primeira ordem no campo $\langle \langle \alpha_{k\sigma}; \alpha_{k'\sigma'}^\dagger \rangle \rangle_\omega = g_{kk'}^{\alpha\alpha'} = g_{kk'}^{\alpha\alpha'(0)} + g_{kk'}^{\alpha\alpha'(1)}$

$$\begin{aligned} \omega g_{kk'}^{\alpha\alpha'(1)}(\omega) &= \delta_{\alpha c} \left[\epsilon_k^{(d)} g_{kk'}^{d\alpha'(1)}(\omega) \right] + \delta_{\alpha f} \left[\epsilon_k^{(f)} g_{kk'}^{f\alpha'(1)}(\omega) + V_k^{fd} g_{kk'}^{d\alpha'(1)}(\omega) \right. \\ &\left. + \langle n_{-\sigma} \rangle g_{kk'}^{f\alpha'(1)}(\omega) + U \Delta n_{-\sigma}^{(f)} g_{kk'}^{f\alpha'(0)}(\omega) + h_0 \sigma g_{k-qk'}^{f\alpha'(0)}(\omega) \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Todos os propagadores em primeira ordem no campo:

$$\boxed{\begin{cases} (\omega - \epsilon_k^{(d)})g_{kk'}^{dd(1)}(\omega) = V_k^{df}g_{kk'}^{fd(1)}(\omega) \\ (\omega - E_{k\sigma}^{(f)})g_{kk'}^{fd(1)}(\omega) = V_k^{fd}g_{kk'}^{dd(1)}(\omega) + U\Delta n_{kk'}^{-\sigma(f)}g_{kk'}^{fd(0)}(\omega) + h_0\sigma g_{k-qk'}^{fd(0)}(\omega) \\ (\omega - E_{k\sigma}^{(f)})g_{kk'}^{ff(1)}(\omega) = V_k^{fd}g_{kk'}^{df(1)}(\omega) + U\Delta n_{kk'}^{-\sigma(f)}g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) + h_0\sigma g_{k-qk'}^{ff(0)}(\omega) \\ (\omega - \epsilon_k^{(d)})g_{kk'}^{df(1)}(\omega) = V_k^{df}g_{kk'}^{ff(1)}(\omega) \end{cases}} \quad (4.14)$$

Combinando a primeira e segunda ou a terceira e quarta equações do sistema, obtemos o mesmo resultado:

$$g_{kk'}^{fd(1)}(\omega) = \frac{1}{V_k^{df}}(\omega - \epsilon_k^{(d)})g_{kk'}^{dd(1)}(\omega) \quad (4.15)$$

$$g_{kk'}^{df(1)}(\omega) = \frac{V_k^{df}g_{kk'}^{ff(1)}(\omega)}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \quad (4.16)$$

Lembrando que os termos de ordem zero no campo que já obtivemos na equação 3.34 são:

$$\begin{cases} g_{kk'}^{dd(0)}(\omega) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} \frac{(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})(\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) - |V(k)|^2} \\ g_{kk'}^{df(0)}(\omega) = \frac{V_k^{fd}}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})} g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) \\ g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})(\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) - |V(k)|^2} \\ g_{kk'}^{fd(0)}(\omega) = \frac{V_k^{fd}}{\omega - E_{k\sigma}^{(f)}} g_{kk'}^{dd(0)}(\omega) \end{cases} \quad (4.17)$$

Vamos reescrever os propagadores de 4.14 em função dos propagadores de ordem zero $g_{kk'}^{dd(0)}(\omega)$ e $g_{kk'}^{ff(0)}(\omega)$.

$$\underbrace{\left[(\omega - E_{k\sigma}^{(f)}) - \frac{|V(k)|^2}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})} \right]}_{[2\pi g_k^{ff(0)}(\omega)]^{-1}} g_{kk'}^{ff(1)}(\omega) = U\Delta n_{kk'}^{-\sigma(f)}g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) + h_0\sigma\delta_{k-q,k'}g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) \quad (4.18)$$

$$g_{kk'}^{ff(1)}(\omega) = 2\pi g_k^{ff(0)}(\omega)U\Delta n_{kk'}^{-\sigma(f)}g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) + h_0\sigma g_k^{ff(0)}(\omega)\delta_{k-q,k'}g_{kk'}^{ff(0)}(\omega) \quad (4.19)$$

Agora devido ao termo $\delta_{k-q,k'}$, podemos fazer as substituições: $k \rightarrow k + q$, $k' \rightarrow k$ e $\Delta n_{kk'} \rightarrow \Delta n_q$

$$\boxed{g_{k+qk}^{ff(1)}(\omega) = 2\pi g_{k+q}^{ff(0)}(\omega) \left[h_0\sigma + U\Delta n_q^{-\sigma(f)} \right] g_k^{ff(0)}(\omega)} \quad (4.20)$$

E também para o outro conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_k^{df}} g_{kk'}^{dd(1)}(\omega) \underbrace{\left[(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})(\omega - \epsilon_k^{(d)}) - |V(k)|^2 \right]}_{\left[\frac{2\pi g_k^{dd(0)}(\omega)}{(\omega - E_{k+q\sigma}^{(f)})} \right]^{-1}} = & U\Delta n_{kk'}^{-\sigma(f)} \frac{V_{k'}^{fd}}{(\omega - E_{k'\sigma}^{(f)})} g_{k'}^{dd(0)}(\omega) \\ & + h_0\sigma \frac{V_{k'}^{fd}}{(\omega - E_{k'\sigma}^{(f)})} g_{k'}^{dd(0)}(\omega) \delta_{k-q,k'} \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\boxed{g_{k+qk}^{dd(1)}(\omega) = \frac{2\pi g_{k+q}^{dd(0)}(\omega) V^{fd}(k+q)}{(\omega - E_{k+q\sigma}^{(f)})} \left\{ U\Delta n_q^{-\sigma(f)} + h_0\sigma \right\} \frac{V(k) g_k^{dd(0)}(\omega)}{(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})}} \quad (4.22)$$

Do propagador em primeira ordem dos elétrons de condução descritos pela equação 4.22, podemos interpretar o termo do lado direito da equação como consequência da hibridização. Um elétron na banda de condução com momento \vec{k} passa para o nível f , propaga, é espalhado para $\vec{k} + \vec{q}$ devido ao campo externo h_0 , e da interação coulombiana U dos elétrons no nível f , e depois retorna para a banda de condução.

Já no caso do propagador do nível f , descrito pela equação 4.20, o elétron é espalhado para o momento $\vec{k} + \vec{q}$ devido ao efeito do campo externo e da repulsão coulombiana, no entanto, como esses mesmos efeitos são desprezados na banda de condução, não aparecem efeitos de hibridização.

Agora, aplicando o teorema de flutuação-dissipação B.26 nos propagadores de primeira ordem no campo, encontraremos a variação no número de partículas $\Delta n^{(d)}$ e $\Delta n^{(f)}$.

$$F_\omega \left[g_{k+qk}^{ff(1)}(\omega) \right] = 2\pi \left(h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)} \right) \underbrace{F_\omega \left[g_{k+q}^{ff(0)}(\omega) g_k^{ff(0)}(\omega) \right]}_{\chi_f^\sigma(k,q)} \quad (4.23)$$

E da mesma forma,

$$F_\omega \left[g_{k+qk}^{dd(1)}(\omega) \right] = 2\pi V_{df}(k+q) \underbrace{F_\omega \left[\frac{g_{k+q}^{dd(0)}(\omega) g_k^{dd(0)}(\omega)}{(\omega - E_{k+q\sigma}^{(f)})(\omega - E_{k\sigma}^{(f)})} \right]}_{\chi_{mix}^\sigma(k,q)} \left(h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)} \right) V_{fd}(k). \quad (4.24)$$

Nessa etapa, definimos susceptibilidades parciais $\chi^{mix}(k, q)$ e $\chi^f(k, q)$ onde a primeira calcula a resposta dos elétrons da banda de condução e o segundo a resposta dos elétrons do nível f . Para contabilizar a contribuição de toda a rede, somamos sobre todos os k 's.

$$\begin{cases} \Delta n_q^{\sigma(d)} = \sum_k F_\omega [g_{k+qk}^{dd(1)}(\omega)] = (h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)}) \sum_k V_{df}(k+q) V_{fd}(k) \chi_{mix}^\sigma(k, q) \\ \Delta n_q^{\sigma(f)} = \sum_k F_\omega [g_{k+qk}^{ff(1)}(\omega)] = (h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)}) \sum_k \chi_f^\sigma(k, q) \end{cases} \quad (4.25)$$

Para resolver a integral do teorema flutuação-dissipação 4.7, iremos primeiro separar a expressão por frações parciais e depois usar o resultado da integral da relação de Dirac, que são calculados no apêndice C.

$$\chi_f(q) = \sum_k 2\pi F_\omega [g_{k+q}^{ff(0)}(\omega) g_k^{ff(0)}(\omega)] \quad (4.26)$$

$$\chi_{mix}(q) = \sum_k 2\pi F_\omega \left[\frac{g_{k+q}^{dd(0)}(\omega) g_k^{dd(0)}(\omega)}{(\omega - E_{k+q}^{(f)})(\omega - E_k^{(f)})} \right] \quad (4.27)$$

Antes, definimos E^\pm como as energias das bandas hibridizadas, $|A^\pm(k)|$ como os pesos dos elétrons de condução nas bandas e $\Delta(k)$ como o incremento na energia da banda hibridizada:

$$E^\pm(k) = \frac{1}{2} [(\epsilon_k^{(d)} + E_{k\sigma}^{(f)}) \pm \Delta(k)]; \quad \Delta(k) = \sqrt{(\epsilon_k^{(d)} - E_{k\sigma}^{(f)})^2 + 4V_k^2} \quad (4.28)$$

$$|A^\pm(k)|^2 = \frac{\partial E^\pm(k)}{\partial \epsilon_k^{(d)}} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{E_f(k) - \epsilon(k)}{\sqrt{(E_f(k) - \epsilon^{(d)}(k))^2 + V^2(k)}} \right] \quad (4.29)$$

$$\chi_f(q) = \sum_{k,\pm,\mp} |A^\pm(k+q)|^2 |A^\mp(k)|^2 \left\{ \frac{f(E^\pm(k)) - f(E^\mp(k+q))}{(E^\pm(k) - E^\mp(k+q))} \right\} \quad (4.30)$$

