

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
Prof. Jorge A. Sabato

Modelo de la impureza de Anderson:
Soluciones diagramáticas y aplicaciones

por Pablo Ginés Roura Bas

Director: Dra. Ana María Llois

Co-Director: Dra. Verónica L. Vildosola

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología,
mención Física.

Noviembre de 2009

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

A papá y mamá

Índice general

Resumen	VII
Abstract	IX
I Aproximaciones diagramáticas	1
1. Introducción	3
2. Hamiltoniano de Anderson	7
2.1. Modelo de Anderson	8
2.2. Regímenes del modelo de Anderson	9
2.3. Modelo de Anderson en la representación de momento angular total	15
2.4. Modelo de Anderson en la representación de partículas auxiliares	17
3. Aproximaciones autoconsistentes derivadas de una funcional	21
4. Aproximación Non Crossing con U infinito	25
4.1. Funcional generatriz y autoenergías derivadas	25
4.2. Evaluación numérica en el límite U infinito	28
5. Aproximaciones con repulsión Coulombiana finita	33
5.1. Aproximación <i>non crossing</i> con U finito al orden más bajo	33
5.2. Aproximación crossing con vértice de una variable	38

5.3. Efecto de la segunda dependencia de las funciones de vértice sobre la temperatura de Kondo	43
5.4. Aproximación <i>one crossing</i>	49

II Aplicaciones 57

6. Desdoblamiento por campo cristalino en compuestos cúbicos de Cerio CeX (X=P, As, Sb, Bi) y CeY (Y=S, Se, Te)	59
6.1. Presentación del problema	59
6.2. Funciones hibridización <i>ab initio</i>	61
6.3. Desdoblamiento por campo cristalino en CeX	62
6.4. Desdoblamiento por campo cristalino en CeY vs CeX	64
6.5. Desde CeX hacia CeY: Desdoblamiento por campo cristalino en aleaciones $\text{CeX}_{1-x}\text{Y}_x$	66
6.6. Observaciones	68
7. Impurezas de Co sobre superficies de Cu y Ag: Temperatura de Kondo	71
7.1. Presentación del problema	71
7.2. Cálculos de estructura electrónica	72
7.3. Hamiltoniano efectivo e hibridizaciones	73
7.4. Temperatura de Kondo y posición del nivel localizado	74
7.5. Observaciones	79
8. Efecto Kondo y conductancia de nanohilos de Au con impu- rezas de Ni	81
8.1. Presentación del problema	81
8.2. Parámetros obtenidos de primeros principios	82
8.3. Cálculo de la temperatura de Kondo	83
8.4. Cálculo de la conductancia	84
8.5. Observaciones	86

9. Conclusiones generales	89
10. Agradecimientos	93
III Apéndices	95
A. Proyección al subespacio físico $Q = 1$	97
A.1. Ensamblés canónico y gran canónico	97
A.2. Funciones de Green de partículas auxiliares	100
A.3. Valor medio del operador número de partículas auxiliares . . .	102
A.4. Función de Green Física	104
A.5. Energía libre y potencial químico	105
B. Funcional OCA y sus Autoenergías derivadas	109
C. Regularización de las ecuaciones OCA	113
C.1. Regularización de NCA-U infinito	113
C.2. Regularización de OCA	115
C.2.1. Funciones de vértice regularizadas	115
C.2.2. Autoenergías regularizadas	117
C.2.3. Densidad espectral regularizada	118
D. Listado de publicaciones	121

Resumen

En este trabajo se han abordado distintas técnicas diagramáticas para resolver el Hamiltoniano de la impureza de Anderson. Estas técnicas resultan muy convenientes para resolver en un amplio rango de temperaturas Hamiltonianos que modelan sistemas fuertemente correlacionados que involucran varias bandas. Las técnicas diagramáticas permiten trabajar sobre el eje real de las energías y estudiar propiedades termodinámicas tanto estáticas como dinámicas de manera relativamente sencilla y natural. Partiendo de la aproximación non-crossing (NCA) que supone repulsión Coulombiana infinita en el sitio de la impureza, se han implementado varias extensiones de la misma que consideran repulsión finita y distintas aproximaciones para las correcciones de vértice. Los distintos esquemas de resolución implementados fueron utilizados para estudiar propiedades de sistemas reales. En particular, se han calculado desdoblamientos por campo cristalino, estado fundamental y temperaturas de Kondo de algunos intermetálicos de Cerio, dependencia con sustrato y dirección de crecimiento de este último de la temperatura de Kondo de átomos de cobalto depositados sobre superficies de metales nobles y, finalmente, la conductancia en función de la temperatura de impurezas de níquel adsorbidas sobre una cadena de oro. En los primeros dos casos se han podido interpretar resultados experimentales y en el último caso se ha predicho la evolución del transporte en estas junturas al entrar en el régimen Kondo en acuerdo con estudios teóricos previos. En las aplicaciones mencionadas, el tratamiento de los sistemas en estudio ha tenido en cuenta no sólo la correlación fuerte sino también su estructura electrónica, obtenida a partir

de cálculos de primeros principios o usando muy buenas parametrizaciones de las interacciones dentro de un Hamiltoniano de uniones fuertes. La extensión denominada One Crossing Approximation (OCA) implementada en esta tesis es una de las técnicas diagramáticas más precisas y sofisticadas, recientemente conocida por la comunidad de sistemas fuertemente correlacionados, que será usada para obtener el comportamiento local de redes de sitios fuertemente correlacionados en el marco de una futura implementación de la Teoría de Campo Medio Dinámico (DMFT).

Palabras clave: Sistemas fuertemente correlacionados, modelo de la impureza de Anderson, Aproximación Non Crossing, Aproximación One Crossing.

Abstract

Several diagrammatic techniques to solve the Anderson Impurity model have been implemented along this thesis. These techniques are very convenient to deal with highly correlated multiband problems within a wide range of temperatures. They allow to work in the real time axis and this fact makes it feasible to calculate and study static and dynamic thermodynamic properties. Starting from the non-crossing approximation (NCA), which assumes an infinite on-site Coulomb repulsion U in the impurity site, several extensions have been applied considering a finite U . Some of them imply different approximations to the vertex corrections of the interactions except for the One Crossing Approximation (OCA) which solves these vertex corrections exactly. The several diagrammatic techniques implemented in this thesis have been applied to different real systems. First, the crystal-field splittings, the determination of the ground state symmetry and the Kondo temperature have been calculated for some intermetallic cerium compounds. Then, the dependence of the Kondo temperature of cobalt atoms deposited on noble metal surfaces on substrate and surface orientation has been studied. And, finally, the conductance as a function of temperature of nickel impurities deposited on a gold chain have also been carried out. In the first two cases, the results helped to interpret the experimental data, while in the last one, they have predictive character and agree well with previous theoretical studies. The application of the different techniques mentioned above, has been done considering not only the strong on-site correlation but also the electronic structure of the involved materials. These electronic structures have

been extracted from ab initio calculations or from very good and trustable parametrizations of the interactions of a tight-binding Hamiltonian. The implemented OCA scheme resulting from this thesis is one of the more precise and sophisticated techniques recently known in the community and, it represents a very promising code to study strongly correlated systems. It will be merged in the near future in a dynamical mean field theory frame (DMFT) to study lattices of highly correlated materials.

Key words: Strongly correlated systems, Impurity Anderson model, Non-Crossing Approximation, One-Crossing Approximation.

Parte I

Aproximaciones diagramáticas

Capítulo 1

Introducción

El conocimiento teórico de las características y comportamiento de los materiales es clave para el desarrollo de nuevas tecnologías. Precisamente uno de los desafíos de la física de la materia condensada es interpretar experimentos y poder predecir propiedades de distintos tipos de sistemas.

En las últimas décadas se ha logrado desarrollar códigos de cálculo de estructura electrónica que partiendo desde primeros principios y basados en la teoría de la funcional de la densidad (DFT) han logrado explicar propiedades para un gran espectro de materiales, [1]. Sin embargo, la teoría DFT presenta serias limitaciones en la descripción y comprensión de propiedades de sistemas que presentan correlación fuerte. Los sistemas fuertemente correlacionados tienen, en general, electrones que ocupan orbitales del tipo 3d, 4f y 5f. Los efectos dinámicos de estos sistemas y, en general, de aquellos que presentan correlación electrónica fuerte no son bien descritos dentro de una teoría estática del estado fundamental como la DFT, a la cual aún contando con el potencial de intercambio y correlación exacto no podría dar cuenta de la dinámica de las excitaciones.

Entre las propiedades de los materiales fuertemente correlacionados que requieren otro tipo de tratamiento se encuentran la fuerte renormalización de la masa electrónica en los fermiones pesados [2], la alta temperatura crítica de superconductores tales como los cupratos [3], los coeficientes de magnetorre-

sistencia colosal, [4], de algunos óxidos, las susceptibilidades ópticas gigantes, [5], y naturalmente el efecto Kondo [6]. Estos comportamientos complejos que son fruto de la competencia entre distintos términos de interacción, se tratan habitualmente a partir de Hamiltonianos modelo, que son más generales y captan la física del problema. Por otro lado, existen formas y técnicas sistemáticas para resolver el problema de muchos cuerpos con precisión creciente. Entre los Hamiltonianos modelo, el de la impureza de Anderson [7], integrante de un conjunto de modelos destinados a describir sistemas que presentan grados de libertad internos acoplados a un gas de Fermi, ha tenido un fuerte resurgimiento en los últimos tiempos. Si bien este modelo fue introducido originalmente para tratar impurezas magnéticas en metales, en los últimos años se lo está usando para hacer un tratamiento aproximado del comportamiento local de una red de sitios fuertemente correlacionados dentro del marco de la Teoría de Campo Medio Dinámico (DMFT) [11]. Esta teoría mapea el problema de la red de sitios fuertemente correlacionados al estudio de una impureza inmersa en un baño efectivo cuya resolución obedece ecuaciones autoconsistentes para el mar de electrones y la impureza. Resulta por lo tanto esencial contar con métodos numéricos que resuelvan el problema de la impureza de Anderson, o bien para tratar impurezas aisladas o para ser usados en ciclos DMFT.

En el caso de pocas bandas, el problema de la impureza puede ser resuelto usando técnicas numéricas virtualmente exactas, tales como el Grupo de renormalización numérico (NRG) [12], Diagonalización Exacta (ED) [13]. Para resolver problemas multibanda, donde importa la estructura electrónica completa, tanto la de la impureza como la de su entorno, puede emplearse el método también exacto de Monte Carlo Cuántico (QMC) [14] pero con serias limitaciones en la escala de bajas temperaturas. Además, las magnitudes en el eje real no se hallan bien definidas. En problemas multibanda donde se requiere el estudio de procesos a bajas temperaturas y con propiedades bien definidas en el eje real, es necesario usar métodos aproximados debido al gran costo numérico. Los métodos aproximados se basan en expansiones

del Hamiltoniano en alguno de sus parámetros. Por ejemplo, la Teoría de Perturbaciones (PT) [15] que realiza perturbaciones en la repulsión Coulombiana, las aproximaciones Non-Crossing (NCA) [16] y de Bosones Esclavos (SB) [17] que se basan en expansiones en la hibridización entre la impureza y la banda de conducción así como en la degeneración del nivel localizado.

Para los sistemas multibanda, que son los usuales en sistemas reales, resulta conveniente usar la técnica NCA para resolver el problema de la impureza de Anderson. Esta técnica tiene la ventaja de trabajar sobre el eje real de las energías (frecuencia real) y permite obtener tanto propiedades estáticas como el desdoblamiento por campo cristalino (CEF), temperaturas de Kondo (TK), ocupaciones electrónicas de la impureza, entropía y calor específico, entre otras, así como propiedades dinámicas tales como conductancia y conductancia diferencial. Esta técnica permite llegar hasta al menos dos ordenes de magnitud por debajo de la temperatura de Kondo.

Cuando la repulsión Coulombiana tiende a infinito la técnica NCA reproduce cualitativa y cuantitativamente cálculos virtualmente exactos para una banda, incluso en el caso de degeneración de niveles, N , mínima. Por otra parte, cuando la repulsión Coulombiana es finita la aproximación falla incluso para grandes valores de N . Para restaurar su valor predictivo en este límite, la NCA requiere de correcciones de vértice en los diagramas involucrados.

El objetivo de esta tesis ha sido implementar la técnica NCA, partiendo de la formulación original (repulsión Coulombiana infinita), e incluyendo sucesivas mejoras/variantes a esa implementación inicial. Algunas de esas mejoras surgieron de esta tesis, otras involucran la implementación de esquemas de cálculo que ya habían sido reportadas en la literatura y cuya realización y aplicación implicaban un desafío (por ejemplo la One Crossing Approximation, OCA). Las distintas implementaciones de la NCA fueron utilizadas en la segunda parte de esta tesis para estudiar sistemas reales, en particular algunos intermetálicos de cerio, impurezas de cobalto depositadas sobre superficies de metales nobles, e impurezas de níquel inmersas en una

cadena de oro. En las aplicaciones se han usado como dato de entrada para los parámetros del Hamiltoniano de Anderson resultados de cálculos de estructura electrónica obtenidos a partir de un código basado en DFT (programa Wien2k), así como de cálculos realizados usando bases localizadas (Tight-Binding).

Este trabajo de tesis implica, entonces, la profundización en una de las técnicas que resuelve el Hamiltoniano de Anderson, yendo desde la teoría hasta la implementación numérica y su posterior aplicación al estudio teórico de algunos sistemas reales. No podemos dejar de mencionar que la principal dificultad a sortear para llevar a buen término la implementación de las distintas aproximaciones desarrolladas en esta tesis es la eliminación de las divergencias que caracterizan a las expresiones del tipo NCA. La resolución del problema está reportada en la literatura sólo para el caso del límite de repulsión Coulombiana infinita. En los anexos damos los detalles para el caso más general de la OCA.

Esta tesis está diagramada de la siguiente manera. En la primera parte se presenta el problema, el Hamiltoniano y el método de resolución con sus distintas aproximaciones (Capítulos I a V). En la segunda parte se emplean los esquemas de cálculo implementados al estudio de casos de sistemas particulares que presentan correlación fuerte en orbitales tipo 3d y 4f (Capítulos VI a VIII). En los Apéndices se incluye el desarrollo de los detalles técnicos, tanto teóricos como numéricos.

Capítulo 2

Hamiltoniano de Anderson

El potencial, V_{imp} , generado por una impureza magnética inmersa en un baño de electrones libres, puede ser lo suficientemente atractivo como para inducir un *estado ligado*. Un electrón en este estado estará localizado en la vecindad de la impureza y su función de onda caerá exponencialmente con la distancia a partir de ella. Un potencial que no sea lo suficientemente atractivo como para inducir un estado ligado puede tender, sin embargo, a localizar temporalmente electrones de conducción en la vecindad de la impureza en estados denominados *estados ligados virtuales*. Estos estados ligados virtuales no son verdaderos estados ligados ya que su función de onda es un estado de Bloch lejos de la impureza.

Estados ligados virtuales existen en impurezas de metales de transición o de tierras raras cuyos niveles d o f caen dentro de la banda de conducción del metal huésped. La ecuación de Schrödinger radial para un estado de la impureza con momento angular l tiene un término de potencial efectivo, $l(l+1)/r^2$, que tiende a localizar el estado cuanto mayor sea el valor de l ($l = 2, 3$ en metales de transición y tierras raras respectivamente). Como consecuencia de este, el estado de la impureza retiene en parte su carácter atómico. Existe, no obstante, la probabilidad de que un electrón en dicho estado tunelee la barrera de potencial por lo que el estado es un estado ligado virtual.

Anderson en (1961), [7], propuso estudiar este proceso de scattering usando como punto de partida las funciones de onda atómicas de la impureza aislada y ver como éstas son modificadas por los iones metálicos vecinos.

2.1. Modelo de Anderson

El modelo de la impureza de Anderson (AIM) describe impurezas magnéticas en un baño de electrones libres o banda de conducción.

El solapamiento o elemento de matriz de hibridización, V_k , entre el estado de la impureza y los estados de Bloch de los electrones de conducción viene dado por:

$$V_k = \sum_j \exp(ikR_j) \langle \phi_f | H | \psi_j(r - R_j) \rangle \quad (2.1)$$

donde ϕ_f denota al nivel atómico localizado de la impureza y $\psi_j(r)$ denota a las funciones de onda de Wannier de los electrones de conducción centradas en el sitio j , H es el Hamiltoniano completo.

Los estados localizados y los estados electrónicos de conducción son en general no ortogonales. Sin embargo, para un estado localizado d o f en una banda de conducción formada principalmente por electrones de tipo s o p es muy razonable tomar la aproximación de ortogonalidad entre ellos por lo cual los operadores de creación (destrucción) asociados anticonmutan.

El Hamiltoniano expresado en esta representación de estados mixta tiene la forma:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \\ & \sum_{\sigma} \varepsilon_{f\sigma} n_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \\ & \sum_{k\sigma} V_{kf\sigma} c_{k\sigma}^\dagger + h.c. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Los operadores $c_{k\sigma}^\dagger$ y $c_{k\sigma}$ crean o destruyen un electrón en la banda de

conducción con vector de onda k y espín σ y los operadores $f_\sigma^\dagger$ y f_σ crean o destruyen un electrón asociado al nivel de la impureza. El operador $n_{f\sigma} = f_\sigma^\dagger f_\sigma$ es el operador número de partículas. Denotaremos a las energías de los estados de conducción y a los localizados, $(\varepsilon_{k\sigma}$ y $\varepsilon_{f\sigma})$ en ausencia de campo magnético por ε_k y ε_f , respectivamente. El parámetro U representa el término densidad-densidad de la repulsión coulombiana entre electrones de la impureza,

$$U = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_f^*(\mathbf{r}) \phi_f^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_f(\mathbf{r}) \phi_f(\mathbf{r}'). \quad (2.3)$$

Es decir, U representa el costo energético de poblar con dos electrones un determinado estado localizado en el sitio de la impureza.

2.2. Regímenes del modelo de Anderson

La física del modelo está determinada por la relación entre los parámetros ε_f , U y V_k . Podemos clasificar los distintos regímenes del Hamiltoniano en función del valor de dichos parámetros. Vamos a ejemplificar los distintos escenarios con un único nivel localizado degenerado en espín.

Límite atómico $V_k = 0$

Cuando $V_k = 0$ la solución del Hamiltoniano es trivial debido al desacople de los estados localizados de los electrones de conducción. La función espectral para la impureza está descripta por dos deltas de Dirac de energías ε_f y $\varepsilon_f + U$. Hay, por lo tanto tres valores posibles para la energía:

- 1) Ocupación cero, $|0\rangle$, con energía total $E_0 = 0$.
- 2) Simple ocupación con espín σ , $|\sigma\rangle$, con energía total $E_{1,\sigma} = \varepsilon_f$, donde $\sigma = \uparrow, \downarrow$.
- 3) Doble ocupación con un electrón con espín $\uparrow$ y otro con espín $\downarrow$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, con energía total $E_2 = 2\varepsilon_f + U$.

Si el estado fundamental se encuentra ocupado con un único electrón aparecerá un momento magnético que dará una contribución de tipo Curie a la

susceptibilidad, $\chi \propto \frac{1}{T}$. Las otras dos configuraciones tienen o bien ninguno o dos electrones formando un singlete y en consecuencia no presentan momento magnético. En este límite la condición para que exista un momento local es que el estado simplemente ocupado esté por debajo del nivel de Fermi ($\epsilon_f < \epsilon_F$) para que sea favorable su ocupación y a la vez que $\epsilon_f + U > \epsilon_F$ para que se penalice la doble ocupación.

Caso no interactuante $U = 0$

Si se tiene una hibridización finita, $V_k \neq 0$, y los electrones de la impureza son no interactuantes, el Hamiltoniano expresado en la Ec.(2.2) es cuadrático y se puede obtener la función de Green de un electrón localizado, $G_f(\omega)$, analíticamente [18]. Esta es:

$$G_f(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_f - \Sigma_f(\omega)}, \quad (2.4)$$

donde la autoenergía $\Sigma_f(\omega)$ depende de los elementos de matriz de hibridización V_k en la forma

$$\begin{aligned} \Sigma_f(\omega) &= \sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k + i0^+} \\ &= \sum_k \mathcal{P} \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_k} - i\pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \epsilon_k) \\ &= \Lambda(\omega) - i\Delta(\omega). \end{aligned} \quad (2.5)$$

En este caso, la densidad espectral para los electrones de la impureza resulta ser una lorentziana con un ensanchamiento que depende de $\Delta(\omega)$ y que está centrada cerca de ϵ_f ,

$$\rho_f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\omega)}{(\omega - \epsilon_f - \Lambda(\omega))^2 + \Delta^2(\omega)}. \quad (2.6)$$

En este límite no interactuante, $U = 0$, no hay magnetismo y el sistema tiene una susceptibilidad tipo Pauli independiente de la temperatura.

Caso hibridizado, $V_k \neq 0$, e interactuante $U \neq 0$

En este régimen el modelo de Anderson incorpora dos procesos que compiten, los cuales hacen a este modelo tan interesante como complicado. El primero es la formación de un momento magnético local causado por la repulsión Coulombiana. Dado que la repulsión U es frecuentemente alta (del orden de varios electrón-voltios) una ocupación múltiple del orbital localizado está de hecho prohibida. Cuando $\epsilon_f < 0$ y $\epsilon_f + U > 0$, tomando el nivel de Fermi en $E_F = 0$, los sitios en la impureza están predominantemente simplemente ocupados y por lo tanto son magnéticos. El segundo proceso consiste en un apantallamiento del momento magnético por los electrones de conducción (el efecto Kondo). Este apantallamiento se origina en la hibridización y abre la posibilidad para los electrones localizados de *escapar* al mar de conducción. La energía para que este proceso ocurra es generalmente grande comparada con la hibridización pero el principio de incerteza de Heisenberg permite que dicha configuración exista por un tiempo corto. Dentro de este intervalo temporal otro electrón puede pasar del mar a la impureza. Sin embargo el espín de esta última partícula puede estar en dirección opuesta. En otras palabras, los estados inicial y final pueden tener diferente orientación de espín. Este mecanismo se halla esquematizado en la Fig.(2.1). Este intercambio de espín modifica significativamente el espectro de energía del sistema. Muchos de estos eventos combinados producen el efecto Kondo que conduce a la aparición de una resonancia en el nivel de Fermi. Puesto que las propiedades de transporte, como por ejemplo la conductancia, están determinadas por los electrones con energía cercana al nivel de Fermi, la resonancia las modifica dramáticamente (figura 2.1). Este pico agudo de la densidad espectral en el nivel de Fermi que aparece a bajas temperaturas se conoce como *resonancia Kondo*.

En resumen, a altas temperaturas se observa a los electrones de conducción y a los localizados casi independientes entre sí. Los últimos aparecen como formando momentos magnéticos locales contribuyendo con una susceptibilidad magnética tipo Curie. Al descender la temperatura los momentos magnéticos son *apantallados* por los electrones de conducción y el sistema pa-

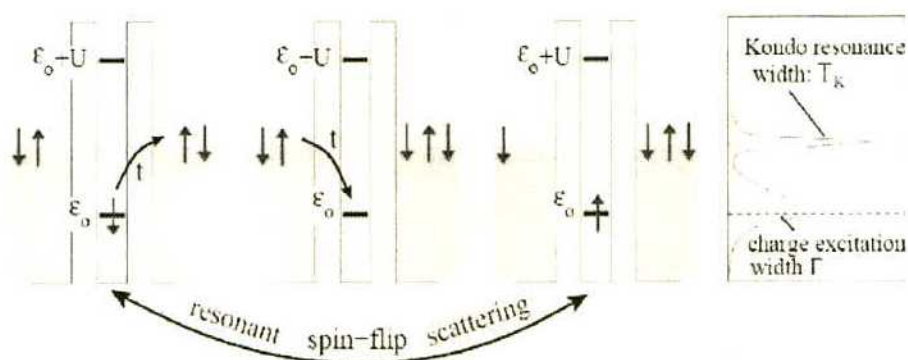


Figura 2.1: Esquema del mecanismo del efecto Kondo y la resonancia Kondo.

sa a ser no magnético. La temperatura a la que aparece este apantallamiento, formando una resonancia en la densidad de estados en el nivel de Fermi, es la llamada temperatura de Kondo, T_K , y es la temperatura o escala de energía característica del problema. Para $T < T_K$ se forma un estado ligado en el que el espín localizado es apantallado por los electrones de conducción.

El modelo de Anderson describe una rica variedad de problemas dentro de la física de la materia condensada. Esto se debe a que aparecen varias escalas de energía distintas: la correspondiente a la energía térmica ($k_B T$), la que viene dada por el ancho de banda de la estructura de bandas de los electrones de conducción, la dada por la posición de la energía localizada relativa al nivel de Fermi, E_F , la asociada a la temperatura de Kondo (T_K), el valor de la repulsión, U y la intensidad de la hibridización entre los electrones de conducción y los localizados. La flexibilidad del modelo permite aplicarlo a sistemas físicos muy diversos, tales como, una impureza con electrones fuertemente correlacionados inmersa en metales nobles o los estados localizados en

un punto cuántico interactuando con un gas electrónico bidimensional entre muchos otros.

La resonancia Kondo, originada por un verdadero estado de muchos cuerpos, es la responsable de las propiedades anómalas que se observan en estos sistemas como por ejemplo la saturación de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, $\chi(T) \sim \chi_0$.

Si bien la termodinámica del modelo puede ser resuelta exactamente por medio del *Ansatz* de *Bethe*, [19], las cantidades dinámicas no pueden ser, en general, obtenidas explícitamente. En estos casos se debe recurrir a métodos numéricos o aproximados.

Las propiedades dinámicas tales como, por ejemplo, la densidad espectral o susceptibilidad magnética dinámica del modelo de Anderson pueden ser halladas numéricamente por medio de una diversa gama de formas y métodos, cada uno desarrollado con un objetivo particular. Entre los métodos numéricos exactos se destacan, como se mencionó en la introducción, el Monte-Carlo Cuántico (QMC), el Grupo de Renormalización Numérico (NRG) o Diagonalización Exacta (ED) y entre los aproximados se hallan la Teoría de Perturbaciones (PT) y los no perturbativos como la Non-Crossing Approximation (NCA) y Campo Medio (bosones esclavos o saddle point) entre otros.

Cada uno de los métodos desarrollados para resolver el Hamiltoniano de Anderson, posee ventajas y desventajas. Por ejemplo, el NRG goza del privilegio de ser virtualmente exacto y estar bien definido para todo rango de temperaturas, incluso a temperatura cero. Sin embargo, debido al costo computacional que demanda, su empleo está casi restringido a problemas en los cuales la impureza se acopla a una sola banda de conducción. Por su parte, el QMC también está dentro del rótulo de exacto pero nuevamente su implementación numérica le impide el acceso a temperaturas por debajo de la temperatura de Kondo. Además, al estar definido en el eje imaginario magnitudes que dependen de frecuencias reales, como la densidad espectral de la impureza, requieren de aproximaciones para obtener sus prolongaciones

analíticas perdiendo en cierta medida su *exactitud*.

Con respecto a los métodos aproximados, la Teoría de Perturbaciones en U satisface las propiedades de líquido de Fermi, trabaja en frecuencia real, reproduce el límite atómico y obtiene escalas de energía para la T_K en buen acuerdo con QMC. Sin embargo, al ser perturbativo en U , no puede aplicarse a situaciones donde la repulsión Coulombiana exceda las demás escalas del problema.

Las técnicas tipo *Bosones Esclavos* permiten trabajar en frecuencia real y con un número arbitrario de bandas de conducción y describen correctamente la escala Kondo lo cual es deseable para estudiar sistemas reales, sin embargo los picos de *transferencia de carga*, situados en ϵ_f y $\epsilon_f + U$, se hallan ausentes en la densidad espectral, [20].

Por último la NCA permite trabajar en frecuencia real y con un número arbitrario de bandas de conducción. Describe tanto los picos de transferencia de carga así como la resonancia Kondo en la densidad espectral. Siendo una aproximación diagramática, la omisión de ciertas familias de diagramas la privan de describir correctamente el comportamiento de líquido de Fermi. Sin embargo, la incorporación sistemática de diagramas la hace susceptible de describir cualitativa y cuantitativamente una gran variedad de propiedades.

Como se mencionó en la introducción, en esta tesis estamos interesados principalmente en el estudio de sistemas reales con electrones fuertemente correlacionados, los cuales describiremos mediante el Hamiltoniano de Anderson. Hemos empleado, principalmente por su versatilidad, la aproximación Non-Crossing (NCA) como método para la solución del Hamiltoniano.

