

Jeferson Joel Moraes Osmari dos Santos

**Estudo do Modelo de Hubbard Bidimensional
não Homogêneo via Teoria do Funcional da
Densidade**

São Carlos

14/07/2021

Jeferson Joel Moraes Osmari dos Santos

Estudo do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Universidade Federal de São Carlos–UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas
Coorientador: Prof. Dr. Vivaldo Leiria Campo Junior

São Carlos
14/07/2021



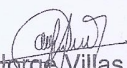
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS


Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

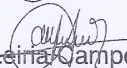
Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jeferson Joel Moraes Osmari dos Santos, realizada em 14/07/2021.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Celse Jorge Villas Boas (UFSCar)


Profa. Dra. Vivian Vanessa França Henn (UNESP)


Prof. Dr. Vivaldo Leina Campo Junior (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo amor e apoio.

A meu Coorientador Prof. Dr. Vivaldo Leiria Campos Junior, muito obrigado pela paciência e orientação.

Aos Professores do Departamento de Física e do Departamento de Matemática, pelos ensinamentos, conselhos e conversa durante a graduação e pós-graduação.

A todos os funcionários do Departamento de Física.

Aos meus amigos e amigas, um sincero obrigado por todos esses anos de amizade e companheirismo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



RESUMO

Implementamos o cálculo de DFT, via o formalismo de Kohn-Sham [1] adaptada pela metodologia μ – BALDA [2] para o modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo, o qual é também implementado experimentalmente em armadilhas de átomos ultra-frios em rede ópticas [3, 4]. Isto foi feito utilizando-se a LDA com base em uma aproximação para a energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional [5].

A principal ideia por trás do formalismo de Kohn-Sham é substituir o Hamiltoniano de Hubbard que equivale a um sistema de N partículas interagentes, por um Hamiltoniano de N partículas não-interagentes que no nosso caso assemelha-se ao modelo de tight-binding mais um termo de potencial efetivo, porém ambos os sistemas têm que ter a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Este formalismo conduz a um cálculo autoconsistente que foi implementado neste trabalho de mestrado.

Palavras-chave: Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo. Teoria do Funcional da Densidade. Matéria Condensada.

ABSTRACT

We implemented the DFT [1] calculation through the Kohn-Sham formalism adapted by the methodology μ – BALDA [2] for the inhomogeneous two-dimensional Hubbard model, which is also implemented experimentally on an ultra-cold atom traps inside of an optical lattice [3, 4]. This was done using the approximation LDA based on an approximation for the energy per site of the two-dimensional Hubbard model [5].

The main idea behind of the Kohn-Sham formalism to replace the Hubbard Hamiltonian, equivalent to a N interacting particle system, by a Hamiltonian of N non interacting particles which in our case is similar to the model of tight-binding plus an effective potential term, however both systems must have the same electronic density $n(\vec{r})$. This formalism leads to a self-consistent calculation, which was implement in this master degree.

Keywords: Non-homogeneous two dimensional Hubbard model. Density Functional Theory. Condensed Matter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Figura ilustrativa do processo do elétron saltar para seus os primeiros sítios vizinhos do modelo de tight-binding unidimensional de parâmetro de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um editor de imagem. 23
- Figura 2 – Espectro de energia para um elétron do modelo de tight-binding para uma rede unidimensional de parâmetro (a) ; $\frac{E(ka)}{t} = -2 \cos(ka)$, onde, $-\pi \leq ka \leq \pi$, ou seja, onde \vec{k} está contido na primeira zona de Brillouin. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico. 24
- Figura 3 – Energia total por sítio em função da densidade eletrônica do modelo de tight-binding para uma rede unidimensional de parâmetro (a) ; $\frac{e_{GS}(n)}{t} = \frac{-4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)$, onde, $0 \leq n \leq 2$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico. 26
- Figura 4 – Imagem demonstrativa do processo de "hopping" do elétron do modelo de tight-binding bidimensional de parâmetro de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um editor de imagem. 27
- Figura 5 – Espectro de energia de um elétron do modelo de tight-binding bidimensional; $\frac{E(k_x a, k_y a)}{t} = -2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, onde, $-\pi \leq k_x a \leq \pi$ e $-\pi \leq k_y a \leq \pi$. Portanto, \vec{k} está contido na primeira zona de Brillouin. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico. 29
- Figura 6 – Curvas de níveis do espectro de energia do modelo de tight-binding bidimensional; $\frac{E(k_x a, k_y a)}{t} = -2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, onde, $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico. 30
- Figura 7 – Linhas de Fermi equivalentes a: $\frac{\epsilon_F}{t} = -2$ em vermelho, $\frac{\epsilon_F}{t} = 0$ em verde tracejado e $\frac{\epsilon_F}{t} = 2$ em cinza pontilhado. As curvas de Fermi compreendidas nas regiões abaixo da linha verde tracejada $\frac{\epsilon_F}{t} = -2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) < 0$, são reflexões simétricas das curvas de Fermi abrangidas acima da linha em verde tracejada $\frac{\epsilon_F}{t} = 2(\cos(k'_x a) + \cos(k'_y a)) > 0$, onde temos: $k'_x = \pi - k_y$ e $k'_y = \pi - k_x$. Por isso, temos que $\frac{\epsilon_F}{t} = -\frac{\epsilon_F}{t}$. Para melhor análise consultar o apêndice A. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico e de um editor de imagem. 31
- Figura 8 – Densidade eletrônica em função da energia de Fermi do modelo bidimensional de tight-binding de parâmetro de rede (a) ; $n = \frac{2}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \frac{\epsilon_F}{t}} d^2 k a$, no intervalo de $\frac{\epsilon_F}{t}$ que concordam com $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico. 33

Figura 9 – Densidade de energia em função da energia de Fermi do modelo bi-dimensional de tight-binding de parâmetro de rede (a); $\frac{e_{GS}(\epsilon_F)}{t} = \frac{4}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \frac{\epsilon_F}{t}} \frac{E(k_x a, k_y a)}{t} d^2 k a$, no intervalo de $\frac{\epsilon_F}{t}$ que concordam com $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.	34
Figura 10 – Gráfico da Densidade de energia em função da Densidade eletrônica - $\frac{e(n)}{t}$ do modelo de tight-binding bidimensional com parâmetro de rede (a). Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.	35
Figura 11 – Foto de John Hubbard. Fonte: [4].	37
Figura 12 – Figura ilustrativa da dinâmica do elétron saltar para os primeiros sítios mais próximos e da energia de repulsão coulombiana de dois elétrons ocupando o mesmo sítio do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo de parâmetro de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um editor de imagem.	38
Figura 13 – Gráfico do potencial de troca e correlação do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica - $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$, onde é possível constatar a existência do gap em $v_{xc}^{\text{Homog.}}(1)$ do modelo de Hubbard 1D homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.	41
Figura 14 – Imagem demonstrativa do processo de "hopping" do elétron saltar para seus primeiros sítios vizinhos e a energia de repulsão coulombiana de dois elétrons ocupando o mesmo sítio do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo de tamanho de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um editor de imagem.	42
Figura 15 – Gráfico do potencial troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica - $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$. Observa-se um gap em $v_{xc}^{\text{Homog.}}(1)$ para o modelo de Hubbard 2D homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.	43
Figura 16 – Fig. 15. (A) Estrutura cristalina do composto de lantânio $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Fig. 15. (B) Esquema do plano cristalino de lantânio, onde nesse plano contém átomos de cobre e oxigênio CuO_2 . Fonte: [35].	44
Figura 17 – Diagrama de fases dos cupratos. Figura retirada de [54].	45
Figura 18 – Figura ilustrativa do esquema de aprisionamento dos átomos através de uma onda eletromagnética estacionária originada pelos Lasers da rede óptica. Fonte: [4].	46
Figura 19 – Ilustração esquemática da aproximação da densidade local - LDA. Fonte: Figura editada e adaptada de [59].	55

Figura 20 – Gráfico do potencial químico do modelo de Hubbard $2D$ homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.	59
Figura 21 – Ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um editor de imagem.	60
Figura 22 – Fotos de P. Hohenberg, J. L Sham, W. Kohn e John A. Pople. Fonte: Figuras retiradas do google imagens.	62
Figura 23 – Números de trabalhos acadêmicos publicados por ano de 1980 a 2020 relacionada a DFT. A contribuição da América Latina e global são representados em amarelo e roxo, respectivamente, a linha verde representa a proporção da colaboração da América Latina em relação a contribuição global. Fonte: Figura retirada de [62].	62
Figura 24 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham. Fonte: Figura elaborada pelo autor com apoio de um editor de imagem.	69
Figura 25 – Gráfico do potencial de Hartree, troca e correlação - $v_{Hxc}^{\text{Homog.}}(n)$ e do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica para $U = 6$, onde é possível observar o seu gap em $v_{Hxc}^{\text{Homog.}}(1)$ e $\mu_{\text{Homog.}}(1)$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.	71
Figura 26 – Gráfico do potencial de Hartree, troca e correlação - $v_{Hxc}^{\text{Homog.}}(n)$ e do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo para $n = 0, 1^-, 1^+$ e 2. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.	72
Figura 27 – Gráfico do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard $2D$ homogêneo em função da ocupação por sítio para $U = 10$ e $U = 8$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.	73
Figura 28 – Gráfico do potencial Hartree, troca e correlação - $v_{Hxc}^{\text{Homog.}}(\mu_{\text{Homog.}})$ em azul e da densidade eletrônica - n em vermelho em função do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo para $U = 10$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.	73
Figura 29 – Ciclo autoconsistente μ – BALDA. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um editor de imagem.	75
Figura 30 – Ilustração das redes bidimensionais original de 4 quadrantes e das sub-redes: D, E, F e G de 1 quadrante. Fonte: Elaborada pelo autor.	78
Figura 31 – Figura dos cortes ao longo do eixo x da densidade eletrônica dos perfis de 1 a 6 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Fonte: Elaborada pelo Prof. Dr. Vivaldo Leiria.	88