Resultados semelhantes podem ser encontrados em [37] e [38], onde os autores calculam a susceptibilidade dinâmica para sistemas de férmions pesados. Embora a expressão 4.30 valha apenas para a susceptibilidade estática, a susceptibilidade dinâmica pode ser generalizada adicionando o termo $H_{ext} = h_0 \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^{(f)} e^{-iq \cdot R_i + i\omega t}$.

$$\chi_{mix}(q) = \sum_{k,\pm,\mp} \frac{1}{\Delta(k)\Delta(k+q)} \left\{ \frac{f(E^\pm(k)) - f(E^\mp(k+q))}{(E^\pm(k) - E^\mp(k+q))} \right\} \quad (4.31)$$

Agora, substituindo as susceptibilidades encontradas no sistema 4.25:

$$\begin{cases} \Delta n_q^{\sigma(d)} = (h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)}) \chi_{mix}^\sigma(q) \\ \Delta n_q^{\sigma(f)} = (h_0 + U_f \Delta n_q^{-\sigma(f)}) \chi_f^\sigma(q) \end{cases} \quad (4.32)$$

Considerando uma fase paramagnética. A dependência de spins das susceptibilidades desaparece e o Δn devido ao campo externo passa a ser $\Delta n_q^{-\sigma(f)} = -\Delta n_q^{\sigma(f)}$. Então:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta n_q^{\sigma(f)} = \frac{h_0 \sigma \chi_f(q)}{1 + U_f \chi_f(q)} \\ \Delta n_q^{\sigma(d)} = h_0 \sigma \chi_{mix}(q) [1 - \Delta n_q^{\sigma(f)}] \end{cases}} \quad (4.33)$$

Como não explicitamos ainda a forma do potencial V , nem da energia $\epsilon_k^{(d)}$ e $\epsilon_k^{(f)}$, esses resultados são válidos para qualquer dimensão.

Agora, a variação no número de partículas do nível f tem a forma do critério de Stoner generalizado que caracteriza o tipo de instabilidade magnética de acordo com o vetor de onda q . Se a divergência ocorre em $q = 0$ o sistema é ferromagnético, se ocorre em $q = \pi$ é antiferromagnético e para outro q tem-se uma onda de spin. Neste trabalho, as divergências na susceptibilidade serão o método de verificar as estabilidades.

Capítulo 5

Hibridização Antissimétrica

A hibridização age como fator determinante sobre as propriedades de um sistema de férmions pesados. Como exemplo na classe das terras raras: a hibridização pode suprir a falta de superposição direta entre os níveis “ f ” e promover a delocalização do elétron do nível “ f ” como um elétron itinerante; a intensidade de hibridização, mais associada com a estrutura dos orbitais que compõem a banda de condução, influi na largura da banda hibridizada [21]; e ainda, os orbitais dispersos que hibridizam com o nível localizado, em geral sendo s , p , ou d , também podem afetar a paridade da função $V(k)$ como potencial de hibridização. Um dos primeiros trabalhos a usar este último argumento foram Drzazga e Zipper [22], propondo um critério de paridade associado à diferença dos momentos angulares orbitais das duas bandas que pode justificar a formação ou não de um gap em sistemas de férmions pesados. Por conta disso, a hibridização também é a chave para explicar a existência dos isolantes de Kondo.

Quando a ideia dos isolantes topológicos se encontra com a dos férmions pesados, dando origem aos isolantes de Kondo topológicos [20], toda informação sobre o acoplamento spin-órbita e a topologia passa a ser carregada pelo termo de hibridização. Retomando a ideia de que a hibridização proveniente de estados de paridade ímpar (caso do nível f) com estados de paridade par (nível “ $s(d)$ ”) gera o termo ímpar de hibridização, nota-se a presença de “nós” nas regiões de alta simetria e isto é o que desempenha o papel central na descrição dos isolantes de Kondo topológicos. Ademais, o uso da hibridização antissimétrica é encontrado também no estudo de supercondutividade em multibandas [25], [26]. Dadas motivações, tratar sistemas de duas bandas, como a que consideramos, é uma boa forma de incorporar todas essas características da hibridização e capturar efeitos que aparecem em compostos de terras raras experimentalmente.

Até agora, derivamos expressões gerais tanto para as relações de dispersão quanto para a susceptibilidade magnética, no entanto, ainda não explicitamos a dimensão da rede, as funções referentes à banda de condução e do nível localizado e nem a forma do potencial de hibridização. A ideia central deste capítulo é levar em consideração um termo não constante e antissimétrico

para o potencial de hibridização e verificar suas principais consequências. Para discussão, comparamos as relações de dispersão, a densidade de estados e a susceptibilidade magnética no caso de uma cadeia unidimensional com hibridização antissimétrica com outra de hibridização simétrica ressaltando as diferenças. Num último tópico, comentamos alguns casos adicionais de uma: rede unidimensional com a banda de condução sendo um gás de elétrons no limite contínuo; de uma rede unidimensional com uma pequena dispersão no nível “ f ”; e no caso de uma rede quadrada.

5.1 Critério de paridade da hibridização

Seguindo a proposta de hibridização antissimétrica, tal qual aplicadas em [25], assumimos que as funções de onda atômicas que consideramos tem a mesma paridade que as das funções de Wannier dos orbitais s, p, d ou f correspondentes. O termo de hibridização que aparece é causado por um potencial periódico da rede $v(r)$, o qual possui inversão de simetria $v(-r) = v(r)$. Assim, os elementos da matriz hibridização são dados por:

$$V_{ij}(r_1 - r_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dr' \psi_i^*(r' - r_1) v(r') \psi_j(r' - r_2) \quad (5.1)$$

Onde $\psi_{i(j)}$ é a função de onda do orbital $i(j)$. Por simplicidade, consideraremos $r_1 = 0$ e $r_2 = r$, tal que:

$$V_{ij}(r) = \int_{-\infty}^{\infty} dr' \psi_i^*(r') v(r') \psi_j(r' + r) \quad (5.2)$$

Guiando-se pelas funções de Wannier, as quais descrevem orbitais eletrônicos do átomo de hidrogênio, as funções de onda são expressas por uma parte radial e pelos harmônicos esféricos:

$$\psi_k(r) = \psi_k(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.3)$$

Cujos números atômicos orbitais l e m atendem às limitações $l > 0$ e $-l \leq m \leq l$. Como queremos investigar a paridade da equação 5.1, vamos introduzir uma inversão de coordenadas $(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi)$ nas funções de Wannier 5.3.

$$\psi_k(-r) = \psi_k(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = R_n(r) Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) \quad (5.4)$$

Nos harmônicos esféricos, essa paridade fica determinada pelo número atômico orbital l .

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.5)$$

Então:

$$\begin{cases} \psi_k(-r) = \psi_k(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l R(r) Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^l \psi_k(r) \\ \psi_k^*(-r) = \psi_k^*(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l R^*(r) [Y_l^m(\theta, \phi)]^* = (-1)^l \psi_k^*(r) \end{cases} \quad (5.6)$$

Substituindo em 5.1:

$$V_{ij}(-r) = \int_{-\infty}^{\infty} dr' \psi_i^*(r) v(r') \psi_j(r' - r) \quad (5.7)$$

Substituindo $r' = -r''$ e $dr' = -dr''$.

$$\begin{aligned} V_{ij}(-r) &= \int_{-\infty}^{\infty} dr'' \psi_i^*(-r'') v(-r'') \psi_j(-[r'' + r]) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dr'' (-1)^l \psi_i^*(-r'') v(r'') (-1)^{l'} \psi_j(r'' + r) = (-1)^{l-l'} V_{ij}(r) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Logo, usando os estados de 5.6 notamos que a regra de paridade da hibridização depende de $(l - l')$. Portanto, quando a diferença for ímpar a hibridização será antissimétrica e quando for par será simétrica. Tratando do nível f em particular, é esperado que hibridização com os níveis d e s sejam antissimétricos enquanto que com o nível p seja simétrico. Como exemplo, nos trabalhos de Harimo e Akira analisando a estrutura de bandas do YbB_{12} [39] e do SmB_6 , e no trabalho de CeB_6 [40], isolantes de Kondo bem conhecidos, constata-se que a presença dos orbitais “ p ” e “ f ” são mais predominantes na vizinhança da superfície de fermi o que pode explicar a abertura do gap de hibridização nesses isolantes. Em contraste, sabe-se que em maioria dos férmions pesados com a valência mista ocorre em geral hibridização entre o nível f e $d(s)$.

5.2 Introduzindo a hibridização antissimétrica no modelo

Retomando a equação 3.28, vamos obter expressões explícitas para o potencial de hibridização usando a paridade antissimétrica $V_{il} = -V_{li}$. Como exemplo em uma rede quadrada com separação interatômica “ a ” entre os sítios:

$$V_k^{fd} = \sum_l V_{il}^{fd} e^{ik \cdot (r_i - r_l)}. \quad (5.9)$$

Considerando apenas interação entre os primeiros vizinhos, os termos que aparecem são:

$$V_k^{fd} = \sum_{i>l} V_{il} e^{ik \cdot (r_i - r_l)} + \sum_{l>i} V_{il} e^{-ik \cdot (r_l - r_i)} \quad (5.10)$$

$$= \sum_{i>l} V_{il} e^{ik \cdot (r_i - r_l)} - V_{il} e^{-ik \cdot (r_i - r_l)} \quad (5.11)$$

$$V_k^{fd} = V^{fd} [e^{ik_x a} - e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} - e^{-ik_y a}] = 2iV^{fd}(\text{sen}(k_x a) + \text{sen}(k_y a)) \quad (5.12)$$

Caso optássemos por uma rede contínua com $\lim a \rightarrow 0$:

$$V_k = 2iV(k_x + k_y) \quad (5.13)$$

5.3 Expressões da banda de condução e do nível localizado

De forma análoga, a energia $\epsilon_k^{(d)}$ também definida em 3.28, com o termo de “hopping” sendo invariante translacional $t_{il} = t_{li} = t$, dá forma à banda de condução:

$$\epsilon_k^{(d)} = \sum_l t_{il}^{(d)} e^{ik \cdot (r_i - r_l)} = 2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (5.14)$$

E tratando a banda de condução como um gás de elétrons livres em um limite contínuo, $\lim a \rightarrow 0$, temos:

$$\epsilon^d(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.15)$$

Vale notar que, em uma expansão para energia da rede discreta com k pequeno:

$$\epsilon^d(k) = 2t \cos(ka) \approx -2t \left(1 - \frac{(ak)^2}{2}\right), \quad (5.16)$$

A energia remete à forma de um gás de elétrons livres se consideramos que $t = \frac{\hbar^2}{ma^2}$. Logo, é de se esperar que para valores pequenos de k , o gás de elétrons seja uma boa aproximação para a rede discreta.