2.3. Modelo de Anderson en la representación de momento angular total

El modelo de dos niveles representado por el Hamiltoniano de la Ec. (2.2) puede ser generalizado de forma tal que resulte aplicable a impurezas del tipo metales de transición o tierras raras. Como ejemplo consideremos el caso de electrones $4f$ fluctuando entre las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n+1}$ que difieren en un electrón. Para fijar ideas tomemos el caso del Ce en las configuraciones $n = 0(Ce^{4+})$ y $n = 1(Ce^{3+})$. Para este último, los momentos angulares orbital y de espín se acoplan, vía interacción espín-orbita, en los multipletes $j = 5/2$ y $j = 7/2$ siendo el primero el de menor energía. Los multipletes tiene una degeneración $N = 2j + 1$ correspondiente a los m posibles autovalores de la componente j_z del momento angular total y en nuestro ejemplo el multiplete de menor energía tiene degeneración $N = 6$. Un estado particular de la configuración $4f^1$ quedará rotulado según la proyección m como $|m\rangle$ mientras que la configuración $4f^0$, correspondiente a tener la capa vacía, será denotado por $|0\rangle$ y es no degenerado. Es conveniente cambiar la representación de los estados de la banda de conducción, rotulada con k, σ , expandiendo los estados de Bloch en armónicos esféricos en torno a la impureza. Cada componente de momento angular l puede ser acoplado con el espín de modo tal que los estados sean autoestados de j y j_z en torno al sitio de la impureza. El elemento de matriz de hibridización V_k , Ec. (2.1), bajo la hipótesis de simetría esférica alrededor de la impureza, sólo permite hibridizar estados localizados con estados de la banda que posean el mismo valor de j y m . Es decir que estados de conducción con valores distintos de j y m se acoplarán débilmente reflejando desviaciones con respecto a la simetría esférica.

En esta nueva base $|j, m\rangle$ el Hamiltoniano 2.2 se expresa en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{km} \varepsilon_{km} c_{km}^\dagger c_{km} + \\
& \sum_m \varepsilon_f n_{fm} + \frac{U}{2} \sum_{m, m' \neq m} n_{fm} n_{fm'} + \\
& \sum_{km} V_k f_m^\dagger c_{km} + h.c.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

donde los índices de suma corren sobre los $2j + 1$ valores de m . El mismo modelo puede ser usado para Yb pensando en términos de huecos más que de electrones, pero para el multiplete $j = 7/2$ con $N = 8$, [21]. El Hamiltoniano en esta representación describe transiciones entre una configuración magnética, de momento angular total j y una no magnética. Con modificaciones adecuadas el modelo puede ser aplicado también por ejemplo al caso de Tm^{2+}/Tm^{3+} , para las configuraciones de energía más bajas $4f^2/4f^3$ donde ambas son degeneradas (o sea magnéticas), [22].

La presencia del término de repulsión Coulombiana no permite en general una solución analítica del Hamiltoniano de Anderson, además U suele ser una de las escalas de energía más grandes del problema por lo que una teoría perturbativa en U no es aplicable en general. Sin embargo el hecho de que el parámetro $1/N$ sea significativamente menor que 1 para N grande, permite cierta clase de expansiones. El elemento de matriz V_k es usualmente una de las escalas de energía más chicas por lo cual el parámetro V^2/N permite cierta clase de expansiones de carácter perturbativo como las llamadas de *Bosones esclavos* y la *aproximación non crossing*. Esta última es la que adoptaremos a lo largo de esta tesis.

La teoría perturbativa es complicada por el hecho de que la impureza consiste de un conjunto de electrones interactuantes para el cual las técnicas usuales de la teoría de campos, teorema de Wick, diagramas de Feynman y renormalización de propagadores y vértices no son inmediatamente aplicables. Este inconveniente puede ser sorteado trabajando en una representación de pseudo-partículas o partículas auxiliares.

2.4. Modelo de Anderson en la representación de partículas auxiliares

La técnica NCA consiste en un esquema diagramático que entre otras ventajas permite trabajar en el espacio real y con un número, en principio, irrestricto de orbitales de la impureza. Para ello no es de utilidad expresar el Hamiltoniano en términos de operadores de Hubbard ($|\alpha\rangle\langle\beta|$) ya que éstos no obedecen las reglas de conmutación fermiónicas y/o bosónicas usuales y por lo tanto no permiten aplicar métodos diagramáticos basados en el teorema de Wick.

Una alternativa que permite obtener una teoría diagramática no perturbativa es la de usar una representación en términos de operadores auxiliares que sí obedezcan las reglas de conmutación y anticonmutación usuales para fermiones y bosones [23]. La motivación para este tratamiento es poder usar la diagramática standard de la teoría cuántica de campos. De cara a este objetivo introduciremos la representación en partículas auxiliares del Hamiltoniano de la impureza.

Consideremos primeramente que se diagonaliza el Hamiltoniano atómico, correspondiente a la impureza, que incluye términos de un cuerpo y términos de repulsión densidad-densidad de dos cuerpos. Supongamos en principio un número arbitrario de niveles en la impureza.

$$H_{at}|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$$

Como el Hamiltoniano atómico conmuta con el número de partículas, cada estado $|\alpha\rangle$ está caracterizado por un número dado de electrones, es decir, el número de electrones es un buen número cuántico. Cuando hay cero electrones, el único estado $|\alpha\rangle$ es el vacío. Cuando hay un único electrón, los $|\alpha\rangle$ son los estados $|m\rangle$ (proyecciones dentro de los multipletes j) y estarán determinados por el entorno cristalino del átomo en cuestión. Por ejemplo para el átomo de Cério ($4f^1$) en simetría cúbica los m corresponden a las distintas proyecciones de los multipletes $j_1 = 5/2$ y $j_2 = 7/2$ de modo que

los $N = (2j_1 + 1) + (2j_2 + 1)$ estados de una partícula podrán rotularse por su momento y proyección $|j, m_j\rangle$. Cuando hay dos electrones y si solo se considera la repulsión densidad-densidad los estados $|jm, j'm'\rangle$ son también autoestados y corresponden simplemente a poner un electrón en el estado de proyección m del multiplete j y otro en el de proyección m' del multiplete j' . Con N denotamos los estados posibles de una partícula y si cada estado posee su propia energía $\epsilon_{f_m} \equiv \epsilon_m$ y una hibridización V_{km} , puede omitirse la referencia a los distintos multipletes j . Emplearemos entonces la notación $|m\rangle$ y $|mm'\rangle$ para estados de uno y dos electrones respectivamente y su pertenencia a un determinado multiplete quedará dada por su energía e hibridización.

Si la repulsión Coulombiana es fuerte, podemos restringir el espacio de Hilbert atómico a los estados vacío ($|0\rangle$), simplemente ocupados ($|m\rangle$) y doble ocupados ($|\nu\rangle \equiv |mm'\rangle$). En lo anterior se ha considerado un único estado de partida representado por el vacío que describe el caso de Ce e Yb. Esta simplificación es la que adoptaremos de aquí en adelante.

Introducimos partículas auxiliares (o esclavas) mediante la identificación del autoestado $|\alpha\rangle$ con el operador de creación $\alpha^\dagger$ actuando sobre el estado vacío de partículas auxiliares $|vac\rangle$:

$$|\alpha\rangle \equiv \alpha^\dagger |vac\rangle$$

Luego del truncamiento de la base, las partículas auxiliares quedan determinadas por:

$$|0\rangle = b^\dagger |vac\rangle \quad (2.8)$$

$$|m\rangle = s_m^\dagger |vac\rangle \quad (2.9)$$

$$|mm'\rangle = d_{mm'}^\dagger |vac\rangle \quad (2.10)$$

Para los operadores b y d_ν , donde $d_\nu \equiv d_{mm'}$, propondremos reglas de conmutación de manera que queden identificados con campos bosónicos mientras que para s_m pondremos reglas de anticonmutación de forma que resulten fermiónicos.

$$[b, b^\dagger] = 1 \quad (2.11)$$

$$[b, b] = [b^\dagger, b^\dagger] = 0 \quad (2.12)$$

$$[d_\nu, d_{\nu'}^\dagger] = \delta_{\nu, \nu'} \quad (2.13)$$

$$[d_\nu, d_{\nu'}] = [d_\nu^\dagger, d_{\nu'}^\dagger] = 0 \quad (2.14)$$

$$\{s_m, s_n^\dagger\} = \delta_{mn} \quad (2.15)$$

$$\{s_m, s_n\} = \{s_m^\dagger, s_n^\dagger\} = 0 \quad (2.16)$$

Cabe aclarar que campos distintos conmutan entre sí, i.e. $d_\nu s_m = s_m d_\nu$. El operador de doble ocupación cumple además la condición de antisimetría: $d_{mm'} = -d_{m'm}$. En la notación supondremos ordenados los pares de índices mm' de modo tal que $m < m'$ y las sumas corran sobre $\sum_{m < m'}$.

Se quiere ahora la expresión del operador 'físico' $f_m^\dagger$ en términos de los campos auxiliares. Esto puede hacerse empleando la completitud de la base $|\alpha\rangle$, $\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1$, por lo tanto para $f_m^\dagger$:

$$f_m = \sum_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| f_m |\beta\rangle\langle\beta| = \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^m |\alpha\rangle\langle\beta| \equiv \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^m \alpha^\dagger \beta$$

con

$$f_{\alpha\beta}^m = \langle\alpha| f_m |\beta\rangle$$

y

$$\alpha^\dagger \beta \longleftrightarrow |\alpha\rangle\langle\beta|$$

Si nos quedamos con las configuraciones $n = 0, 1, 2$ los posibles estados $|\beta\rangle$ que no darán un resultado nulo para $f_{\alpha\beta}^m$ son $|m\rangle, |\nu\rangle$, mientras que los estados $|\alpha\rangle$ son $|0\rangle, |m'\rangle$. Por lo tanto

$$f_m = b^\dagger s_m + \sum_{m' \neq m} s_{m'}^\dagger d_{mm'} \quad (2.17)$$

y

$$f_n^\dagger = s_n^\dagger b + \sum_{n' \neq n} d_{nn'}^\dagger s_{n'} \quad (2.18)$$

ya que $\langle m' | f_m | \nu \rangle = \langle m' m | \nu \rangle = 0$, a menos que $|\nu\rangle = |mm'\rangle$.

En términos de esta representación en partículas auxiliares el Hamiltoniano 2.7 viene dado por:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{km} \epsilon_{km} c_{km}^\dagger c_{km} + \\
 & \sum_m \epsilon_m s_m^\dagger s_m + \sum_{m < m'} (\epsilon_m + \epsilon_{m'} + U) d_{mm'}^\dagger d_{mm'} + \\
 & \sum_{km} V_k s_m^\dagger b c_{km} + h.c. + \\
 & \sum_{k, m < m'} V_k d_{mm'}^\dagger (s_{m'} c_{km} + s_m c_{km'}) + h.c..
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

La relación de completitud restringida hasta estados doblemente ocupados viene dada por

$$|0\rangle\langle 0| + \sum_m |m\rangle\langle m| + \sum_\nu |\nu\rangle\langle \nu| = 1, \tag{2.20}$$

y puede ser expresada en términos de las partículas auxiliares de la siguiente manera:

$$Q = b^\dagger b + \sum_m s_m^\dagger s_m + \sum_{m > m'} d_{mm'}^\dagger d_{mm'} = 1. \tag{2.21}$$

Q expresa el hecho de que para todo tiempo la impureza está en uno de los tres estados posibles de carga, vacío, simplemente ocupado o doblemente ocupado. El vínculo introducido por la Ec. (2.21) es en realidad un caso particular de una simetría de Gauge, $U(1)$, del Hamiltoniano de la Ec. (2.19). Este último es invariante bajo la transformación de gauge local $U(1)$ $a \rightarrow a e^{i\phi(\tau)}$, donde $a = b, s, d$, con $\phi(\tau)$ una fase arbitraria dependiente del tiempo. Mientras que la simetría de gauge garantiza la conservación de la carga Q , no fija para ésta ningún valor particular tal como $Q = 1$. Este vínculo ($Q = 1$) restringe la evaluación de valores medios de observables al sector del espacio de Fock físico $Q = 1$. Este proceso de proyección puede efectuarse mediante el método propuesto por Abrikosov [24] que se detalla en el apéndice (A).

Capítulo 3

Aproximaciones autoconsistentes derivadas de una funcional

Como mencionamos previamente, el hecho de que el parámetro $1/N$ sea, en muchas situaciones, significativamente menor que 1, justifica en cierta medida una expansión perturbativa en este parámetro. Para el modelo de Anderson en la representación de partículas auxiliares, la interacción se da a través de vértices de tres patas, como por ejemplo los vértices esquematizados en la Fig. (3.1). Las funciones de Green exactas de cada partícula auxiliar a , G_a , podrían obtenerse mediante la suma de **todos** los diagramas de Feynman que aparecen en la serie perturbativa. La ecuación de Dyson vincula la función de Green con la autoenergía en la siguiente forma:

$$G_a(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_a - \Sigma_a(z)}, \quad (3.1)$$

donde $\Sigma_a(z)$ es la autoenergía asociada a la pseudo-partícula a .

En primera instancia digamos que desarrollos perturbativos en V^2/N están caracterizadas por divergencias logarítmicas [25] de modo que se requiere la selección y sumación de ciertas familias completas de diagramas o términos. Los diagramas pueden ser clasificados por su dependencia en el

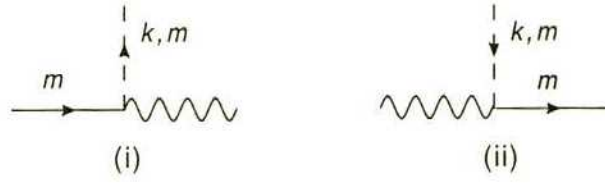


Figura 3.1: Vértices de hibridización, (i) un pseudo-fermión es aniquilado creandose un bosón esclavo y un electrón de conducción, (ii) proceso inverso donde se destruyen electrón de conducción y bosón esclavo creando un pseudo-fermión.

factor de degeneración N . Si el elemento de matriz de hibridización V_k es re-escaleado a través de $V_k \rightarrow V'_k = V_k/\sqrt{N}$, entonces los diagramas pueden ser clasificados por su dependencia en $(1/N)^p$ con $p \geq 0$. De esta forma por cada producto V'^2_k surge un factor $1/N$. Por ejemplo, el diagrama (i) de la Fig. (3.2) representa una corrección a la función de Green del bosón $G_b(z)$ de orden $(1/N)^0$ ya que el factor $1/N$ es compensado por la suma en el índice m . El diagrama (ii) de la misma figura acarrea un factor $1/N^2$ y una suma en m quedando de orden $(1/N)^1$.

Como mencionamos, no basta con la suma de un número finito de diagramas para estudiar la física de bajas energías, en particular la física del Hamiltoniano en el régimen de Kondo, sino que es necesario sumar familias completas de diagramas. En cada diagrama se cumplen determinadas leyes de conservación en un dado vértice (por ejemplo energía, momento), esas conservaciones provienen directamente de las leyes macroscópicas de conservación. Como no se pueden sumar *todos* los diagramas y en la práctica uno se queda solamente con algunos o con alguna clase de ellos, Baym y Kadanoff, [26, 27], estudiaron como debía ser una aproximación para que las leyes microscópicas de conservación (los vértices) condujesen a las macroscópicas. Bien podría ocurrir que se tuviese conservación en los vértices pero no a nivel macroscópico debido al truncamiento de la serie perturbativa.

Por otro lado las cuestiones de conservación están vinculadas a otras co-

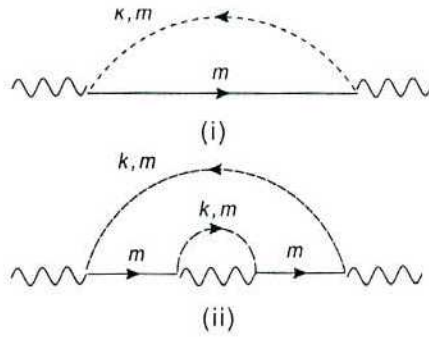


Figura 3.2: Diagramas de distinto orden que contribuyen a la función de Green del bosón, $G_b(z)$.

mo la causalidad e invariancia ante transformaciones de gauge (conservación de la carga $Q = 1$ expresada por la Ec.2.21). La causalidad implica que las funciones de Green deben tener determinadas propiedades analíticas (en esencia, determinan la posición de sus polos, si abajo o arriba del eje real. Esto depende de si se trabaja con las funciones de Green retardadas, avanzadas o causales). Por ejemplo, la parte imaginaria de la función de Green retardada, que define la función espectral, tiene que ser negativa. Para un dado truncamiento puede ocurrir que no lo sea y eso se considera una falla grave de una dada aproximación. Baym y Kadanoff encontraron que una teoría es *conserving* (conservación en el vértice implica conservación macroscópica, causalidad, invariancia de gauge) si existe una funcional Φ de las funciones de Green exactas, G_a , tal que su derivada funcional respecto de la partícula auxiliar a es igual a la autoenergía Σ_a . Es decir $\Sigma_a = \delta\Phi/\delta G_a$ donde, además, Σ_a y G_a están vinculadas por la ecuación de Dyson $G_a^{-1} = (G_a^0)^{-1} - \Sigma_a$. De esta forma se obtiene un conjunto cerrado y autoconsistente para las funciones de Green de partículas auxiliares G_a *cualquiera* sea la elección de Φ .

Luttinger y Ward, [28], mostraron que la funcional Φ *completa*, es decir la exacta, es la *suma* de todos los diagramas de Feynman cerrados (sin patas externas o sea, se toman n vértices de interacción y se unen los distintos propagadores entre sí) y tipo *skeleton*. Con diagrama *skeleton* se indica

propagadores sin inserción de autoenergía. Puesto que los propagadores no deben ser los desnudos, G_a^0 , esto implica que *deben* ser los completos, G_a , de modo que las inserciones de autoenergía ya estén incluidas en ellos.

Si se trunca la serie correspondiente a la funcional Φ *completa*, se obtiene una aproximación Φ -derivable. Es decir que se tiene una aproximación donde las autoenergías *vestirán* en cierta medida a los propagadores pero respetando las leyes de conservación del Hamiltoniano.

Finalmente, dado que los propagadores son propagadores vestidos, obedecen la ecuación de Dyson generando un sistema autoconsistente para las autoenergías.

En los siguiente dos capítulos se presentan las funcionales de Luttinger y Ward así como el sistema autoconsistente de autoenergías, que dan lugar a las aproximaciones con las que se resolverá el Hamiltoniano de Anderson. Para cada aproximación presentamos su evaluación numérica y discutimos su alcance y aplicabilidad.

Capítulo 4

Aproximación Non Crossing con U infinito

4.1. Funcional generatriz y autoenergías derivadas

En esta sección describimos con cierto detalle la expansión diagramática NCA en su límite $U \rightarrow \infty$. Más detalles de la aproximación pueden hallarse en las referencias [16, 23].

En este límite el Hamiltoniano se representa considerando las partículas auxiliares de los estados vacío y simple ocupados en la forma:

$$H^{U \rightarrow \infty} = \sum_{km} \epsilon_{km} c_{km}^\dagger c_{km} + \sum_m \epsilon_m s_m^\dagger s_m + \sum_{km} V_k s_m^\dagger b c_{km} + h.c.. \quad (4.1)$$

La aproximación a la funcional Φ de orden más bajo se obtiene considerando el primer término de la serie que resulta de segundo orden en V^2 . Basta con *unir* los vértices esquematizados en la Fig. (3.1) para tener el primer término. Esta funcional define a la NCA en su límite $U \rightarrow \infty$. Tanto la funcional como las autoenergías derivadas se muestran en la Fig. (4.1).

En lo sucesivo (exceptuando al propagador de conducción que terminará siendo el propagador desnudo dado que su autoenergía es nula luego de la proyección a $Q = 1$) todas las líneas representan propagadores vestidos

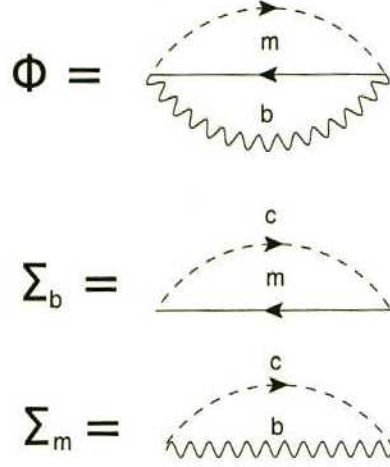


Figura 4.1: Representación diagramática de la funcional de Luttinger-Ward para la NCA $U \rightarrow \infty$ y las correspondientes autoenergías Σ_b , Σ_m . Las líneas sólida, ondulada y a trazos representan al pseudo-fermión, fermión de conducción y bosón esclavo, respectivamente.

con su autoenergía. Las autoenergías generadas de este modo representan diagramáticamente la suma de todas las contribuciones tal que no se crucen propagadores de conducción y de allí el nombre *non crossing*. Luego del proceso de proyección al subespacio físico $Q = 1$, detallado en el apéndice (A), se tiene el siguiente sistema de ecuaciones integrales acoplado y autoconsistente:

$$\begin{aligned}\Sigma_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_m(\epsilon) \\ \Sigma_m(\omega) &= \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_b(\epsilon)\end{aligned}\tag{4.2}$$

donde $f(\omega) = 1/(1 + e^{\beta\omega})$ es la función de Fermi. El baño de electrones libres o de conducción queda enteramente representado por la función hibridización:

$$\Delta_m(\omega) = \pi \sum_k V_k^2 \delta(\omega - \epsilon_{km}),\tag{4.3}$$

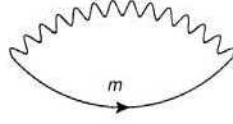


Figura 4.2: Representación diagramática de la función de Green física. En el espacio de frecuencias representa la convolución de la funciones de Green del bosón y pseudo-fermión pesadas con un factor de Boltzmann.

definida sobre todo el ancho de banda del baño, $2D$. Para obtener la función de Green física, $G_{f_m}(\omega) = \langle\langle b^\dagger s_m, b s_m^\dagger \rangle\rangle_{Q=1}$, se recurre a la sumación de todos los diagramas non-crossing que contribuyen al correlador. De este modo se obtiene una teoría a partir de la cual se calculan las funciones auxiliares y las físicas al mismo nivel de aproximación. Cabe aclarar que en este caso la función de Green física no se deriva de una funcional por lo tanto sus propiedades analíticas no están garantizadas a priori. El diagrama resultante se esquematiza en la Fig. (4.2). La evaluación del diagrama nos lleva a la función de Green física a partir de la cual se obtiene la densidad espectral. Esta queda expresada por la convolución de las funciones de Green del bosón y pseudo-fermión pesadas por un factor de Boltzmann,

$$\begin{aligned} \rho_f(\omega) &= \frac{1}{Q f(-\omega)} \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \rho_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega) \\ Q &= \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde las densidades espectrales de las partículas auxiliares ρ_a así como la física ρ_f , se obtienen a partir de las funciones de Green G_a y G_f en la forma $\rho_a = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_a$ y $\rho_f = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_f$ respectivamente.

La NCA ofrece una aproximación conceptual simple para el tratamiento de las propiedades dinámicas y estáticas por encima de una temperatura característica lo que la convierte, además de una técnica en sí misma, en un complemento de otras aproximaciones. La NCA ha sido comparada con los resultados *exactos* del Bethe Ansatz o con el grupo de renormalización

numérica, estando los resultados en muy buen acuerdo con ellos [16]. De hecho, como mostraremos en la siguiente sección, es una excelente aproximación inclusive para valores de la degeneración N del estado de la impureza tan pequeños como 2, [29]. Su principal debilidad es que, aunque la suma diagramática incluye todas las contribuciones de orden $O(1)$ y $O(1/N)$, la omisión de las excitaciones electrón-hueco de más alto orden lleva a no cumplir las reglas de líquido de Fermi, como por ejemplo la regla de suma de Friedel. Esta última impone el valor que debe tomar la función espectral en $\omega = 0$, a $T = 0$, siendo este $\rho_f(0) = \frac{1}{\pi\Delta}$. La NCA, a temperaturas por debajo de la temperatura de Kondo, sobreestima este valor hasta en un 15 % [30]. Esta sobreestimación del pico Kondo produce una violación de causalidad en el contexto de la DMFT. En este tipo de cálculos la NCA debe emplearse con cierta limitación en el rango de las temperaturas, [31].

4.2. Evaluación numérica en el límite U infinito

La evaluación numérica de valores de expectación tales como la densidad espectral física, Ec. (4.4), presentan fuertes divergencias para $\omega < 0$ debido a los factores de Boltzmann $e^{-\beta\epsilon}$, además de la presencia de la función de Fermi en el denominador. Para salvar estas dificultades y disponer de una teoría libre de divergencias, *todas* las expresiones pueden calcularse en términos de nuevas funciones definidas de tal forma que absorban los factores de Boltzmann.

$$\begin{aligned}\rho_a(\omega) &= f(-\omega)\tilde{\rho}_a(\omega) \\ \text{Im}\Sigma_a(\omega) &= -\pi f(-\omega)\tilde{\Sigma}_a(\omega).\end{aligned}\tag{4.5}$$

El sistema autoconsistente para las autoenergías y densidades espectrales, Ec. (4.2), pasa a ser un sistema para estas nuevas cantidades. De igual modo, la densidad espectral física, Ec. (4.4) se expresa en función de las densidades

$\tilde{\rho}_a(\omega)$ y $\rho_a(\omega)$. El sistema completo de ecuaciones sin divergencias se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Sigma}_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon) \\
 \tilde{\Sigma}_m(\omega) &= \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_b(\epsilon) \\
 Q(\lambda_0) &= \int d\epsilon f(\epsilon) \left[\tilde{\rho}_b(\epsilon) + \sum_m \tilde{\rho}_m(\epsilon) \right] = 1 \\
 \rho_{f_m}(\omega) &= \int d\epsilon [f(\epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega) + f(\epsilon + \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon + \omega) \rho_b(\epsilon)],
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

donde la función $v(\epsilon, \omega)$ es una ventana de energías y está definida por:

$$v(\epsilon, \omega) = \frac{f(-\epsilon)f(\epsilon - \omega)}{f(-\omega)} = f(-\epsilon)f(\epsilon - \omega) + f(\epsilon)f(-\epsilon + \omega). \tag{4.7}$$

El proceso requiere, además, redefinir las energías de las partículas auxiliares $\omega \rightarrow \omega + \lambda_0$, donde λ_0 es un potencial químico que fija el constraint $Q = 1$ en cada iteración. En el apéndice (A) se detalla este proceso de eliminación de divergencias. En el caso simplificado en el cual se tienen hibridizaciones iguales y constantes con un ancho de banda $2D$ y energías orbitales degeneradas, podemos comparar el grado de precisión de la NCA en función del parámetro perturbativo $1/N$. El mejor chequeo de la calidad de la aproximación es su nivel de predicción de la escala de energía caracterizada por la temperatura de Kondo, T_K . La expresión exacta de T_K , para una hibridización constante y en el límite $U \rightarrow \infty$, se obtiene por diagonalización directa del Hamiltoniano mediante la técnica del Bethe ansatz, [32], y está dada por:

$$T_K = D \left(\frac{N\Delta}{D} \right)^{\frac{1}{N}} \exp \left(\frac{\pi \epsilon_f}{N\Delta} \right). \tag{4.8}$$

En lo que sigue, se contrastan los resultados NCA para la temperatura de Kondo con la expresión analítica (4.8). La tabla 4.1 muestra la comparación de los resultados para la T_K . Elegimos como nuestra unidad de energía a la

Tabla 4.1: Comparación entre la temperatura de Kondo analítica y el valor dado por la NCA para distintos N , ε_f y T_K están en unidades de Δ .

N	ε_f	$n_d(T_K^{NCA})$	T_K^{EXA}	T_K^{NCA}
2	-4	0.89	1.2e-2	1.24e-2
2	-6	0.93	5.2e-4	5.4e-4
4	-15	0.96	1.0e-4	1.0e-4
4	-20	0.97	4.5e-5	4.7e-5
6	-13	0.97	1.3e-2	1.3e-2
6	-16	0.99	3.2e-3	3.6e-3

hibridización Δ . La comparación se hace en función de la degeneración del estado fundamental N para distintas energías orbitales, ε_f . Para cada valor de N , se muestran dos valores de ε_f , correspondiendo el más negativo a estar más dentro del régimen de Kondo. La ocupación de la impureza, n_d , también se detalla en la tabla (4.1) siendo proxima a 1 en el régimen de Kondo. Dentro de la NCA, se toma como T_K el semiancho de la resonancia a mitad de altura.