- Figura 32 – Diagrama de perfis de densidade do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico. 90
- Figura 33 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 1 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo de parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 510$, $k_x = k_y = 0.01$ e $N'_x = N'_y = 27$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs\text{TF}} = -413.23$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - \text{BALDA}$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs\mu\text{-BALDA}} = -412.60$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico. 91
- Figura 34 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 2 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 1242$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 30$ e $N'_y = 31$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs\text{TF}} = 1161.16$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - \text{BALDA}$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs\mu\text{-BALDA}} = 1161.98$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico. 91
- Figura 35 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 3 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 2440$, $k_x = k_y = 0.01$ e $N'_x = N'_y = 38$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs\text{TF}} = 7266.33$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - \text{BALDA}$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs\mu\text{-BALDA}} = 7267.32$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico. 92
- Figura 36 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 4 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 4802$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 44$ e $N'_y = 44$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs\text{TF}} = 28202.20$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - \text{BALDA}$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs\mu\text{-BALDA}} = 28203.19$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico. 93

Figura 37 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 5 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 3.0$, $N_e = 3752$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 37$ e $N'_y = 38$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gsTF} = 14090.69$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - BALDA$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inomogêneo com $E_{gs\mu-BALDA} = 14091.30$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.	93
Figura 38 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 6 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 3.0$, $N_e = 2702$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 34$ e $N'_y = 35$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gsTF} = 7137.79$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - BALDA$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inomogêneo com $E_{gs\mu-BALDA} = 7138.34$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.	94
Figura 39 – Gráfico dos cortes ao longo do eixo x da densidade eletrônica de todos os perfis do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via formalismo $\mu - BALDA$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.	94
Figura 40 – Limite termodinâmico das variáveis intensivas $\eta_{TF} = \frac{N e_{TF}}{4L^2}$ e $\eta_{\mu-BALDA} = \frac{N e_{\mu-BALDA}}{4L^2}$ associando uma escala de comprimento L , ao potencial externo parabólico confinante $V_{Ext.}(i, j) = \left(\frac{ i-j }{L}\right)^2$. No gráfico (a) representa a aproximação de Thomas-Fermi. No gráfico (b) mostra o formalismo $\mu - BALDA$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.	95
Figura 41 – Limite termodinâmico da variáveis intensivas $\epsilon_{TF} = \frac{E_{gsTF}}{4L^2}$ e $\epsilon_{\mu-BALDA} = \frac{E_{gs\mu-BALDA}}{4L^2}$ associando uma escala de comprimento L ao potencial externo parabólico confinante $V_{Ext.}(i, j) = \left(\frac{ i-j }{L}\right)^2$. No gráfico (a) representa a aproximação de Thomas-Fermi. No gráfico (b) mostra o formalismo $\mu - BALDA$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de Fermi - Densidade eletrônica - Densidade energia do Modelo de tight-binding bidimensional.	35
Tabela 2 – Exemplos de cupratos e suas respectivas temperaturas críticas de transição. Fonte: [53].	44
Tabela 3 – Operadores de reflexão simétrica no eixo y	79
Tabela 4 – Operadores de reflexão simétrica no eixo x	79
Tabela 5 – Operadores de reflexão simétrica no eixo x	79
Tabela 6 – Tabela de valores da função peso $P_{\text{Sub-Rede}}(i, j)$	83
Tabela 7 – Comparação da energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante do perfil de 1 a 6, via aproximação de Thomas-Fermi e formalismo $\mu - \text{BALDA}$	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade.
TF	Aproximação de Thomas-Fermi.
BALDA	Bethe Ansatz Aproximação da Densidade Local.
LDA	Aproximação da Densidade Local.
LAPACK	Algebra Linear Package.
$E[n]$	Funcional da energia.
$T[n]$	Funcional da energia cinética.
$U[n]$	Funcional da energia de Hartree.
$e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$	Energia de troca e correlação do sistema homogêneo.
$E_{xc}^{\text{Não homog.}}[n]$	Funcional da energia de troca e correlação do sistema não homogêneo.
$v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$	Potencial de troca e correlação do sistema homogêneo.
$V_{xc}^{\text{Não homog.}}[n]$	Funcional do Potencial de troca e correlação do sistema não homogêneo.
$\mu_{\text{Homog.}}(n)$	Potencial químico.
$\mu_{\text{Homog.}}(n)$	Potencial químico do sistema homogêneo.

$\epsilon_F(d, 0, n)$ Energia de Fermi.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Motivação e Objetivo	20
1.2	Panorama Geral	20
2	SOLUÇÃO EXATA DO MODELO DE TIGHT-BINDING	22
2.1	Solução Exata do Modelo de Tight-Binding Unidimensional com Condição de Contorno Periódica	22
2.2	Solução Exata do Modelo de Tight-Binding Bidimensional com Condição de Contorno Periódica	26
3	MODELO DE HUBBARD	36
3.1	Modelo de Hubbard Unidimensional Homogêneo	36
3.2	Modelo de Hubbard Bidimensional Homogêneo	41
3.2.1	Uma Breve Discussão Sobre os Cupratos	43
3.2.2	Uma Breve Discussão Sobre as Armadilhas de Átomos Ultra-Frios	45
3.3	Desenvolvimento do Funcional de Troca e Correlação para o Modelo de Hubbard Bidimensional via Aproximação de "Scaling" Dimensional Não Linear	47
3.4	LDA - Aproximação da Densidade Local	54
3.5	Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação de Thomas-Fermi (TF)	55
3.6	Teoria do Funcional da Densidade Aplicada ao Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo	61
3.6.1	Introdução à Teoria do Funcional da Densidade	61
3.6.2	Princípio Variacional	63
3.6.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	64
3.7	Metodologia	67
3.7.1	Ciclo Autoconsistente de Kohn-Sham	67
3.7.2	Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação μ -BALDA	70
3.8	Abordagem de DFT para o Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo Explorando Simetrias	76
3.8.1	Aproximação para a Energia do Estado Fundamental do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo	85
4	RESULTADOS	87

4.1	Resultados do Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação de Thomas-Fermi (TF) e Formalismo μ – BALDA.	87
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	98
	Bibliografia	100
	APÊNDICE A – SIMETRIA NAS CURVAS DE NÍVEIS DAS SUPERFÍCIES DE FERMI	105
	APÊNDICE B – NOÇÕES BÁSICAS DE CÁLCULO VARIACIONAL	107
B.1	Funcional	107
B.2	Continuidade	107
B.3	Derivação de um Funcional	107
B.4	Extremo	108
B.5	Linearidade	108
B.6	Regra do Produto	108

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que desde 1950, o modelo de Hubbard já era usado por Pariser, Pople e Parr [6, 7, 8, 9, 10] em cálculos semi-empíricos¹ para descrever a estrutura eletrônica, propriedade de transporte e espectros das moléculas na química quântica. Por volta de 1960, o modelo de Hubbard foi gradualmente introduzido na Física de Estado Sólido por Gutzwiller [11], Hubbard [12, 13, 14, 15, 16, 17] e Kanamori [18] com o principal intuito de descrever o magnetismo em materiais de transição metal-isolante. Sendo que esse modelo é uns dos primeiros modelos a discutir e compreender a origem de fenômenos físicos, como exemplo o anti-ferromagnetismo, transição metal-isolante e isolante de Mott.

A razão pela popularização do modelo de Hubbard na Física do Estado Sólido é devido a sua simplicidade e riqueza física. Na Física da Matéria Condensada sistemas de diferentes dimensionalidades são normalmente considerados modelos completamente distintos. Observa-se esse comportamento distinto em Hamiltonianos modelo², como por exemplo: os Hamiltonianos de Hubbard unidimensional, bidimensional e tridimensional.

No modelo de Hubbard é possível observar diferentes fenômenos físicos através do seu diagrama de fase. Como por exemplo, temos: transição metal-isolante [19, 20], isolante de Mott [20, 21], anti-ferromagnetismo, Líquido de Fermi [19, 22] e Líquido de Tomonaga-Luttinger [23, 24, 19, 25, 26]. Tal modelo unidimensional tem sido aplicado a sistemas como: nanotubos de carbonos [27, 28, 29] e em fios quânticos [30, 31, 32]. Uma de muitas teorias empregada para a possível compreensão da fenomenologia física da supercondutividade à alta temperatura³ em cupratos [33, 34, 35, 36], é através do modelo de Hubbard bidimensional. No entanto, não está definido se o modelo de Hubbard bidimensional é o caminho mais conveniente para tal entendimento.

Nos modelos bidimensional e tridimensional existe um estado fundamental complexo que ainda não é completamente compreendido, porém é particularizado por fortes interações anti-ferromagnéticas. Diferentemente do modelo de Hubbard unidimensional [37], ainda não existe na literatura uma solução exata para os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional. O que ocasionou um árduo estudo teórico por entremeio de aproximações teóricas e cálculos numéricos, com a finalidade de encontrar aproximações para seus estados fundamentais.