Para o nível localizado, atribuímos uma banda achatada dada por um valor constante $E^f = E_0$. Além disso, a fim de incorporar o efeito de renormalização da massa que ocorre fenomenologicamente, posteriormente introduziremos um parâmetro α que adiciona uma pequena dispersão na banda f .

5.3.1 Adicionando dispersão no nível localizado

Além do argumento fenomenológico, o parâmetro α pode ser motivado pela renormalização da massa e da hibridização que ocorre via outras abordagens como a de “Slave Boson” e também no propagador que aparece com as auto-energias na descrição de um líquido de fermi na base da expansão perturbativa em ordem infinita. Neste último, verifica-se o seguinte:

$$G_{k\sigma}^f = \frac{1}{\omega - E_f - \sum_k(\omega) - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k^d}} \quad (5.17)$$

$$G_{k\sigma}^c(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^d - \frac{|V_k|^2}{\omega - E_f - \sum_k(\omega)}} \quad (5.18)$$

Em que $\sum_k(\omega)$ são as auto-energias. Nas proximidades do nível de Fermi, consideramos ($\omega \approx \mu = 0$). Então:

$$\sum_k(\omega) = \sum_k(0) + \frac{\partial \sum_k(0)}{\partial \omega} \omega \quad (5.19)$$

$$\omega \underbrace{\left[1 - \frac{\partial \sum(\omega)}{\partial \omega} \right]_0}_{\alpha^{-1}} - [E_f + \sum_k(0)] - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k^d} = 0 \quad (5.20)$$

A dispersão das quasipartículas dadas pelos polos vão implicar numa renormalização das bandas de energia do nível f e também do potencial de hibridização V_k . Passando a ser $\tilde{E}_f = \alpha E_f$ e $\tilde{V}(k) = \alpha V(k)$. No caso, vamos considerar a renormalização apenas como uma pequena dispersão em E_f :

$$E_f(k) = E_f + \alpha \epsilon_k^d. \quad (5.21)$$

5.4 Cadeia Unidimensional

Propondo a discussão de uma rede discreta unidimensional, consideramos uma distância interatômica $a = 1$, o nível de Fermi em $\mu = 0$, o potencial de hibridização $V = 0.5t$ e temperatura $T = 0k$. Para posicionar o nível localizado sobre o nível de Fermi, tomamos $E_f = 0$. De forma que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^d(k) = -2t \cos(k) \\ E^f(k) = 0 \\ V^{fd}(k) = 2iV \sin(k) \rightarrow \text{tipo de hibridização antissimétrica} \\ V^{fd} = 2V \rightarrow \text{tipo de hibridização simétrica} \end{array} \right. \quad (5.22)$$

Nessas condições, podemos comparar duas situações: uma de hibridização simétrica constante, tipo mais recorrente, e um tipo de hibridização antissimétrica. Daqui em diante, tomaremos $t = 1$.

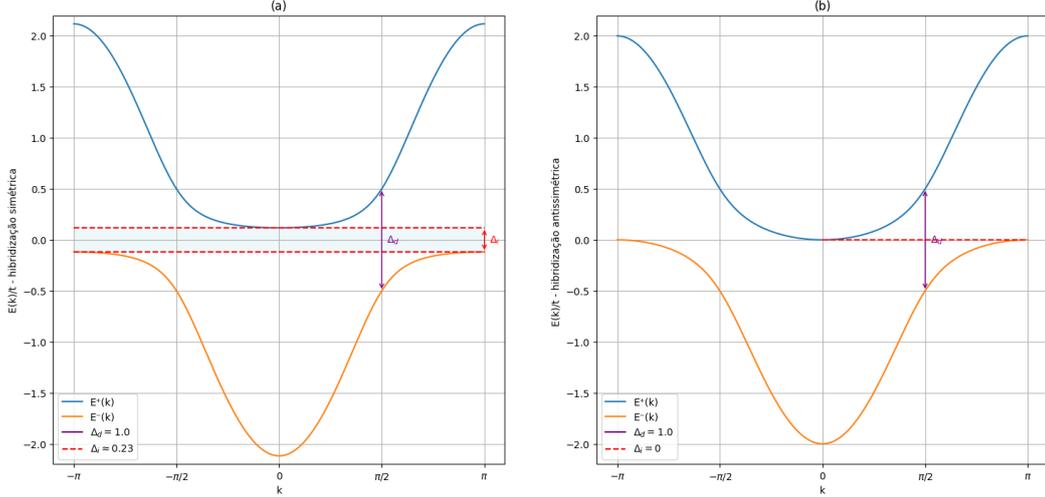


Figura 5 – Plots adimensionais das relações de dispersão eletrônicas do modelo de rede de Anderson para uma cadeia unidimensional. Destacam-se os gaps direto (Δ_d) e indireto (Δ_i) entre as duas bandas no caso em que o potencial de hibridização é: (a) simétrico; (b) antissimétrico.

5.4.1 Relação de Dispersão e Densidade de Estados

Seguindo as escolhas apresentadas em 5.22, o primeiro resultado vem das relações de dispersão calculadas em 3.35, as quais usamos para gerar as figuras 5 (a) e (b). Esses gráficos mostram, respectivamente, as relações de dispersão para um caso de hibridização simétrica e outro de hibridização antissimétrica. Além disso, também caracterizamos o gap direto como a diferença mínima entre as duas bandas para um dado valor de k e o gap indireto como a separação mínima entre as bandas considerando diferentes valores de k .

O gap direto permanece o mesmo em ambas as situações e pode ser determinado pela intensidade máxima do potencial de hibridização, como $\Delta_d = 2V$. Por outro lado, observa-se que a condição de hibridização antissimétrica é responsável por fechar o gap indireto, que é presente no caso de hibridização simétrica constante. Isso resulta em mudanças significativas, como um comportamento metálico, permitindo que os elétrons da banda inferior possam acessar estados da banda superior e, talvez o mais determinante, o aparecimento de uma degenerescência de energia entre a banda superior e inferior, independentemente da intensidade de V , especificamente em $E^+(0) = E^-(\pm\pi)$. Isso implica no aparecimento de singularidades na equação da susceptibilidade magnética 4.30 e configura um vetor de “nesting” que promove a instabilidade magnética no sistema.

Ainda, retomando os propagadores que calculamos anteriormente em 3.34, obtemos a densidade de estados contabilizando os polos nos propagadores dos elétrons da banda de condução e do nível f que correspondem a estados das bandas hibridizadas, usando a seguinte relação:

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_k \text{Im} \{G(k, \omega + i\delta)\}. \quad (5.23)$$

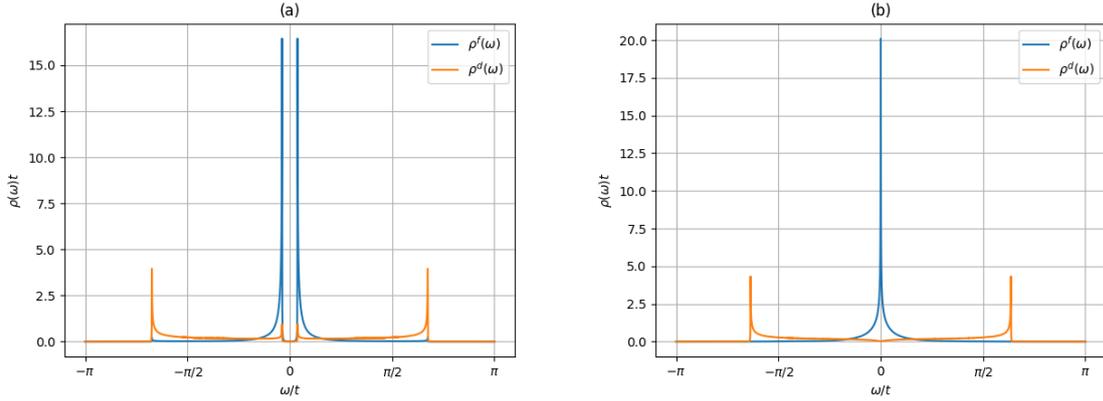


Figura 6 – Plots adimensionais das densidades de estados dos elétrons de condução, na curva em amarelo, e dos elétrons do nível “ f ”, na curva em azul, para o modelo de rede de anderson em uma cadeia unidimensional com hibridização: (a) simétrica; (b) antissimétrica.

Isso nos fornece a densidade de estados mostrada na figura 6, que exhibe separadamente a densidade de estados dos elétrons f e dos elétrons de condução para os dois casos de hibridização. Notamos que, no entorno do nível de Fermi, a figura 6 (a) apresenta um gap com estados proibidos, enquanto a figura 6 (b) exhibe um pico no nível de Fermi. Logo, elementos essenciais na descrição de um isolante de Kondo, como se verifica no gap da densidade de estados e na relação de dispersão do caso de hibridização simétrica, não ocorrem no caso antissimétrico. Em vez disso, o pico na densidade de estados no nível de Fermi sugere algum tipo de instabilidade magnética, típica de um sistema de férmions pesados metálico.

5.4.2 Análise da Susceptibilidade Magnética

Como antecipado pelas relações de dispersão e pela densidade de estados, uma instabilidade causada pelo “nesting” deve se manifestar na susceptibilidade magnética. Para investigar isso, utilizamos a susceptibilidade magnética calculada em 4.30 por meio da teoria da resposta linear e geramos as figuras 7 (a) e (b), que novamente retratam os casos de hibridização simétrica e antissimétrica.