Queda claro el acuerdo entre el valor de la temperatura de Kondo obtenida en la aproximación NCA y el correspondiente a la expresión analítica (4.8). La escala de energías introducida por T_K es virtualmente la correcta incluso en el caso de mínima degeneración, $N = 2$ (ver para más detalles la Ref. [29]).

La Fig. (4.3) muestra la función espectral a una temperatura baja respecto a T_K para el primer conjunto de parámetros presentados en la tabla (4.1), $N = 2$ y $\varepsilon_f = -4$, con una $T_K^{NCA} = 0,012$.

Como conclusión podemos mencionar que la NCA en su límite $U \rightarrow \infty$ es un método robusto para un amplio rango de valores de sus parámetros incluso en el caso $N = 2$.

Mediante el cálculo *ab initio* de funciones hibridización, la aproximación NCA ha sido exitosamente aplicada a sistemas con impurezas magnéticas. Por ejemplo, para impurezas de Cerio, donde son grandes tanto la degenera-

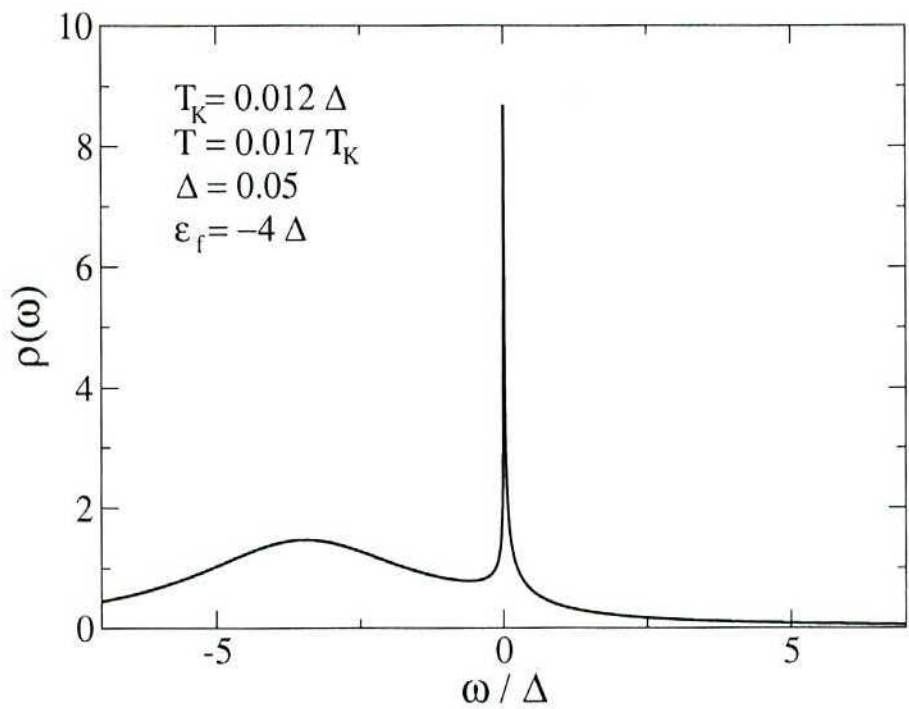


Figura 4.3: Función espectral calculada usando NCA U -infinito.

ción efectiva del nivel $4f$ así como la repulsión Coulombiana. La combinación de cálculos de estructura electrónica junto con la resolución NCA del Hamiltoniano de Anderson, han esclarecido cuestiones referentes al desdoblamiento por campo cristalino y temperatura de Kondo en sistemas cúbicos y hexagonales de Ce, [33, 34]. En particular, en el capítulo (6) de la parte (II) de esta tesis, presentamos el estudio mediante ésta técnica de propiedades tales como el desdoblamiento por campo cristalino en los sistemas cúbicos de Cerio CeX ($X=P, As, Sb, Bi$) y CeY ($Y=S, Se, Te$) y sus aleaciones.

Capítulo 5

Aproximaciones con repulsión Coulombiana finita

5.1. Aproximación *non crossing* con U finito al orden más bajo

Si se quiere ir más allá del límite $U \rightarrow \infty$, permitiendo la doble ocupación del nivel de la impureza, se debe considerar el Hamiltoniano completo, Ec. (2.19). La aproximación NCA se puede extender fácilmente a este Hamiltoniano mediante la incorporación del vértice que mezcla estados doble y simplemente ocupados con estados de la banda de conducción. Los nuevos vértices de hibridización se esquematizan en la Fig. (5.1). Como en el caso del límite $U \rightarrow \infty$, la unión de los vértices (i) y (ii) junto con la unión de (iii) y (iv) de la figura 5.1 definen la funcional de Luttinger-Ward, Φ , *más simple* para la NCA con U finito que llamaremos *simplest* NCA (SNCA). Las autoenergías de los propagadores resultan de la derivada funcional de Φ^U , $\Sigma_a = \delta\Phi/\delta G_a$ donde $a = b, s_m, d_{mm'}$. La funcional se esquematiza en la Fig. (5.2).

Como en el caso del límite $U \rightarrow \infty$, la designación *non crossing* dada a la aproximación surge de que tanto en la funcional como en la expansión diagramática de las funciones de Green no hay diagramas donde se crucen

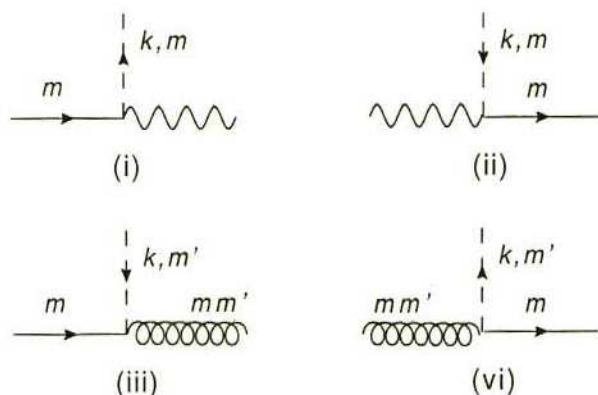


Figura 5.1: Los diagramas (i) y (ii) representan vértices de hibridización ya presentes en el límite $U \rightarrow \infty$. En (iii) un bosón doble es creado por la aniquilación de un pseudo-fermión y un electrón de conducción mientras que en (vi) se da el proceso inverso donde se destruye el bosón doble ocupado creándose un electrón de conducción y un pseudo-fermión.

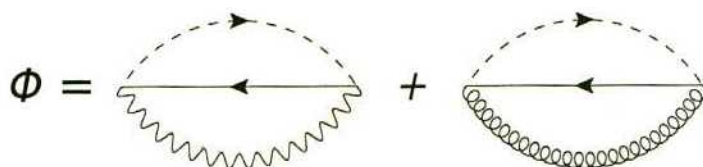


Figura 5.2: Representación diagramática de la funcional de Luttinger-Ward más simple para la NCA con U finito. Las líneas sólida, a trazos y ondulada representan al pseudo-fermión, fermión de conducción y bosón vacío respectivamente. La línea en espiral indica el bosón doble ocupado.

propagadores de conducción.

La evaluación de los diagramas de autoenergía junto con el proceso de proyección al subespacio $Q = 1$ dan el siguiente sistema autoconsistente de ecuaciones integrales:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_m(\epsilon) \\
 \Sigma_m(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_b(\epsilon) + \\
 &\quad \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_{mm'}(\epsilon) \\
 \Sigma_{mm'}(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) (\Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}(\epsilon) + \Delta_{m'}(\omega - \epsilon) G_m(\epsilon))
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Una vez convergido el sistema de ecuaciones para las autoenergías, la densidad espectral física se halla mediante convoluciones de las densidades espectrales de las partículas auxiliares:

$$\begin{aligned}
 \rho_{f_m}(\omega) &= \frac{1}{Q f(-\omega)} \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \rho_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega) + \\
 &\quad \frac{1}{Q f(\omega)} \sum_{m' \neq m} \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \rho_{mm'}(\epsilon) \rho_m(\epsilon - \omega),
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

donde la función de partición canónica está dada por

$$Q = \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_{m < m'} \rho_{mm'}(\epsilon) \right]. \tag{5.3}$$

La aproximación es ϕ -derivable y en consecuencia la SNCA cumple con las reglas de suma para partículas auxiliares: $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_a(\omega) = 1$. Además, en el caso particular donde $\Delta(\omega) = \Delta(-\omega)$, $N = 2$ y $U = -2\epsilon_f$, el Hamiltoniano (2.19) tiene una simetría adicional, la simetría partícula-agujero. La SNCA respeta esta simetría puesto que en la Ec. (5.1) resultan $\Sigma_b(\omega) = \Sigma_{mm'}(\omega)$ de donde $\rho_b(\omega) = \rho_{mm'}(\omega)$. La densidad espectral física resulta ser una función

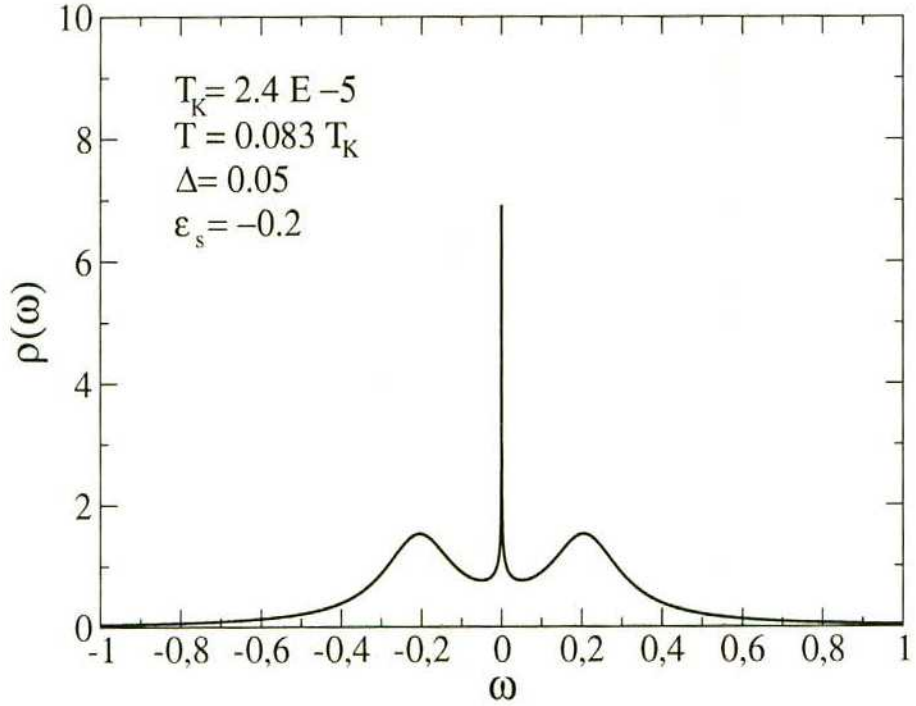


Figura 5.3: Función espectral calculada usando SNCA en el caso simétrico.

par en la frecuencia, $\rho_f(\omega) = \rho_f(-\omega)$. Esta simetría se pone de manifiesto en la figura 5.3 para un caso de baja temperatura donde además se observa la resonancia Kondo centrada en $\omega = 0$. Pese a su carácter ϕ -derivable la aproximación sobreestima, como ya se mencionó, la regla de suma de Friedel $\rho_f(0) = 1/(\pi\Delta) \sim 6,35\Delta^{-1}$ como se ve en el ejemplo de la Fig. (5.3).

Con respecto a la escala de energía T_K , cuando U es menor que el semi-ancho de banda, D , la misma puede ser estimada analíticamente (via transformación de Schrieffer-Wolff del Hamiltoniano) por medio de la fórmula de Haldane [40]:

$$T_K = \sqrt{\frac{U\Delta}{2}} e^{[\pi\epsilon_f(\epsilon_f+U)/(2U\Delta)]} \quad (5.4)$$

La T_K que viene dada en la presente SNCA como el ancho-mitad a mitad de altura de la resonancia es significativamente menor que la obtenida mediante la fórmula (5.4) para los mismos parámetros. La tabla 5.1 muestra los

Tabla 5.1: Comparación entre la temperatura de Kondo analítica (EXA) y el valor dado por la SNCA para distintos valores de U . Unidad de energía: $\Delta = 1$. Parámetros: $\epsilon_m = -4$ y $D = 20$.

U	$n_d(T_K^{NCA})$	T_K^{EXA}	T_K^{SNCA}
8	0.95	8.6e-2	4.8e-4
16	0.95	2.4e-2	6.0e-3
20	0.95	2.0e-2	7.0e-3

resultados obtenidos en ambos casos para diferentes valores de la repulsión Coulombiana U .

Debido a la introducción de los nuevos vértices, (iii) y (iv), existen diagramas tipo crossing de orden $O(1)$ y $O(1/N)$ que contribuyen al desarrollo de las funciones de Green y que *no están sumados* en la SNCA, (ver figura 5.4).

Por ejemplo en los diagramas de la Fig. (5.4), que no se suman en la SNCA, los dos estados 'intermediarios' pseudo-fermiónicos son ocupados con electrones de espines opuestos. Este proceso de espín-flip que contribuye el screening global no es contemplado. Como resultado de la omisión de tales procesos el apantallamiento se logra a una temperatura inferior a la verdadera. Con "verdadera" queremos indicar a aquella que contempla *todos* los procesos. La escala dinámica de energías dada para la T_K resulta muy patológica al no tener en cuenta estas contribuciones. Este comportamiento en la T_K es general yendo más allá de los parámetros ejemplificados en la tabla 5.1. La comparación con técnicas virtualmente exactas como el NRG da sistemáticamente valores de T_K muy superiores a los obtenidos a partir de la SNCA.

Siendo la SNCA una aproximación pensada a partir de un desarrollo en el parámetro $1/N$, cabe esperar que de mejores resultados a medida que crezca la degeneración N del nivel fundamental, sin embargo, no es este el caso pues inclusive el orden $O(1)$ no se halla sumado completamente. Sin

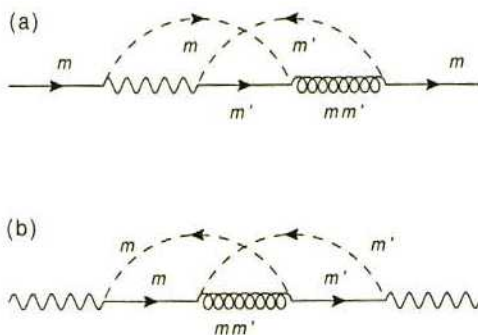


Figura 5.4: (a) diagrama de orden $O(1/N)$ que contribuye al desarrollo de la función de Green G_m del pseudo-fermión no sumado en la SNCA. (b) diagrama de orden $O(1)$ que contribuye al desarrollo de la función de Green G_b del vacío no sumado en la SNCA.

embargo, como los diagramas de este orden que están omitidos involucran al estado doblemente ocupado, a medida que la repulsión Coulombiana crece, éstos pierden peso y de allí que la aproximación mejore conforme crece U (G_d va como $1/U$). Es por este motivo que en la tabla 5.1 se muestra la evolución de T_K con U y no con N como se hizo en la tabla 4.1.

La conclusión de esta sección es que la SNCA no da cuenta adecuadamente de la escala de energías del Hamiltoniano. Es *necesaria* la incorporación de al menos los órdenes inferiores de los procesos (diagramas) omitidos. Esto se realiza mediante la introducción de las llamadas correcciones de vértice, las cuales incorporan a las autoenergías cierta clase de los diagramas omitidos.

5.2. Aproximación crossing con vértice de una variable

Para sistemas donde la degeneración orbital es relativamente grande la sola incorporación de los diagramas del tipo (5.4b) restaura en buena medida la escala Kondo. Esta incorporación puede llevarse a cabo derivando las ecuaciones NCA a partir de una funcional de Luttinger-Ward de orden ma-

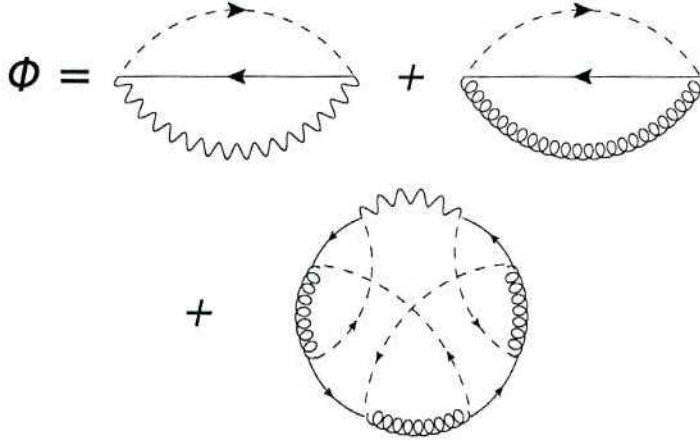


Figura 5.5: Funcional de Luttinger-Ward para la aproximación NCAf2v.

yor a la de la SNCA. En particular, la funcional esquematizada en la figura (5.5) incorpora ese tipo de diagramas mediante correcciones de vértice a la autoenergía del vacío. La función de vértice, $\Lambda_m(\omega, \omega')$, está dada por una ecuación integral autoconsistente que depende de dos variables. El esquema completo de autoenergías y correcciones de vértice es el siguiente

$$\begin{aligned}
 \Sigma_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_m(\epsilon) \Lambda_m(\omega, \epsilon - \omega) \\
 \Sigma_m(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_b(\epsilon) \Lambda_m^2(\epsilon, \omega - \epsilon) + \\
 &\quad \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_{mm'}(\epsilon) \\
 \Sigma_{mm'}(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) (\Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}(\epsilon) + \Delta_{m'}(\omega - \epsilon) G_m(\epsilon)) \\
 \Lambda_m(\omega, \omega') &= 1 + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_{m'}(\epsilon) f(\epsilon) G_{m'}(\epsilon + \omega) G_{mm'}(\epsilon + \omega + \omega') \Lambda_{m'}(\omega, \epsilon)
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

La ecuación autoconsistente para las correcciones de vértice $\Lambda_m(\omega, \omega')$ se esquematiza en la Fig. (5.6).

La solución numérica del sistema completo de ecuaciones (5.5) requiere de un alto costo computacional principalmente debido a la ecuación auto-

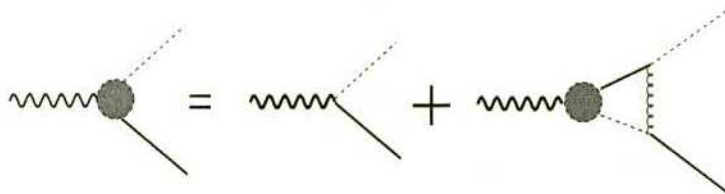


Figura 5.6: Representación diagramática de la ecuación integral para las correcciones de vértice $\Lambda_m(\omega, \omega')$ en la aproximación *ladder* o escalera.

consistente para la corrección de vértice. Sakai *et al.*, [41], formularon una simplificación válida cuando U es grande comparada con las demás escalas de energía $|\epsilon_m|$ y Δ , que permite resolver el sistema de ecuaciones 5.6 a un costo computacional que apenas excede el de la SNCA.

Cuando U es grande en relación con $|\epsilon_m|$, la función $G_{mm'}(\omega)$ es muy extendida y suave en el nivel de Fermi comparada con $G_m(\omega)$. Esto motiva a tomar un valor aproximado para la función de Green del bosón doble ocupado, dentro del argumento de la integral de la ecuación de vértice. Primero se aproxima $G_{mm'}(\omega)$ por $G_{mm'}^0(\omega)$ y segundo se evalúa $G_{mm'}^0(\omega)$ en la energía donde más peso tiene el fermión simple ocupado, es decir $G_{mm'}(\omega) \sim G_{mm'}^0(\epsilon_m) \equiv R_2$. Bajo esta hipótesis la función de vértice ya no depende del segundo argumento y la ecuación pasa a ser algebraica. Esta aproximación define al esquema denotado como NCAf2v a través del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\Sigma_b(\omega) &= \sum_m \Lambda_m(\omega) \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_m(\epsilon) \\
\Sigma_m(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_b(\epsilon) \Lambda_m^2(\epsilon) + \\
&\quad \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_{mm'}(\epsilon) \\
\Sigma_{mm'}(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) (\Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}(\epsilon) + \Delta_{m'}(\omega - \epsilon) G_m(\epsilon)) \\
\Lambda_m(\omega) &= 1 + R_2 \sum_{m' \neq m} \Lambda_{m'}(\omega) \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_{m'}(\epsilon)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Esta aproximación para la ecuación de vértice hace que la aproximación NCAf2v deje de ser ϕ -derivable (*conserving*), no quedando garantizadas las reglas de suma de las partículas auxiliares y por ende de la función espectral.

Pese a ello, dentro del rango de los parámetros para la cual fue formulada, ($U > |\epsilon_m|$), la NCAf2v logra la incorporación de procesos de spin-flip omitidos en la SNCA.

La función de Green asociada al electrón físico así como su densidad espectral dentro de la NCAf2v, corregidas por las funciones de vértice, están dadas por las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}
G_{f_m}(i\omega_n) &= \frac{1}{Q} \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_b(z) G_m(z + i\omega_n) \Lambda_m(z) \\
&\quad + \frac{1}{Q} \sum_{m' \neq m} \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_{m'}(z) G_{mm'}(z + i\omega_n),
\end{aligned} \tag{5.7}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{f_m}(\omega) &= \frac{1}{Q f(-\omega)} \int d\epsilon e^{-\beta \epsilon} \left[\frac{-1}{\pi} \text{Im} (G_b(\epsilon) \Lambda_m(\epsilon)) \right] \rho_m(\epsilon + \omega) + \\
&\quad \frac{1}{Q f(\omega)} \sum_{m' \neq m} \int d\epsilon e^{-\beta \epsilon} \rho_{mm'}(\epsilon) \rho_m(\epsilon - \omega).
\end{aligned} \tag{5.8}$$

La figura 5.7 muestra la función espectral física calculada con las aproximaciones SNCA y NCAf2v. Resulta evidente el incremento en el ancho de la

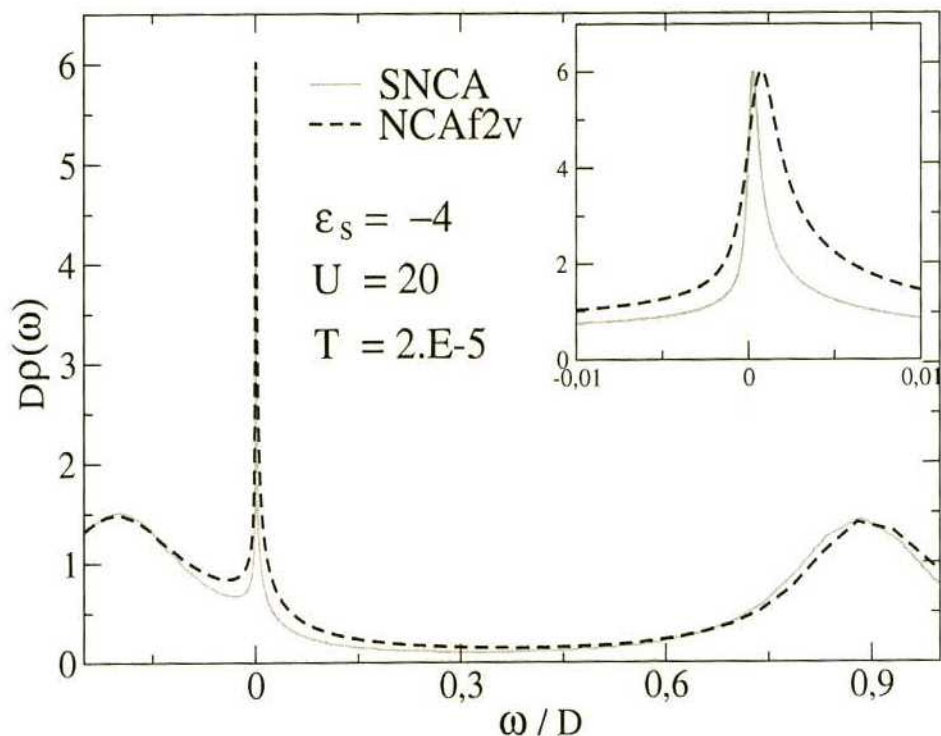


Figura 5.7: Función espectral calculada usando SNCA y NCAf2v. Parámetros: $\epsilon_m = -4$, $U = 20$ y $D = 20$ en unidades de $\Delta = 1$. El inset muestra la región vecina a la resonancia Kondo.

resonancia Kondo con la última aproximación (escala de energías que define a T_K). El valor de la T_K obtenido dentro de la NCAf2v es 0,00093 para los parámetros usados. Este valor ajusta muy bien con $T_K = 0,001$ que es la predicción analítica a partir de la Ec. (5.4) (ver tabla 5.1).

En el límite cuando la repulsión Coulombiana es grande comparada con las demás escalas de energía, $|\epsilon_m|$ y Δ , la aproximación NCAf2v reproduce el orden de magnitud correcto para la T_K . En regímenes donde U es comparable con $|\epsilon_m|$, como en el caso simétrico $U = -2\epsilon_m$, la aproximación deja de ser válida por los siguientes motivos: (i) es necesario hacer un tratamiento correcto de ambas variables en las funciones de vértice (ii) la funcional que da origen a la NCAf2v no es simétrica y por ello la función espectral que de ella se deriva no respeta esa simetría.

La aproximación NCAf2v desestima la segunda variable en las funciones de vértice bajo la hipótesis de tener una dependencia relativamente suave. Pero, la pregunta que surge es ¿en cuanto afecta al valor de T_K esta segunda dependencia para distintos valores de U ?

5.3. Efecto de la segunda dependencia de las funciones de vértice sobre la temperatura de Kondo

En lo que sigue de esta sección introducimos una aproximación para la ecuación de vértice, $\Lambda_m(\omega, \omega')$ del sistema de ecuaciones (5.5) que incorpora la segunda dependencia en energía. Estudiamos su efecto sobre la temperatura de Kondo y comparamos con el resultado obtenido con la aproximación NCAf2v. Para ello, consideramos la aproximación que contiene correcciones de vértice y que incluye todos los diagramas de orden más bajo en la expansión $1/N$, es decir, los diagramas de orden $(1/N)^0$. En esta aproximación, la autoenergía del propador asociado a los estados con doble ocupación se anula. Consecuentemente, la función de Green para estos operadores puede ser escrita simplemente como $G_{mm'}^{-1}(z) = z - \varepsilon_{mm'}$. Por otra parte, la autoenergía para los pseudo-fermiones solo contiene contribuciones provenientes de los doble ocupados mientras que la autoenergía del propagador vacío incorpora las correcciones de vértice. La ventaja de esta expansión de orden $(1/N)^0$ es que permite estudiar el efecto de las correcciones de vértice dentro de un esquema de cálculo para las autoenergías que no es autoconsistente. Los diagramas de Feynman para las autoenergías se esquematizan en la figura (5.8).

Queda el siguiente conjunto de ecuaciones no acopladas para las autoenergías $\Sigma_m(\omega)$ y $\Sigma_b(\omega)$ y para las correcciones de vértice $\Lambda_m(\omega, \epsilon)$:

$$\Sigma_m(\omega) = \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_{m'}(\epsilon) G_{mm'}(\omega + \epsilon), \quad (5.9)$$

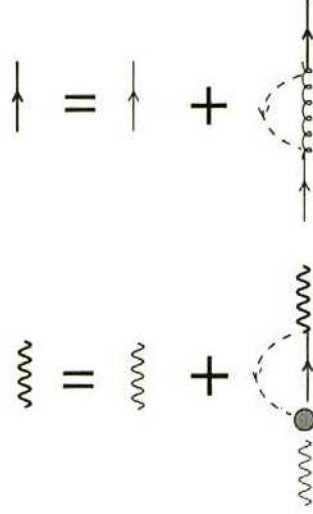


Figura 5.8: Ecuaciones de Dyson para el pseudo-fermión y bosón vacío dentro de una aproximación *non crossing* a orden $(1/N)^0$.

$$\Lambda_m(\omega, \epsilon) = 1 + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon'}{\pi} \Lambda_{m'}(\omega, \epsilon') f(\epsilon') \Delta_{m'}(\epsilon') \times \quad (5.10)$$

$$G_{m'}(\omega + \epsilon') G_{mm'}(\omega + \epsilon' + \epsilon),$$

$$\Sigma_b(\omega) = \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_m(\epsilon) \Lambda_m(\omega, \epsilon) G_m(\omega + \epsilon). \quad (5.11)$$

Se puede ver que usando la autoenergía para los pseudo-fermiones calculada a partir de la Ec. (5.9), uno puede obtener las funciones de vértice a través de la Ec. (5.10). Finalmente, la autoenergía del vacío se obtiene directamente de la Ec. (5.11).