¹ Método PPP.

² Hamiltonianos de sistemas reais normalmente são complexos. Portanto, para tratar um sistema real, simplificamos o Hamiltoniano deste sistema real por um Hamiltoniano mais simples, usualmente chamado de Hamiltoniano modelo.

³ A supercondutividade em altas temperaturas ainda é um enigma incompreendido pela Física do Estado Sólido.

Os cálculos numéricos só podem ser feitos com uma rede relativamente pequena. Essa dificuldade é uma das razões para se simular esses modelos bidimensional em armadilhas de átomos ultra-frios [3, 4]. As principais particularidades desses experimentos de átomos ultra-frios é que eles são extremamente ajustáveis, desprovidos de imperfeições da rede e impurezas. De modo que, esses estudos de átomos ultra-frios indicam como os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional se comportariam. Nessas armadilhas de átomos ultra-frios, o campo eletromagnético estacionário gerado pelos lasers da rede óptica aprisiona os átomos⁴ na armadilha, gerando a inomogeneidade do sistema.

Procuramos simular essas armadilhas atômicas de átomos ultra-frios, através do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante via Teoria do Funcional da Densidade. A Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) é uma técnica feita justamente para tratar tais sistemas não homogêneos. Como exemplo, temos a DFT aplicada ao modelo de Hubbard unidimensional inomogêneo [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], porém até o presente momento não temos nenhuma referência na literatura de DFT aplicada aos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional não homogêneos. Isto se deve principalmente, à dificuldade em implementar uma Aproximação da Densidade Local (LDA) precisa no funcional da energia de troca e correlação do modelo inomogêneo, por causa da ausência da solução exata da energia dos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional.

Para encontrar o funcional da energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, implementamos uma LDA. A aproximação da energia de troca e correlação por sítio, foi obtida através da técnica de "scaling" dimensional não linear [5] baseada na solução exata da energia do modelo de Hubbard unidimensional [37].

Entretanto, durante a implementação do cálculo numérico da DFT no modelo de Hubbard bidimensional sob ação de potencial parabólico confinante, percebemos que para alguns determinados parâmetros o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham [1] não convergia e ficava oscilando num determinado intervalo. Essa dificuldade do processo de convergência, decorreu porque um ou mais de um sítios da rede tinha a densidade eletrônica $n = 1$ e $U \neq 0$. Nessa configuração local, temos o regime de fase de isolante de Mott [20, 21], que por sua vez, seu potencial de troca e correlação por sítio é descontínua.

Devido a esse desafio, adaptou-se à metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2] ao cálculo do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham visando melhorar esse problema de convergência. Essa metodologia $\mu - \text{BALDA}$ utiliza como variável chave para solucionar o formalismo de Kohn-Sham o potencial químico do modelo homogêneo, e não a densidade eletrônica como é frequentemente empregado.

⁴ Os átomos se férmions, se comportam como os elétrons.

1.1 Motivação e Objetivo

Procuramos simular e estudar essas armadilhas de átomos ultra-frios, por intermédio do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante. Nesses estudos experimentais, empenharam-se investigar experimentalmente os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional, através destas armadilhas, onde os átomos são aprisionados na armadilha pelos lasers da rede óptica. Pelo visto, esses experimentos convém como um bom modelo para estudar tais sistemas, já que os mesmos não têm soluções exatas e suas aproximações numéricas são infactíveis quando lidamos com uma rede relativamente grande.

A Teoria do Funcional da Densidade se propõe a tratar tais modelos inhomogêneos. Até o atual momento, não encontramos nenhuma referência na literatura de DFT aplicada aos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional. Por isso, implementamos o cálculo de DFT para o modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo, via metodologia μ – BALDA [2].

O principal objetivo dessa dissertação de mestrado é encontrar o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, que por sua vez foi executado numericamente através da Teoria do Funcional da Densidade via formalismo de Kohn-Sham combinado com a metodologia μ – BALDA.

1.2 Panorama Geral

Com o propósito de organizar as principais ideias dessa dissertação e guia-lo durante sua leitura, essa dissertação de mestrado encontra-se dividida em 5 capítulos. No capítulo 1, que é este, discorre-se sobre um panorama geral do modelo de Hubbard na Física da Matéria Condensada, uma breve discussão sobre a implementação do cálculo numérico, a motivação e o objetivo dessa dissertação de mestrado.

No 2º capítulo trataremos do modelo de tight-binding. Na seção 2.1, discutiremos a solução exata do espectro de energia, o cálculo de sua densidade eletrônica e da energia do estado fundamental do modelo de tight-binding unidimensional. Durante a seção 2.2, abordaremos o modelo de tight-binding bidimensional, onde encontraremos os mesmos observáveis físicos do modelo de tight-binding unidimensional. Ao contrário do modelo unidimensional, precisou-se aplicar um método numérico de integração para resolver as expressões analíticas da densidade eletrônica e da energia do estado fundamental. Com a ajuda destes resultados numéricos encontramos a energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica do modelo de tight-binding bidimensional.

Dando continuidade no 3º capítulo, apresentaremos os modelos de Hubbard unidimensional e bidimensional. Na seção 3.1, faremos uma discussão geral do modelo de

Hubbard unidimensional, como por exemplo: suas propriedades físicas, sua solução exata e discutiremos algumas de suas fases⁵. Em seguida, na seção 3.2, apresentaremos o modelo de Hubbard bidimensional. Abordaremos os cupratos [33, 34, 35, 36] na subseção 3.2.1, devido ao interesse em aplicar o modelo de Hubbard bidimensional para explicar a fenomenologia da supercondutividade em altas temperaturas nesses materiais, que ainda é um mistério para a Física da Matéria Condensada. Além disso, devido as dificuldades encontradas durante as implementações teóricas e aproximações numéricas, para o modelo de Hubbard bidimensional e tridimensional, procurou-se simular os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional em armadilhas de átomos ultra-frios [3, 4]. Aparentemente, esse esquema experimental serve como um bom modelo para estudar os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional. Por isso, discorreremos de forma breve, sobre esses aparatos experimentais destas armadilhas de átomos ultra-frios 3.2.2. Em sequência, na seção 3.3, trataremos da construção da energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional, que foi obtido via método de "scaling" dimensional não linear [5] a partir solução exata do modelo de Hubbard unidimensional [37], em seguida, abordaremos a Aproximação de Densidade Local (LDA) na seção 3.4. Na seção 3.5, apresentaremos o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante via aproximação de Thomas-Fermi. Na seção 3.6, dissertaremos brevemente a Teoria do Funcional da Densidade. Primeiramente, apresentaremos uma abordagem histórica da DFT na subseção 3.6.1, em sequência nas subseções 3.6.2 a 3.6.3, faremos uma breve introdução aos conceitos da Teoria do Funcional da Densidade⁶. Em continuidade, na seção 3.7, abordaremos sobre as metodologias aplicadas nesse projeto que seriam: ciclo autoconsistente de Kohn-Sham [1] e a metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2] nas subseções 3.7.1 e 3.7.2, respectivamente. Na última seção 3.8, trataremos do projeto desta dissertação de mestrado, que seria a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade no modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante através do formalismo $\mu - \text{BALDA}$ explorando simetrias do modelo.

Na seção 4.1 do 4º capítulo, apresentaremos e compararemos os resultados numéricos obtidos da energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi e $\mu - \text{BALDA}$, nesta mesma ordem. Assim como, mostraremos os diferentes perfis de densidade do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo e discutiremos os fenômenos físicos que podem ser observados através destes perfis. No 5º e último capítulo discutiremos a conclusão e as perspectivas desta dissertação de mestrado.

⁵ As fases metálica, isolante, e isolante de Mott.

⁶ Princípio variacional e teorema de Hohenberg-Kohn.

2 SOLUÇÃO EXATA DO MODELO DE TIGHT-BINDING

Nesse 2^o capítulo, apresentaremos os modelos de tight-binding unidimensional e bidimensional com condições de contorno periódica, ou seja, uma rede fechada. Na primeira seção, abordaremos o modelo de tight-binding unidimensional com condições de contorno periódica, encontraremos seu espectro de energia de um elétron, sua densidade eletrônica e a sua energia do estado fundamental. Na seção seguinte, trataremos o modelo de tight-binding bidimensional com condições de contorno periódicas, onde mostraremos também os mesmos observáveis físicos do modelo unidimensional. Precisou-se aplicar soluções numéricas para resolver as expressões analíticas de suas propriedades físicas, pois não conseguimos resolver essas expressões analíticas, exatamente, somente numericamente. Por fim, a partir destes dados numéricos, obtivemos a sua energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica.

2.1 Solução Exata do Modelo de Tight-Binding Unidimensional com Condição de Contorno Periódica

O processo do elétron saltar de um sítio i para os seus sítios vizinhos mais próximos, em uma rede unidimensional de parâmetro de rede a e N_s sítios, como esquematizado na figura 1, é chamado de modelo de tight-binding unidimensional. Neste sistema, temos o estado de cada partícula localizado em cada um dos sítios de posição $0, a, 2a, \dots, N_s a$, ou seja, o estado localizado $|i, \sigma_z\rangle$ representa a partícula de componente σ_z localizada no sítio ia .