Comparando os dois cenários, vemos que, ao aproximar-se do vetor de onda $q = \pi$, as excitações magnéticas induzidas pelo campo externo são muito pequenas no caso de hibridização simétrica se comparadas com o caso de hibridização antissimétrica. Aliás, o termo que provoca o aumento da susceptibilidade enquanto q tende a $\pm\pi$, ocorre na parte intrabanda da susceptibilidade por conta do polo no denominador $E^+(k) - E^-(k \pm \pi)$ e $E^-(k) - E^+(k \pm \pi)$. Ocorre que quando $q = \pm\pi$, essa situação leva a uma divergência. Nesse quesito, o critério de Stoner generalizado, derivado na equação 4.33, atende à condição $1 + U\chi_f(q = \pi) = 0$ para a divergência na susceptibilidade e implica em uma instabilidade magnética rumo a um estado antiferromagnético. Nesse caso, a divergência na susceptibilidade garante a ordem antiferromagnética mesmo na ausência do campo externo aplicado.

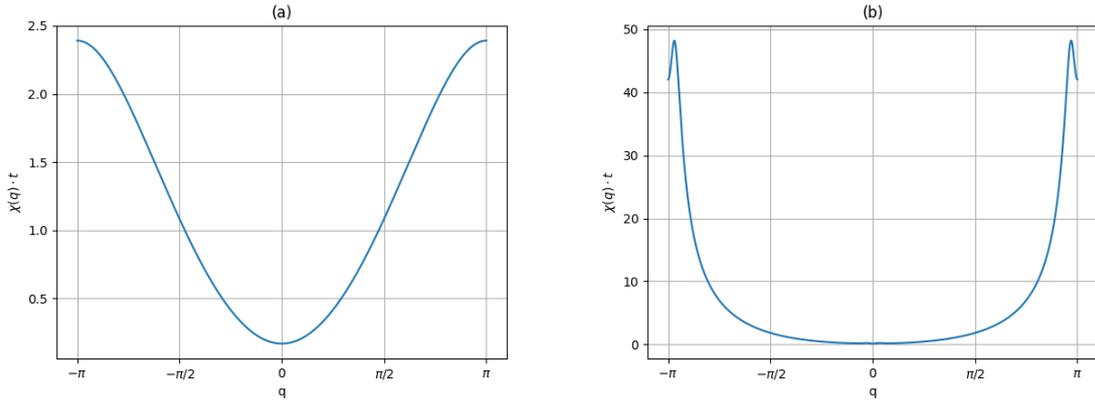


Figura 7 – Plots adimensionais da susceptibilidade magnética para o modelo de rede de Anderson em uma cadeia unidimensional com hibridização: (a) simétrica; (b) antissimétrica.

5.5 Spin Excitons

Há um tópico de discussão quando o gap de hibridização é muito pequeno em isolantes de Kondo. Nessa situação, as contribuições da interação de troca antiferromagnéticas podem gerar picos transientes na susceptibilidade, denominados “spin excitons”, que são flutuações magnéticas. Isso se verifica em exemplos citados anteriormente, como os isolantes de Kondo YbB_{12} , SmB_6 e $Ce_3Bi_4Pt_4$ [41][42] [37]. No caso usual de hibridização simétrica, a intensidade do potencial de hibridização V determina o gap direto e indireto, possibilitando reproduzir o comportamento de “spin excitons” para dado V . Já na hibridização antissimétrica, uma vez que $V(k)$ é nulo em $k = \pi$, apenas o gap direto permanece sob a influência da intensidade do potencial, enquanto o gap indireto é sempre nulo. Uma forma de reproduzir um gap pequeno nas condições de hibridização antissimétrica, seria atribuir uma dispersão pequena na banda f para criar uma abertura no gap, ou buscar efeitos de dimensionalidade.

Mudando um pouco as condições do problema, podemos fazer algumas alterações no problema que tratamos como: adicionar uma dispersão na banda f , propor a banda de condução num limite contínuo e também o caso de uma rede bidimensional quadrada.

5.5.1 Banda com dispersão

Ao adicionar uma pequena dispersão no nível localizado, controlado por um parâmetro α , a diferença entre a banda superior e inferior passa a depender de α . Por isso, o gap indireto varia com α conforme $\Delta_i = -4\alpha$, de forma que, para uma dispersão negativa, é possível gerar um gap. Neste caso, configurando $\alpha = -0.01$, vemos na figura 8 o gap na relação de dispersão, assim como na densidade de estados, que exibe uma grande densidade próxima ao nível de Fermi.

Para acompanhar a evolução que a dispersão pode causar na susceptibilidade magnética, as figuras 9 (a) - (c) apresentam a susceptibilidade para diferentes valores de α . Nota-se que,

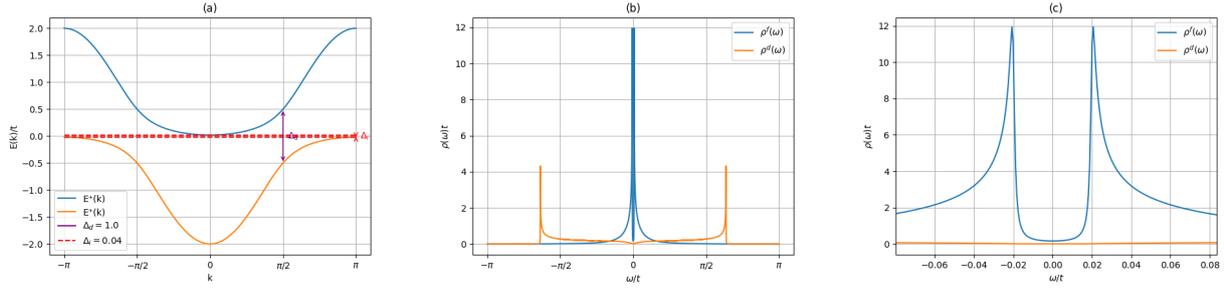


Figura 8 – Plots adimensionais das bandas de dispersão e susceptibilidade magnética do modelo de rede de Anderson considerando uma hibridização antissimétrica entre uma banda $4f$ com pequena dispersão, $\alpha = 0.01$, e uma banda de condução: (a) Relações de dispersão eletrônicas $E^\pm(k)/t$. As linhas tracejadas em vermelho delimitam o gap entre a banda inferior ($E^-(k)$) e superior ($E^+(k)$); (b) densidade de estados; (c) zoom na densidade de estados próximo ao nível de Fermi.

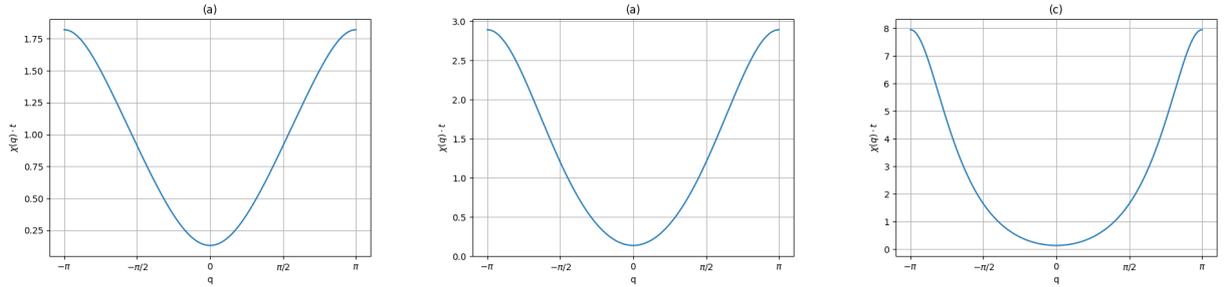


Figura 9 – Evolução da susceptibilidade magnética do modelo de rede de Anderson para diferentes valores do parâmetro: (a) $\alpha = 0.1$; (b) $\alpha = 0.05$; (c) $\alpha = 0.01$.

para dispersões menores, por ter uma densidade maior próximo do nível de Fermi e também um gap menor, as excitações magnéticas em $q = \pi$ são cada vez mais intensas. Embora se trate de uma excitação, ainda seria necessária uma análise da susceptibilidade dinâmica para acompanhar a evolução temporal da excitação magnética, a fim de possivelmente caracterizá-la como “spin exciton”.

5.5.2 Rede Contínua

Mudando a banda de condução de uma rede discreta para um gás de elétrons contínuo, a expressão para banda de condução passa a ser $\epsilon^d(k) = -2t + tk^2$, o potencial antissimétrico $V(k) = 2iVk$ e o somatório em 4.30 se converte em uma integral. Nessas condições, a relação de dispersão da figura 10 (a), não proporciona mais a existência de uma degenerescência de energia entre bandas, já que a hibridização $V(k)$ não é nula em $k = \pi$, tendo no lugar disso um gap indireto de $\Delta_i \approx 0.3$, o qual se confere também na densidade de estados, figura 10 (b). Logo, a divergência em valores de $q = \pi$ para a susceptibilidade na figura 10 (a) e (b) é frustrada, não havendo contribuições relevantes para uma instabilidade magnética e podendo ser caracterizado como um isolante de Kondo.

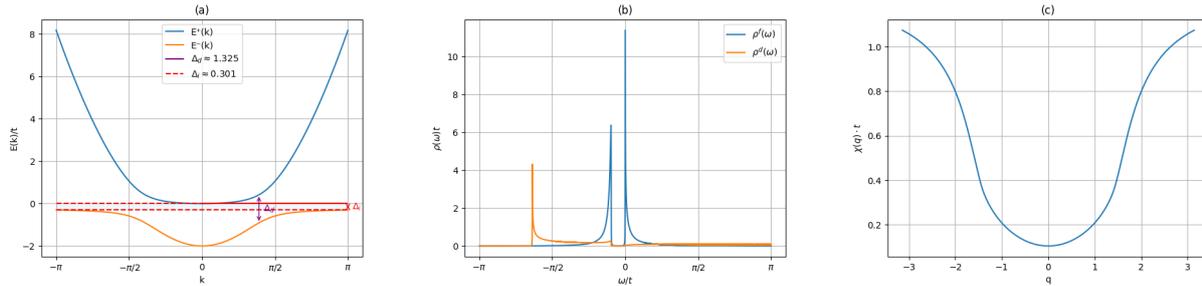


Figura 10 – Plots adimensionais em um modelo de rede de Anderson considerando uma hibridização antissimétrica entre uma banda $4f$ e um gás de elétrons como banda de condução: (a) Relações de dispersão eletrônicas $E^\pm(k)/t$. A linha tracejada em vermelho delimita a região do gap direto e a seta em roxo a região do gap indireto, ; (b) densidade de estados $\rho(\omega)t$; (c) susceptibilidade $\chi(q) \cdot t$.