En lo sucesivo denotaremos por $\Lambda_m^{(A)}(\omega)$ a las funciones de vértice en la aproximación NCAf2v. Vamos a aproximar la Ec. (5.10) de forma de retener la segunda dependencia en energía. Esto puede hacerse mediante el intercambio de variables de energía en el integrando de la Ec. (5.10), denotaremos al vértice en esta aproximación por:

$$\Lambda_{m'}(\omega, \epsilon') \rightarrow \Lambda_{m'}^{(B)}(\omega, \epsilon). \quad (5.12)$$

Esta aproximación está nuevamente justificada en la hipótesis de que la segunda dependencia en energía es relativamente débil pero es menos res-

trictiva que la de la NCAf2v. Si bien esta aproximación recupera la segunda dependencia de las funciones de vértice, aún no se respeta la conservación de la energía en los diagramas de las funciones de vértice, Fig. (5.6). Bajo esta aproximación las ecuaciones de vértice (5.10) formarman un sistema de ecuaciones lineal y algebraico para cada par dado de argumentos ω y ϵ ,

$$\Lambda_m^{(B)}(\omega, \epsilon) = 1 + \sum_{m' \neq m} \Lambda_{m'}^{(b)}(\omega, \epsilon) \int \frac{d\epsilon'}{\pi} f(\epsilon') \Delta_{m'}(\epsilon') G_{m'}(\omega + \epsilon') G_{mm'}(\omega + \epsilon' + \epsilon). \quad (5.13)$$

Para simplificar aun más la integral evaluamos, como en el caso NCAf2v, la función de Green del doble ocupado en algún valor específico de ω . La dependencia en energía sobre ϵ puede ser retenida si fijamos el valor $\omega + \epsilon' = \epsilon_{m'}$,

$$G_{mm'}(\omega + \epsilon' + \epsilon)|_{\omega + \epsilon' = \epsilon_{m'}} = \frac{-1}{\epsilon_m + U - \epsilon - i\eta}.$$

La forma final de las funciones de vértice y la correspondiente autoenergía del propagador vacío están dadas respectivamente por

$$\Lambda_m^{(B)}(\omega, \epsilon) + \sum_{m' \neq m} \frac{F_{m'}(\omega) \Lambda_{m'}^{(B)}(\omega, \epsilon)}{\epsilon_m + U - \epsilon - i\eta} = 1, \quad (5.14)$$

$$\Sigma_b^{(B)}(\omega) = \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_m(\epsilon) \Lambda_m^{(B)}(\omega, \epsilon) G_m(\omega + \epsilon), \quad (5.15)$$

donde hemos definido la función $F(\omega)$ como:

$$F_m(\omega) = \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_m(\epsilon) G_m(\omega + \epsilon). \quad (5.16)$$

Las funciones de vértice pueden aproximarse mejor evaluando a la función de Green del doble ocupado en el valor $\omega + \epsilon'$ donde el resto del integrando tiene su máximo valor, esto es en $\omega + \epsilon' \sim \tilde{\epsilon}_{m'}$, donde $\tilde{\epsilon}_{m'}$ son los polos renormalizados de las funciones de Green correspondientes a los pseudo-fermiones. Usando la Ec. (5.9), se obtienen directamente las funciones espectrales $\rho_m(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_m(\omega)$. Los polos de $\rho_m(\omega)$ son las energías $\tilde{\epsilon}_m$ que satisfacen la ecuación $\tilde{\epsilon}_m - \epsilon_m - \Sigma_m(\tilde{\epsilon}_m) = 0$. Si hacemos $\omega + \epsilon' = \tilde{\epsilon}_{m'}$

en el argumento de la función de Green de los doble ocupados en la Ec. (5.13), las funciones de vértice, que denotaremos por $\Lambda_m^{(C)}$, y las autoenergías del vacío están dadas respectivamente por:

$$\Lambda_m^{(C)}(\omega, \epsilon) + \sum_{m' \neq m} \frac{F_{m'}(\omega) \Lambda_{m'}^{(C)}(\omega, \epsilon)}{\tilde{\epsilon}_m + U - \epsilon - i\eta} = 1, \quad (5.17)$$

$$\Sigma_b^{(C)}(\omega) = \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_m(\epsilon) \Lambda_m^{(C)}(\omega, \epsilon) G_m(\omega + \epsilon). \quad (5.18)$$

En lo que sigue, analizamos y comparamos el efecto de las diferentes aproximaciones del vértice sobre el valor de la temperatura de Kondo. Definimos la T_K en este caso como la escala de energías correspondiente a la diferencia ente los polos del bosón y del pseudo-fermión. Esto es conveniente en este orden de aproximación ya que la densidad espectral solo estará dada por la correspondiente convolución del pseudo-fermión y el bosón doble ocupado que, como es el libre en este caso, no es una densidad espectral representativa del problema. Como ejemplo, empleamos una hibridización constante y degenerada $\Delta_m(\epsilon) = 0,15$ eV para $-D < \epsilon < D$ y cero fuera de este rango, con D indicamos el ancho mitad de la banda conductora que fijamos en $D = 3$ eV. Empleamos una degeneración $N = 6$ con un nivel localizado en $\epsilon_m = -2$ eV para todo m . Resolviendo los sistemas de ecuaciones para las autoenergías y funciones de vértice dentro de cada aproximación, obtenemos T_K en cada caso y para diferentes valores de la repulsión Coulombiana, $U = 5$ eV, 10 eV and 100 eV. Consideramos que el valor $U = 100$ eV corresponde al límite $U \rightarrow \infty$. El límite $U \rightarrow \infty$ está caracterizado por $\Lambda_m = 1$ siendo éste perfectamente recuperado con $U = 100$ eV. Los resultados para la T_K se presentan en la Tabla (5.2).

En la figura (5.9) comparamos la parte real de las funciones de vértice para las aproximaciones (A) y (C) como función de ω . El segundo argumento de $\Lambda_m^{(C)}(\omega, \epsilon)$ está evaluado en el polo de la función espectral del bosón vacío, E_0 . La correspondiente curva para $\Lambda_m^{(B)}(\omega, E_0)$ es muy similar a $\Lambda_m^{(C)}(\omega, E_0)$. A partir de esta figura podemos ver que las diferentes aproximaciones a la función de vértice concuerdan cualitativamente. Como puede verse de la

Tabla 5.2: Resultados para la temperatura de Kondo obtenida a partir de las diferentes aproximaciones a las funciones de vértice. Los supraíndices A , B y C indican la aproximación empleada siendo A la correspondiente a la NCAf2v.

$U(\text{eV})$	$T_K^{(A)}(\text{K})$	$T_K^{(B)}(\text{K})$	$T_K^{(C)}(\text{K})$
5	260	208	183
10	85	81	77
100	33	34	31

Tabla (5.2), para un dado valor de U , todas las aproximaciones dan el mismo orden de magnitud para la escala Kondo. Sin embargo, hay una diferencia cuantitativa en el valor de T_K que llega hasta un 30 %.

Por otra parte, en la figura (5.10) mostramos las partes reales de $\Lambda_m^{(B)}(E_0, \epsilon)$ y $\Lambda_m^{(C)}(E_0, \epsilon)$ como función de la variable ϵ para $U = 5$ eV. El segundo argumento de ambas funciones está evaluado en el polo de la función espectral del bosón vacío, E_0 . Ambas curvas están corridas rigidamente una respecto de la otra como consecuencia de los diferentes argumentos en los cuales se evaluó la función de Green de los doble ocupados. Esas sutiles diferencias son captadas por T_K como lo revela la Tabla (5.2).

Comparando las figuras 5.9 y 5.10 podemos observar que, como función de ω , hay una importante variación de las correcciones de vértice en un amplio rango de energías mientras que como función de ϵ , la ventana de energías donde hay variación es menor. Sin embargo, queda claro que la segunda dependencia en energía de las funciones de vértice no puede dejarse de lado cuando están involucrados valores de repulsión Coulombiana relativamente chicos.

En resumen, gracias a su bajo costo computacional y dentro de su rango de validez, la aproximación NCAf2v provee una técnica rápida y confiable para usar cálculos combinados dentro del contexto de LDA-DMFT. Por ejemplo, ha sido empleada para estudiar el compuesto cúbico de Cerio CeSb, [41]. Como técnica para resolver el problema de la impureza en sí misma, ha sido

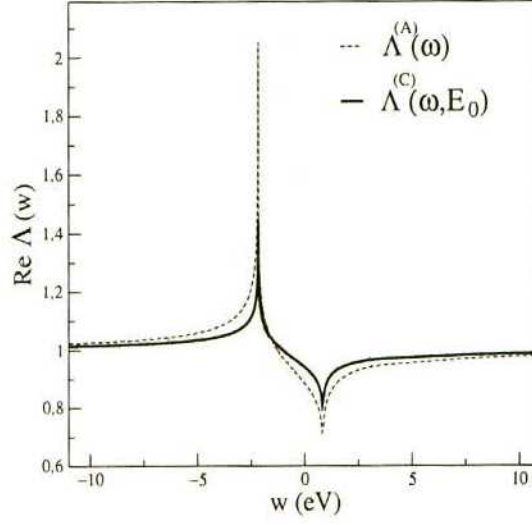


Figura 5.9: Parte real de las funciones de vértice en las aproximaciones (A) y (C) como función de ω para $U = 5$ eV. El segundo argumento de $\Lambda_m^{(C)}(\omega, \epsilon)$ está evaluado en el polo de la función espectral del bosón vacío, E_0 .

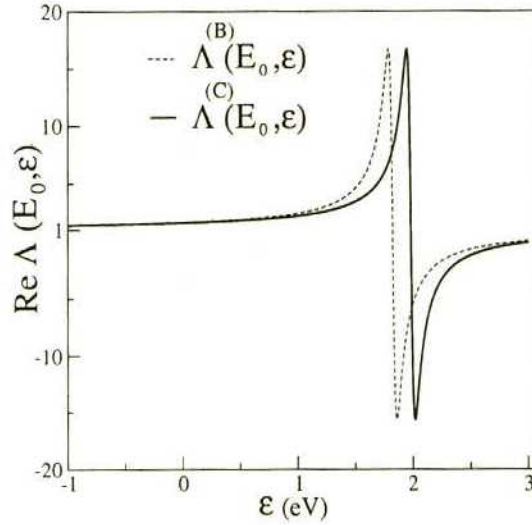


Figura 5.10: Parte real de las funciones de vértice en las aproximaciones (b) y (c) como función de ϵ para $U = 5$ eV. El segundo argumento de ambas funciones está evaluado en el polo de la función espectral del bosón vacío, E_0 .

empleada por Otsuki *et al.*, [42], para el estudio de la entropía y calor específico del Hamiltoniano de Anderson. En particular, además de la presente discusión sobre el rol de la segunda variable en las funciones de vértice, [43], hemos aplicado la aproximación para estudiar la contribución de estados con doble ocupación a la susceptibilidad magnética. Este trabajo no se discute en la presente tesis pudiéndose hallar en la referencia [44].

5.4. Aproximación *one crossing*

En esta sección discutimos y extendemos a un caso multiorbital la aproximación diagramática *one crossing* (OCA) introducida originalmente por Pruschke y Grewe para un sistema de espín 1/2, [46]. La aproximación OCA es un esquema de cálculo ϕ -derivable (*conserving*) que respeta la simetría partícula-agujero dentro de una formulación que contiene correcciones de vértice en forma no autoconsistente. La funcional de Luttinger-Ward para la OCA contiene diagramas que poseen hasta un cruce de los propagadores de conducción siendo este el origen de su denominación, Fig. (5.11). En contraste con otras aproximaciones *conserving* de orden más alto [45], la no autoconsistencia en las funciones de vértice en la OCA permite con un costo numérico accesible su aplicación a problemas con múltiples orbitales.

Luego de la evaluación de los correspondientes diagramas y proyección al subespacio físico las autoenergías tienen la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 \Sigma_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\epsilon - \omega) G_m(\epsilon) \Lambda_m^b(\omega, \epsilon - \omega) \\
 \Sigma_m(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_b(\epsilon) \Lambda_m^b(\epsilon, \omega - \epsilon) + \\
 &\quad \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{mm'}(\epsilon) \Lambda_{mm'}^d(\epsilon, \epsilon - \omega) \quad (5.19) \\
 \Sigma_{mm'}(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}(\epsilon) \Lambda_{mm'}^d(\omega, \omega - \epsilon) + \\
 &\quad \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\omega - \epsilon) G_m(\epsilon) \Lambda_{m'm}^d(\omega, \omega - \epsilon)
 \end{aligned}$$

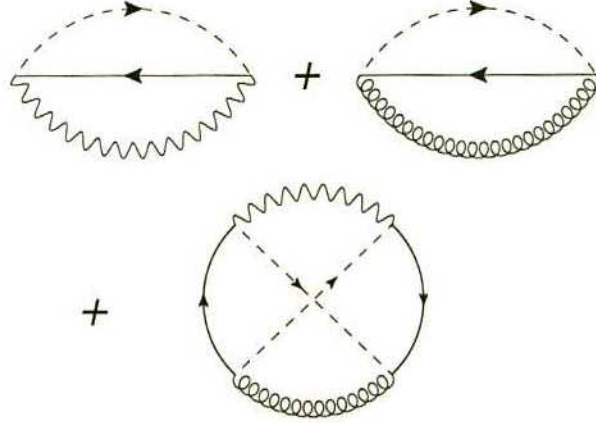


Figura 5.11: Funcional de Luttinger-Ward para la One Crossing Approximation.

donde las funciones $\Lambda_m^b(\omega, \omega')$ y $\Lambda_{mm'}^d(\omega, \omega')$ representan correcciones de vértice a las autoenergías $\Sigma_b(\omega)$ y $\Sigma_{mm'}(\omega)$ con origen en los propagadores $G_{mm'}(\omega)$ y $G_b(\omega)$, respectivamente. Estas funciones están dadas por:

$$\begin{aligned}\Lambda_m^b(\omega, \omega') &= 1 + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_{m'}(\epsilon) G_{m'}(\omega + \epsilon) G_{mm'}(\omega + \omega' + \epsilon) \\ \Lambda_{mm'}^d(\omega, \omega') &= 1 + \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(-\epsilon) \Delta_m(\epsilon) G_{m'}(\omega - \epsilon) G_b(\omega - \omega' - \epsilon)\end{aligned}\quad (5.20)$$

La derivación de las autoenergías a partir de la funcional de la figura (5.11) se detalla en el apéndice (B). En el caso particular de degeneración $N = 2$ ($\uparrow, \downarrow$), los sistemas de ecuaciones (5.19) y (5.20) se reducen a los ya empleados por Pruscke y Grewe [46].

Las autoenergías (5.19) incorporan cierta clase de diagramas omitidos en la SNCA, por ejemplo los de la Fig. (5.4) restaurando en buena medida la escala de energías representada por la temperatura de Kondo. La figura (5.12) muestra las autoenergías y los diagramas incorporados mediante las correcciones de vértice.

En términos de las funciones de vértice, la función de Green física está dada por la siguiente expresión

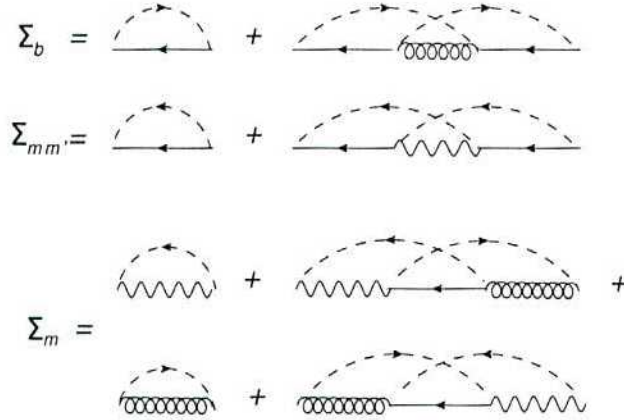


Figura 5.12: Diagramas que contribuyen a las autoenergías de partículas auxiliares en la "one-crossing approximation".

$$\begin{aligned}
 G_{f_m}(i\omega_n) = & \frac{1}{Z_c} \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_b(z) G_m(z + i\omega_n) \Lambda_m^b(z, i\omega_n) \\
 & + \frac{1}{Z_c} \sum_{m' \neq m} \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_{m'}(z) G_{mm'}(z + i\omega_n) \Lambda_{m'm}^d(z + i\omega_n, i\omega_n),
 \end{aligned} \quad (5.21)$$

donde la función de partición canónica está dada por

$$Z_c = \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_{m < m'} \rho_{mm'}(\epsilon) \right]. \quad (5.22)$$

La Fig.5.13 muestra la densidad espectral en el caso simétrico calculada en las aproximaciones SNCA y OCA. En este ejemplo se observa como la OCA respeta la simetría partícula-agujero así como logra restaurar la escala Kondo definiendo una T_K en buen acuerdo con la expresión analítica exacta (5.4).

La ecuación (5.21) implica que la simetría partícula-agujero se respetará siempre que las funciones de vértice satisfagan las relaciones de simetría $\Lambda_m^b(\omega, \omega') = \Lambda_{mm'}^d(\omega, -\omega')$. Esta simetría en las funciones de vértice se muestra en la figura (5.14) para las componentes imaginarias.

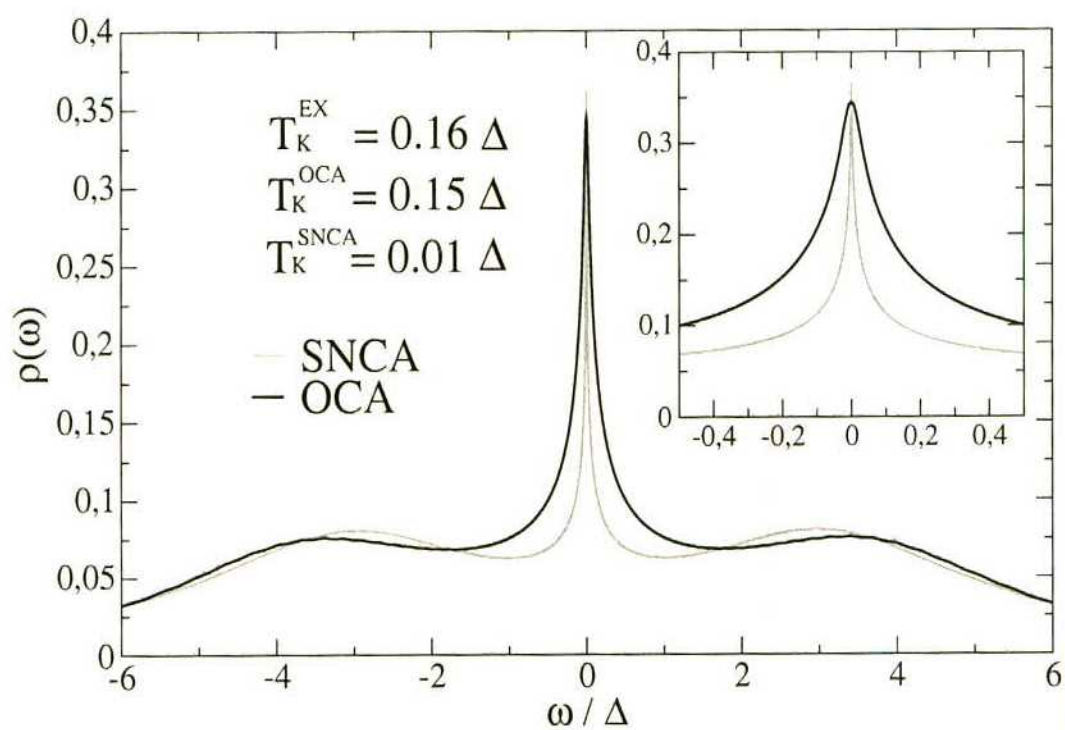


Figura 5.13: Función espectral calculada usando SNCA con U-finito y OCA. Caso simétrico con $\varepsilon_m = -3$, $\Delta = 1$, $T \sim 0,1T_K$

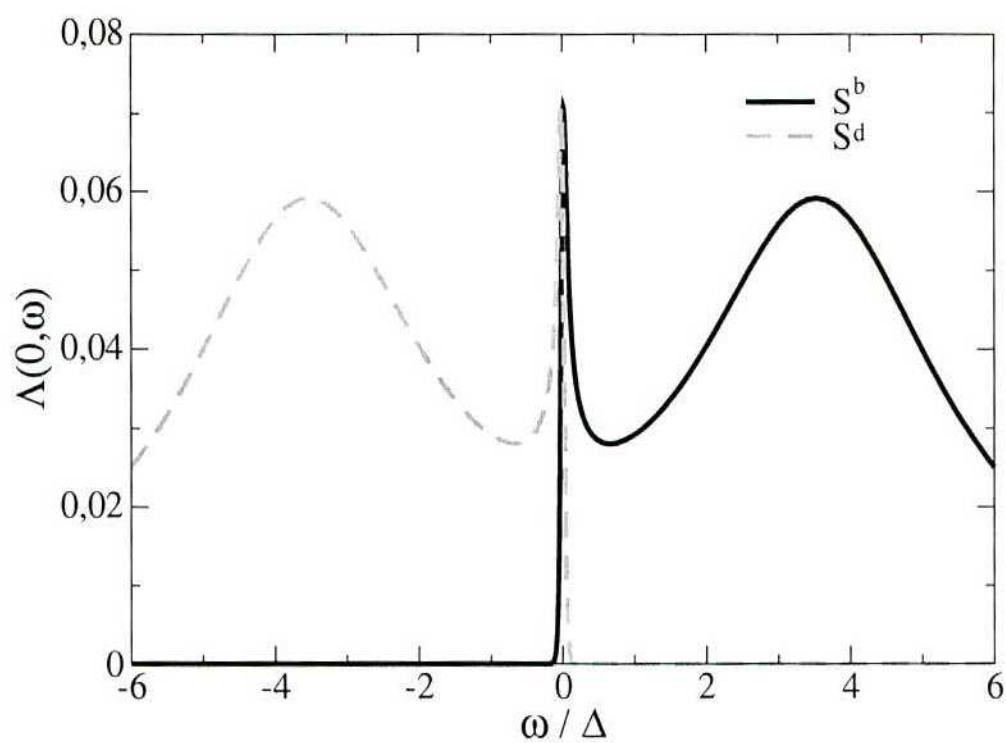


Figura 5.14: Partes imaginarias de las correcciones de vértice que involucran tanto al vacío como al doble ocupado, denotados en el grafico por S^b y S^d , respectivamente. Los valores de los parámetros corresponden a los de la figura 5.13.

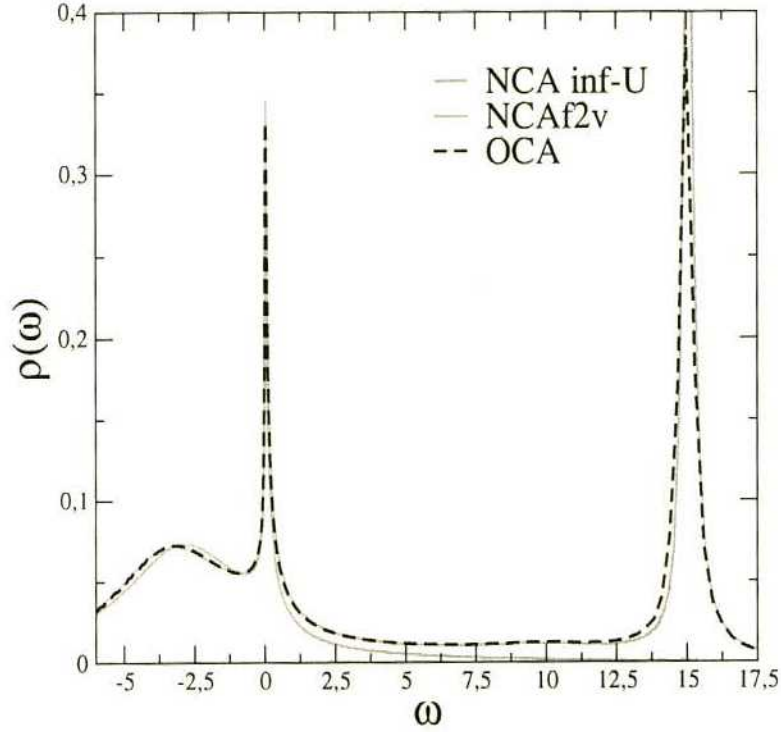


Figura 5.15: Función espectral calculada usando NCA con U -finito, NCAf2v y OCA. Parámetros: $\varepsilon_m = -3$, $U = 16$ y $T = 0,1T_K$ en unidades de $\Delta = 1$.

En el límite de repulsión coulombiana grande se espera un aporte cada vez menor de las contribuciones introducidas por estados con doble ocupación. En este sentido, las aproximaciones NCAf2v y OCA tienen que dar resultados similares y en particular tender a la solución dada por la NCA- U infinito. La figura (5.15) muestra este acuerdo entre los distintos esquemas de cálculo donde se distingue el mismo ancho de la resonancia Kondo en todos ellos.

Como vimos, el método OCA emplea ecuaciones no autoconsistentes en las correcciones de vértice. Esto permite, con un costo numérico accesible, el tratamiento de sistemas multiorbitales que serán útiles en el contexto de LDA-DMFT. Por ejemplo, ha sido recientemente empleada para estudiar propiedades de transporte para impurezas de Ni, Co y Fe entre nanocontactos de Cu, [47].

En particular, en el capítulo (8) de la parte (II) de esta tesis, aplicamos

la técnica OCA para el problema de una impureza de Ni inmersa en una cadena de átomos de Au. En particular, el cálculo de la densidad espectral, obtenemos la temperatura de Kondo y la conductancia como función de la temperatura. Nuestros resultados se hallan en buen acuerdo con calculos recientes mediante la técnica del grupo de renormalización numérico.

En los capítulos que siguen se describirán los sistemas y problemáticas a los cuales hemos aplicado las distintas aproximaciones que hemos implementado para resolver el Hamiltoniano de la impureza de Anderson.

Parte II

Aplicaciones

Capítulo 6

Desdoblamiento por campo cristalino en compuestos cúbicos de Cerio CeX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) y CeY ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

6.1. Presentación del problema

En los compuestos de cerio, el átomo de Cerio es muy sensible tanto al entorno químico como al cristalino. Esto es en parte debido a la hibridización de los orbitales $4f$ con las bandas de conducción. Los monopnictidos CeX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), los monocalcogénidos CeY ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) y sus aleaciones $\text{CeX}_{1-x}\text{Y}_x$ presentan propiedades físicas interesantes e inusuales. Estos compuestos cristalizan en la estructura del NaCl lo cual hace posible un estudio detallado de su estructura electrónica. En particular, los compuestos más pesados tales como CeSb , CeBi y CeTe , presentan una fuerte anisotropía magnética, alta sensibilidad a la aplicación de presión y a la sustitución de un anión por otro. También presentan valores particularmente

chicos del desdoblamiento por efecto del campo cristalino, (Δ_{CF}), de los de niveles $4f$ comparados con otros de la misma serie. Un buen tratamiento de las mencionadas propiedades de estos compuestos requiere ir más allá del empleo de Hamiltonianos modelo incorporando la estructura electrónica real al estudio del problema. Para hacer un tratamiento físico realista de este tipo de sistemas es necesario integrar en forma complementaria cálculos de primeros principios y técnicas de muchos cuerpos para resolver Hamiltonianos del tipo del de Anderson.

Uno de los objetivos de esta tesis fue hacer un análisis del desdoblamiento por campo cristalino así como hallar la simetría del nivel fundamental en estos compuestos de Ce. El valor anómalo del Δ_{CF} en los compuestos más pesados de las familias CeX y CeY había sido previamente tratado por Wills y Cooper, [48]. Estos autores consideraron dos contribuciones al Δ_{CF} , por un lado efectos de hibridización con la banda de conducción y por el otro contribuciones provenientes del modelo de cargas puntuales (PC). Los autores calcularon la hibridización usando un método *ab initio* dentro del marco DFT. Para el tratamiento de las correlaciones, resolvieron el Hamiltoniano de Anderson mediante teoría de perturbaciones a segundo orden en la repulsión Coulombiana.