O processo de "hopping" representa a dinâmica de um elétron pular de um sítio i qualquer, para uns dos seus sítio vizinhos $i \pm 1$. Como consequência deste processo de "hopping", o Hamiltoniano do modelo de tight-binding com condição periódica de contorno pode ser escrito em sua forma matricial:

$$\hat{H}_{TB} = -t_{i, i\pm 1} \sum_{i=0}^{N_s-1} \sum_{\sigma_z} (|i+1; \sigma_z\rangle\langle i; \sigma_z| + h.c.) + |N_s; \sigma_z\rangle\langle 0; \sigma_z| + h.c. , \quad (2.1)$$

ou, em 2^a quantização,

$$\hat{H}_{TB} = -t_{i, i\pm 1} \sum_{i=0}^{N_s-1} \sum_{\sigma_z} (a_{i+1, \sigma_z}^\dagger a_{i, \sigma_z} + h.c.) + a_{N_s, \sigma_z}^\dagger a_{0, \sigma_z} + h.c. \quad (2.2)$$

O termo $t_{i,j}$ da expressão (2.2) é a amplitude da probabilidade de um elétron saltar do

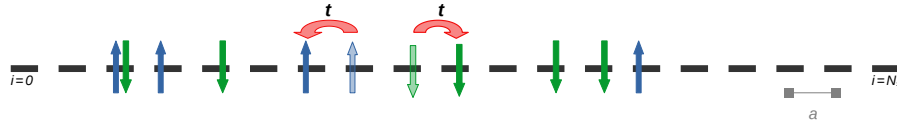


Figura 1 – Figura ilustrativa do processo do elétron saltar para seus os primeiros sítios vizinhos do modelo de tight-binding unidimensional de parâmetro de rede a .
Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um editor de imagem.

sítio i para o sítio j .

$$t_{i,j} = \int \varphi^* (\vec{r} - \vec{R}_i) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \varphi (\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r. \quad (2.3)$$

Admitindo-se que a amplitude de tunelamento é máxima para os primeiros sítios vizinhos mais próximos, ou seja, quando $j = i \pm 1$. Conforme a distância entre os sítios aumenta $|i - j| > 1$ a amplitude de probabilidade do "hopping" decai consideravelmente, de modo que o salto entre os sítios mais distantes deve ser negligenciado a priori. Os operadores a_{i,σ_z}^\dagger e a_{i,σ_z} são os respectivos operador de criação e aniquilação de elétrons no sítio i com componente z do spin $\sigma_z = (\uparrow, \downarrow)$.

Como podemos ver na figura 1, em cada sítio temos 4 estados possíveis: o estado em que há ausência de partícula,

$$a_{i,\sigma_z} |i, \sigma_z\rangle = |0\rangle, \quad (2.4)$$

o estado ocupado por um elétron com uma orientação de spin σ_z ,

$$a_{i,\sigma_z}^\dagger |0\rangle = |i, \sigma_z\rangle, \quad (2.5)$$

ou, $-\sigma_z$,

$$a_{i,-\sigma_z}^\dagger |0\rangle = |i, -\sigma_z\rangle, \quad (2.6)$$

e o estado ocupado por 2 elétrons,

$$a_{i,\uparrow}^\dagger a_{i,\downarrow}^\dagger |0\rangle = |i, \uparrow\rangle \otimes |i, \downarrow\rangle. \quad (2.7)$$

Em razão do princípio de Pauli, devemos ressaltar que só podemos ocupar dois elétrons por sítio, desde que, os sentidos da componente z do spin de cada elétron sejam opostos.

Com a finalidade de diagonalizar a matriz de tight-binding (2.1), devemos usar um típico ansatz de ondas planas: $|\varrho\rangle = \sum_{i=0}^{N_s} A \exp(Ikia) |i\rangle$. Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano \hat{H}_{TB} ,

$$\hat{H}_{TB} |\varrho\rangle = E |\varrho\rangle, \quad (2.8)$$

encontramos o autovalor:

$$E(ka) = -2t \cos(ka), \quad (2.9)$$

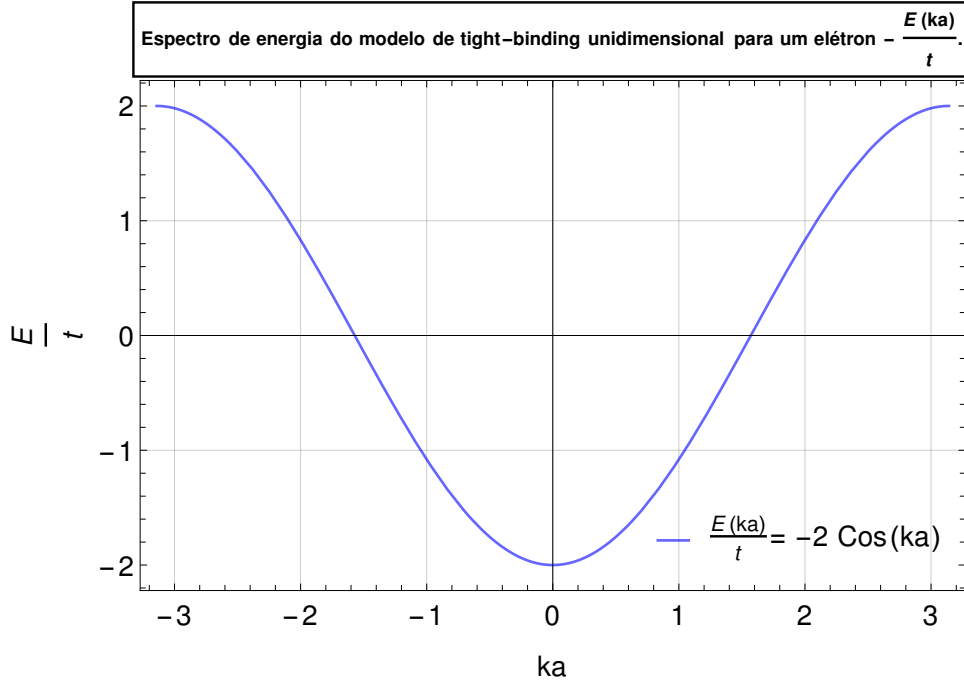


Figura 2 – Espectro de energia para um elétron do modelo de tight-binding para uma rede unidimensional de parâmetro (a) ; $\frac{E(ka)}{t} = -2 \cos(ka)$, onde, $-\pi \leq ka \leq \pi$, ou seja, onde \vec{k} está contido na primeira zona de Brillouin. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

que equivale ao espectro de energia de um elétron do Hamiltoniano \hat{H}_{TB} , como se vê no gráfico 2. Considerando a condição de contorno periódica, vemos que ka assume valores dado por: $ka = \frac{2m\pi}{N_s}$. Então assim, identificamos o autoestado já normalizado do Hamiltoniano (2.1),

$$|\varrho\rangle = \sum_{i=0}^{N_s} \frac{\exp(Ikia)}{\sqrt{N_s}} |i\rangle, \quad (2.10)$$

onde: $ka = \frac{2m\pi}{N_s}$, $m = -\frac{N_s}{2}, \dots, \frac{N_s}{2}$ e $I = \sqrt{-1}$.

Se empregarmos uma mudança de base, através de uma projeção do espaço dos momentos a uma função da posição ¹, saímos do espaço dos sítios $|i\rangle$ e vamos para o espaço dos momentos $|k\rangle$. Daqui em diante, trabalharemos no espaço dos momentos, isto é, lidaremos com uma autofunção $|k, \sigma_z\rangle$ que também é autoestado do Hamiltoniano \hat{H}_{TB} , com a autoenergia $E(ka)$ dada pela equação (2.9). É interessante escrever a matriz de tight-binding na forma diagonal:

$$\hat{H}_{TB} = -2t \sum_k \sum_{\sigma_z} \cos(ka) c_{k, \sigma_z}^\dagger c_{k, \sigma_z}. \quad (2.11)$$

No estado fundamental, os elétrons ocupam os níveis de menor energia, então preenche-se sucessivamente os níveis de energia, do menor nível de até o nível de Fermi

¹ $a_{i, \sigma_z}^\dagger = \sum_k c_{k, \sigma_z}^\dagger \frac{\overbrace{\exp(-Ikia)}^{c_{k, \sigma_z} a_{i, \sigma_z}^\dagger}}{\sqrt{N_s}}$.

k_f ². Ocupa-se cada nível de energia com um elétron de componente z de spin $\sigma_z = \downarrow$, tendo assim, uma banda parcialmente preenchida. Em seguida, deve-se ocupar o mesmo nível com um elétron de componente z de spin $\sigma_z = \uparrow$, completando a ocupação da banda e respeitando o princípio de exclusão de Pauli. O estado fundamental do sistema na representação dos momentos é expressado por:

$$|GS\rangle = \prod_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} c_{k, \uparrow}^\dagger c_{k, \downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (2.12)$$

O número total de elétrons N_e é dado por:

$$N_e = 2 \sum_{-k_f a}^{k_f a} 1 = 2 \sum_{-k_f a}^{k_f a} \frac{\Delta k a}{\Delta k a} = \frac{N_s}{2\pi} 2 \sum_{-k_f a}^{k_f a} \Delta k a, \quad (2.13)$$

onde, k_f é o nível de Fermi. No limite termodinâmico $N_s \rightarrow \infty$, o somatório pode ser trocado por uma integral e a densidade eletrônica pode então ser definida em função do nível de Fermi e vice-versa,

$$n = \frac{N_e}{N_s} = \frac{1}{\pi} \int_{-k_f a}^{k_f a} dka = \frac{2k_f a}{\pi} \rightarrow k_f a = \frac{n\pi}{2}. \quad (2.14)$$