5.5.3 Caso Bidimensional

Os resultados para uma rede bidimensional são apresentados na figura 11, mostrando a relação de dispersão seguida pela susceptibilidade magnética, que é dividida em uma parte interbanda e outra intrabanda. A principal diferença que ocorre na relação de dispersão é que em uma das direções de simetria, $\Gamma \rightarrow X$, a banda superior toca a banda inferior formando nós no nível de Fermi. Isso provoca contribuições para a susceptibilidade intrabanda devido a degenerescência na própria banda superior. No limite em que q tende a zero, a susceptibilidade se anula e forma uma estrutura de um “pseudogap” que pode refletir a densidade de estados.

Na outra direção, $\Gamma \rightarrow M$, o comportamento é bem semelhante ao caso unidimensional. O recorte das bandas nessa direção tem a mesma forma das bandas obtidas para a cadeia unidimensional, e o vetor de nesting ocorre em $\vec{q} = (\pm\pi, \pm\pi)$ que induz instabilidades magnéticas. Isso é manifestado na susceptibilidade interbanda, causando divergências nos pontos de $(\pm\pi, \pm\pi)$ e caracterizando o estado fundamental de antiferromagnetismo pelo critério de Stoner.

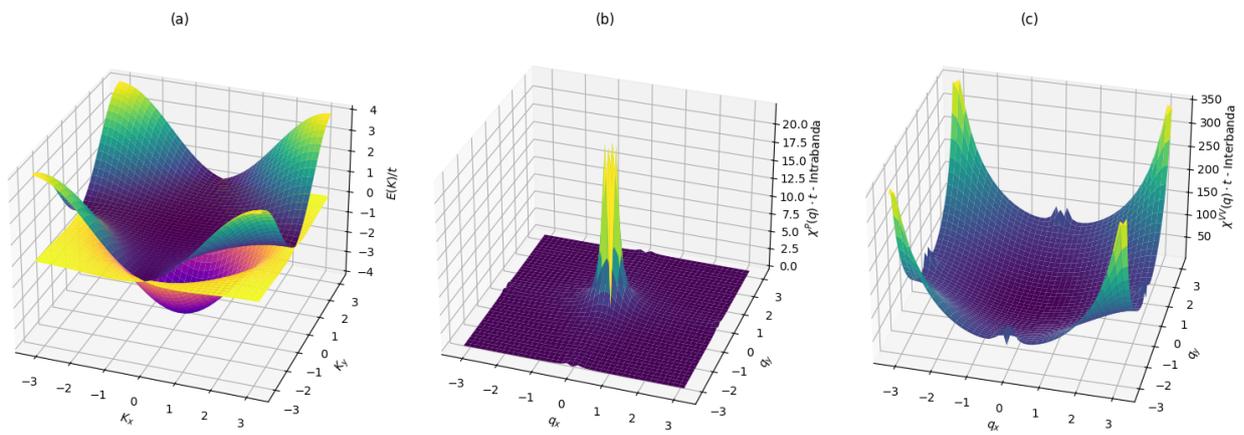


Figura 11 – Plots adimensionais, em um modelo de rede de Anderson considerando uma hibridização antissimétrica numa rede quadrada: (a) Bandas de dispersão (b) parte intrabanda da susceptibilidade (c) parte interbanda da susceptibilidade

Capítulo 6

Conclusões

O grupo das terras raras destaca-se quando trata-se de magnetismo. Na mesma classe de elementos, diferentes compostos podem apresentar fenômenos físicos completamente diferentes e serem descritos por modelos teóricos ligeiramente diferentes com base na forma que os momentos magnéticos localizados interagem entre si e com os elétrons itinerantes. Ainda, visando uma parte que se classifica como sistemas de férmions pesados e descrevem-se pelos modelos de rede de Anderson ou de rede de Kondo, algumas sutilezas podem determinar o estado fundamental destes sistemas como sendo isolantes de Kondo ou metais fermions pesados, supercondutores ou magnetos. Nestes elementos, a hibridização entre os elétrons localizados do tipo f e os elétrons de condução desempenha um papel fundamental. Em particular são responsáveis pelo aparecimento dos isolantes de Kondo. Logo, compreender a natureza da hibridização nestes compostos é determinante.

Tendo esse objeto de estudo, o método de funções de Green junto do tratamento de campo médio se mostram ferramentas eficientes para capturar o efeito da hibridização e incorporar elementos da física referente às fortes correlações do nível localizado. O método é versátil suficiente para que possamos incrementar no modelo uma dispersão na banda $4f$ como meio de representar a renormalização de massa, ideia que motiva o nome “férmion pesado”. Uma vez que o método de funções de Green permite calcular os propagadores dos elétrons, as relações de dispersão e a densidade de estados, usamos a teoria da resposta linear para calcular a função resposta do sistema sujeito a uma pequena perturbação, e então obter não só a susceptibilidade magnética como função resposta, mas também a variação do número de partículas que fornece o critério de Stoner generalizado.

Ao condicionar uma hibridização antissimétrica no modelo de rede de Anderson, motivada pelo tipo de orbital atômico que compõe as bandas de condução e do nível localizado, tornamos o modelo ainda mais específico. Com isso, primeiro idealizamos o cenário de uma cadeia unidimensional com hibridização antissimétrica, com nível localizado sem dispersão, e comparamos com a situação análoga de hibridização simétrica. Assim, notamos que a hibri-

dização antissimétrica influencia na caracterização do gap indireto, sendo nulo independente do potencial V , e induz a instabilidade magnética no sistema por um vetor de “nesting” em $q = \pi$ desfavorecendo a formação de um isolante de Kondo, caso que se verifica na hibridização simétrica. Com uso do critério de Stoner, verificamos que o estado fundamental se classifica como sistema de férmions pesados com fase antiferromagnética.

Aproveitando a generalidade dos resultados calculados, também verificamos o problema com algumas variações. Primeiro com uma pequena dispersão no nível f controlada por um parâmetro α , notamos que para pequenos valores negativos, o gap direto é formado tendo dependência direta em α , o que recupera as características de um isolante e, dependendo do valor de α , ainda pode causar alguma excitação magnética significativa. Segundo, para uma banda de condução no limite contínuo, a hibridização antissimétrica não fecha o gap indireto, não provocando instabilidade e ainda mantendo propriedade de isolante. Por fim, para uma rede quadrada, as relações de dispersão apresentam nós em uma das regiões de alta simetria, que podem explicar a estrutura de “pseudogap” que surge na susceptibilidade intrabanda, e reflete a densidade de estados, enquanto no recorte da direção de alta simetria $\Gamma \rightarrow M$, o recorte das bandas tem a mesma forma do caso unidimensional. Isso torna o problema análogo ao caso unidimensional, com o vetor de “nesting” em $q = (\pm\pi, \pm\pi)$ que provoca instabilidade novamente rumo a um estado antiferromagnético.

Como uma extensão do trabalho, tendo em vista a discussão dos Spin excitons, pretendemos estender os resultados englobando a susceptibilidade dinâmica para verificar a evolução temporal das excitações magnéticas. Para tornar o cenário mais realista, também podemos fazer o estudo para um caso tridimensional e discutir a aplicabilidade para um caso real. Nesse ponto, pretende-se tratar a hibridização antissimétrica no caso do composto $CeNiSn$, que é um semi metal que possui um pseudogap na densidade de estados. Como proposto por Ikeda e Miyake [43], o $CeNiSn$ pode ser modelado de forma que a hibridização desaparece para certas direções da zona de Brillouin. Uma tentativa de abordar o pseudogap seria introduzindo a hibridização antissimétrica para uma direção arbitrária da rede.

Apêndice A

Formula de Sokhotski-Plemelj

A seguir vamos obter a relação de Sokhotski-Plemelj ou também conhecida como relação de Dirac, a qual é usada para resolver as integrais do “leap theorem”. No contexto em que trabalhamos, essa relação aparece ao resolver uma integral do tipo:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega \pm \omega_{nm} + i\delta)\tau} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega \pm \omega_{nm} + i\delta} \quad (\text{A.1})$$

Cujo termo à direita é identificado como relação de Dirac:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{x - x_0 \pm i\delta} = P \left(\frac{1}{x - x_0} \right) \mp i\pi \delta(x - x_0) \quad (\text{A.2})$$

Vamos provar que quando multiplicado por uma função suave que é convergente nos limites de integração e não singular na vizinhança de x_0 . A integral resulta em uma parte principal e em uma parte imaginária:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)dx}{x - x_0 \pm i\delta} = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)dx}{x - x_0} \mp i\pi f(x_0) \quad (\text{A.3})$$

Onde o valor principal é definido como:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)dx}{x - x_0} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{x_0 - \delta} \frac{f(x)dx}{x - x_0} + \int_{x_0 + \delta}^{\infty} \frac{f(x)dx}{x - x_0} \right\} \quad (\text{A.4})$$

Uma forma de provar isso é fazendo a mudança de variáveis de $x' = x \pm i\delta$ na equação A.3.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\delta} dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty \pm i\delta}^{+\infty \pm i\delta} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' \quad (\text{A.5})$$

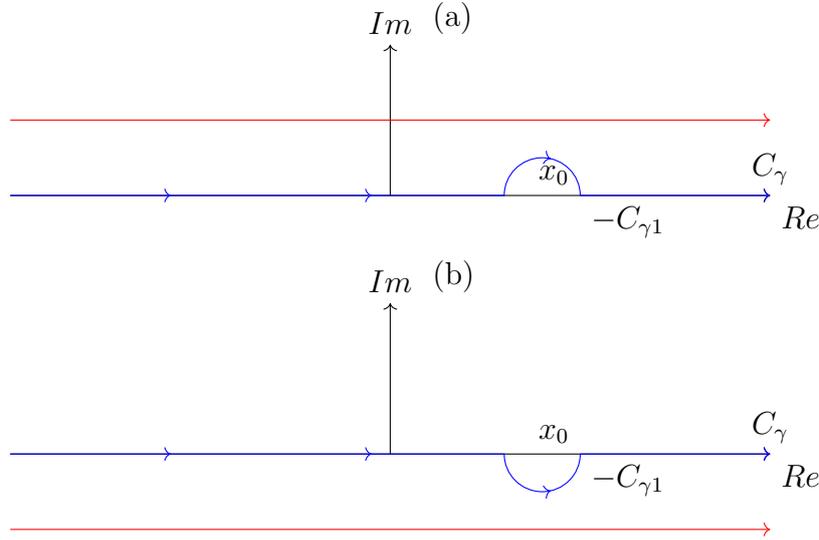


Figura 12 – Contornos de integração: (a) em azul integra sobre o eixo real e contornando o polo em $x = x_0$ por cima. Em vermelho, a região de integração é deslocada no eixo imaginário e deformado em uma reta e representa uma mudança de variáveis; (b) em azul integra sobre o eixo real e contornando o polo em $x = x_0$ por baixo. Em vermelho, a região de integração é deslocada no eixo imaginário e deformado em uma reta e representa uma mudança de variáveis