En el presente trabajo, obtenemos los Δ_{CF} 's haciendo cálculos de estructura electrónica *ab initio* usando el método *Full Potential linearized augmented plane-wave* (FP-LAPW) en su *aproximación de la densidad local* (LDA) para el potencial de intercambio y correlación tal como está implementado en el código WIEN2K, [49]. Calculamos las funciones hibridización para cada simetría. Luego, éstas son usadas como dato de entrada para el Hamiltoniano de Anderson el cual resolvemos mediante la técnica NCA-U infinito. El uso de esta aproximación para resolver el Hamiltoniano de Anderson en los intermetálicos de Ce está justificado por el hecho de que por un lado los orbitales $4f$ del Ce son muy localizados y por el otro U de Coulomb es grande rondando los 6 eV. O sea por un lado la fuerte localización de los orbitales justifica usar el Hamiltoniano de la impureza sin hacer ciclos DMFT adicionales y el

valor grande de U justifica el uso de la técnica NCA-U infinito.

6.2. Funciones hibridización *ab initio*

Las funciones hibridización definidas en la Ec. (4.3) pueden obtenerse a partir de la densidad espectral del Hamiltoniano no interactuante ($U = 0$) de la siguiente forma:

$$\Gamma_m(\varepsilon) = -Im \left\{ \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\left(\int dz \frac{\rho_m(z)}{\varepsilon - i\eta - z} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (6.1)$$

Esta representación de la función hibridización permite incorporar la información de la densidad electrónica a partir de la aproximación $\rho_m(z) \rightarrow \rho_m^{LDA}(z)$. Los cálculos LDA solo tienen en cuenta una parte de la correlación electrónica. Los índices m corren sobre las diferentes representaciones irreducibles del estado $4f$ para simetría cúbica. Estas se clasifican de acuerdo al multiplete j , como se indicó en la sección (2.3). En este caso se tiene el doblete Γ_7 y cuadruplete Γ_8 para $J = \frac{5}{2}$ y los dobletes Γ_6 y Γ_7 y el cuadruplete Γ_8 para $J = \frac{7}{2}$. Las funciones hibridización, para cada sistema, así obtenidas son empleadas en el Hamiltoniano de Anderson que resolvemos mediante la técnica NCA U-infinito descrita en el capítulo 4. El límite U -infinito es razonable para sistemas de Cerio ya que en ellos los valores típicos para U , 6 eV, son de al menos un orden de magnitud más grande que el valor medio de la hibridización ($\sim 0,1\text{eV}$).

Luego del cálculo NCA, el desdoblamiento por campo cristalino se obtiene como la separación entre los picos de las densidades espectrales de los pseudo-fermiones, los cuales están corridos unos con respecto a los otros de acuerdo al grado de hibridización respectivo. En particular, nos concentraremos en el desdoblamiento correspondientes al multiplete más bajo en energía, $J = \frac{5}{2}$, $\Delta_{CF} = \varepsilon_{f\Gamma_7} - \varepsilon_{f\Gamma_8}$.

Para los cálculos LDA se usó el volumen experimental de los compuestos de CeX y CeY. El radio de *muffin-tin* usado para el Ce es 2.4 a.u. mientras que para los aniones varía de 1.6 a 2.8 a.u. dependiendo del radio atómico.

En los cálculos NCA la energía del estado $4f$ se toma de experiencias de fotoemisión siendo -3 eV para la serie CeX, -2.6 eV para CeTe y -2.4 eV para CeS y CeSe. Todos estos valores son respecto del nivel de Fermi [50]. La parte desocupada del espectro no está bien descripta dentro de la teoría de la funcional de la densidad, por lo tanto para el cálculo de las autoenergías NCA, el espectro de las funciones hibridización se integra solo hasta 6500 K por sobre el nivel de Fermi, (E_F), para los compuestos más deslocalizados (Y=S, Se, X=P, As) y hasta 5000 K para los más localizados (Y=Te, X=Sb).

6.3. Desdoblamiento por campo cristalino en CeX

En esta sección discutimos las principales características de las funciones hibridización a lo largo de la serie CeX con el objetivo de entender la evolución experimental del Δ_{CF} . Como un ejemplo representativo mostramos en la Fig. (6.1) las hibridizaciones obtenidas para las simetrías Γ_7 y Γ_8 del CeAs. En el inset se detalla la estructura de las funciones en un rango de energías cercano al E_F .

Se observa una rica estructura en las funciones hibridización. En particular, lejos del nivel de Fermi la simetría Γ_8 presenta mayor hibridización que la Γ_7 mientras que cerca del nivel de Fermi la simetría dominante es la Γ_7 . Similar comportamiento se obtiene a lo largo de toda la serie. Esta diferencia relativa entre Γ_7 y Γ_8 es la causa de la evolución del Δ_{CF} ya que determina la renormalización de los pseudo fermiones. Como veremos en la siguiente sección, los estados $4f$ de simetría Γ_7 hibridizan mayoritariamente con la banda $5d$ del Ce mientras que los estados de simetría Γ_8 hibridizan con los estados p de los aniones. Además de obtener la evolución del Δ_{CF} nuestros resultados dan a la simetría Γ_7 como la correspondiente al nivel fundamental en acuerdo con los datos experimentales, [51, 52]. Estos resultados sugieren que el espectro de energías alrededor del nivel de Fermi determina la simetría del estado fundamental si bien es siendo la función hibridización

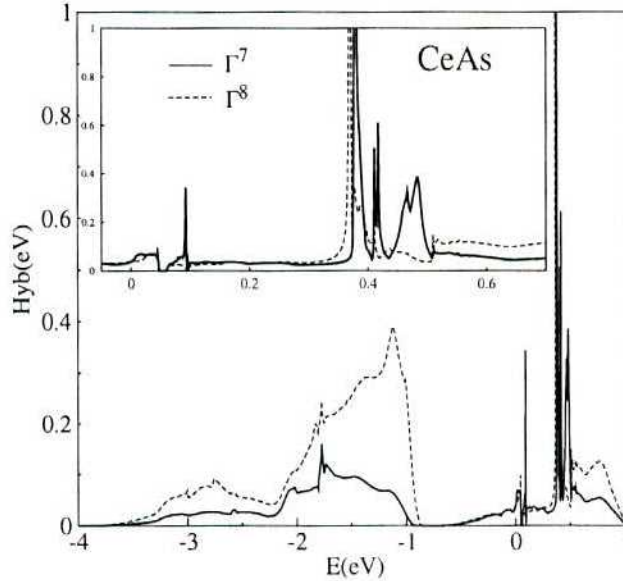


Figura 6.1: Funciones hibridación de los estados $4f$ con la banda de conducción para CeAs: simetrías Γ_7 (curva sólida) y Γ_8 (curva a trazos). En el inset, se muestra una ampliación en un rango de energías cercano al nivel de Fermi.

Γ_8 la de mayor valor medio.

Los valores obtenidos para Δ_{CF} son 165 K para CeP, 155 K para CeAs, 70 K para CeSb y 50 K para CeBi. Tanto los valores como la tendencia están en acuerdo con los experimentos y los trabajos teóricos previos de Wills y Cooper, [48].

Con el objeto de esclarecer la caída brusca del valor de Δ_{CF} para los compuestos CeSb y CeBi comparados con los de CeP y CeAs calculamos el Δ_{CF} del CeP pero al volumen experimental del CeBi, el mayor de la serie. Esta *presión negativa inducida* debida a la expansión da lugar a una reducción en la intensidad de las funciones hibridación debido a mayores distancias interatómicas. En torno al E_F , esta reducción es más pronunciada en la simetría Γ_7 que en la Γ_8 . Esta reducción en la diferencia entre las funciones hibridación de ambas simetrías se corresponde con una caída en el valor del Δ_{CF} . Es decir, el salto observado experimentalmente en el desdoblamiento a lo largo de la serie está correlacionado con el salto en el volumen cuando se

va desde CeAs a CeSb. Este análisis se aplica en la misma forma a la serie CeY.

6.4. Desdoblamiento por campo cristalino en CeY vs CeX

Debido al electrón adicional de tipo p que poseen los aniones de tipo Y con respecto a los de tipo X, la hibridización de la simetría Γ_8 es más intensa en la serie CeY que en la CeX. Por otra parte, la hibridización Γ_7 es del mismo orden de magnitud en ambas series. Estas diferencias se muestran en las figuras (6.2) y (6.3) donde se ejemplifica con los compuestos CeS y CeP. El mismo comportamiento se aplica a los restantes sistemas. En el inset de las Figs. (6.2) y (6.3) se presentan las densidades parciales p y $5d$ del mar de conducción. La comparación entre densidades de estados e hibridización por debajo del nivel de Fermi, revela que Γ_8 es mayoritariamente hibridización con los estados p de los aniones X e Y mientras que Γ_7 es con la banda $5d$ de los Ce vecinos. Los valores calculados para el desdoblamiento Δ_{CF} están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales tal como se desprende de la tabla 6.1. El orden de magnitud así como la evolución son similares en ambas series. En particular, los valores experimentales correspondientes a los compuestos CeY son inferiores a los de la serie CeX y esto se halla bien reproducido en nuestros cálculos. Como ya se mencionó, Δ_{CF} está principalmente determinado por el carácter de la hibridización cerca del nivel de Fermi. El electrón adicional p en los aniones Y de los sistemas CeY, comparados a los CeX, no cambia la simetría del nivel fundamental preservando el orden de magnitud de los Δ_{CF} 's cuando se va desde CeX a CeY. Los valores más chicos del Δ_{CF} en la serie CeY con respecto a los correspondientes de la serie CeX puede ser correlacionado con el comportamiento de las densidades de estados (DOS) parciales $5d$ en el nivel de Fermi. Como puede observarse en el inset de las Figs. (6.2) y (6.3), el nivel de Fermi cae en un máximo de la DOS- $5d$ para CeP, mientras que cae en un valle de la DOS- $5d$ en el caso de CeS. La

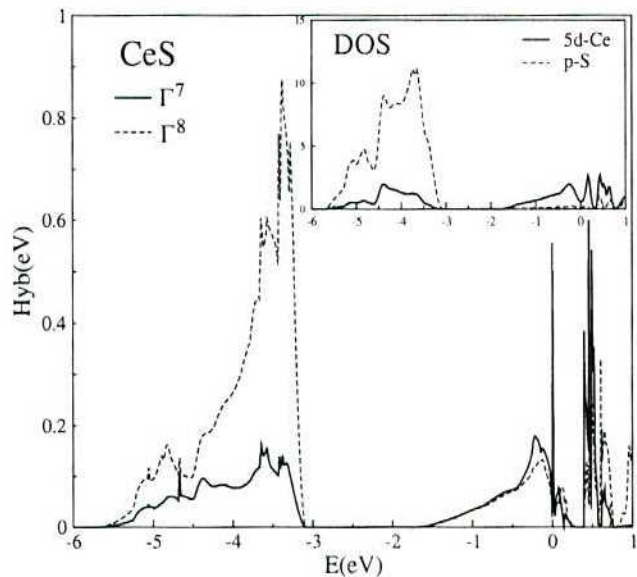


Figura 6.2: Funciones hibridización para CeS: simetría Γ_7 (curva sólida) y simetría Γ_8 (curva a trazos). Inset: DOS-5d para Ce (curva sólida) y DOS-p para el anión S (curva a trazos).

DOS- p , por otra parte, no cambia significativamente cuando se va desde CeP a CeS. La mayor intensidad de la 5d-DOS cerca del E_F implica una mayor hibridización Γ_7 la que a su vez, genera un mayor valor del desdoblamiento para CeP que para CeS. Este comportamiento de la DOS-5d en el nivel de Fermi también se obtiene para los otros compuestos de la serie.

Y	Δ_{CF}^{exp}	Δ_{CF}^{NCA}	X	Δ_{CF}^{exp}	Δ_{CF}^{NCA}
S	140	150	P	172	165
Se	116	120	As	159	155
Te	32	50	Sb	37	70

Tabla 6.1: Resultados experimentales y calculados a partir de la combinación LDA-NCA para el desdoblamiento por campo cristalino, $\Delta_{CF}=E(\Gamma_8) - E(\Gamma_7)$, en las series CeX y CeY . Los valores estan dados en Kelvin. Los valores experimentales están sacados de las Ref. [51, 52].

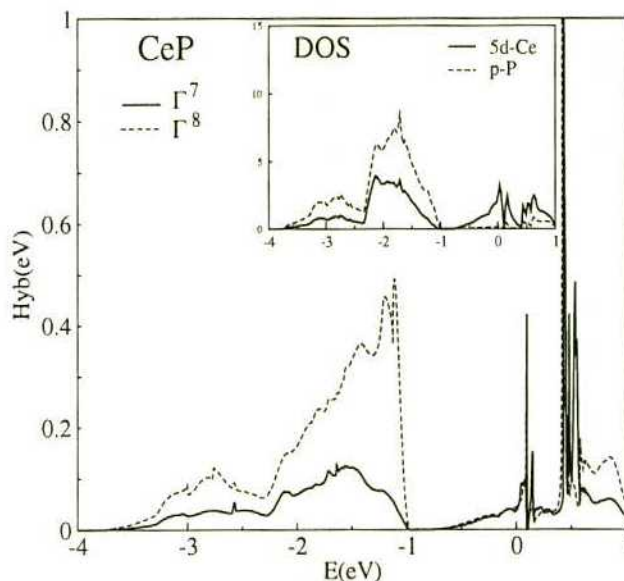


Figura 6.3: Funciones hibridización para CeP: simetría Γ_7 (curva sólida) y simetría Γ_8 (curva a trazos). Inset: DOS-5d para Ce (curva sólida) y DOS-p para el anión P (curva a trazos).

6.5. Desde CeX hacia CeY : Desdoblamiento por campo cristalino en aleaciones $CeX_{1-x}Y_x$

En las dos secciones precedentes hemos hecho un análisis comparativo de la evolución de los Δ_{CF} 's a lo largo de las series CeX y CeY y de la diferencia entre ellos por la presencia de un electrón adicional en los aniones Y con respecto a los X. Los Δ_{CF} 's de las soluciones sólidas $CeSb_{1-x}Te_x$ fueron medidas mediante scattering inelástico de neutrones por Rossat-Mignod *et al.* [53] para diferentes concentraciones de Te ($x= 0.05, 0.1, 0.5$ y 0.7). Los valores medidos están mostrados en el panel superior de la Fig. (6.4). Hasta donde sabemos, no hay en la literatura trabajos previos interpretando los resultados y complementando las sugerencias hechas por Rossat-Mignod *et al.* en cuanto a que la tendencia observada en las aleaciones podría atribuirse a una hibridización $f-p$. Con el objetivo de entender la evolución no lineal del Δ_{CF} como función de la concentración de Te, simulamos la substitución de

Sb por Te y viceversa, por medio de cálculos de estructura electrónica haciendo uso de la aproximación de cristal virtual para tener en cuenta la mezcla [54, 55], a partir de las dos concentraciones límite. En la misma forma analizamos también el desdoblamiento en los compuestos CeAs_{1-x}Se_x. Con este propósito, adicionamos una pequeña cantidad de electrones de valencia a los aniones X de CeX y removemos carga de los aniones Y en CeY. Preservamos la neutralidad de carga en los cálculos. De esta forma, la simetría original del cristal se preserva. Cerca de una tercera parte de la carga agregada va a la banda *p* de los aniones mientras que las 2/3 partes restantes van a parar a la región intersticial. La ocupación 5*d* y 4*f* del Ce permanecen sin cambios.

En el caso de CeSb_{1-x}Te_x, calculamos los valores de Δ_{CF} para 4 concentraciones distintas, adicionando 0.1*e* y 0.2*e* electrones al Sb y sustrayendo 0.1*e* y 0.2*e* del Te en los compuestos CeSb y CeTe respectivamente. Para realizar una comparación con las aleaciones más livianas CeAs_{1-x}Se_x, consideramos para estas últimas solo dos concentraciones, una adicionando 0.2*e* electrones al As y la otra removiendo 0.2*e* electrones del Se. En todos los casos los cálculos se realizaron al volumen experimental de las aleaciones. En el primer caso, los desdoblamientos obtenidos son $\Delta_{CF}(CeSb+0,1e) = 90$ K, $\Delta_{CF}(CeSb+0,2e) = 120$ K, $\Delta_{CF}(CeTe-0,1e) = 55$ K y $\Delta_{CF}(CeTe-0,2e) = 100$ K. Para las segundas aleaciones los valores son $\Delta_{CF}(CeAs+0,2e) = 200$ K y $\Delta_{CF}(CeSe-0,2e) = 200$ K. En buen acuerdo con la tendencia experimental para CeSb_{1-x}Te_x, obtenemos un incremento en el valor del desdoblamiento por campo cristalino cuando una pequeña cantidad de carga es adicionada al CeSb para simular la aleación con Te y también cuando esta es removida del CeTe como se muestra en la Fig. (6.4). Para las aleaciones más livianas no hay datos experimentales disponibles en la literatura pero nuestros resultados predicen el mismo comportamiento.

Cuando CeX es dopado con una pequeña cantidad de carga, el valor de la hibridización Γ_8 se incrementa levemente por debajo de E_F . Esto se debe al incremento de la hibridización 4*f*-*p* en ese rango de energías. Esta carga extra también afecta indirectamente a la hibridización 4*f*-5*d* por medio

de un incremento en la mezcla $p-5d$. Este mecanismo indirecto induce un leve incremento en la hibridización Γ_7 en un entorno de E_F . No hay una contribución apreciable al Δ_{CF} desde regiones de energías más allá de 0.4 eV por debajo de E_F debido a que las funciones hibridización de ambas simetrías, Γ_7 y Γ_8 , se incrementan en la misma proporción. Esto se muestra en la Fig. (6.5). Sin embargo, por encima de E_F , la hibridización Γ_8 cae debido a la disminución del número de estados desocupados p , mientras que la hibridización Γ_7 crece. Estos dos efectos producen un incremento del valor de Δ_{CF} . Nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos por Rossat-Mignod *et al.* y, por otra parte, apoyan su interpretación de los mismos. En el otro límite de concentraciones, cuando una pequeña cantidad de electrones es removida del Te en CeTe encontramos, en valor medio, una leve caída en la intensidad de hibridización por debajo del nivel de Fermi en ambas simetrías, Γ_7 y Γ_8 , pero en Γ_8 la caída es mayor. Este último efecto puede atribuirse al hecho de que Γ_8 proviene mayoritariamente de la mezcla $p-4f$ y que la carga removida tiene carácter p . Este aumento en la diferencia de intensidades de ambas hibridizaciones podría ser la razón para los valores incrementados de Δ_{CF} , observados experimentalmente, con respecto a CeTe. La Fig. (6.6) muestra que Γ_7 es más intensa que Γ_8 por debajo de E_F para el sistema CeTe-0.2e, panel inferior, donde el aumento en la diferencia se ha indicado con una flecha.

6.6. Observaciones

La técnica aplicada en este trabajo es más autocontenida que otras aproximaciones teóricas previas, [48], ya que predice la tendencia correcta para los desdoblamientos por campo cristalino sin recurrir a contribuciones electrostáticas a partir de modelos como el de cargas puntuales. Además, obtenemos la simetría correcta para el estado fundamental $4f$, que corresponde al multiplete Γ_7 en todos los compuestos estudiados. Obtenemos que la mayor contribución al Δ_{CF} está dada por las hibridizaciones en torno al nivel de

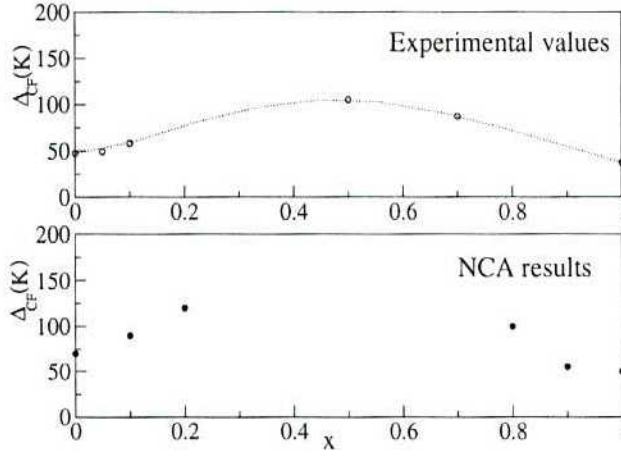


Figura 6.4: Panel inferior: valores calculados para los Δ_{CF} 's en $\text{CeSb}_{1-x}\text{Te}_x$. Hemos denotado por CeSb+0.1 y CeSb+0.2 a las aleaciones con $x = 0,1$ y $x = 0,2$ y CeTe-0.2 y CeTe-0.1 a las que tienen $x = 0,8$ y $x = 0,9$, respectivamente. Los valores experimentales y los calculados están en unidades Kelvin.

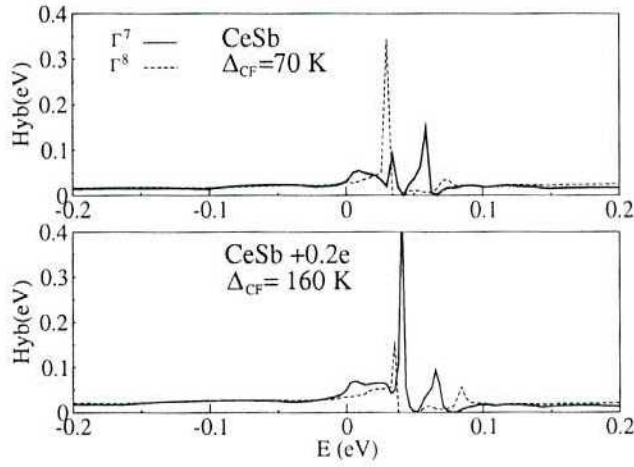


Figura 6.5: Funciones hibridización Γ_7 y Γ_8 en la región del nivel de Fermi para: CeSb (*panel superior*) y CeSb+0.2 (*panel inferior*).

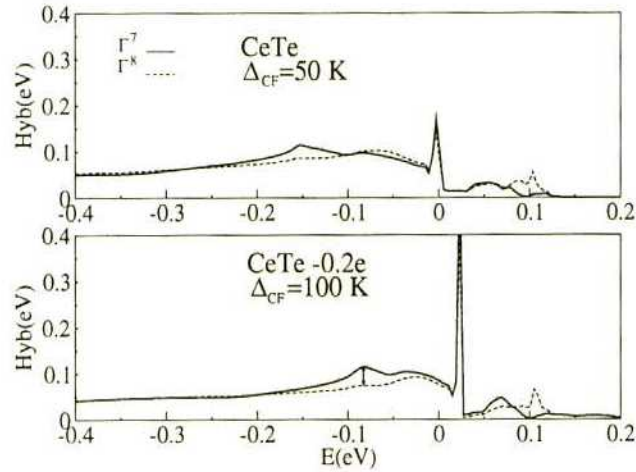


Figura 6.6: Funciones hibridización Γ_7 y Γ_8 en la región del nivel de Fermi para: CeTe (*panel superior*) y CeTe-0.2 (*panel inferior*).

Fermi. La hibridización total dominante en el nivel de Fermi es la correspondiente a la mezcla $4f-5d$. En aquellos sistemas en los cuales los orbitales $4f$ están más localizados (CeBi, CeSb y CeTe) la intensidad de las hibridizaciones $4f-5d$ y $4f-p$ es más chica que en aquellos donde hay más deslocalización. Cuando comparamos los resultados obtenidos para CeX con los respectivos para CeY, obtenemos que los Δ_{CF} son mayores en la primera serie respecto de la segunda a pesar de tener esta un electrón adicional. Atribuimos esto al hecho de que en CeX el nivel de Fermi cae en un máximo de la DOS- $5d$ mientras que en CeY cae en un mínimo. El efecto del electrón p adicional en CeY es producir un incremento en la hibridización Γ_8 muy debajo del nivel de Fermi y esto no influye significativamente sobre el valor del desdoblamiento Δ_{CF} .

Por último, analizamos la evolución de Δ_{CF} en las aleaciones $CeX_{1-x}Y_x$ en función de la concentración x . Consideramos los casos $CeSb_{1-x}Te_x$ y $CeAs_{1-x}Se_x$. El efecto sobre las hibridizaciones del electrón adicional en los aniones Y respecto de X permite explicar la evolución no lineal de Δ_{CF} en estas aleaciones conforme varía la concentración.

Estos resultados fueron publicados en los artículos [35, 36, 37, 38, 39].

Capítulo 7

Impurezas de Co sobre superficies de Cu y Ag: Temperatura de Kondo

7.1. Presentación del problema

Mediante la espectroscopía tunel, scanning tunneling spectroscopy (STS), es posible detectar el efecto Kondo originado por impurezas magnéticas depositadas sobre superficies de metales nobles [56, 57]. La resonancia Kondo en la densidad espectral está vinculada a la línea de Fano en el espectro STS, [58], cuya forma y ancho dan información sobre el proceso de tuneleo entre la impureza y los estados de superficie. En particular, determinan la temperatura de Kondo del sistema. Consecuentemente, en la última década se ha llevado a cabo tanto experimental como teóricamente una extensa investigación de esta clase de fenómenos. La aparición del efecto Kondo ha sido investigado no solo para el caso de diferentes átomos magnéticos depositados sobre superficies metálicas [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65] sino también para nanoestructuras artificiales como corrales cuánticos, [62, 66], y moléculas, [67, 68].

En este capítulo estudiamos el efecto Kondo para átomos de Co depo-

sitados sobre superficies de metales nobles de Cu y Ag, específicamente sobre Cu(001), Cu(111), Ag(001) y Ag(111). Este estudio está motivado por resultados experimentales que muestran diferentes valores de T_K para las mencionadas superficies. En la tabla 7.1. están listados los valores experimentales de las temperaturas de Kondo. Como puede observarse la T_K de Co sobre Cu es mayor para la superficie (001) que para la (111), mientras que el comportamiento opuesto es observado para Co sobre Ag. Este trabajo pretende contribuir a la comprensión del porqué de las diferentes tendencias observadas.

7.2. Cálculos de estructura electrónica

Comenzamos realizando cálculos de estructura electrónica para cada sistema usando el método *Full Potential linearized augmented plane-wave* (FP-LAPW) en su *aproximación de la densidad local* (LDA) tal como está implementado en el código WIEN2K, [49]. El sistema es modelado por medio de superceldas compuestas por un bloque de cinco capas de metal noble separadas por seis de vacío. Dentro de cada celda unidad hay 8 o 9 átomos de metal por capa para las superficies (001) y (111) respectivamente y un átomo adicional de Co colocado en un hueco FCC de la superficie del bloque. La distancia lateral entre impurezas de Co es suficientemente grande como para no tener acoplamiento entre ellos.

Las posiciones *relajadas* de las impurezas de Co sobre cada superficie son obtenidas mediante la minimización de la energía total. En la tabla 7.1 presentamos las distancias perpendiculares, h , del Co a la superficie luego de la relajación. Como la superficie (111) tiene mayor fracción de empaquetamiento que la (001), el átomo de Co se ubica a una altura mayor respecto de la primera superficie que de la segunda.

Siendo el efecto Kondo un fenómeno de muchos cuerpos, los resultados de cálculos DFT, como los LDA, no pueden relacionarse directamente con la dinámica de bajas energías. Sin embargo, a partir de cálculos de primeros

Tabla 7.1: Se presentan las distancias verticales h entre la impureza de Co y la superficie de metal noble después de la relajación, las ocupaciones n_d teóricas del Co y las temperaturas de Kondo experimentales, T_K^{exp} .

Substrate	$h(a.u)$	$n_d(eV)$	$T_K^{exp}(K)$
Cu(001)	3,03	7,11	88 ± 4 [61]
Cu(111)	3,53	7,11	54 ± 2 [61, 62]
Ag(001)	3,13	7,10	41 ± 5 [60]
Ag(111)	3,81	7,10	92 ± 6 [63]

principios, son accesibles cantidades estáticas tales como el valor medio de la ocupación de la impureza, n_d , [69]. En la tabla 7.1 se muestran las ocupaciones LDA, n_d , para los diferentes sustratos. En todos los sistemas hallamos $n_d \approx 7$.

El valor para la integral de intercambio de Hund, J , es del orden de 1 eV en el caso del Co, valor comunmente aceptado en la literatura, y que no se halla en general muy apantallado en el sólido [70]. A partir de la DOS- d de la impureza se ve que el desdoblamiento de niveles por campo cristalino cae en el rango de 0.2eV-0.3 eV siendo mucho menores que J . Esto implica que este sistema presenta un total de tres electrones desapareados que acoplan a espin total $S = 3/2$.

7.3. Hamiltoniano efectivo e hibridizaciones

Puesto que el objetivo es entender la tendencia observada en la T_K para los diferentes sistemas en estudio a partir de lo dicho en la sección (7.2), suponemos un modelo efectivo de una banda con degeneración $N = 4$ correspondiente a $J = 3/2$, con una función hibridización que dependa de la energía y que sea capaz de dar cuenta de la estructura electrónica real de cada configuración.