A energia do estado fundamental do sistema é a soma das energia de todos os elétrons, dada pela expressão (2.9). Então, a energia do estado fundamental é:

$$E_{GS} = 2 \sum_{-k_f a}^{k_f a} E(k a) \frac{\Delta k a}{\Delta k a}, \quad (2.15)$$

novamente, no limite termodinâmico substituímos a soma por uma integral, obtendo assim a energia por sítio,

$$e_{GS}(n) = \frac{E_{GS}(n)}{N_s} = \frac{1}{\pi} \int_{-k_f a}^{k_f a} -2t \cos(ka) dka = -\frac{4t}{\pi} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right). \quad (2.16)$$

Vemos na figura 3, o gráfico da densidade de energia conforme vamos preenchendo a banda. A densidade de energia atinge o valor mínimo $e_{GS}(n = 1)$, no qual significa que em média tem um elétron por sítio, preenchendo os primeiros $\frac{N_e}{2}$ níveis de energia, portanto, metade dos elétrons têm $\sigma_z = \downarrow$ e a outra metade $\sigma_z = \uparrow$. Após esse preenchimento parcial, vemos que a densidade de energia aumenta até atingir um valor máximo $e_{GS}(n = 2) = 0$, representando ocupação total da banda, em outras palavras, a dupla ocupação em todos os $\frac{N_e}{2}$ níveis. A expressão (2.15) será necessária para a construção da energia de troca e correlação $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo que será discutida na seção 3.3.

² O Nível de Fermi é o último nível ocupado.

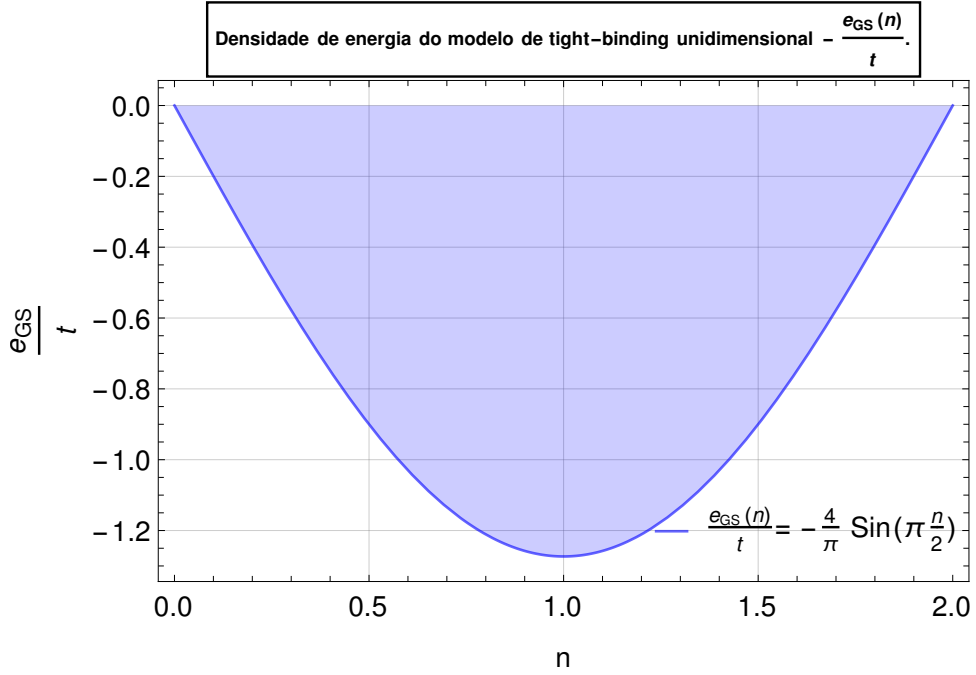


Figura 3 – Energia total por sítio em função da densidade eletrônica do modelo de tight-binding para uma rede unidimensional de parâmetro (a) ; $\frac{e_{GS}(n)}{t} = -\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)$, onde, $0 \leq n \leq 2$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

2.2 Solução Exata do Modelo de Tight-Binding Bidimensional com Condição de Contorno Periódica

Neste projeto de mestrado temos o interesse de obter o funcional da energia para o modelo de Hubbard $2D$ inhomogêneo. Para tal construção, devemos primeiramente compreender o modelo de tight-binding bidimensional, porque, o modelo de tight-binding será o termo cinético T_s do sistema não interagente do esquema proposto por Kohn-Sham [1], que será esclarecido na subseção 3.7.1. Além disso, a energia do estado fundamental do modelo de tight-binding será necessária na construção da energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo $e_{xc}^{\text{Homogêneo}}(n)$, que será discutido na seção 3.3.

O processo de "hopping" retrata a dinâmica do elétron saltar do sítio $s = (i, j)$ qualquer, para um dos seus sítios vizinhos mais próximos de uma rede bidimensional de sítios. O Hamiltoniano do modelo de tight-binding em uma rede bidimensional esquematizado na figura 4, de parâmetro de rede (a) e de $N_s = N_x N_y + 1$ sítios na forma matricial,

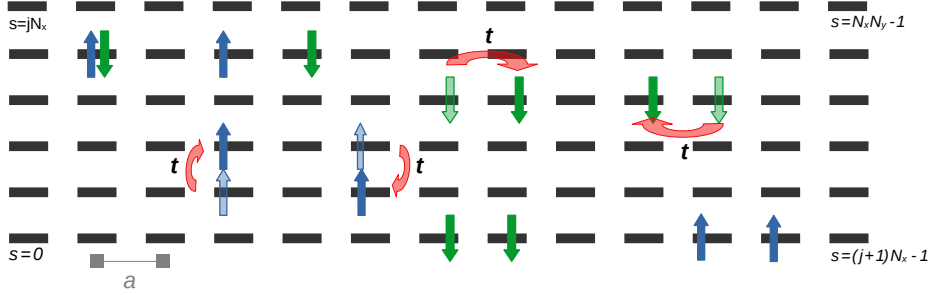


Figura 4 – Imagem demonstrativa do processo de "hopping" do elétron do modelo de tight-binding bidimensional de parâmetro de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um editor de imagem.

é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{TB_{2D}} = & -t_{i, i\pm 1} \left[\sum_{i, j=0}^{N_x-1, N_y-1} \sum_{\sigma_z} (|i+1, j; \sigma_z\rangle\langle i, j; \sigma_z| \right. \\ & + |i, j+1; \sigma_z\rangle\langle i, j; \sigma_z| + h.c.) \\ & \left. + \sum_{\sigma_z} \left(\sum_{j=0}^{N_y} |N_x, j; \sigma_z\rangle\langle 0, j; \sigma_z| + \sum_{i=0}^{N_x} |i, N_y; \sigma_z\rangle\langle i, 0; \sigma_z| + h.c. \right) \right], \end{aligned} \quad (2.17)$$

ou, em segunda quantização,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{TB_{2D}} = & -t_{i, i\pm 1} \left[\sum_{i, j=0}^{N_x-1, N_y-1} \sum_{\sigma_z} (a_{i+1, j, \sigma_z}^\dagger a_{i, j, \sigma_z} + a_{i, j+1, \sigma_z}^\dagger a_{i, j, \sigma_z} + h.c.) \right. \\ & \left. + \sum_{\sigma_z} \left(\sum_{j=0}^{N_y} a_{N_x, j, \sigma_z}^\dagger a_{0, j, \sigma_z} + \sum_{i=0}^{N_x} a_{i, N_y, \sigma_z}^\dagger a_{i, 0, \sigma_z} + h.c. \right) \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde N_x e N_y é o números de sítios do eixo x e y.

Assim como no modelo unidimensional, vamos usar um ansatz de função de onda plana com a finalidade de diagonalizar a matriz do Hamiltoniano (2.17). Para o caso bidimensional o chute educado mais adequado seria a autofunção: $|\varphi\rangle = \sum_{i, j=0}^{N_x, N_y} [A \exp(I(k_x i a + k_y j a))] |i, j\rangle^3$. Na tentativa de diagonalizar a matriz $\hat{H}_{TB_{2D}}$ dada pela expressão (2.17), devemos fazer uma mudança dos índices i e j para um único índice s , com a finalidade de organizar a implementação numérica do problema.

Então, a base do sítio da rede bidimensional $|i, j\rangle$ equivale a base $|s\rangle$, ou seja, $|i, j\rangle = |s\rangle$, com $s = i + j \cdot N_x$, onde N_x é o números de sítios na horizontal. Se desejarmos, podemos recuperar a base dos sítios escrita na forma convencional $|i, j\rangle$, usando a seguinte mudança de variável: $i = \text{resto} \frac{s}{N_x}$ e $j = \frac{s-i}{N_x}$.

³ O ansatz equivale a uma funções de ondas planas no espaço das posições.