Fazer isso é o equivalente a deformar o caminho de azul no caminho em vermelho o que não altera o resultado. A integral então se resume a:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty \pm i\delta}^{+\infty \pm i\delta} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{C_\gamma} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' \quad (\text{A.6})$$

Temos então dois casos:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{C_\gamma} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{E_k - \delta} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' + \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{E_k + \delta}^{+\infty} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' + \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{C_{\gamma_1}} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' \quad (\text{A.7})$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{C_\gamma} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{E_k - \delta} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' + \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{E_k + \delta}^{+\infty} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' + \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-C_{\gamma_1}} \frac{f(x')}{x' - x_0} dx' \quad (\text{A.8})$$

Note que nos primeiros dois termos da direita, temos a definição do valor principal enquanto no terceiro o caminho C_{γ_1} se dá num intervalo de integração muito pequeno de forma que $f(x) \approx f(x_0)$ e podemos parametrizar $x - x_0 = \delta e^{i\theta}$; $dx = i\delta e^{i\theta} d\theta$. Dependendo do caminho (C_{γ_1} ou $-C_{\gamma_1}$), o θ varia de $[0, \pi]$ ou de $[\pi, 2\pi]$.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} f(x_0) \int_{C_{\gamma_1}} \frac{1}{x - x_0} dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} f(x_0) \int_{\pi}^0 \frac{i\delta e^{i\theta} d\theta}{\delta e^{i\theta}} = -f(x_0)(i\pi) \quad (\text{A.9})$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} f(x_0) \int_{-C_{\gamma_1}} \frac{1}{x - x_0} dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} f(x_0) \int_{\pi}^{2\pi} \frac{i\delta e^{i\theta} d\theta}{\delta e^{i\theta}} = f(x_0)(i\pi) \quad (\text{A.10})$$

Logo, fica claro que, resolvendo uma integral como a do teorema do salto, as partes principais cancelam-se e sobra a parte imaginária que é uma função delta de Dirac.

$$\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\delta} - \frac{1}{\omega - \epsilon_k - i\delta} \right\} = \frac{i}{2\pi} (-2i\pi)(f(\epsilon_k)) = f(\epsilon_k) \quad (\text{A.11})$$

Apêndice B

Teoria de Flutuação-Dissipação

Uma vez definidas as funções de Green, faremos a decomposição espectral da função resposta e das funções de correlação como meio de conectar as flutuações do sistema com a resposta linear [44].

B.1 Decomposição espectral das funções de correlação

Considerando as flutuações de um observável qualquer $\langle A^2 - \langle A \rangle^2 \rangle$ e $\langle B^2 - \langle B \rangle^2 \rangle$, assumindo por simplicidade que $\langle A \rangle = \langle B \rangle = 0$, temos a função de correlação geral entre dois operadores:

$$K_{BA}(t - t') = \frac{1}{2} \langle \{B(t'), A(t)\} \rangle \quad (\text{B.1})$$

A partir de agora consideramos $\tau = t - t'$. Primeiro calculamos o traço e adicionamos um conjunto completo $\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbb{1}$ em B.1.

$$\begin{aligned} K_{BA}(\tau) &= \frac{1}{2Z_0} \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} \{B(\tau), A(0)\} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | B(\tau)A + AB(\tau) | n \rangle \\ &= \frac{1}{2Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | e^{iH_0\tau} B e^{-iH_0\tau} | m \rangle \langle m | A | n \rangle + \langle n | A | m \rangle \langle m | e^{iH_0\tau} B e^{-iH_0\tau} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \left[e^{i(E_n - E_m)\tau} B_{nm} A_{mn} + e^{-i(E_m - E_n)\tau} A_{nm} B_{mn} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Introduzindo a decomposição espectral e a troca de variáveis $\omega_{nm} = E_n - E_m$:

$$K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K_{BA}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{B.3})$$

$$K_{BA}(\omega) = \frac{1}{2Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_{nm}+\omega)\tau} B_{nm} A_{mn} + \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_{nm}-\omega)\tau} B_{nm} A_{mn} \right] \quad (\text{B.4})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_{nm}\pm\omega)\tau} d\tau = \delta(\omega_{nm} \pm \omega) \quad (\text{B.5})$$

$$K_{BA}(\omega) = \frac{1}{2Z_0} \sum_{nm} e^{\beta E_n} \left[B_{nm} A_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) + \underbrace{A_{nm} B_{mn} \delta(\omega - \omega_{nm})}_{n \leftrightarrow m} \right] \quad (\text{B.6})$$

Fazendo a troca de índices no segundo termo, reescrevemos:

$$K_{BA}(\omega) = \frac{1}{2Z_0} \sum_{nm} e^{\beta E_n} \left[B_{nm} A_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) \left(1 + e^{-\beta \omega_{nm}} \right) \right] \quad (\text{B.7})$$

Então definimos uma quantidade chamada densidade espectral:

$$I_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle B(\tau) A(0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau = \frac{1}{Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} [B_{nm} A_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm})] \quad (\text{B.8})$$

Logo as funções de correlação passam a ser descritas por uma densidade espectral B.8:

$$\langle B(\tau) A(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_{BA}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (\text{B.9})$$

$$\langle A(0) B(\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} I_{BA}(\omega) e^{\beta\omega} d\omega \quad (\text{B.10})$$

B.2 Decomposição espectral da função de Green

Analogamente, a decomposição da função resposta é calculada pelo traço e em seguida pela transformada de Fourier do tempo.

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\tau) &= \frac{i\theta(\tau)}{\hbar Z_0} \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} [B(\tau), A(0)] | n \rangle \\ &= \frac{i\theta(\tau)}{\hbar Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | B(\tau) A - A(0) B(\tau) | n \rangle \\ &= \frac{i\theta(\tau)}{\hbar Z_0} \sum_{nm} \langle n | e^{iH_0\tau} B e^{-iH_0\tau} | m \rangle \langle m | A | n \rangle - \langle n | A | m \rangle \langle m | e^{iH_0\tau} B e^{-iH_0\tau} | n \rangle \\ &= \frac{i\theta(\tau)}{\hbar Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \left[e^{i\omega_{nm}\tau} B_{nm} A_{mn} - e^{-i\omega_{nm}\tau} A_{nm} B_{mn} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Cujo Z_0 é a função de partição $Tr [e^{-\beta H_0}]$.

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{BA}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{B.12})$$

$$= \frac{i}{\hbar Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i(\omega+\omega_{nm})\tau} B_{nm} A_{mn} - \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i(\omega-\omega_{nm})\tau} A_{nm} B_{mn} \right] \quad (\text{B.13})$$

Para resolver a integral do tipo $\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i(\omega \pm \omega_{nm})\tau}$ reescrevemos $\theta(\tau)$ como:

$$\theta(\tau) = \begin{cases} e^{-\delta\tau} \rightarrow \tau > 0 \\ 0 \rightarrow \tau < 0 \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Onde δ é um infinitesimal usado para garantir a convergência da função, de forma que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i(\omega \pm \omega_{nm})\tau} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega \pm \omega_{nm} + i\delta)\tau} = \lim_{\delta \rightarrow 0} -\frac{1}{\omega \pm \omega_{nm} + i\delta} \quad (\text{B.15})$$

Então:

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{-1}{\hbar Z_0} \sum_{nm} \left[\frac{B_{nm} A_{mn}}{\omega + \omega_{nm} + i\delta} - \frac{A_{nm} B_{mn}}{\omega - \omega_{nm} + i\delta} \right] \quad (\text{B.16})$$

Pela relação de Dirac, discutida no apêndice A, nota-se que a parte imaginária da função resposta também depende da densidade espectral, o que é suficiente para conectar a susceptibilidade com as flutuações, ou funções de correlação, do sistema.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{x - x_0 \pm i\delta} = P \left(\frac{1}{x - x_0} \right) \mp i\pi \delta(x - x_0) \quad (\text{B.17})$$

$$\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)] = \frac{\pi}{\hbar Z_0} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} [B_{nm} A_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) - A_{nm} B_{mn} \delta(\omega - \omega_{nm})] \quad (\text{B.18})$$

$$\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)] = \frac{\pi}{\hbar Z_0} \sum_{nm} e^{\beta E_n} [B_{nm} A_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm})(1 - e^{-\beta \omega_{nm}})] \quad (\text{B.19})$$

De outro modo, partindo das relações obtidas na equação B.9 e B.10 e fazendo a decomposição espectral das funções de Green avançada e retardada também é possível mostrar a conexão com a densidade espectral :

$$\langle [A(t), B(t')] \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{BA}(\omega) (e^{\beta\omega} + 1) e^{-i\omega(t-t')} \quad (\text{B.20})$$

$$G_{AB}^r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' I_{BA}(\omega') (e^{\beta\omega'} + 1) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(\omega - \omega')\tau} \theta(\tau) \quad (\text{B.21})$$

Também usando a relação de Dirac, as funções de Green avançadas e retardadas são:

$$\begin{cases} G_{AB}^r(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{I_{BA}(\omega') (e^{\beta\omega'} + 1)}{\omega - \omega' + i\delta} = G_{AB}(\omega + i\delta) \\ G_{AB}^a(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{I_{BA}(\omega') (e^{\beta\omega'} + 1)}{\omega - \omega' - i\delta} = G_{AB}(\omega - i\delta) \end{cases} \quad (\text{B.22})$$

A partir disso, encontramos uma forma de escrever a densidade espectral em termos das funções de Green avançada e retardada:

$$G_{AB}(\omega + i\delta) - G_{AB}(\omega - i\delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' I_{BA}(\omega') (e^{\beta\omega'} + 1) \left[\frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega' - i\delta} \right] \quad (\text{B.23})$$