Para este problema, las funciones hibridización se obtienen directamente a partir de su definición dada por la ecuación (4.3), $\Delta_m(\omega) = \pi \sum_k V_k^2 \delta(\omega -$

ϵ_{km}). Los elementos de matriz V_k^2 se hallaron ajustando un Hamiltoniano de uniones fuertes (tight binding) con parámetros que surgen a partir de cálculos de estructura electrónica [71].

Finalmente, el modelo efectivo que tiene en cuenta tanto la estructura electrónica como la magnitud del momento magnético total está dado por un modelo de una banda con degeneración $N = 4$. La hibridización entre la banda y la impureza es $\Gamma(\omega) = \frac{1}{5} \sum_m \Gamma_m(\omega)$, con m recorriendo la banda d del Co y siendo $\Gamma(\omega) = 2\Delta(\omega)$ donde la función $\Delta(\omega)$ es la empleada en los capítulos precedentes.

Las Fig. (7.1) y Fig. (7.2) muestran las funciones hibridización obtenidas para cada sistema. Presentan una rica estructura en la región donde cae la banda d del sustrato. La banda d de la Ag está más abajo en energía que la del Cu y esto se ve reflejado claramente en la función $\Gamma(\epsilon)$ ya que el peso de la función hibridización se traslada a energías más negativas en el caso de Ag con respecto a Cu..

En el rango de energías correspondiente a la hibridización del nivel d del Co con las bandas d del sustrato, $\Gamma(\epsilon)$ difiere mucho de una constante. Por otra parte, cerca del nivel de Fermi la hibridización es debida principalmente a las bandas sp del sustrato y es una función mucho más suave que en el rango de energías en el cual hay hibridización con la banda d . $\Gamma(\epsilon)$ es mayor para las superficies (001) que para las (111) debido al mayor número de coordinación en el primer caso.

7.4. Temperatura de Kondo y posición del nivel localizado

Con respecto al valor de la repulsión Coulombiana U entre los niveles d del Co, se esperan valores mayores que en el sólido debido a la mayor localización de los estados. En este trabajo consideramos valores de U en el rango de 2.5 eV a 4 eV. Tanto la degeneración, $N = 4$, así como los valores de U son menores a los correspondientes a impurezas de Cerio. Esto motiva

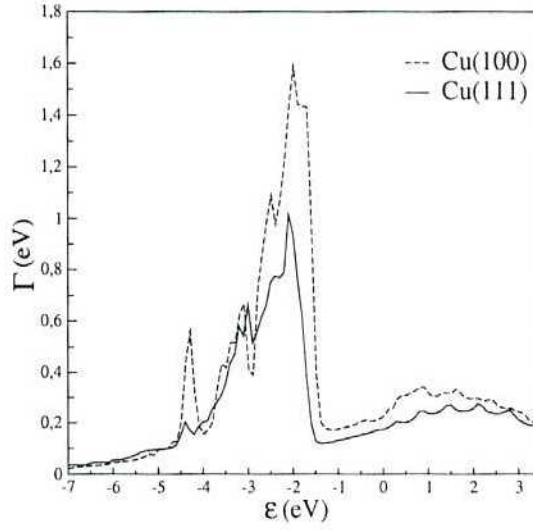


Figura 7.1: Funciones hibridización de los orbitales d de la impureza de Co con los sustratos de Cu para las orientaciones (001) y (111). Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

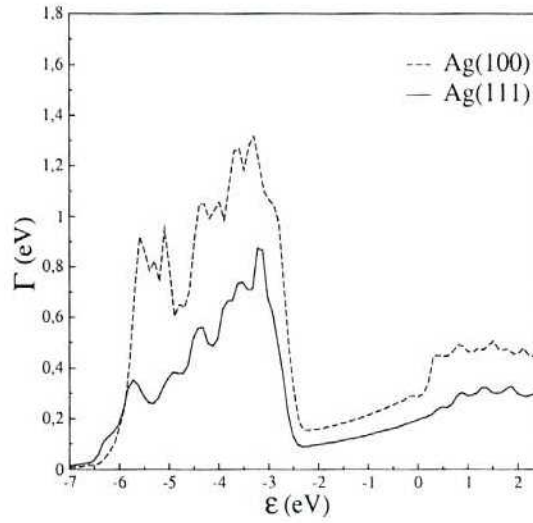


Figura 7.2: Funciones hibridización de los orbitales d de la impureza de Co con los sustratos de Ag para las orientaciones (001) y (111). Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

Tabla 7.2: Valores fiteados para los niveles d de la impureza, ϵ_d , que reproducen los valores experimentales de T_K y centros de banda d del Co, E_d , obtenidos partir de cálculos *ab initio* para los diferentes sustratos.

System	Co/Cu(111)	Co/Cu(001)	Co/Ag(111)	Co/Ag(001)
$\epsilon_d(\text{eV})$	-1,8	-2,0	-1,6	-2,1
$E_d(\text{eV})$	-2,1	-2,2	-2,0	-2,2

el uso de una técnica diagramática con valores finitos de U y la inclusión de correcciones de vértice para calcular la densidad espectral de la impureza.

Siendo la degeneración mayor a dos, en lo que sigue adoptamos la aproximación NCAf2v como método de resolución del Hamiltoniano. Para cada sistema tomamos un valor representativo para la posición del estado localizado, ϵ_d . Los valores de ϵ_d para cada superficie son ajustados de modo tal que el ancho mitad de la resonancia Kondo a mitad de altura coincida con los valores experimentales de T_K . Dentro del rango considerado para U , el ajuste de los valores de ϵ_d no cambia significativamente. Las figuras (7.3) y (7.4) muestran las densidades espectrales obtenidas para el Co sobre las diferentes superficies a una temperatura de 5 K considerando $U = 4$ eV. Los anchos de las resonancias ajustan las T_K experimentales. Los valores de ϵ_d se muestran en la tabla 7.2.

Para separar los efectos sobre la T_K de la hibridización por un lado y de la posición del nivel d por otro, suponemos primero el mismo valor para ϵ_d . De este modo se aísla la dependencia de la T_K con la función hibridización. Bajo estas condiciones, obtenemos que los valores de T_K para las orientaciones (001) son mayores que para las (111) en ambos sustratos. Este comportamiento es independiente del valor usado para ϵ_d , en particular empleamos valores en el rango -2.5 eV a -0.5 eV. Esto es debido al hecho de que $\Gamma(\epsilon)$ para la superficies (001) es mayor que para las (111) en el rango completo de energías (ver Fig. (7.1) y Fig. (7.2)). Esto es consistente con el hecho de que el Co tiene mayor número de primeros vecinos sobre la superficie (001). Como es esperable, se obtiene que a mayor grado de hibridización, mayor es la T_K . Esta es la

tendencia observada experimentalmente para Cu pero no es la observada en el caso de Ag. Para entender esto es necesario ir más allá de la dependencia en la hibridización y tener en cuenta la renormalización del nivel d inducida por el potencial del sustrato. Resulta interesante comparar los valores para ϵ_d obtenidos a partir de las T_K con los valores de los centros de banda d que resultan de los cálculos de primeros principios. La secuencia en el orden de estos centros de banda es $E_d^{Ag(001)} \leq E_d^{Cu(001)} \leq E_d^{Cu(111)} \leq E_d^{Ag(111)}$, la cual está de acuerdo con los ajustados para ϵ_d , como puede observarse en la tabla 7.2. Además, la diferencia en energía entre los valores fiteados para las orientaciones (001) y (111), $\epsilon_d^{(001)}$ y $\epsilon_d^{(111)}$, en el caso del sustrato Ag es mayor que la misma en el caso de Cu. Esto es debido al mayor potencial efectivo del sustrato Ag y se corresponde con la diferencia de los centros de banda d obtenidos en forma *ab initio*. Estos corrimientos tienen origen electrostático y la magnitud en la diferencia de energías de la impureza está relacionada con el número diferente de primeros vecinos del Co en las superficies (001) y (111).

Si se considera una hibridización constante, un incremento del valor de $|\epsilon_d|$ lleva a un descenso del valor de T_K . Esto es precisamente lo que ocurre en el caso de Ag. ϵ_d cae en una región donde $\Gamma(\epsilon)$ es aproximadamente chata y tiene una intensidad similar en ambas orientaciones. A pesar de mayores valores de $\Gamma(\epsilon)$ para la superficie (001), lo que daría una mayor T_K a igual valor de ϵ_d , el efecto del corrimiento de energías es más importante y produce una mayor T_K para la orientación (111) en este caso. Para Cu, si bien el corrimiento de ϵ_d sigue del mismo orden que para Ag, la diferencia de energía entre las dos orientaciones es menor y $\Gamma(\epsilon)$ para valores de ϵ cercanos a ϵ_d tiene una estructura rica y es más grande para la superficie (001) que en la (111). Este efecto equilibra el mencionado previamente y explica por qué T_K para la cara (001) es mayor que para la orientación (111).

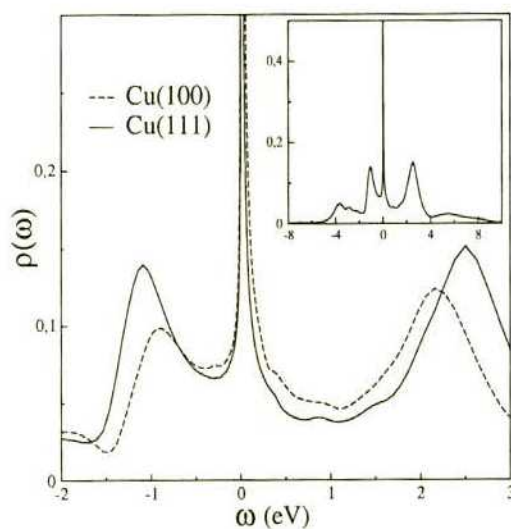


Figura 7.3: Densidades espectrales para el Co sobre las superficies de Cu(001) y Cu(111). El inset muestra el detalle de la resonancia Kondo para cada orientación.

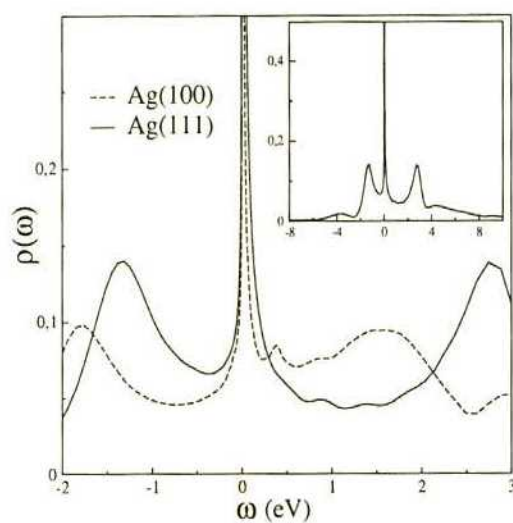


Figura 7.4: Densidades espectrales para el Co sobre las superficies de Ag(001) y Ag(111). El inset muestra el detalle de la resonancia Kondo para cada orientación.

7.5. Observaciones

Nuestros resultados sugieren que en el caso de Cu, la hibridización de los niveles del Co con la banda d del Cu es importante, mientras que en el caso de Ag los niveles de la impureza hibridizan mayoritariamente con las bandas sp del sustrato. Esto se desprende de la posición energética de ϵ_d con respecto a las bandas d del sustrato, cuyos rangos de energía pueden extraerse de las respectivas funciones hibridización (Fig. (7.1) y Fig. (7.2)).

Encontramos que las contribuciones principales a T_K provienen tanto de la función hibridización como de la posición en energía del estado de la impureza. Las tendencias observadas experimentalmente son debidas a la competencia entre la estructura y valores de la función hibridización y las posiciones relativas del nivel de la impureza en cada orientación. En el caso de las superficies de Cu, el nivel de la impureza hibridiza mayoritariamente con la banda d del sustrato y la función hibridización determina el valor de T_K . En el caso de Ag, los niveles del Co hibridizan con las bandas sp del sustrato y las funciones hibridización son similares para ambas orientaciones. En este último caso la posición del nivel de la impureza es el factor que determina el valor de T_K , el cual va en sentido opuesto que para las superficies de Cu.

En suma, solo teniendo en cuenta la naturaleza química correcta del problema multiorbital así como haciendo un tratamiento adecuado de las correlaciones como está implementado en la aproximación NCAf2v, es posible obtener una explicación satisfactoria para los resultados experimentales de la temperatura de Kondo en las superficies bajo estudio.

Estos resultados fueron publicados en el artículo [76].

Capítulo 8

Efecto Kondo y conductancia de nanohilos de Au con impurezas de Ni

8.1. Presentación del problema

Los nanohilos exhiben una relación de aspecto (relación entre la longitud y el ancho) de 1000 o más. Por tal razón pueden ser considerados como materiales unidimensionales. Como todos los sistemas de baja dimensión los nanohilos presentan propiedades diferentes de las de volumen. Debido al confinamiento cuántico de los electrones se obtienen valores discretos para la conductancia eléctrica. Estos valores discretos surgen de una restricción impuesta por la mecánica cuántica en el número de electrones que pueden viajar a través del hilo a escala nanométrica. Estos valores discretos son referidos frecuentemente como el cuanto de la conductancia y son múltiplos de

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \sim 12,9k\Omega^{-1}. \quad (8.1)$$

La medición de conductancia eléctrica a través de una molécula, átomo o punto cuántico, conectada a electrodos metálicos es una poderosa herramien-

ta para detectar nanomagnetismo. La conductancia refleja el magnetismo por medio de un brusco incremento en su valor por debajo de cierta temperatura. Este incremento está vinculado al apantallamiento del momento magnético del punto cuántico por los electrones de los contactos debido al efecto Kondo. El incremento de la conductancia se halla correlacionado con la aparición de la resonancia Kondo en la densidad espectral del punto cuántico y su rápido crecimiento a medida que la temperatura baja por debajo de T_K . Siendo el efecto Kondo el responsable del incremento en la conductancia, los cálculos *ab initio* por sí solos no pueden dar cuenta de este fenómeno. Por otro lado, cálculos a partir de hamiltonianos modelo tipo Anderson, resueltos usando NRG o NCA, han dado explicaciones, en su mayoría cualitativas de este comportamiento de la conductancia. Sin embargo, la combinación de ambas técnicas permite un acuerdo cualitativo y cuantitativo con el experimento.

En esa dirección, P. Lucignano *et al.* han calculado recientemente la conductancia balística (Landauer) en función del voltaje aplicado a través de un átomo de Ni cuyos contactos son cadenas unidimensionales de Au, [72]. En la siguiente sección presentamos el cálculo de la temperatura de Kondo y de la conductancia en respuesta lineal en función de la temperatura para este sistema empleando el método OCA para resolver el Hamiltoniano correlacionado.

8.2. Parámetros obtenidos de primeros principios

El átomo de Ni en la cadena de Au (orientada según el eje z) posee dos posiciones geométricas de baja energía: la *bridge o puente* (B) y la substitucional (S), figuras (8.1) y (8.2) respectivamente. Cálculos de primeros principios (LDA+U) efectuados por Y. Miura *et al.*, [73], revelan que la posición (B) es la de menor energía. A partir de las densidades de estados parciales estos autores encuentran un único orbital desocupado de tipo $3d_{zx}$ y un momento magnético local, $M = 2\mu_B \langle S_z \rangle$, de aproximadamente $1.0\mu_B$.

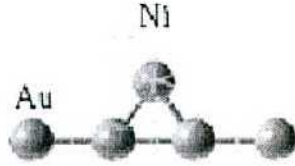


Figura 8.1: Cadena unidimensional de Au con la impureza de Ni en la posición *bridge* o *punto* (B). Figura extraída de la Ref. [72].

Con respecto a los átomos de Au, son las bandas de carácter 6s las que cruzan el nivel de Fermi. Estos resultados implican que el átomo de Ni en la geometría (B) puede ser modelado como una impureza magnética de espín $S = 1/2$ hibridizada con un mar de electrones de conducción. A partir de la separación de los picos de las densidades parciales mayoritarias y minoritarias correspondientes a los orbitales de carácter $3d_{zx}$ estiman el valor de la repulsión U en aproximadamente $U \sim 2,2$ eV. La hibridización entre la impureza y la banda es deducida a partir del ensanchamiento de las densidades parciales mayoritarias y minoritarias $3d_{zx}$, $\Delta_d \sim 0,25$ eV. La incorporación de la repulsión Coulombiana U en campo medio al cálculo LDA, (LDA+U), produce una simetría partícula-agujero alrededor del nivel de Fermi, lo cual permite fijar la energía del orbital $3d_{zx}$ en $\epsilon_d \sim -U/2$.

8.3. Cálculo de la temperatura de Kondo

Los cálculos de primeros principios (LDA+U) efectuados por Y. Miura *et al.* para el átomo de Ni depositado en la posición (B) de la cadena de Au, llevan a plantear un Hamiltoniano de Anderson efectivo con una configuración de parámetros tal que posee la simetría partícula-agujero. En el reciente trabajo de Lucignano *et al.*, [72], se resuelve el Hamiltoniano mediante el Grupo de Renormalización Numérico (NRG) y se estima la temperatura de

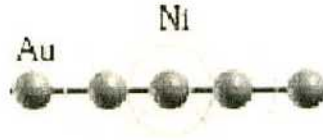


Figura 8.2: Cadena unidimensional de Au con la impureza de Ni en la posición substitucional (S). Figura extraída de la Ref. [72].

Kondo en $T_K^{NRG} \sim 100$ K.

Como detallamos en la sección (5.4), la aproximación diagramática con U finito que posee la simetría partícula-agujero es la *one crossing approximation*, OCA. En esta sección aplicamos el método OCA para hallar la densidad espectral física correspondiente al átomo de Níquel en la posición (B) de la cadena de Au, Fig.(8.1). Los valores de los parámetros que empleamos para el cálculo son los obtenidos por Y. Miura *et al.* presentados en la sección precedente.

La Fig. (8.3) muestra la densidad espectral del Ni en la posición (B) respecto a la cadena de Au. Se observa un rápido incremento de la altura del pico de la resonancia Kondo a medida que disminuye la temperatura. A partir del ancho mitad a mitad de altura de la resonancia determinamos la temperatura de Kondo en aproximadamente $T_K^{OCA} \sim 110$ K, estando en muy buen acuerdo con la obtenida mediante el NRG.

8.4. Cálculo de la conductancia

La conductancia, G , a través de la impureza en el régimen de respuesta lineal es una magnitud que se obtiene a partir de la densidad espectral en el equilibrio. En el presente caso, donde el átomo de Ni hibridiza de igual forma con los átomos de Au vecinos a cada lado, la conductancia en respuesta

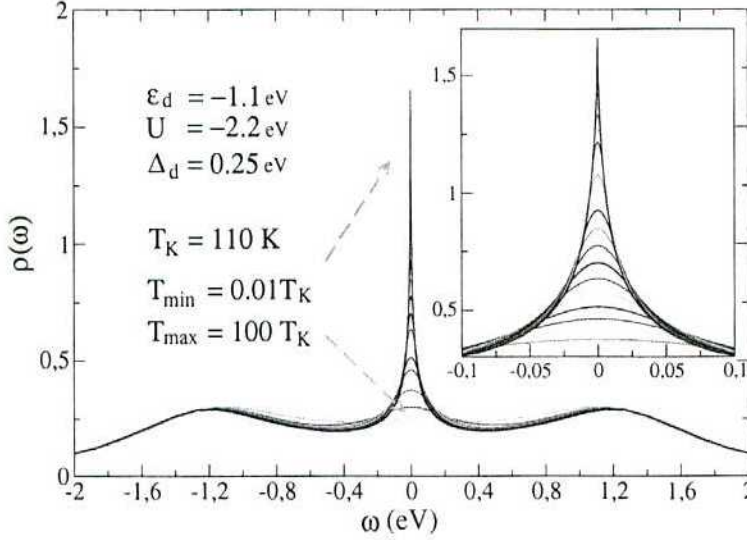


Figura 8.3: Densidad espectral correspondiente al átomo de Niquel en la posición (B) de la cadena de Au. Parámetros: $\Delta_d \sim 0,25$, $U \sim 2,2$ y $\epsilon_d \sim -U/2$. Unidades en eV.

lineal, [30], está dada por:

$$G = \frac{2e^2}{h} \pi \Delta \int d\omega (-f'(\omega)) \rho(\omega), \quad (8.2)$$

donde $f'(\omega)$ es la derivada de la función de Fermi y $\rho(\omega)$ la densidad espectral de la impureza.

La figura (8.4) muestra la conductancia en función de la temperatura, $G(T)$. Como resultado del efecto Kondo el peso espectral crece en el nivel de Fermi conforme baja la temperatura. Este aumento del peso espectral se traduce en un aumento de la conductancia. A medida que se llega al límite de temperatura cero, $T \rightarrow 0$, el peso espectral en el nivel de Fermi está fijado por la regla de suma de Friedel, $\rho(0) \rightarrow \frac{1}{\pi\Delta}$, con la consecuente saturación de la conductancia en su valor límite, el cuanto de conductancia $\frac{2e^2}{h}$.

El cálculo OCA de la conductancia da un límite mayor al exacto debido a que la aproximación OCA sobreestima la regla de suma de Friedel, $\rho^{OCA}(0) > \frac{1}{\pi\Delta}$.

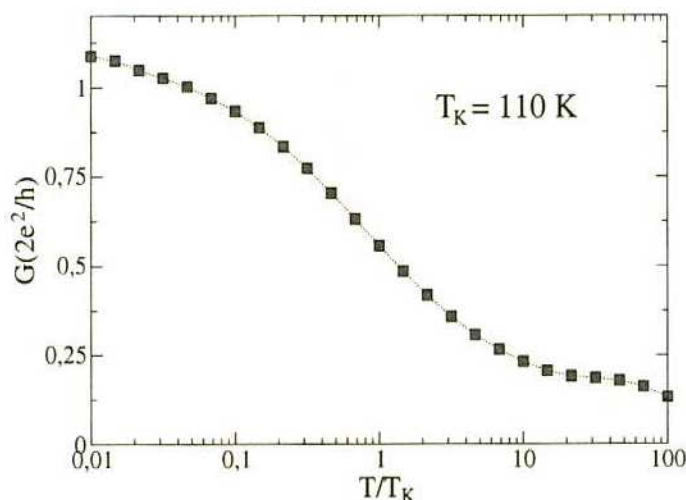


Figura 8.4: Conductancia en respuesta lineal obtenida a partir de la densidad espectral OCA del Ni en la posición (B) respecto de la cadena de Au.

8.5. Observaciones

En este capítulo hemos aplicado el método diagramático OCA para resolver el problema de una impureza de Ni en contacto con átomos pertenecientes a una cadena unidimensional de Au a partir de valores realistas de los parámetros. La temperatura de Kondo así hallada está en muy buen acuerdo con la obtenida mediante el Grupo de Renormalización Numérico. Además, se ha calculado la conductancia en el régimen lineal hallándose una saturación de la misma en el límite de bajas temperaturas respecto de T_K . Es notorio el alto valor de la temperatura de Kondo en este sistema lo cual es atribuible a la gran hibridización.

Con esta aplicación, ejemplificamos que el método OCA es aplicable a situaciones más generales que una impureza magnética en un baño de electrones libres. Específicamente, es un método que permite resolver problemas de transporte a través de impurezas entre nanocontactos. Al respecto, la NCA en su límite de repulsión Coulombiana infinita ha sido extendida a situaciones fuera del equilibrio, [30], mediante la cual puede calcularse la conductancia no ya en respuesta lineal sino como función de la temperatura y el voltaje

aplicados, $G(T, V)$. En esta línea hemos extendido e implementado la NCA fuera del equilibrio para un modelo más general el cual hibridiza configuraciones singlete y triplete con un doblete, [74, 75], estos trabajos relacionados con esta tesis no están discutidos en la misma.

Capítulo 9

Conclusiones generales

En la primera parte de esta tesis se han estudiado, profundizado e implementado distintas variantes de aproximaciones diagramáticas autoconsistentes para la resolución del Hamiltoniano de Anderson. Este proceso de estudio e implementación de técnicas ha permitido realizar un estudio detallado en sí mismo de la física introducida por el Hamiltoniano de Anderson. Esto se torna fundamental en las aplicaciones, no sólo en pos de una adecuada formulación del Hamiltoniano efectivo sino también para una correcta interpretación de los resultados.

Cada una de las aproximaciones, dentro de su rango de validez particular, representa una poderosa herramienta para el cálculo de distintas propiedades del Hamiltoniano. En particular, en esta tesis se han obtenido temperaturas de Kondo, desdoblamientos por campo cristalino, densidades espectrales y conductancia.

Las técnicas NCA y OCA son semianalíticas, es decir que casi todas las propiedades físicas se expresan analíticamente por medio de relaciones entre las densidades espectrales de partículas auxiliares, siendo estas últimas las que deben hallarse en forma autoconsistente. Esto último sumado al profundo conocimiento adquirido, principalmente debido a nuestra propia implementación de cada uno de los códigos computacionales, nos permite en principio acceder a toda otra propiedad física como por ejemplo la entropía, el calor

específico, la susceptibilidad magnética y anisotropía magnética entre otras.

En la segunda parte de esta tesis hemos aplicado las herramientas implementadas al cálculo de propiedades de sistemas reales combinando las técnicas de muchos cuerpos aquí presentadas con datos provenientes de cálculos precisos de estructura electrónica. En particular, se han estudiado compuestos intermetálicos de Ce, impurezas de Co depositadas sobre superficies de metales nobles y Ni sobre hilos unidimensionales de Au.

Con respecto a los compuestos intermetálicos de Ce, se estudiaron las series CeX ($X=P, As, Sb, Bi$) y CeY ($Y=S, Se, Te$) que poseen simetría cúbica. Para cada uno de ellos se obtuvo la simetría del nivel fundamental y el desdoblamiento de niveles por campo cristalino. Los valores obtenidos se contrastaron con los experimentos habiéndose logrado muy buen acuerdo.

En el caso de impurezas de Co depositadas sobre las superficies (001) y (111) de Cu y Ag pudimos dar una interpretación física adecuada para las tendencias en las temperaturas de Kondo obtenidas experimentalmente.

El problema de una impureza de Ni depositada sobre una cadena de átomos de Au requirió del empleo de la técnica diagramática OCA, siendo la implementación de esta última junto con su extensión a sistemas multiorbitales uno de los logros principales de esta tesis. Los parámetros para la resolución del Hamiltoniano se tomaron de los ya reportados en la literatura. Se calculó el valor de la temperatura de Kondo así como la dependencia en temperatura de la conductancia a través del Co.

La extensión natural de este trabajo de tesis es el empleo de la técnica *One Crossing Approximation*, OCA, a situaciones más generales. Hacemos particular énfasis en el esquema OCA ya que al no poseer aproximaciones o simplificaciones en ninguna de sus expresiones es de aplicabilidad general. Por ejemplo, como método para resolver el problema de la impureza de Anderson en el desarrollo del ciclo autoconsistente de la teoría de campo medio dinámico (DMFT). Las aplicaciones posteriores de esta teoría van desde los superconductores de alta temperatura basados en Fe a problemas de magnetismo frustrado y aisladores de Mott entre muchos otros.

Por otra parte, hasta el momento no hay extensiones fuera del equilibrio de aproximaciones diagramáticas con valores de repulsión Coulombiana finita tales como NCAf2v y/o OCA. La extensión del método OCA fuera del equilibrio permitiría el estudio de propiedades de transporte en sistemas fuertemente correlacionados para todo valor de la repulsión Coulombiana.

La implementación de DMFT a partir de la técnica OCA y su extensión fuera del equilibrio son trabajos que quedan pendientes para la próxima etapa.

Capítulo 10

Agradecimientos

Quiero agradecer muy sinceramente a todas las siguientes personas quienes han colaborado en el desarrollo de esta tesis.

A Ana María, no sólo por dirigirme y confiarme este tema de trabajo, sino también por brindarme la *oportunidad* de realizarlo. Me queda claro que este logro y mi posterior continuidad en la investigación científica son también fruto de su interés y dedicación.

A Verónica, que con infinita paciencia comenzó por enseñarme el abc de estos temas de la materia condensada. El poder haber dominado (creo) las NCA y disponer de mis propios códigos es también el resultado de su experiencia en el tema. Gracias Vero por alentarme a escribir mis propios programas.