Portanto, assim como no modelo unidimensional, através de um ansatz de onda plana, temos o seguinte autoestado:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_{i, j=0}^{N_x, N_y} [A \exp(I(k_x i a + k_y j a))] |i, j\rangle = \\ &= \sum_{s=0}^{N_s} [A \exp(I(k_x i a + k_y j a))] |s\rangle, \end{aligned} \quad (2.19)$$

e a partir deste autoestado diagonalizamos a matriz do hamiltoniano $\hat{H}_{TB_{2D}}$,

$$\hat{H}_{TB_{2D}} |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.20)$$

Por fim, encontra-se o autovalor da matriz de tight-binding bidimensional,

$$E(k_x a, k_y a) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)), \quad (2.21)$$

na qual retrata o espectro de energia de um elétron do Hamiltoniano $\hat{H}_{TB_{2D}}$.

Considerando-se a condição de contorno periódica, observa-se que $k_x a$ e $k_y a$ assumem valores dados por: $k_x a = \frac{2\pi m_x}{N_x}$ e $k_y a = \frac{2\pi m_y}{N_y}$. Assim, identificamos o autoestado do Hamiltoniano (2.17),

$$|\varphi\rangle = \sum_{s=0}^{N_s} \frac{1}{\sqrt{N_s}} \exp(I(k_x i a + k_y j a)) |s\rangle, \quad (2.22)$$

já normalizado, onde: $I = \sqrt{-1}$, $k_x a = \frac{2m_x \pi}{N_x}$, $m_x = -\frac{N_x}{2}, \dots, \frac{N_x}{2}$, $k_y a = \frac{2m_y \pi}{N_y}$ e $m_y = -\frac{N_y}{2}, \dots, \frac{N_y}{2}$.

Assim como no modelo unidimensional, deixaremos o espaço dos sítios $|i, j\rangle$ e iremos para o espaço do momento $|k\rangle$, através de uma mudança de base⁴. A partir de agora lidaremos no espaço dos momentos, ou seja, defrontaremos com autofunção $|k_x, k_y, \sigma_z\rangle$, que é também autoestado do Hamiltoniano $\hat{H}_{TB_{2D}}$, com um espectro de energia $E(k_x a, k_y a)$ dado pela expressão (2.21). É admissível escrever a matriz de tight-binding bidimensional em sua configuração diagonal,

$$\hat{H}_{TB_{2D}} = -2t \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma_z} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) c_{\vec{k}, \sigma_z}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma_z}, \quad (2.23)$$

parecido com modelo unidimensional.

Como no modelo unidimensional, vamos preenchendo sucessivamente todos os níveis de energia até o nível de Fermi⁵. Preenche-se os níveis de energia com um elétron de

⁴ Através de projeção do espaço dos momentos a uma função da posição, $a_{i, j, \sigma_z}^\dagger =$

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma_z}^\dagger \frac{\overbrace{\exp(-I(k_x i a + k_y j a))}^{c_{\vec{k}, \sigma_z} a_{i, j, \sigma_z}^\dagger}}{\sqrt{N_s}}.$$

⁵ Nível de Fermi equivale ao último nível ocupado.

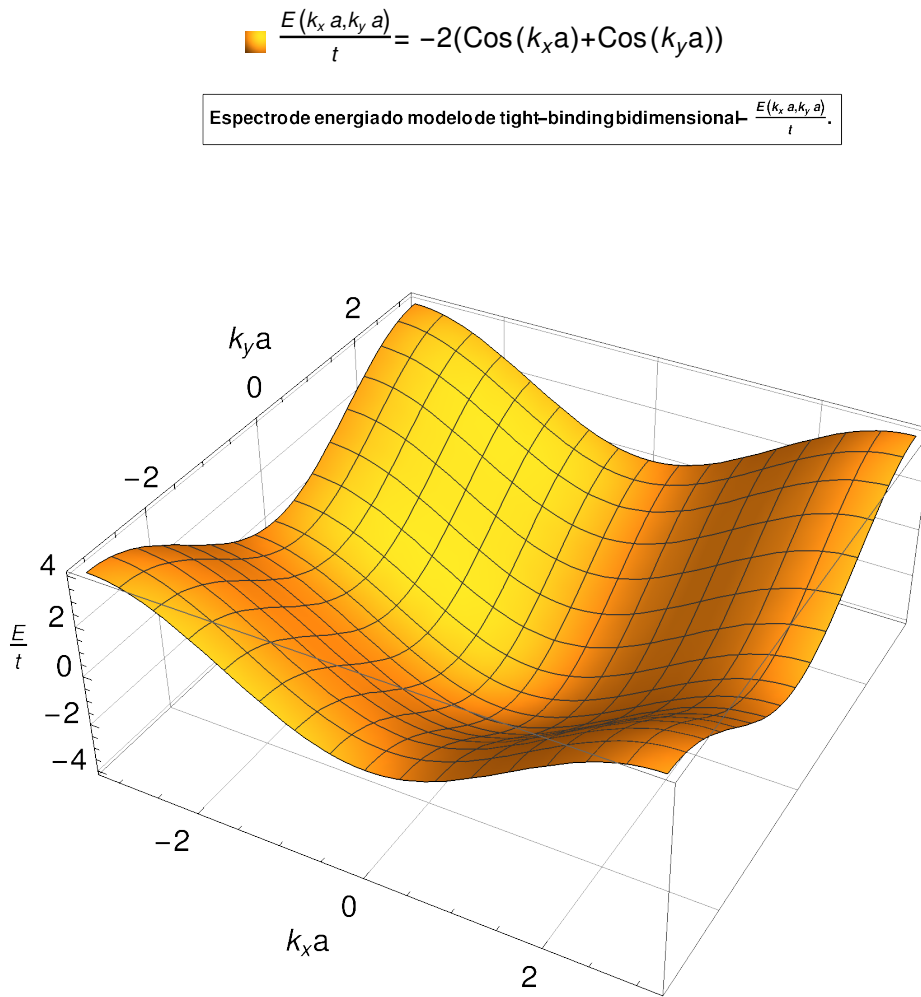


Figura 5 – Espectro de energia de um elétron do modelo de tight-binding bidimensional; $\frac{E(k_x a, k_y a)}{t} = -2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, onde, $-\pi \leq k_x a \leq \pi$ e $-\pi \leq k_y a \leq \pi$. Portanto, \vec{k} está contido na primeira zona de Brillouin. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

orientação de spin σ_z . Após a ocupação parcial deste nível, inserimos um outro elétron de orientação de spin $-\sigma_z$, oposta a configuração inicial, obedecendo assim ao princípio de exclusão de Pauli. Assim, obtemos o estado fundamental do nosso sistema completando sucessivamente os níveis até atingirmos a energia de Fermi⁶. Então, o estado fundamental do modelo bidimensional será dado por:

$$|GS\rangle = \prod_{\vec{k}a \mid E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} c_{\vec{k}, \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}, \downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (2.24)$$

tendo em vista que no estado fundamental, os elétrons ocupam o estado de menor energia.

Nesta situação bidimensional, os valores possíveis de $k_x a$ e $k_y a$ para um elétron equivalem a um espectro de energia $(-4t \leq E(k_x a, k_y a) \leq 4t)$, conforme pode ser visto

⁶ A energia de Fermi é energia do último nível ocupado.

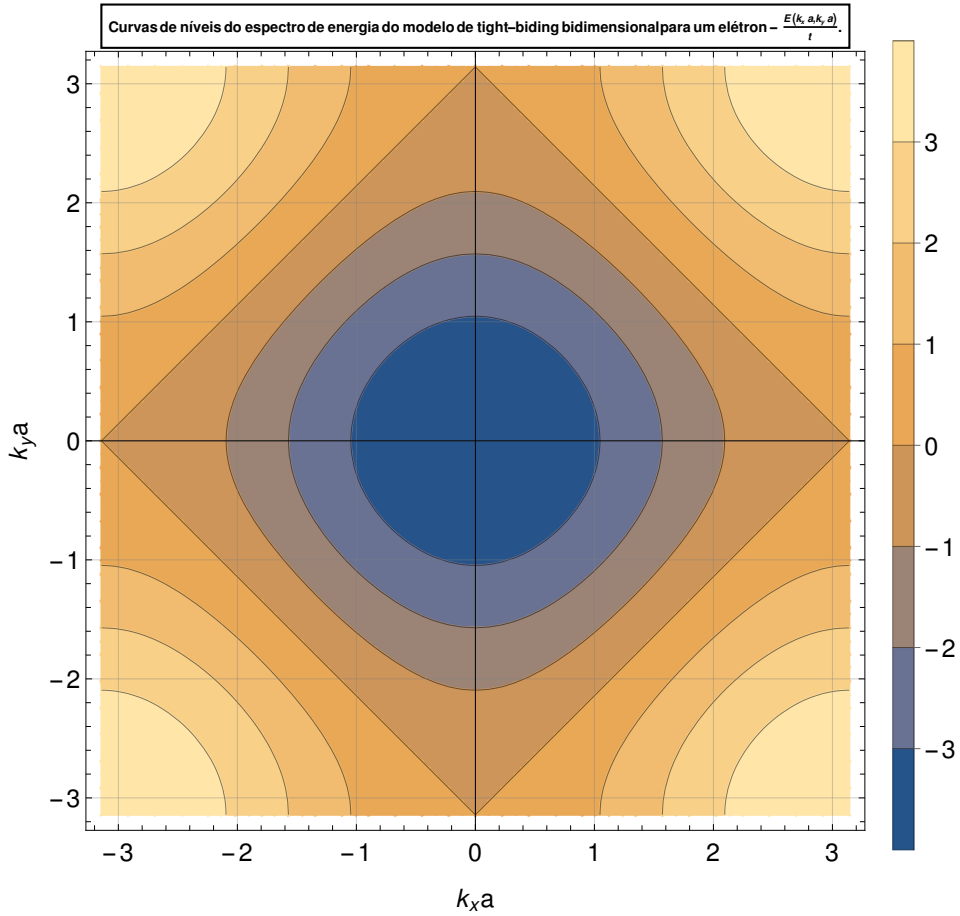


Figura 6 – Curvas de níveis do espectro de energia do modelo de tight-binding bidimensional; $\frac{E(k_x a, k_y a)}{t} = -2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, onde, $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

no gráfico da figura 5. No estado fundamental, os elétrons estão compreendidos numa curva de Fermi⁷ dada pela equação $\epsilon_F = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$. Portanto, a ϵ_F assume valores no intervalo de: $-4t \leq \epsilon_F \leq 4t$, sendo que ϵ_f é a energia do nível de Fermi.