Nesse caso, as partes principais das integrais cancelam e sobram as partes imaginárias que são uma delta de Dirac. Logo:

$$I_{BA}(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1} [G_{AB}(\omega + i\delta) - G_{AB}(\omega - i\delta)] \quad (\text{B.24})$$

Pela definição anterior, em B.24, agora é possível calcular as funções de correlação sabendo as funções de Green. Esse é conhecido como “Leap Theorem” (teorema do salto), uma outra forma do teorema de Flutuação-Dissipação.

$$\langle B(0)A(0) \rangle = F_{\omega} [G(\omega)] = i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \lim_{\delta \rightarrow 0} [G_{AB}(\omega + i\delta) - G_{AB}(\omega - i\delta)] \quad (\text{B.25})$$

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1} \quad (\text{B.26})$$

Apêndice C

Cálculo das Susceptibilidades Parciais

Pelo que definimos anteriormente em 4.23 e 4.24. Devemos calcular os seguintes termos:

$$\chi_f(k, q) = 2\pi F_\omega [g_{k+q}^{ff(0)}(\omega) g_k^{ff(0)}(\omega)] \quad (\text{C.1})$$

$$\chi_{mix}(k, q) = 2\pi F_\omega \left[\frac{g_{k+q}^{dd(0)}(\omega) g_k^{dd(0)}(\omega)}{(\omega - E_{k+q}^{(f)})(\omega - E_k^{(f)})} \right] \quad (\text{C.2})$$

Começando pelo χ_f :

$$\chi_f^\sigma(k, q) = 2\pi F_\omega \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})(\omega - E_{k+q}^{(f)}) - V_{k+q}^2} \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(\omega - \epsilon_k^{(d)})(\omega - E_k^{(f)}) - V_k^2} \right] \quad (\text{C.3})$$

No denominador, trocaremos por $(\omega - E_{k+q}^+)(\omega - E_{k+q}^-)$ e $(\omega - E_k^+)(\omega - E_k^-)$. Sendo E_k^+ e E_k^- as raízes já calculadas anteriormente na equação 3.35.

Primeiramente, pelo método de frações parciais, vamos fracionar o argumento $G(\omega)$ de forma a isolar os polos da função:

$$\frac{1}{(\omega - B)(\omega - C)} = \underbrace{A}_{\frac{1}{(B-C)}} \left[\frac{1}{(\omega - B)} - \frac{1}{(\omega - C)} \right] \quad (\text{C.4})$$

Logo:

$$\begin{aligned} \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})}{(\omega - E_{k+q}^+)(\omega - E_{k+q}^-)} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(\omega - E_k^+)(\omega - E_k^-)} &= \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(E_{k+q}^+ - E_{k+q}^-)(E_k^+ - E_k^-)} \\ &\times \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^+)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^-)} \right] \left[\frac{1}{(\omega - E_k^+)} - \frac{1}{(\omega - E_k^-)} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

$$= \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(E_{k+q}^+ - E_{k+q}^-)(E_k^+ - E_k^-)} \left\{ \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^+)(\omega - E_k^+)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^+)(\omega - E_k^-)} \right. \\ \left. - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^-)(\omega - E_k^+)} + \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^-)(\omega - E_k^-)} \right\} \quad (\text{C.6})$$

$$= \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})(\omega - \epsilon_k^{(d)})}{(E_{k+q}^+ - E_{k+q}^-)(E_k^+ - E_k^-)} \left\{ \frac{1}{(E_{k+q}^+ - E_k^+)} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^+)} - \frac{1}{(\omega - E_k^+)} \right] - \right. \\ \frac{1}{(E_{k+q}^+ - E_k^-)} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^+)} - \frac{1}{(\omega - E_k^-)} \right] - \frac{1}{(E_{k+q}^- - E_k^+)} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^-)} - \frac{1}{(\omega - E_k^+)} \right] \\ \left. + \frac{1}{(E_{k+q}^- - E_k^-)} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^-)} - \frac{1}{(\omega - E_k^-)} \right] \right\} \quad (\text{C.7})$$

Feito isso, conseguimos isolar cada polo individualmente e tirar proveito da relação de Dirac que é dada por:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\delta} dx = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{(x - x_0)} \mp i\pi \delta(x - x_0) f(x) \quad (\text{C.8})$$

Finalmente, podemos retornar para o cálculo do “Leap Theorem”. Antes, vamos fazer a substituição $f'(\omega) = (\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)})(\omega - \epsilon_k^{(d)})f(\omega)$, cujo $f(\omega)$ é a distribuição de Fermi-Dirac. Teremos então:

$$\chi_f^\sigma(k, q) = \frac{i}{2\pi(E_{k+q}^{(1)} - E_{k+q}^{(2)})(E_k^{(1)} - E_k^{(2)})} \int d\omega f'(\omega) \left\{ \frac{1}{(E_{k+q}^{(1)} - E_k^{(1)})} \right. \\ \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(1)} + i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(1)} - i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_k^{(1)} + i\delta)} + \frac{1}{(\omega - E_k^{(1)} - i\delta)} \right] \\ \frac{1}{(E_k^{(2)} - E_{k+q}^{(1)})} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(1)} + i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(1)} - i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_k^{(2)} + i\delta)} + \frac{1}{(\omega - E_k^{(2)} - i\delta)} \right] \\ \frac{1}{(E_k^{(1)} - E_{k+q}^{(2)})} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(2)} + i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(2)} - i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_k^{(1)} + i\delta)} + \frac{1}{(\omega - E_k^{(1)} - i\delta)} \right] \\ \left. \frac{1}{(E_{k+q}^{(2)} - E_k^{(2)})} \left[\frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(2)} + i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_{k+q}^{(2)} - i\delta)} - \frac{1}{(\omega - E_k^{(2)} + i\delta)} + \frac{1}{(\omega - E_k^{(2)} - i\delta)} \right] \right\}$$

Note que a mudança de $f(\omega) \rightarrow f'(\omega)$ não afeta à relação de dirac, pois a função ainda converge nos limites $\pm\infty$ e não possui polos nas vizinhanças dos polos de $G(\omega)$.

A parte principal cancela e teremos :

$$\chi_f^\sigma(k, q) = \frac{i}{2\pi} \frac{-2\pi i}{(E_{k+q}^+ - E_{k+q}^-)(E_k^+ - E_k^-)} \left\{ \frac{f'(E_{k+q}^+) - f'(E_k^+)}{(E_{k+q}^+ - E_k^+)} + \frac{f'(E_{k+q}^+) - f'(E_k^-)}{(E_k^- - E_{k+q}^+)} + \frac{f'(E_{k+q}^-) - f'(E_k^+)}{(E_k^+ - E_{k+q}^-)} + \frac{f'(E_{k+q}^-) - f'(E_k^-)}{(E_{k+q}^- - E_k^-)} \right\} \quad (\text{C.9})$$

Notando que $\Delta(k) = (E_k^+ - E_k^-)$, obtemos :

$$\begin{aligned} \chi_f^\sigma(k, q) = & \frac{1}{\Delta(k+q)\Delta(k)} \left\{ \frac{f(E_{k+q}^+)(E_{k+q}^+ - \epsilon_{k+q})(E_{k+q}^+ - \epsilon_k) - f(E_k^+)(E_k^+ - \epsilon_k)(E_k^+ - \epsilon_k)}{(E_{k+q}^+ - E_k^+)} \right. \\ & + \frac{f(E_{k+q}^+)(E_{k+q}^+ - \epsilon_{k+q})(E_{k+q}^+ - \epsilon_k) - f(E_k^-)(E_k^- - \epsilon_k)(E_k^- - \epsilon_{k+q})}{(E_k^- - E_{k+q}^+)} \\ & + \frac{f(E_{k+q}^-)(E_{k+q}^- - \epsilon_{k+q})(E_{k+q}^- - \epsilon_k) - f(E_k^+)(E_k^+ - \epsilon_k)(E_k^+ - \epsilon_{k+q})}{(E_k^+ - E_{k+q}^-)} \\ & \left. + \frac{f(E_{k+q}^-)(E_{k+q}^- - \epsilon_{k+q})(E_{k+q}^- - \epsilon_k) - f(E_k^-)(E_k^- - \epsilon_k)(E_k^- - \epsilon_{k+q})}{(E_{k+q}^- - E_k^-)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Para expressar em termos dos pesos $|A^+(k)|^2$, nota-se que:

$$|A^\pm(k)|^2 = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{E_f(k) - \epsilon(k)}{\Delta(k)} \right] = \pm \frac{(E_k^\pm - \epsilon_k)}{\Delta(k)} \quad (\text{C.11})$$

Logo, reescrevemos:

$$\begin{aligned} \chi(k, q) = & \frac{1}{\Delta(k+q)\Delta(k)} \left\{ \frac{f(E_{k+q}^+) |A^+(k+q)|^2 \Delta(k+q) \left[|A^+(k)|^2 \Delta(k) - (E_k^+ - E_{k+q}^+) \right]}{(E_{k+q}^+ - E_k^+)} \right. \\ & - \frac{f(E_k^+) |A^+(k)|^2 \Delta(k) \left[|A^+(k+q)|^2 \Delta(k+q) + (E_k^+ - E_{k+q}^+) \right]}{(E_{k+q}^+ - E_k^+)} \\ & + \frac{f(E_{k+q}^+) |A^+(k+q)|^2 \Delta(k+q) \left[(-1) |A^+(k)|^2 \Delta(k) + (E_{k+q}^+ - E_k^-) \right]}{(E_k^- - E_{k+q}^+)} \\ & - \frac{f(E_k^-) (-1) |A^-(k)|^2 \Delta(k) \left[|A^+(k+q)|^2 \Delta(k+q) - (E_{k+q}^+ - E_k^-) \right]}{(E_k^- - E_{k+q}^+)} \\ & + \frac{f(E_{k+q}^-) (-1) |A^-(k+q)|^2 \Delta(k+q) \left[|A^+(k)|^2 \Delta(k) + (E_{k+q}^- - E_k^+) \right]}{(E_k^+ - E_{k+q}^-)} \\ & + \frac{f(E_k^+) |A^+(k)|^2 \Delta(k) \left[(-1) |A^-(k+q)|^2 \Delta(k+q) - (E_{k+q}^- - E_k^+) \right]}{(E_k^+ - E_{k+q}^-)} \\ & + \frac{f(E_{k+q}^-) (-1) |A^-(k+q)|^2 \Delta(k+q) \left[(-1) |A^-(k)|^2 \Delta(k) - (E_k^- - E_{k+q}^-) \right]}{(E_{k+q}^- - E_k^-)} \\ & - \frac{f(E_k^-) (-1) |A^-(k)|^2 \Delta(k) \left[(-1) |A^-(k+q)|^2 \Delta(k+q) + (E_k^- - E_{k+q}^-) \right]}{(E_{k+q}^- - E_k^-)} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