A Armando Aligia y Luis Manuel por compartir y conducirme, desinteresadamente, en estos años dentro de las técnicas *many-body* y la física del Anderson. Gracias a la ayuda y numerosas discusiones que mantuve con Luis, pudimos resolver la maraña de las correcciones de vértice y el *moñado* final de las ecuaciones. Fue gracias a la riquísima colaboración que mantuve con Armando el lograr entender al menos algo del Anderson y de las NCA fuera del equilibrio. Es mi deseo poder retribuirles con el mismo desinterés y entusiasmo en esta apasionante área de la física teórica.

A Jerónimo Peralta Ramos por introducirme en la programación y por

los primeros años compartidos en la investigación científica. Y también por enseñarme a usar el latex.

A mi actual grupo de compañeros, Chistian, Sebastián, Corina y Nestor, con quienes compartimos diariamente los logros y dificultades. Particularmente quiero agradecerle a Sebastián no solo por compartir los problemas de la susceptibilidad del Anderson y la NCA sino por padecer mi estreno como director.

A Andrea Barral, con quien trabajé muy de cerca estos últimos años. Un capítulo entero de esta tesis es fruto tanto de mi trabajo como del suyo. Espero más problemitas para resolver !!

A todo el plantel del departamento de materia condensada del CAC, por hacer entre todos un genial lugar de trabajo.

A mis papas, Ana y Ginés, porque mi educación es resultado de su amor y sacrificio.

A Lore, por compartir la vida, por su apoyo y su confianza !!.

Parte III

Apéndices

Apéndice A

Proyección al subespacio físico

$$Q = 1$$

A.1. Ensamblés canónico y gran canónico

El modelo descrito por el Hamiltoniano de las partículas auxiliares (2.19) resulta ser invariante bajo el grupo de transformaciones simultáneas de gauge $U(1)$ locales, ie,

$$\begin{aligned}\hat{c}_{k\sigma} &\rightarrow \hat{c}_{k\sigma} \\ \hat{b} &\rightarrow \hat{b} e^{i\phi(t)} \\ \hat{s}_m &\rightarrow \hat{s}_m e^{i\phi(t)} \\ \hat{d}_\nu &\rightarrow \hat{d}_\nu e^{i\phi(t)}\end{aligned}$$

donde $\phi(t)$ es una función arbitraria dependiente del tiempo. Esta simetría de gauge garantiza la conservación de la carga local $\hat{Q}$ en el tiempo, estando ésta dada por el operador número total de partículas auxiliares

$$\hat{Q} = \hat{b}^\dagger \hat{b} + \sum_m \hat{s}_m^\dagger \hat{s}_m + \sum_\nu \hat{d}_\nu^\dagger \hat{d}_\nu$$

El espacio de Fock está formado por autoespacios F_Q disjuntos del operador $\hat{Q}$, con un número de partículas bien definido. Debido al constraint introducido por la (2.21) que fija $Q = 1$, el subespacio de interés es el F_1 , por lo cual es necesaria la proyección dentro de este subespacio. Tal proyección puede

ser efectuada en forma exacta mediante el proceso introducido primeramente por Abrikosov, considerar primero el ensamble gran-canónico con respecto a $\hat{Q}$, definido por el operador estadístico

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}$$

donde $Z_G = \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}]$ es la función de partición gran-canónica, $-\lambda$ es el potencial químico asociado, y la traza se extiende sobre el espacio de Fock completo, incluyendo una suma sobre Q . El valor de expectación de un observable $\hat{A}$ en el ensamble gran-canónico esta dado por

$$\langle \hat{A} \rangle_G = \text{Tr} [\hat{A} \hat{\rho}_G] = \frac{\text{Tr} [\hat{A} e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}]}{\text{Tr} [e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}]}.$$

Para obtener el valor de expectación físico del observable $\hat{A}$, $\langle \hat{A} \rangle$, debemos evaluarlo en el ensamble canónico donde $Q = 1$. Esto puede ser calculado desde el gran-canónico por diferenciación con respecto a la fugacidad $\zeta = e^{-\beta\lambda}$ y tomando el límite $\lambda \rightarrow \infty$,

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta} \text{Tr} [\hat{A} e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}]}{\frac{\partial}{\partial \zeta} \text{Tr} [e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})}]} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\langle \hat{A} \hat{Q} \rangle_G}{\langle \hat{Q} \rangle_G} = \frac{\text{Tr}_{Q=1} [\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}]}{\text{Tr}_{Q=1} [e^{-\beta \hat{H}}]}. \quad (\text{A.1})$$

La última igualdad se sigue de:

$$\begin{aligned} Z_G \langle \hat{A} \hat{Q} \rangle_G &= \sum_{Q=0}^{\infty} \sum_{|\alpha_Q\rangle} \langle \alpha_Q | \hat{A} \hat{Q} e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{Q})} | \alpha_Q \rangle = \sum_{Q=0}^{\infty} \sum_{|\alpha_Q\rangle} \langle \alpha_Q | \hat{A} e^{-\beta \hat{H}} | \alpha_Q \rangle Q e^{-\beta \lambda Q} \\ &= \sum_{Q=0}^{\infty} \text{Tr}_Q (\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}) Q e^{-\beta \lambda Q}. \end{aligned}$$

Para obtener el valor medio de $\hat{Q}$ usamos la anterior con $\hat{A} = 1$

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \hat{A}\hat{Q} \rangle_G}{\langle \hat{Q} \rangle_G} &= \frac{\sum_{Q=0}^{\infty} \text{Tr}_Q \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) Q e^{-\beta \lambda Q}}{\sum_{Q=0}^{\infty} \text{Tr}_Q \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) Q e^{-\beta \lambda Q}} \\
 &= \frac{\text{Tr}_{Q=1} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \text{Tr}_{Q=2} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) 2e^{-2\beta \lambda} + \dots}{\text{Tr}_{Q=1} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \text{Tr}_{Q=2} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) 2e^{-2\beta \lambda} + \dots} \\
 &= \frac{\text{Tr}_{Q=1} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) + 2\text{Tr}_{Q=2} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \dots}{\text{Tr}_{Q=1} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) + 2\text{Tr}_{Q=2} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \dots},
 \end{aligned}$$

de donde el paso al límite completa el resultado final de la ecuación (A.1). La traza sobre $Q = 0$ se anula tanto en numerador como denominador debido al autovalor Q .

En general, los observables físicos en la impureza, como el $\hat{A} = \hat{f}_m(\tau) \hat{f}_m^\dagger(\tau')$, u operadores del tipo $\hat{f}_m = b^\dagger \hat{s}_m$ y $\hat{f}_m^\dagger = \hat{s}_m^\dagger b$ que aniquilan al $|vac\rangle$, tendrán valor de expectación nulo en el subespacio $Q = 0$ y para ellos la proyección se simplifica a

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\langle \hat{A} \rangle_G}{\langle \hat{Q} \rangle_G} = \frac{\text{Tr}_{Q=1} \left[\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right]}{\text{Tr}_{Q=1} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right]}. \quad (\text{A.2})$$

La condición de valor de expectación nulo en $Q = 0$ se requiere puesto que ya no hay un autovalor Q en el numerador. Esto queda claro al expandir como antes numerador y denominador en los distintos subespacios:

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \hat{A} \rangle_G}{\langle \hat{Q} \rangle_G} &= \frac{\sum_{Q=0}^{\infty} \text{Tr}_Q \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda Q}}{\sum_{Q=0}^{\infty} \text{Tr}_Q \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) Q e^{-\beta \lambda Q}} \\
 &= \frac{\text{Tr}_{Q=1} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \text{Tr}_{Q=2} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-2\beta \lambda} + \dots}{\text{Tr}_{Q=1} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \text{Tr}_{Q=2} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) 2e^{-2\beta \lambda} + \dots} \\
 &= \frac{\text{Tr}_{Q=1} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) + \text{Tr}_{Q=2} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \dots}{\text{Tr}_{Q=1} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) + 2\text{Tr}_{Q=2} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) e^{-\beta \lambda} + \dots},
 \end{aligned}$$

nuevamente el paso al límite completa la prueba. Resultará útil disponer de la expansión de la función de partición gran canónica en términos de los subespacios de $\hat{Q}$:

$$Z_G = \text{Tr}_{Q=0}(e^{-\beta\hat{H}}) + \text{Tr}_{Q=1}(e^{-\beta\hat{H}})e^{-\beta\lambda} + \dots \quad (\text{A.3})$$

En particular, la función de Green física de la impureza queda expresada en función de la correspondiente en el ensamble gran-canónico por

$$G_{f_m}(\tau) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{G_{f_m}^\lambda(\tau)}{\langle \hat{Q} \rangle_G}, \quad (\text{A.4})$$

donde el supraíndice λ indica que se está en el ensamble gran canónico. Para fijar ideas continuamos el desarrollo en el caso de repulsión Coulombiana infinita, donde el operador físico se expresa como producto en el tiempo del pseudo fermión y bosón vacío.

A.2. Funciones de Green de partículas auxiliares

Consideremos la función de Green a temperatura finita (función de Matsubara o a tiempo imaginario) de la partícula auxiliar creada por el campo $\hat{a}$ ($\hat{a} = \hat{b}, \hat{s}_m, \hat{d}_\nu$). Ésta está definida en el ensamble gran-canónico como

$$G_a^\lambda(\tau) \equiv -\langle \hat{T} (\hat{a}(\tau) \hat{a}^\dagger(0)) \rangle = -\frac{1}{Z_G} \text{tr} \left(e^{(-\beta\hat{K})} \hat{a}(\tau) \hat{a}^\dagger(0) \right) \quad (\text{A.5})$$

donde los operadores están en la representación de Heisenberg a tiempo imaginario

$$\hat{a}^\lambda(\tau) = e^{\tau\hat{K}} \hat{a}(0) e^{-\tau\hat{K}},$$

$$\hat{a}^{\lambda\dagger}(\tau) = e^{\tau\hat{K}} \hat{a}^\dagger(0) e^{-\tau\hat{K}},$$

$\hat{T}$ es el operador ordenador cronológico que ordena a los operadores de tiempo menor a tiempo mayor, de izquierda a derecha; $\hat{K} = \hat{H} + \lambda\hat{Q}$, incorpora

el potencial químico, en este caso $-\lambda$. La representación en el espacio de momentos de la $G_a^\lambda(\tau)$ es

$$G_a^\lambda(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_a^\lambda(\tau)$$

Introduciendo una base de autoestados completa de $\hat{K}$ y pasando al espacio de momentos se tiene la representación de Lehmann de la función de Green

$$G_a^\lambda(i\omega_n) = \frac{1}{Z_G} \sum_q \frac{\langle q|\hat{a}|q+1\rangle\langle q+1|\hat{a}^\dagger|q\rangle}{i\omega_n - \lambda + \epsilon_q - \epsilon_{q+1}} e^{-\beta(\epsilon_q + \lambda q)} (1 + e^{-\beta(\lambda + \epsilon_{q+1} - \epsilon_q)})$$

Efectuando el paso a frecuencias reales o prolongación analítica se obtiene la función de Green retardada $i\omega_n \rightarrow \omega + i\eta$ con $\eta \rightarrow 0$

$$G_a^\lambda(\omega) = \frac{1}{Z_G} \sum_q \frac{\langle q|\hat{a}|q+1\rangle\langle q+1|\hat{a}^\dagger|q\rangle}{\omega + i\eta - \lambda + \epsilon_q - \epsilon_{q+1}} e^{-\beta(\epsilon_q + \lambda q)} (1 + e^{-\beta(\lambda + \epsilon_{q+1} - \epsilon_q)})$$

La función de Green presenta dos dependencias en el parámetro λ , dadas en una parte como $\omega - \lambda$ mientras que en otra depende exponencialmente como $e^{-\beta\lambda}$. El proceso de proyección al espacio físico consta de los siguientes pasos:

- reescaleo de las frecuencias de las partículas auxiliares, es decir, evaluación en $\omega \rightarrow \omega + \lambda$,
- expansión de la suma en el índice q ,
- paso al límite $\lambda \rightarrow \infty$ empleando el desarrollo dado en la eq.(A.3) para Z_G .

La aplicación de los pasos mencionados permite definir las funciones de Green densidades espectrales *proyectadas* como

$$\begin{aligned} G_a(\omega) &\equiv \lim_{\lambda \rightarrow \infty} G_a^\lambda(\omega + \lambda) = \frac{1}{Z(0)} \frac{|\langle 1|\hat{a}^\dagger|0\rangle|^2 e^{-\beta\epsilon_0}}{\omega + i\eta + \epsilon_0 - \epsilon_1} \\ \rho_a(\omega) &\equiv \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \rho_a^\lambda(\omega + \lambda) = \frac{1}{Z(0)} |\langle 1|\hat{a}^\dagger|0\rangle|^2 e^{-\beta\epsilon_0} \delta(\omega + \epsilon_0 - \epsilon_1). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A.3. Valor medio del operador número de partículas auxiliares

Puesto que magnitudes de interés, como la función de Green física resultan pesadas con respecto al valor medio del operador número de partículas auxiliares, es necesario hacer explícito este valor. Siendo $\hat{Q}$ una magnitud conservada, su valor puede hallarse en particular a tiempo cero,

$$\langle \hat{Q} \rangle_G = \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \rangle_G + \sum_m \langle \hat{s}_m^\dagger \hat{s}_m \rangle_G + \sum_\nu \langle \hat{d}_\nu^\dagger \hat{d}_\nu \rangle_G$$

tales valores medios son funciones de Green del tipo

$$\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = \langle \hat{a}^\dagger(0) \hat{a}(0) \rangle$$

La función de Green a tiempos iguales, $\tau = 0$, se define considerando que el operador de creación está evaluado un instante posterior al operador de destrucción. El ordenador cronológico, $\hat{T}$, a tiempos iguales, actúa entonces como el ordenador normal que ubica los operadores de creación a la izquierda de los operadores de destrucción.

$$G_a^\lambda(0) = -\langle \hat{T} (\hat{a}(0) \hat{a}^\dagger(0)) \rangle = \pm \langle \hat{a}^\dagger(0) \hat{a}(0) \rangle$$

+(-) corresponde cuando $\hat{a}$ es fermiónico (bosónico). Pasamos al dominio de frecuencias. La transformada discreta de Fourier de la función de Green es

$$G_a^\lambda(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \tau} G_a^\lambda(-i\omega_n)$$

Las frecuencias ω_n para bosones son $\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta}$, mientras que para fermiones $\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta}$ ($n = 0, \pm 1, \dots$) Por lo tanto,

$$\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = \pm \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \eta} G_a^\lambda(-i\omega_n)$$

con $\tau = \eta \rightarrow 0^+$. Expresando la función de Green en el espacio de frecuencias en su forma espectral

$$G_a^\lambda(i\omega_n) = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon \frac{\rho_a^\lambda(\epsilon)}{i\omega_n - \epsilon} \quad (\text{A.7})$$

donde ρ_a^λ es la función espectral del operador $\hat{a}$, relacionada con la parte imaginaria de la función de Green. Reemplazando la representación espectral en el valor medio del número de partículas $\hat{a}$ resulta

$$\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon \rho_a^\lambda(\epsilon) \left(\pm \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \eta} \frac{1}{i\omega_n - \epsilon} \right)$$

La suma en frecuencias de Matsubara se hace usando técnicas de integración compleja y el posterior paso al límite $\eta \rightarrow 0^+$.

$$\pm \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \eta} \frac{1}{i\omega_n - \epsilon} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} \pm 1}$$

es decir, dá la función de Fermi $f(\epsilon)$ para fermiones, y la función de Bose $b(\epsilon)$ para bosones. Aplicando lo anterior al número de partículas auxiliares resulta

$$\langle \hat{Q} \rangle_G = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon \left[b(\epsilon) A_b^\lambda(\epsilon) + f(\epsilon) \sum_m A_{s_m}^\lambda(\epsilon) + b(\epsilon) \sum_\nu A_{d_\nu}^\lambda(\epsilon) \right]$$

$$\langle \hat{Q} \rangle_G = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon \left[b(\epsilon + \lambda) \left(A_b^\lambda(\epsilon + \lambda) + \sum_\nu A_{d_\nu}^\lambda(\epsilon + \lambda) \right) + f(\epsilon + \lambda) \sum_m A_{s_m}^\lambda(\epsilon + \lambda) \right]$$

$$\langle \hat{Q} \rangle_G = e^{-\beta\lambda} \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon \left[\frac{A_b^\lambda(\epsilon + \lambda)}{e^{\beta\epsilon} - e^{-\beta\lambda}} + \sum_m \frac{A_{s_m}^\lambda(\epsilon + \lambda)}{e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\lambda}} + \sum_\nu \frac{A_{d_\nu}^\lambda(\epsilon + \lambda)}{e^{\beta\epsilon} - e^{-\beta\lambda}} \right]$$

Finalmente el paso al límite junto a los resultados de la eq.(A.6) nos deja la definición de la función de partición canónica en términos de las densidades espectrales de partículas auxiliares:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} \langle \hat{Q} \rangle_G \equiv Z_C = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_\nu \rho_\nu(\epsilon) \right] \quad (\text{A.8})$$

A.4. Función de Green Física

La función de Green física asociada al campo $\hat{f}_m$, está definida en el ensamble canónico por la expresión (A.4), que en virtud de lo hallado en la sección precedente, eq.(A.8) resulta:

$$G_{f_m}(\tau) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{G_{f_m}^\lambda(\tau)}{\langle \hat{Q} \rangle_G} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{e^{\beta\lambda} G_{f_m}^\lambda(\tau)}{e^{\beta\lambda} \langle \hat{Q} \rangle_G}$$

$$G_{f_m}(\tau) = \frac{1}{Z_C} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} G_{f_m}^\lambda(\tau) \quad (\text{A.9})$$

que expresada en términos de las partículas auxiliares es

$$G_{f_m}(\tau) = \frac{1}{Z_C} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \left\{ -e^{\beta\lambda} \langle T(b^\dagger(\tau) s_m(\tau) s_m^\dagger(0) b(0)) \rangle \right\}$$

$$+ \frac{1}{Z_C} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \sum_{m' \neq m} \left\{ -e^{\beta\lambda} \langle T(s_{m'}^\dagger(\tau) d_{mm'}(\tau) d_{mm'}^\dagger(0) s_{m'}(0)) \rangle \right\} \quad (\text{A.10})$$

donde en los numeradores se tienen funciones de correlación de dos partículas. Denotamos a éstas por

$$-\langle T(b^\dagger(\tau) s_m(\tau) s_m^\dagger(0) b(0)) \rangle = G_{bs}^\lambda(\tau)$$

$$-\langle T(s_{m'}^\dagger(\tau) d_{mm'}(\tau) d_{mm'}^\dagger(0) s_{m'}(0)) \rangle = G_{ds}^\lambda(\tau)$$

entonces

$$G_{f_m}(\tau) = \frac{1}{Z_C} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} \{G_{bs}^\lambda(\tau) + G_{ds}^\lambda(\tau)\} \quad (\text{A.11})$$

La aplicación de la NCA a cálculo de las funciones de correlación de dos partículas, permite expresarlas como el producto de funciones de correlación de una partícula, ie, permite una factorización de la forma

$$G_{bs}^\lambda(\tau) = G_b^\lambda(-\tau) G_m^\lambda(\tau)$$

$$G_{ds}^\lambda(\tau) = G_{mm'}^\lambda(\tau) G_{m'}^\lambda(-\tau),$$

Las cuales transformando Fourier al espacio de frecuencias se expresan como:

$$G_{bs}^\lambda(i\zeta_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G_b^\lambda(i\omega_n) G_m^\lambda(i\omega_n + i\zeta_n)$$

$$G_{ds}^\lambda(i\zeta_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G_{mm'}^\lambda(i\omega_n) G_m^\lambda(i\omega_n - i\zeta_n).$$

Expresando las funciones de Green en su representación espectral y efectuando las sumas de Matsubara en la frecuencia $i\zeta_n$, se halla que

$$G_{bs}^\lambda(i\zeta_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [b(\epsilon) \rho_b^\lambda(\epsilon) G_m^\lambda(\epsilon + i\zeta_n) - f(\epsilon) \rho_m^\lambda(\epsilon) G_b^\lambda(\epsilon - i\zeta_n)]$$

$$G_{ds}^\lambda(i\zeta_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [b(\epsilon) \rho_{mm'}^\lambda(\epsilon) G_m^\lambda(\epsilon - i\zeta_n) - f(\epsilon) \rho_m^\lambda(\epsilon) G_{mm'}^\lambda(\epsilon + i\zeta_n)]$$

El cambio de variables $\epsilon \rightarrow \epsilon + \lambda$ sumado al límite $\lambda \rightarrow \infty$ y empleando las (A.6) llevan a:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} G_{bs}^\lambda(i\zeta_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} [\rho_b(\epsilon) G_m(\epsilon + i\zeta_n) - \rho_m(\epsilon) G_b(\epsilon - i\zeta_n)]$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} G_{ds}^\lambda(i\zeta_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} [\rho_{mm'}(\epsilon) G_m(\epsilon - i\zeta_n) - \rho_m(\epsilon) G_{mm'}(\epsilon + i\zeta_n)]. \quad (\text{A.12})$$

La sustitución de las (A.12) en la (A.11) nos da la expresión final para la función de Green física en el ensamble canónico expresada como convoluciones en frecuencia real:

$$G_{fm}(i\zeta_n) = \frac{1}{Z_C} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} [\rho_b(\epsilon) G_m(\epsilon + i\zeta_n) - \rho_m(\epsilon) G_b(\epsilon - i\zeta_n)]$$

$$+ \frac{1}{Z_C} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} [\rho_{mm'}(\epsilon) G_m(\epsilon - i\zeta_n) - \rho_m(\epsilon) G_{mm'}(\epsilon + i\zeta_n)] \quad (\text{A.13})$$

con

$$Z_C = \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_\nu \rho_\nu(\epsilon) \right]. \quad (\text{A.14})$$

A.5. Energía libre y potencial químico

La libertad de Gauge $U(1)$, que nos obliga a evaluar los valores de expectación en el ensamble gran canónico, puede ser empleada para obtener

una expresión de la contribución de la impureza a la energía libre. El procedimiento además permite la evaluación de valores de expectación libres de las divergencias introducidas por los factores de Boltzman. Supongamos que antes del proceso de reescalo $\omega \rightarrow \omega + \lambda$ y el paso al límite que conduce a las (A.6) hacemos $\lambda = \lambda' + \lambda_0$ donde $\lim_{\lambda \rightarrow \infty}$ será reemplazado por $\lim_{\lambda' \rightarrow \infty}$. El valor λ_0 va a redefinir las energías de las partículas auxiliares. Bajo esta modificación todos los resultados previos se mantienen en cuanto al $\lim_{\lambda' \rightarrow \infty}$, sin embargo no es obvio que el corrimiento, a priori arbitrario, de la energía de las partículas auxiliares en λ_0 no afecte los resultados físicos. La prueba más sencilla de que *no* afecta valores de expectación físicos se sigue de las funciones de Green desnudas.

$$\begin{aligned} G_a^0(\omega) &= \frac{1}{\omega + i\eta - E_a - \lambda_0} \\ \rho_a^0(\omega) &= \delta(\omega - E_a - \lambda_0) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

La incursión de éstas en las ecuaciones (A.13) y (A.14) bajo el cambio de variables $\omega \rightarrow \omega + \lambda_0$ nos devuelve las energías originales de partículas auxiliares y el factor de Boltzman $e^{-\beta\lambda_0}$ del numerador cancela con el mismo factor en el denominador. Para una prueba más general con funciones de Green vestidas se debe involucrar, además de las (A.13) y (A.14), las correspondientes ecuaciones para las autonergías. Esto nos muestra que no tiene sentido hablar de *energías originales* puesto que las propiedades físicas, como la densidad espectral, dependerá de la diferencia de energías $E_d - E_s$ y $E_b - E_s$.

Entonces, para un valor arbitrario de λ_0 , la función de partición canónica es función también de λ_0 , $Z_C = Z_C(\lambda_0)$,

$$Z_C(\lambda_0) = e^{-\beta\lambda_0} \int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_\nu \rho_\nu(\epsilon) \right]. \quad (\text{A.16})$$

En particular, resulta útil fijar λ_0 de forma tal que la integral en (A.16) sea idénticamente 1. Esta integral es la que aparecerá en la (A.13) así como

en todo otro valor de expectación físico. Esta definición de λ_0 fuerza a las partículas auxiliares a tener su *umbral* en la zona $\omega = 0^+$, quedando con prácticamente todo su peso espectral en la región $\omega > 0$. Por lo tanto la ecuación integral

$$\int_{+\infty}^{-\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \left[\rho_b(\epsilon) + \sum_m \rho_m(\epsilon) + \sum_\nu \rho_\nu(\epsilon) \right] = 1, \quad (\text{A.17})$$

se debe resolver iteración a iteración y es agregada al sistema autoconsistente NCA de las autoenergías. La función de partición queda expresada por la exponencial $Z_C(\lambda_0) = e^{-\beta\lambda_0}$ que es precisamente la expresión que adquiere en función de la energía libre de la impureza, $Z_C(F_{imp}) = e^{-\beta F_{imp}}$ lo cual deja la interpretación física del potencial químico λ_0 con la energía libre, $\lambda_0 \equiv F_{imp}$. A partir de $F_{imp}(T)$ como función de la temperatura se deriva toda la termodinámica del modelo.

Apéndice B

Funcional OCA y sus Autoenergías derivadas

En este apéndice damos la derivación de las autoenergías y densidad espectral en el esquema OCA extendida a casos multiorbitales. La derivación de las expresiones desde la correspondiente funcional de Luttinger-Ward ofrece una manera directa y sistemática de incorporar la dependencia en los índices orbitales. Para el caso de la SNCA, es sencilla la generalización de 2 a N índices orbitales por lo que en este apéndice nos concentraremos en los términos siguientes. Por lo tanto nos restringimos a la contribución de los diagramas con un cruce de propagadores de conducción, es decir al tercer diagrama de la figura (5.11).

Con el objetivo de obtener y clarificar la dependencia de las autoenergías, funciones de vértice y densidad espectral en los índices orbitales simplificaremos la expresión analítica de la funcional dejando implícita toda integral en otros grados de libertad internos. Para ganar aun más claridad representaremos a los propagadores de conducción multiplicados por los elementos de matriz de hibridización como $V^2 G_{c_i} = \Delta_i$ (i es el índice orbital) ya que luego de la proyección al subespacio físico darán lugar a productos de funciones de Fermi con funciones hibridización. Al escribir $\sum_{i < j}$ quedará implícito que G_{ij} es una sola función por cada par de índices mientras que al escribir $\sum_{i \neq j}$

quedará implícito que $G_{ij} = G_{ji}$.

La expresión analítica de la funcional representada en la figura (5.11) viene dada por:

$$\Phi \sim \sum_{i \neq j} G_b \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_{ij} = 2 \sum_{i < j} G_b \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_{ij}. \quad (\text{B.1})$$

A partir de ella derivamos las autoenergías mediante $\Sigma_a = \frac{\delta \Phi}{\delta G_a}$, con $a = b, i, ij$ los índices que denotan propagadores vacío, simple y doblemente ocupados respectivamente.