Se analisarmos as diferentes linhas de Fermi da figura 6, observa-se que há uma simetria de reflexão para valores de $\epsilon_F < 0$ em torno $\epsilon_F = 0$. Por exemplo, como vemos na figura 7 as linhas Fermi $\epsilon_F = -2$ e $\epsilon'_F = 2$ são simétricas por reflexão uma à outra em torno da curva de Fermi, $\epsilon_F = 0$. Então, para qualquer curva de Fermi $\epsilon_F = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) < 0$, temos uma linha de Fermi $\epsilon'_F = -2t(\cos(k'_x a) + \cos(k'_y a)) > 0$ que é a reflexão simétrica da curva de Fermi $\epsilon_F < 0$ em torno $\epsilon_F = 0$, onde $k'_x = \pi - k_x$ e $k'_y = \pi - k_y$. Portanto, temos que: $-2t(\cos(k'_x a) + \cos(k'_y a)) = 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, que equivale à $\epsilon'_F = -\epsilon_F$, onde $\epsilon_F = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) < 0$.

Portanto a área compreendida abaixo da curva de nível de uma determinada energia

⁷ A superfície de Fermi só é definida e observada no espaço dos momentos \vec{k} , ela distingue os estados ocupados dos desocupados.

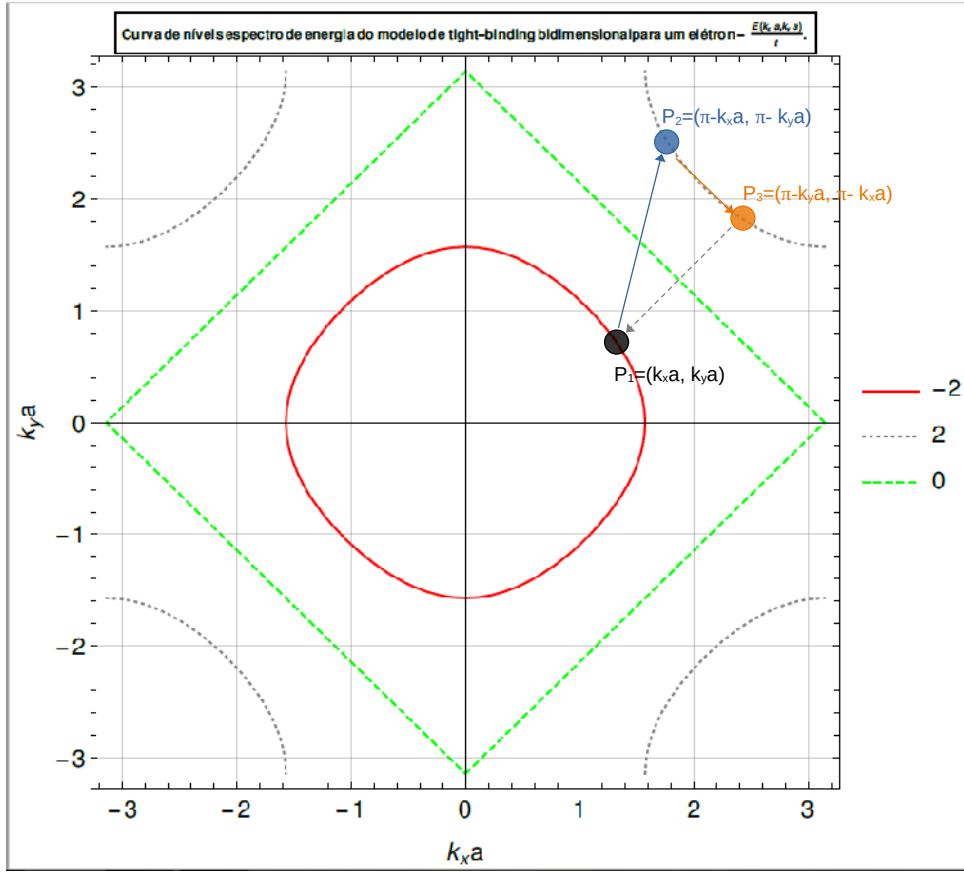


Figura 7 – Linhas de Fermi equivalentes a: $\frac{\epsilon_F}{t} = -2$ em vermelho, $\frac{\epsilon_F}{t} = 0$ em verde tracejado e $\frac{\epsilon_F}{t} = 2$ em cinza pontilhado. As curvas de Fermi compreendidas nas regiões abaixo da linha verde tracejada $\frac{\epsilon_F}{t} = -2$ ($\cos(k_x a) + \cos(k_y a) < 0$), são reflexões simétricas das curvas de Fermi abrangidas acima da linha em verde tracejada $\frac{\epsilon_F}{t} = 2$ ($\cos(k'_x a) + \cos(k'_y a) > 0$), onde temos: $k'_x = \pi - k_y$ e $k'_y = \pi - k_x$. Por isso, temos que $\frac{\epsilon_F}{t} = -\frac{\epsilon'_F}{t}$. Para melhor análise consultar o apêndice A. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico e de um editor de imagem.

de Fermi ϵ_F , pode ser encontrada da seguinte forma:

$$\int_{\square} d^2 k a = \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} d^2 k a + \int_{E(k_x a, k_y a) \leq -\epsilon_F} d^2 k a = 4\pi^2, \quad (2.25)$$

$$\int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} d^2 k a = 4\pi^2 - \int_{E(k_x a, k_y a) \leq -\epsilon_F} d^2 k a.$$

Conforme pode ser visto nas figuras 6 e 7.

O número total de elétrons N_e é dado por:

$$N_e = 2 \sum_{\vec{k} a \mid E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} 1 = 2 \sum_{\vec{k} a \mid E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} \frac{\Delta k_x a \Delta k_y a}{\Delta k_x a \Delta k_y a}, \quad (2.26)$$

$$n = \frac{N_e}{N_s} = \frac{2}{4\pi^2} \sum_{\vec{k} a \mid E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} \Delta k_x a \Delta k_y a = \frac{2}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} d^2 k a, \quad (2.27)$$

no limite termodinâmico, $N_s = N_x N_y + 1 \rightarrow \infty$, o somatório pode ser substituído por uma integral. Os resultados possíveis de $k_x a$ e $k_y a$ estão abrangidos numa linha de Fermi dada pela expressão $\epsilon_F = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, portanto a energia de Fermi assume valores no intervalo de: $-4t \leq \epsilon_F \leq 4t$. Visando facilitar o cálculo das integrais da densidade eletrônica e da densidade de energia, usaremos o mesmo procedimento citado na expressão (2.25), durante o cálculo da área das curvas de Fermi.

Pela expressão (2.25), ao considerar o cálculo da densidade eletrônica na equação (2.27), podemos nos restringir as energias de fermi no intervalo $-4t \leq \epsilon_F \leq 0$. Onde, se obtêm: $k_{f_x, \text{máx}} a = \arccos\left(\frac{-\epsilon_F}{2t} - 1\right)$, $k_{f_x, \text{mín}} a = 0$, $k_{f_y, \text{máx}} a = \arccos\left(\frac{-\epsilon_F}{2t} - \cos(k_x a)\right)$ e $k_{f_y, \text{mín}} a = 0$,

$$n(\epsilon_F) = \frac{N_e}{N_s^2} = \frac{8}{4\pi^2} \int_0^{\arccos\left(\frac{-\epsilon_F}{2t} - 1\right)} \int_0^{\arccos\left(\frac{-\epsilon_F}{2t} - \cos(k_x a)\right)} dk_x a dk_y a. \quad (2.28)$$

Necessita-se de métodos numéricos para calcular a integral da equação (2.28). Então com um software de cálculo numérico, implementou-se uma solução numérica para calcular a integral (2.28), onde é possível ver alguns dos resultados numéricos na tabela 1 e na figura 8 para uma energia de Fermi que está entre o intervalo $-4t \leq \epsilon_F \leq 0$. A partir do resultado numérico obtido pela equação (2.28), podemos calcular o valor da densidade eletrônica para energias de fermi no intervalo $0 \leq \epsilon_F \leq 4t$, relacionando que a densidade eletrônica é a área abaixo da linha de Fermi $E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F$ multiplicada por um fator $\left(\frac{8}{4\pi^2}\right)$,

$$\frac{8}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} d^2 k a + \frac{8}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq -\epsilon_F} d^2 k a = 2. \quad (2.29)$$

Por exemplo, se conhecermos a densidade eletrônica de uma dada energia de Fermi menor que zero $n(\epsilon_F \leq 0)$, podemos obter a densidade eletrônica de uma dada energia de Fermi maior que zero $n(\epsilon_F \geq 0)$, através da relação: $n(\epsilon_F) + n(-\epsilon_F) = 2$, que é equivalente a expressão (2.29). Então a partir dessa relação, temos que a $n(\epsilon_F) = 2 - n(-\epsilon_F)$, que é a segunda parte do método do cálculo da equação (2.27).