$$\begin{aligned}
 \chi(k, q) = & |A^+(k)|^2 |A^+(k+q)|^2 \left\{ \frac{f(E_k^+ - f(E_{k+q}^+))}{E_k^- - E_{k+q}^+} \right\} + \frac{f(E_k^+ |A^+(k)|^2)}{\Delta(k+q)} + \frac{f(E_{k+q}^+) |A^+(k+q)|^2}{\Delta(k)} \\
 & + |A^-(k)|^2 |A^+(k+q)|^2 \left\{ \frac{f(E_k^- - f(E_{k+q}^+))}{E_k^- - E_{k+q}^+} \right\} - \frac{f(E_{k+q}^+ |A^+(k+q)|^2)}{\Delta(k)} + \frac{f(E_k^-) |A^-(k)|^2}{\Delta(k+q)} \\
 & + |A^+(k)|^2 |A^-(k+q)|^2 \left\{ \frac{f(E_k^+ - f(E_{k+q}^-))}{E_k^+ - E_{k+q}^-} \right\} + \frac{f(E_{k+q}^- |A^-(k+q)|^2)}{\Delta(k)} - \frac{f(E_k^+) |A^+(k)|^2}{\Delta(k+q)} \\
 & + |A^-(k)|^2 |A^-(k+q)|^2 \left\{ \frac{f(E_k^- - f(E_{k+q}^-))}{E_k^- - E_{k+q}^-} \right\} - \frac{f(E_{k+q}^- |A^-(k+q)|^2)}{\Delta(k)} - \frac{f(E_k^-) |A^-(k)|^2}{\Delta(k+q)}
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

Resultando:

$$\chi_f(k, q) = \sum_{\pm, \mp} |A^\pm(k+q)|^2 |A^\mp(k)|^2 \left\{ \frac{f(E^\pm(k)) - f(E^\mp(k+q))}{(E^\mp(k) - E^\pm(k+q))} \right\} \tag{C.14}$$

Para o $\chi_{mix}^\sigma(k, q)$ o caso é análogo, mas dessa vez, partindo de C.9, $f'(\omega) = f(\omega)$, então:

$$\chi_{mix}(k, q) = \sum_{\pm, \mp} \frac{1}{\Delta(k+q)\Delta(k)} \left\{ \frac{f(E^\pm(k)) - f(E^\mp(k+q))}{(E^\mp(k) - E^\pm(k+q))} \right\} \tag{C.15}$$

Referências

- 1 MOSELEY, H. G. J. The high-frequency spectra of the elements. *Philosophical Magazine*, v. 26, p. 1024–1034, 1913.
- 2 LIU, H. et al. Research progress in preparation and purification of rare earth metals. *Metals*, v. 10, n. 10, 2020. ISSN 2075-4701. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/10/10/1376>>.
- 3 SMITH, J. L.; KMETKO, E. A. Magnetism or bonding: a nearly periodic table of transition elements. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 90, p. 83–88, 1983.
- 4 HILL, H. H. Early actinides: the periodic system's f electron transition metal series. *Nucl Met, Met Soc AIME*, p. 2–19, 1970.
- 5 COLEMAN, P. Heavy fermions: Electrons at the edge of magnetism. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, v. 1, p. 1–54, 2007.
- 6 LIU, M. et al. Symmetry-enforced heavy-fermion physics in the quadruple-perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$. 05 2017.
- 7 STEWERT, G. R. Heavy-fermion systems. *Reviews of modern physics*, v. 56, p. 755–787, 1984.
- 8 Chapter 1 overview of heavy fermion systems. In: MISRA, P. (Ed.). *Heavy-Fermion Systems*. Elsevier, 2008, (Handbook of Metal Physics, v. 2). p. 1–7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570002X08800031>>.
- 9 STEWERT, G. R.; FISK, Z.; WIRE, M. S. New Ce heavy-fermion system: CeCu_6 . *Physical Review B*, v. 30, p. 482–484, 1984.
- 10 ANDRES, K.; GRAEBNERAND, J. E.; OTT, H. R. 4f-virtual-bound state formation in CeAl_3 at low temperatures. *Physical Review Letters*, v. 35, p. 1779–1782, 1975.
- 11 ARTS, J. et al. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Physical Review Letters*, v. 43, p. 1892–1896, 1979.
- 12 PETROVIC, C. et al. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. 337–342, 2001.
- 13 HUNDLEY, M. F. et al. Hybridization gap in $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$. *Physical Review B*, v. 42, p. 6842–6845, 1990.

- 14 AKBARIO, A.; THALMEIER, P. Spin excitons from hybridized heavy quasiparticles in YbB_{12} and CeB_6 . *Journal of Korean Physical Society*, v. 62, p. 1418–1422, 2012.
- 15 KONDO, J. Resistance minimum in dilute alloys. *Progress of Theoretical Physics*, v. 32, p. 37–49, 1964.
- 16 COQBLIN, B. et al. Theory of the kondo lattice: competition between kondo effect and magnetic order. *Philosophical Magazine*, v. 86, p. 2567–2580, 2006.
- 17 DONIACH, S. The kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica*, v. 91, p. 231–234, 1977.
- 18 VARMA, C. M. Mixed-valence compounds. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 48, p. 219–238, Apr 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.48.219>>.
- 19 MOTT, N. F. Rare-earth compounds with mixed valencies. *Philosophical Magazine*, v. 30, n. 2, p. 403–416, 1974.
- 20 DZERO, M. et al. Topological kondo insulators. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 7, n. 1, p. 249–280, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014749>>.
- 21 KOELLING, D. D.; DUNLAP, B. D.; CRABTREE, G. W. f-electron hybridization and heavy-fermion compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 4966–4971, Apr 1985. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.4966>>.
- 22 DRZAZGA, M.; ZIPPER, E. The influence of antisymmetric hybridization of gap formation in mixed valence and heavy fermion compounds. *Solid State Communications*, v. 68, n. 7, p. 605–609, 1988. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109888901469>>.
- 23 JULLIEN, R.; COQBLIN, B. Study of the $d - f$ hybridization in actinide metals and alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 8, p. 5263–5271, Dec 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5263>>.
- 24 NETO, M. B. S. et al. d-f hybridization and quantum criticality in weakly-itinerant ferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 25, n. 2, p. 025601, dec 2012. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/2/025601>>.
- 25 DEUS, F.; CONTINENTINO, M. A.; CALDAS, H. Induced p-wave superconductivity without spin-orbit interactions. *Annals of Physics*, v. 362, p. 208–222, 2015. ISSN 0003-4916. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003491615002973>>.
- 26 CONTINENTINO, M. A. et al. Topological states in normal and superconducting p-wave chains. *Physics Letters A*, v. 378, n. 45, p. 3340–3347, 2014. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960114009232>>.
- 27 RISEBOROUGH, P. S.; LAWRENCE, J. M. Mixed valent metals. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 79, n. 8, p. 084501, jul 2016. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/79/8/084501>>.
- 28 COLEMAN, P. Mixed valence as an almost broken symmetry. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 35, p. 5072–5116, Apr 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.5072>>.

- 29 MAHAN, G. D. *Many-Particle Physics*. [S.l.]: Springer Science + Business Media New York, 2000. v. 3rd ed.
- 30 SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 149, p. 491–492, Sep 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.149.491>>.
- 31 CONTINENTINO, M. A.; JAPIASSU, G. M.; TROPER, A. Critical approach to the coherence transition in kondo lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 9734–9737, May 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.9734>>.
- 32 HOWALD, L. Interactions entre la supraconductivité et la criticité quantique, dans les composés cecoin5, urhge et ucoge. 02 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Doniach-phase-diagram-The-ground-state-of-the-system-can-be-tuned-between-Kondo-and_fig3_277039082>.
- 33 ŌNUKI, Y.; KOMATSUBARA, T. Heavy fermion state in cecu6. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 63-64, p. 281–288, 1987. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885387905877>>.
- 34 ZUBAREV, D. N. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 3, n. 3, p. 320, mar 1960. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1070/PU1960v003n03ABEH003275>>.
- 35 GELL-MANN, M.; LOW, F. Bound states in quantum field theory. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 84, p. 350–354, Oct 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.350>>.
- 36 BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics*. [S.l.]: Copenhagen, 2002. v. 2nd ed.
- 37 RISEBOROUGH, P. S.; MAGALHAES, S. Spin-excitons in heavy-fermion semimetals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 400, p. 3–6, 2016. ISSN 0304-8853. Proceedings of the 20th International Conference on Magnetism (Barcelona) 5-10 July 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315303516>>.
- 38 CHOI, J.; GEHRING, G. On the dynamic susceptibility of heavy fermion compounds. *Physica B: Condensed Matter*, v. 165-166, p. 409–410, 1990. ISSN 0921-4526. Proceedings of the 19th International Conference on Low Temperature Physics. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145269081054R>>.
- 39 HARIMA, H.; YANASE, A.; KASUYA, T. Energy bandstructure of yb12 and lub12. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 47-48, p. 567–569, 1985. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885385904962>>.
- 40 HEIDE, P. A. M. van der et al. Differences between lab6 and ceb6 by means of spectroscopic ellipsometry. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 16, n. 10, p. 1617, oct 1986. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/16/10/026>>.
- 41 RISEBOROUGH, P. S. Collapse of the coherence gap in kondo semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 235213, Dec 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.235213>>.

- 42 RISEBOROUGH, P. S. Spin excitons in heavy fermion semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-230, p. 127–128, 2001. ISSN 0304-8853. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2000). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885301000889>.
- 43 IKEDA, H.; MIYAKE, K. A theory of anisotropic semiconductor of heavy fermions. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 65, n. 6, p. 1769–1781, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.1769>.
- 44 CONTINENTINO, M. A. *Key Methods and Concepts in Condensed Matter Physics*. IOP Publishing, 2021. (2053-2563). ISBN 978-0-7503-3395-5. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/978-0-7503-3395-5>.