Autoenergía del vacío:

$$\begin{aligned} \Sigma_b &= \frac{\delta \Phi}{\delta G_b} \sim \sum_{i \neq j} \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_{ij} = 2 \sum_{i < j} \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_{ij} \\ &\sim 2 \sum_i \Delta_i G_i \left(\sum_{j > i} \Delta_j G_j G_{ij} \right) = \sum_i \Delta_i G_i \left(\sum_{j \neq i} \Delta_j G_j G_{ij} \right) \\ &\sim \sum_i \Delta_i G_i T_i^b. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Autoenergía de los estados doble ocupados:

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij} &= \frac{\delta \Phi}{\delta G_{ij}} \sim 2 \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_b = \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_b + \Delta_i \Delta_j G_i G_j G_b \\ &\sim \Delta_i G_j (\Delta_j G_i G_b) + \Delta_j G_i (\Delta_i G_j G_b) \\ &\sim \Delta_i G_j T_{ji}^d + \Delta_j G_i T_{ij}^d. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Autoenergía de los estados simple ocupados:

$$\begin{aligned} \Sigma_i &= \frac{\delta \Phi}{\delta G_i} \sim 2 \sum_{j \neq i} G_b \Delta_i \Delta_j G_j G_{ij} = \sum_{j \neq i} G_b \Delta_i \Delta_j G_j G_{ij} + \sum_{j \neq i} G_b \Delta_i \Delta_j G_j G_{ij} \\ &\sim G_b \Delta_i \left(\sum_{j \neq i} \Delta_j G_j G_{ij} \right) + \sum_{j \neq i} \Delta_j G_{ij} (G_b \Delta_i G_j) \\ &\sim G_b \Delta_i T_i^b + \sum_{j \neq i} \Delta_j G_{ij} T_{ij}^d. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

En las expresiones precedentes quedaron definidas las funciones de vértice T_i^b y T_{ij}^d sin el 1, que representa la contribución de la SNCA sin vértices, por:

$$\begin{aligned}
T_i^b &= \sum_{j \neq i} \Delta_j G_j G_{ij} \\
T_{ij}^d &= \Delta_i G_j G_b.
\end{aligned}
\tag{B.5}$$

Para derivar la expresión correspondiente a la densidad espectral física, explotamos su vínculo con la autoenergía del electrón de conducción. A pesar de ser nula la autoenergía del electrón de conducción en el ensamble gran canónico tiene sentido derivarla pues como mencionamos, ella está en relación directa con la función de Green asociada al electrón físico. En lo que sigue delinearemos la forma funcional que adquiere la función de Green física en un modelo multiorbital.

$$\begin{aligned}
G_{fi} &= \frac{\delta \Phi}{\delta \Delta_i} \sim 2 \sum_{j \neq i} G_b G_i \Delta_j G_j G_{ij} = \sum_{j \neq i} G_b G_i \Delta_j G_j G_{ij} + \sum_{j \neq i} G_b G_i \Delta_j G_j G_{ij} \\
&\sim G_b G_i \left(\sum_{j \neq i} \Delta_j G_j G_{ij} \right) + \sum_{j \neq i} G_j G_{ij} (G_b G_i \Delta_j) \\
&\sim G_b G_i T_i^b + \sum_{j \neq i} G_j G_{ij} T_{ji}^d
\end{aligned}
\tag{B.6}$$

Esta expresión correctamente escrita con las integrales sobre grados de libertad internos y la correspondiente proyección al subespacio físico es la dada en la Ec. (5.21)

Apéndice C

Regularización de las ecuaciones OCA

C.1. Regularización de NCA-U infinito

En virtud de la ecuación (A.17) la expresión para la densidad espectral física en el límite $U \rightarrow \infty$ resulta

$$\rho_f(\omega) = \int d\epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon}}{f(-\omega)} \rho_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega). \quad (\text{C.1})$$

El factor de Boltzman, divergente para $\omega < 0$, puede ser sorteado mediante la introducción de nuevas funciones auxiliares definidas por

$$\rho_a(\omega) = f(-\omega) \tilde{\rho}_a(\omega), \quad (\text{C.2})$$

Por definición, $\tilde{\rho}_a(\omega)$ tienen una caída suave a ambos lados de $\omega = 0$ contrariamente al característico umbral en las $\rho_a(\omega)$. El umbral de las $\rho_a(\omega)$, típicamente en la vecindad de E_a , ha sido trasladado a una vecindad de $\omega = 0$ a causa del potencial químico λ_0 . Específicamente, el polo del vacío se sitúa en $\omega = 0$. En términos de las nuevas densidades definidas en la Ec.(C.2), la densidad espectral física se expresa como:

$$\begin{aligned}
\rho_f(\omega) &= \int d\epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon}}{f(-\omega)} f(-\epsilon) f(-\epsilon - \omega) \rho_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega) \\
&= \int d\epsilon \frac{f(\epsilon) f(-\epsilon - \omega)}{f(-\omega)} \tilde{\rho}_b(\epsilon) \tilde{\rho}_m(\epsilon + \omega) \\
&= \int d\epsilon v(-\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_b(\epsilon) \tilde{\rho}_m(\epsilon + \omega) \\
&= \int d\epsilon [f(\epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) \rho_m(\epsilon + \omega) + f(\epsilon + \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon + \omega) \rho_b(\epsilon)],
\end{aligned} \tag{C.3}$$

donde la función $v(\epsilon, \omega)$ es una ventana de energías dependiente de la temperatura y está definida por:

$$v(\epsilon, \omega) = \frac{f(-\epsilon) f(\epsilon - \omega)}{f(-\omega)} = f(-\epsilon) f(\epsilon - \omega) + f(\epsilon) f(-\epsilon + \omega). \tag{C.4}$$

Las funciones $\tilde{\rho}_a(\omega)$ no pueden obtenerse a partir de las originales $\rho_a(\omega)$ via su definición, razón por la cual se deben computar individualmente. Resulta conveniente resolver en un único sistema de ecuaciones acopladas nuevas autoenergías propiamente modificadas como $Im\Sigma_a(\omega) = -\pi f(-\omega) \tilde{\Sigma}_a(\omega)$. Dada una solución inicial, típicamente $\tilde{\rho}_a(\omega) \approx \frac{\Delta}{(\omega - E_a - \lambda_0)^2 + (\Delta)^2}$ con $\lambda_0 \sim E_m$, el flujo del ciclo autoconsistente es:

Cálculo de autoenergías:

$$\begin{aligned}
Q(\lambda_0) &= \int d\epsilon f(\epsilon) \left[\tilde{\rho}_b(\epsilon) + \sum_m \tilde{\rho}_m(\epsilon) \right] = 1 \\
\tilde{\Sigma}_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon) \\
\tilde{\Sigma}_m(\omega) &= \int \frac{d\omega}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_b(\epsilon),
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Cálculo de densidades:

$$\begin{aligned}
Im\Sigma_a(\omega) &= -\pi f(-\omega) \tilde{\Sigma}_a(\omega) \\
Re\Sigma_a(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\epsilon \frac{Im\Sigma_a(\epsilon)}{\epsilon - \omega} \\
\tilde{\rho}_a(\omega) &= \frac{\tilde{\Sigma}_a(\omega)}{(\omega - E_a - \lambda_0 - Re\Sigma_a(\omega))^2 + (Im\Sigma_a(\omega))^2},
\end{aligned} \tag{C.6}$$

a partir de aquí se retorna a C.5, y así iterativamente hasta convergencia. Una vez convergido el sistema a alta temperatura (del orden de Δ), T es gradualmente disminuida. Como punto de partida para la solución a la temperatura T_i tomamos la solución convergida de la temperatura anterior, T_{i-1} .

C.2. Regularización de OCA

C.2.1. Funciones de vértice regularizadas

El punto distintivo del proceso de regularización (eliminación de las divergencias por el factor de Boltzman), necesario para calcular la densidad espectral u otro observable, en el esquema OCA es la necesidad de introducir funciones de vértice propiamente regularizadas. Para ello reescribimos las ecuaciones de vértice (5.20) en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_m^b(\omega, \omega') &= 1 + T_m^b(\omega, \omega') \\
 \Lambda_{mm'}^d(\omega, \omega') &= 1 + T_{mm'}^d(\omega, \omega') \\
 T_m^b(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon) \Delta_{m'}(\epsilon) G_{m'}(\omega + \epsilon) G_{mm'}(\omega + \omega' + \epsilon) \\
 T_{mm'}^d(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(-\epsilon) \Delta_m(\epsilon) G_{m'}(\omega - \epsilon) G_b(\omega - \omega' - \epsilon)
 \end{aligned} \tag{C.7}$$

que mediante cambios de variables pasan a:

$$\begin{aligned}
 T_m^b(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{m'}(\epsilon) G_{mm'}(\epsilon + \omega') \\
 T_{mm'}^d(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}(\epsilon) G_b(\epsilon - \omega').
 \end{aligned} \tag{C.8}$$

Tomando partes reales e imaginarias de cada función de Green en las integrales de las Ec. (C.8) definimos las siguientes funciones reales:

$$\begin{aligned}
S_m^{RR}(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{m'}^R(\epsilon) G_{mm'}^R(\epsilon + \omega') \\
S_m^{II}(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{m'}^I(\epsilon) G_{mm'}^I(\epsilon + \omega') \\
S_m^{RI}(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{m'}^R(\epsilon) G_{mm'}^I(\epsilon + \omega') \\
S_m^{IR}(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) G_{m'}^I(\epsilon) G_{mm'}^R(\epsilon + \omega') \\
\tilde{S}_m^1(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} v(\epsilon, \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) \tilde{\rho}_{m'}(\epsilon) G_{mm'}^R(\epsilon + \omega') \\
\tilde{S}_m^2(\omega, \omega') &= \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} v(\epsilon, \omega) \Delta_{m'}(\epsilon - \omega) \tilde{\rho}_{mm'}(\epsilon) G_{m'}^R(\epsilon - \omega')
\end{aligned} \tag{C.9}$$

$$\begin{aligned}
S_{mm'}^{RR}(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}^R(\epsilon) G_b^R(\epsilon - \omega') \\
S_{mm'}^{II}(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}^I(\epsilon) G_b^I(\epsilon - \omega') \\
S_{mm'}^{RI}(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}^R(\epsilon) G_b^I(\epsilon - \omega') \\
S_{mm'}^{IR}(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} f(\epsilon - \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) G_{m'}^I(\epsilon) G_b^R(\epsilon - \omega'), \\
\tilde{S}_{mm'}^1(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} v(\epsilon, \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) \tilde{\rho}_{m'}(\epsilon) G_b^R(\epsilon - \omega') \\
\tilde{S}_{mm'}^2(\omega, \omega') &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} v(\epsilon, \omega) \Delta_m(\omega - \epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) G_{m'}^R(\epsilon + \omega')
\end{aligned} \tag{C.10}$$

a partir de las cuales las funciones complejas $T(\omega, \omega')$ se expresan por

$$\begin{aligned}
T(\omega, \omega') &= T^R(\omega, \omega') + iT^I(\omega, \omega') \\
T(\omega, \omega') &= [S^{RR}(\omega, \omega') - S^{II}(\omega, \omega')] + i[S^{RI}(\omega, \omega') + S^{IR}(\omega, \omega')]
\end{aligned} \tag{C.11}$$

Las funciones reales $\tilde{S}(\omega, \omega')$ son funciones auxiliares que sirven a los propósitos de regularización y están vinculadas con las $S^{RI}(\omega, \omega')$ y $S^{IR}(\omega, \omega')$, en analogía a las $Im\Sigma_a(\omega)$ y $\tilde{\Sigma}_a(\omega)$, por:

$$\begin{aligned}
S_m^{IR}(\omega, \omega') &= -\pi f(-\omega) \tilde{S}_m^1(\omega, \omega') \\
S_m^{RI}(\omega, \omega') &= -\pi f(-\omega - \omega') \tilde{S}_m^2(\omega + \omega', \omega') \\
S_{mm'}^{IR}(\omega, \omega') &= -\pi f(-\omega) \tilde{S}_{mm'}^1(\omega, \omega') \\
S_{mm'}^{RI}(\omega, \omega') &= -\pi f(-\omega + \omega') \tilde{S}_{mm'}^2(\omega - \omega', \omega')
\end{aligned} \tag{C.12}$$

o también en una forma más simétrica como:

$$\begin{aligned}
S_m^{IR}(\omega, \omega' - \omega) &= -\pi f(-\omega) \tilde{S}_m^1(\omega, \omega' - \omega) \\
S_m^{RI}(\omega, \omega' - \omega) &= -\pi f(-\omega') \tilde{S}_m^2(\omega', \omega' - \omega) \\
S_{mm'}^{IR}(\omega, \omega - \omega') &= -\pi f(-\omega) \tilde{S}_{mm'}^1(\omega, \omega - \omega') \\
S_{mm'}^{RI}(\omega, \omega - \omega') &= -\pi f(-\omega') \tilde{S}_{mm'}^2(\omega', \omega - \omega')
\end{aligned} \tag{C.13}$$

quedando justificada la notación en los supraíndices 1 y 2 como regularización respecto del primer y segundo argumento ω y ω' respectivamente.

C.2.2. Autoenergías regularizadas

El sistema para las autoenergías del esquema OCA, dadas en las ecuaciones (5.12), debe ser reescrito de manera tal de vincular las autoenergías y densidades espectrales regularizadas, $\tilde{\Sigma}_a(\omega)$ y $\tilde{\rho}_a(\omega)$. Este proceso puede llevarse a cabo mediante las funciones de vértice regularizadas, $\tilde{S}(\omega, \omega')$, definidas en la sección precedente. El nuevo sistema de ecuaciones integrales es:

$$\begin{aligned}
Q(\lambda_0) &= \int d\epsilon f(\epsilon) \left[\tilde{\rho}_b(\epsilon) + \sum_m \tilde{\rho}_m(\epsilon) + \sum_{m < m'} \tilde{\rho}_{mm'}(\epsilon) \right] = 1 \\
\tilde{\Sigma}_b(\omega) &= \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon) [1 + S_m^{RR}(\omega, \epsilon - \omega) - S_m^{II}(\omega, \epsilon - \omega)] \\
&\quad + \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) G_m^R(\epsilon) \tilde{S}_m^2(\epsilon, \epsilon - \omega) \\
&\quad + \sum_m \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_m^R(\epsilon) \tilde{S}_m^1(\omega, \epsilon - \omega) \\
\tilde{\Sigma}_m(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_b(\epsilon) [1 + S_m^{RR}(\epsilon, \omega - \epsilon) - S_m^{II}(\epsilon, \omega - \epsilon)] \\
&\quad + \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) G_b^R(\epsilon) \tilde{S}_m^1(\epsilon, \omega - \epsilon) \\
&\quad + \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_b^R(\epsilon) \tilde{S}_m^2(\omega, \omega - \epsilon) \\
&\quad + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_{mm'}(\epsilon) [1 + S_{mm'}^{RR}(\epsilon, \epsilon - \omega) - S_{mm'}^{II}(\epsilon, \epsilon - \omega)] \\
&\quad + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) f(\epsilon - \omega) G_{mm'}^R(\epsilon) \tilde{S}_{mm'}^2(\omega, \epsilon - \omega) \\
&\quad + \sum_{m' \neq m} \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\epsilon - \omega) v(\epsilon, \omega) G_{mm'}^R(\epsilon) \tilde{S}_{mm'}^1(\epsilon, \epsilon - \omega) \\
\tilde{\Sigma}_{mm'}(\omega) &= \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) \tilde{\rho}_m(\epsilon) [1 + S_{mm'}^{RR}(\omega, \omega - \epsilon) - S_m^{II}(\omega, \omega - \epsilon)] \\
&\quad + \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) v(\epsilon, \omega) G_m^R(\epsilon) \tilde{S}_{mm'}^2(\epsilon, \omega - \epsilon) \\
&\quad + \int \frac{d\epsilon}{\pi} \Delta_m(\omega - \epsilon) f(\epsilon - \omega) G_m^R(\epsilon) \tilde{S}_{mm'}^1(\omega, \omega - \epsilon) \\
&\quad + m \leftrightarrow m'
\end{aligned} \tag{C.14}$$

C.2.3. Densidad espectral regularizada

Ejemplificaremos la regularización de la densidad espectral en el caso más simple de dos simetrías $\uparrow$ y $\downarrow$. Fijado el potencial químico λ_0 de modo que se satisfaga la Ec.(A.17) escrita en términos de las densidades espectrales

regularizadas, es decir la primer ecuación del sistema Ec.(C.14), la función de Green física es

$$G_{f_\sigma}(i\omega_n) = \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_b(z) G_\sigma(z + i\omega_n) \Lambda_\sigma^b(z, i\omega_n) + \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_{\bar{\sigma}}(z) G_d(z + i\omega_n) \Lambda_{\bar{\sigma}}^d(z + i\omega_n, i\omega_n), \quad (\text{C.15})$$

$$G_{f_\sigma}(i\omega_n) = \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_b(z) G_\sigma(z + i\omega_n) \Lambda_\sigma^b(z, i\omega_n) - \oint_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} G_d(z) G_{\bar{\sigma}}(z - i\omega_n) \Lambda_{\bar{\sigma}}^d(z, i\omega_n). \quad (\text{C.16})$$

Luego de la evaluación de la integral en variable compleja la función de Green física resulta:

$$G_{f_\sigma}(i\omega_n) = \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) G_\sigma(\epsilon + i\omega_n) [1 + 2T_\sigma^b(\epsilon, i\omega_n)] - \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_\sigma(\epsilon) G_b(\epsilon - i\omega_n) [1 + 2T_\sigma^b(\epsilon - i\omega_n, i\omega_n)] + \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_{\bar{\sigma}}(\epsilon) G_d(\epsilon + i\omega_n) [1 + 2T_\sigma^d(\epsilon + i\omega_n, i\omega_n)] - \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_d(\epsilon) G_{\bar{\sigma}}(\epsilon - i\omega_n) [1 + 2T_\sigma^d(\epsilon, i\omega_n)]. \quad (\text{C.17})$$

Tomando parte imaginaria con la correspondiente prolongación analítica retardada se llega finalmente a la expresión de la densidad espectral:

$$\begin{aligned}
\rho_{f_\sigma}(\omega) = & \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) \rho_\sigma(\epsilon + \omega) [1 + 2S_b^{RR}(\epsilon, \omega) - 2S_b^{II}(\epsilon, \omega)] \\
& - \frac{2}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_b(\epsilon) G_\sigma^R(\epsilon + \omega) (S_b^{RI}(\epsilon, \omega) + S_b^{IR}(\epsilon, \omega)) \\
& + \int d\epsilon \rho_b(\epsilon) f(\epsilon + \omega) \tilde{\rho}_\sigma(\epsilon + \omega) [1 + 2S_b^{RR}(\epsilon, \omega) - 2S_b^{II}(\epsilon, \omega)] \\
& - \frac{2}{\pi} \int d\epsilon G_b^R(\epsilon) f(\epsilon + \omega) \tilde{\rho}_\sigma(\epsilon + \omega) (S_b^{RI}(\epsilon, \omega) + S_b^{IR}(\epsilon, \omega)) \\
& + \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_d(\epsilon) \rho_{\bar{\sigma}}(\epsilon - \omega) [1 + 2S_d^{RR}(\epsilon, \omega) - 2S_d^{II}(\epsilon, \omega)] \\
& - \frac{2}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \tilde{\rho}_d(\epsilon) G_{\bar{\sigma}}^R(\epsilon - \omega) (S_d^{RI}(\epsilon, \omega) + S_d^{IR}(\epsilon, \omega)) \\
& + \int d\epsilon \rho_d(\epsilon) f(\epsilon - \omega) \tilde{\rho}_{\bar{\sigma}}(\epsilon - \omega) [1 + 2S_d^{RR}(\epsilon, \omega) - 2S_d^{II}(\epsilon, \omega)] \\
& - \frac{2}{\pi} \int d\epsilon G_d^R(\epsilon) f(\epsilon - \omega) \tilde{\rho}_{\bar{\sigma}}(\epsilon - \omega) (S_d^{RI}(\epsilon, \omega) + S_d^{IR}(\epsilon, \omega))
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Apéndice D

Listado de publicaciones

1. Publicaciones relacionadas con esta tesis:

- a)* Co impurities on Ag and Cu: Kondo temperature dependence on substrate orientation
P. Roura-Bas, A. Barral and A. M. Llois
Phys. Rev. B **79**, 075410 (2009)
- b)* Anderson Impurity Model: Vertex corrections within the finite U Non-Crossing Approximation
P. Roura-Bas, V. Vildosola, L.O. Manuel and A. M. Llois
Physica B **404** (2009) 2861.
- c)* Evolution of the crystal-field splittings in the cubic $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$.
P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois
J. Magn. Magn. Mater. **320** (2008) 468
- d)* Volume effects on the crystal-field splittings of CeZ ($Z=\text{Sb,Te}$).
P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois
Physica B **398** (2007) 442
- e)* Evolution of the crystal-field splittings in the compounds CeX ($X=\text{P, As, Sb, Bi}$) and CeY ($Y=\text{S, Se, Te}$) and their alloys $\text{CeX}_{1-x}\text{Y}_x$.
P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois
Phys. Rev. B **75**, 195129 (2007)

f) Crystal-field splittings in CeX (X=N,P,As,Sb,Bi).

P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois

Physica B **384** (2006) 199

g) Hybridization functions of intermetallic Ce compounds with group VI element.

P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois

Physica B **384** (2006) 202

2. Publicaciones relacionadas con esta tesis que no forman parte de la misma:

a) Universal scaling in transport out of equilibrium through a single quantum dot using the noncrossing approximation

P. Roura-Bas

Sent to Phys. Rev. B (2009)

b) Nonequilibrium dynamics of a singlet-triplet Anderson impurity near the quantum phase transition

P. Roura-Bas, A. A. Aligia

arXiv:0908.1139, Sent to Journal of Physics: Condensed Matter (2009)

c) Nonequilibrium transport through a singlet-triplet Anderson impurity

P. Roura-Bas, A. A. Aligia

Phys. Rev. B **80**, 035308 (2009)

d) Anderson impurity model: Double occupancy contribution to the magnetic susceptibility

S. Jaroszewicz and P. Roura-Bas

Physica B **404** (2009) 2865

Bibliografía

- [1] P Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964); W. Kohn and L.J.Sham; Phys. Rev. **140**, 4A, A1133 (1965).
- [2] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [3] J.G. Bednorz and K.A. Mueller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [4] Y. Tokura, Ed. Colossal Magnetoresistive Oxides (1990) (Gordon and Breach, Amsterdam).
- [5] T. Ogasawara, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2204 (2000).
- [6] J. Kondo, Progress in Theoretical Physics **32**, 37 (1954).
- [7] P. W. Anderson. *Localized Magnetic States in Metals* Phys. Rev. **124**, 41 (1961)
- [8] H. Lixin, *et al.* Phys. Rev. B **65**, 214112 (2002).
- [9] V.I Anisimov, J.Zaanen, and O.K.Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991). V,I, Anisimov, F. Ariasetiawan and A. Lichtenstein, J.Cond. Matter **9**, 767 (1997).
- [10] Th. Pruschke, M, Jarrell and J.K. Freericks, Adv. in Phys. **44**, 187 (1995).
- [11] A.Georges, G.Kotliar, W.Krauth and M.J.Rozenberg, Rev. of Mod. Phys. **68**, 13 (1996). D.Vollhardt, en Correlated Electron Systems, editado por V.J.Emery, World Scientific, Singapore, 1993, p.57. G.Kotliar;

- S. Savrasov; K. Haule; V. Oudovenko; O. Parcollet and C. Marianetti; Rev. of Mod. Phys. **78**, 865, (2006).
- [12] K. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
- [13] M. Caffarel and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. **72**, 1545 (1994).
- [14] J. Hirsch and R. M. Fye, Phys. Rev. Lett. **56**, 2521 (1986).
- [15] B. Horvatić, D. Sokčević and V. Zlatić, Phys. Rev. B **36**, 675 (1987).
- [16] N. E. Bickers. *Review of techniques in the large- N expansion for dilute magnetic alloys* Rev. of Mod. Phys. **59**, 4, 845 (1987).
- [17] L. Vaugier, A. A. Aligia, and A. M. Lobos, Phys. Rev. B **76**, 165112 (2007).
- [18] S. Doniach, *Green's Functions for Solid State Physicists* (THE BENJAMIN/CUMMINGS PUBLISHING COMPANY, INC. Massachusetts, 1974).
- [19] A. Tsvelick and P. Wiegmann *Adv. Phys.* **32**, 453 (1983).
- [20] L. Vaugier, A. A. Aligia and A. M. Lobos, Phys. Rev. B **76**, 165112 (2007).
- [21] N. O. Moreno, A. Lobos, A. A. Aligia, E. D. Bauer, S. Bobev, V. Fritsch, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, C. D. Batista and Z. Fisk, Phys. Rev. B **71**, 165107 (2005).
- [22] L. Vaugier, A. A. Aligia, and A. M. Lobos, Phys. Rev. B **76**, 165112 (2007).
- [23] P. Coleman. *New approach to the mixed-valence problem* Phys. Rev. B **29**, 3035 (1983).
- [24] A. A. Abrikosov, Physics **2**, 21 (1965).

- [25] J. Kondo. *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys* Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
- [26] G. Baim and L. P. Kadanoff, Phys. Rev. **124**, 287 (1961).
- [27] G. Baim, Phys. Rev. **127**, 1391 (1962).
- [28] J. Luttinger and J. Ward, Phys. Rev. **118** 1417 (1960).
- [29] D. Cox, Phys. Rev. B **35**, 4561 (1987).
- [30] N. Wingreen and Y. Meir, Phys. Rev. B **49**, 11040 (1994).
- [31] K. Haule, *et al.* ; arXiv:0907.0195
- [32] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993)
- [33] J. E. Han *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 939.
- [34] V. L. Vildosola, M. Alouani and A. M. Llois, Phys. Rev. B **71**, 184420 (2005).
- [35] P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois; J. Magn. Magn. Mater. **320** (2008) 468.
- [36] P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois; Physica B **398** (2007) 442.
- [37] P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois; Phys. Rev. B **75**, 195129 (2007).
- [38] P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois; Physica B **384** (2006) 199.
- [39] P. Roura-Bas, V. Vildosola and A. M. Llois; Physica B **384** (2006) 202.
- [40] F. D. Haldane, Phys. Rev. Lett. **40** 416 (1978).
- [41] O. Sakai and Y. Shimizu and Y. Kaneta, J. Phys. Soc. Jap. **74**,2517 (2005).

- [42] J. Otsuki and Y. Kuramoto, J. Phys. Soc. Jap. **75**,064707 (2006).
- [43] P. Roura-Bas, V. Vildosola, L.O. Manuel and A. M. Llois; Physica B **404** (2009) 2861.
- [44] S. Jaroszewicz and P. Roura-Bas, Physica B **404** (2009) 2865.
- [45] K. Haule, S. Kirchner, J. Kroha and P. Wölfle, Phys. Rev. B **64**, 155111 (2001).
- [46] Th. Pruschke and N. Grewe, Z. Phys. B - Condensed Matter **74**, 439 (1989).
- [47] D. Jacob, K. Haule, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **103**, 016803 (2009)
- [48] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B **36**, 3809 (1987).
- [49] P. Blaha and K. Schwarz and G.Madsen and D.Kvasnicka and J. Luitz, An augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, SBN 3-9501031-1-2, (1999).
- [50] M. R. Norman, *et al.* ; Phys. Rev. Lett. **53**, 1673 (1984).
- [51] H. Heer, *et al.* ; J.Phys. C **12**, 5207 (1979).
- [52] M. Nakayama, *et al.* ; Phys. Rev. B **69**, 155116 (2004).
- [53] J. Rossat-Mignot, *et al.* ; Solid State Commun. **49**, 224417 (2001).
- [54] N. Ramer, *et al.* ; Phys. Rev. B **62**, R743 (2000).
- [55] I. Mazin, Appl. Phys. Lett. **77**, 3000 (2000).
- [56] V. Madhavan, W. Chen,T. Jamneala, M.F. Crommie, and N.S. Win-green, Science **280**, 567 (1998).

- [57] J. Li, W.D. Schneider, R. Berndt, and B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2893 (1998).
- [58] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [59] J. Henzl and K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266601 (2007).
- [60] P. Wahl, L. Diekhöner, M.A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176603 (2004).
- [61] N. Knorr, M.A. Schneider, L. Diekhöner, P. Wahl, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 096804 (2002).
- [62] H.C. Manoharan, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, *Nature* **403**, 512 (2000).
- [63] M.A. Schneider, L. Vitali, N. Knorr, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **65**, 121406(R) (2002).
- [64] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M.F. Crommie, *Phys. Rev. Lett* **88**, 077205 (2002).
- [65] N. Quaas, M. Wenderoth, A. Weismann, and R.G. Ulbrich, K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **69**, 201103(R) (2004).
- [66] E. Rossi and D.K. Morr, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 236602 (2006).
- [67] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, *Science* **309**, 1542 (2005).
- [68] G. Chiappe and E. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076806 (2006).
- [69] O. Újsághy, J. Kroha, L. Szunyogh, and A. Zawadowski, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2557 (2000).
- [70] A.B. Shick and A.I. Lichtenstein, *J. Phys.:Condens. Matter* **20**, 015002 (2008).
- [71] M.A. Barral, A.M. Llois, and A.A. Aligia, *Phys. Rev. B* **70**, 035416 (2004).

- [72] P. Lucignano, R. Mazzarello, A. Smogunov, M. Fabrizio, E. Tosatti, *Nature Materials* **8**, page 563 (2009)
- [73] Y. Miura *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 205412 (2008). 121406(R) (2002).
- [74] P. Roura-Bas and A. A. Aligia; *Phys. Rev. B* **80**, 035308 (2009).
- [75] P. Roura-Bas and A. A. Aligia; arXiv:0908.1139, aceptado en *Journal of Physics: Condensed Matter* (2009).
- [76] P. Roura-Bas, A. Barral and A. M. Llois; *Phys. Rev. B* **79**, 075410 (2009).