Observa-se o gráfico da densidade eletrônica do modelo bidimensional na figura 8. Concluímos a partir deste gráfico que a função da densidade eletrônica é crescente. Conforme preenchemos os níveis a função de densidade eletrônica varia $0 \leq n(\epsilon_F) \leq 2$, onde $n(\epsilon_F = -4) = 0$, retrata que todos os níveis estão desocupado, $n(\epsilon_F = 0) = 1$ representa meia banda preenchida e $n(\epsilon_F = 4) = 2$ temos que todos os níveis estão ocupado por 2 elétrons, desde que se respeite o princípio de exclusão de Pauli.

A energia do estado fundamental $|GS\rangle$, do sistema é a soma das autoenergias de todos elétrons presente, isto é, a soma das energias desde do primeiro nível ocupado até a linha de energia de Fermi ϵ_f ,

$$E_{GS} = 2 \sum_{\vec{k}a \mid E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) \frac{\Delta k_x a}{\Delta k_x a} \frac{\Delta k_y a}{\Delta k_y a}. \quad (2.30)$$

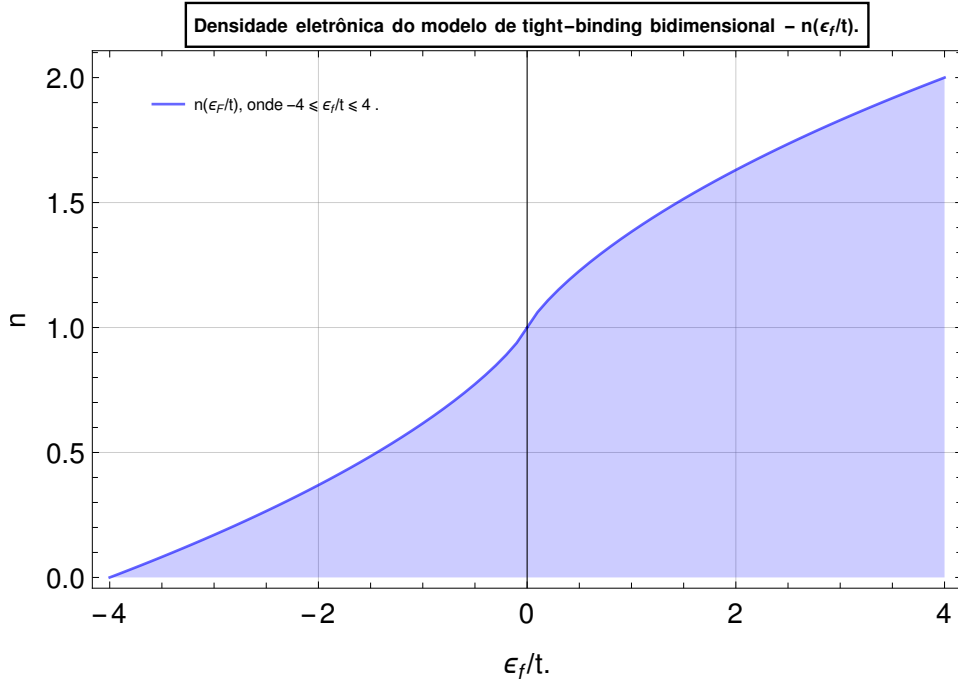


Figura 8 – Densidade eletrônica em função da energia de Fermi do modelo bidimensional de tight-binding de parâmetro de rede (a); $n = \frac{2}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \frac{\epsilon_F}{t}} d^2 k a$, no intervalo de $\frac{\epsilon_F}{t}$ que concordam com $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

Novamente no limite termodinâmico a soma vira uma integral, obtendo assim a energia por sítio,

$$e_{GS}(\epsilon_F) = \frac{E_{GS}(\epsilon_F)}{N_s^2} = \frac{2}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a. \quad (2.31)$$

Usaremos a mesma técnica utilizada no cálculo da densidade eletrônica, para calcular a integral da energia por sítio da equação (2.31). Separamos o cálculo da densidade de energia (2.31) em duas partes, primeiro para o intervalo $-4t \leq \epsilon_F \leq 0$, encontramos:

$$e_{GS}(\epsilon_F) = \frac{-16t}{(2\pi)^2} \int_0^{\arccos(\frac{-\epsilon_F}{2t} - 1)} \int_0^{\arccos(\frac{-\epsilon_F}{2t} - \cos(k_x a))} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) dk_x a dk_y a. \quad (2.32)$$

Mais uma vez, utilizou-se uma subrotina de um software numérico para encontrar a solução da integral da equação (2.32). O resultado numérico desta integral para diferentes valores $\epsilon_F \leq 0$, estão contidos na tabela 1 e na figura 9. A partir da energia por sítio para linhas de Fermi $e_{GS}(\epsilon_F \leq 0)$, podemos obter os valores de energia por sítio referentes a energias de Fermi no intervalo $0 \leq \epsilon_F \leq 4t$, de modo similar ao cálculo feito para a densidade eletrônica,

$$\frac{8}{4\pi^2} \left(\int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a - \int_{E(k_x a, k_y a) \leq -\epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a \right) = 0, \quad (2.33)$$

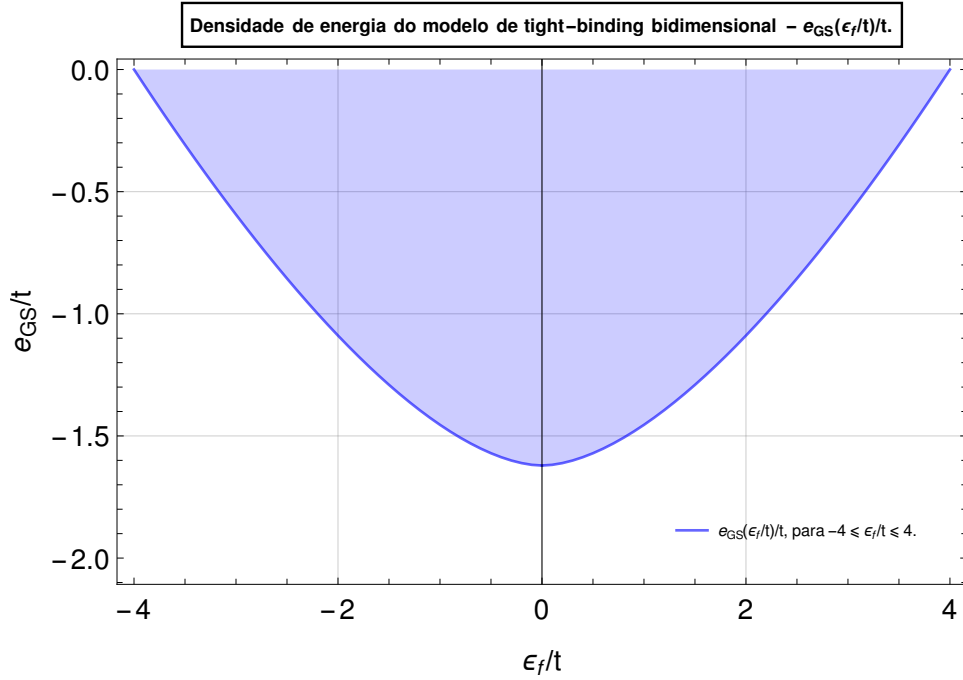


Figura 9 – Densidade de energia em função da energia de Fermi do modelo bidimensional de tight-binding de parâmetro de rede (a) ; $\frac{e_{GS}(\epsilon_F)}{t} = \frac{4}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \frac{\epsilon_F}{t}} \frac{E(k_x a, k_y a)}{t} d^2 k a$, no intervalo de $\frac{\epsilon_F}{t}$ que concordam com $-4 \leq \frac{\epsilon_F}{t} \leq 4$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.

que representa: $e_{GS}(\epsilon_F) - e_{GS}(-\epsilon_F) = 0$. Então através da relação anterior, temos $e_{GS}(\epsilon_F) = e_{GS}(-\epsilon_F)$. Obtendo a densidade de energia para linhas de Fermi do intervalo faltante, $0 \leq \epsilon_F \leq 4t$, para melhor esclarecimento consultar o apêndice A.

Em similitude ao modelo unidimensional, a densidade de energia por sítio do modelo bidimensional tem um valor máximo para $e_{GS}(\epsilon_F = -4)$, retratando que todos os níveis estão desocupados. Conforme vamos preenchendo os níveis a energia por sítio atinge um valor mínimo $e_{GS}(\epsilon_F = 0)$, está situação condiz quando a banda está parcialmente preenchida. Conseqüentemente, a densidade de energia aumenta até atingir novamente seu valor máximo $e_{GS}(\epsilon_F = 4)$, abordando o cenário em que temos o preenchimento total da banda, desde de que se obedeça ao princípio de exclusão de Pauli.

Por fim, a partir dos resultados da equação (2.27) e equação (2.31) contidos na tabela 1, podemos analisar e traçar um gráfico da densidade de energia em função da densidade eletrônica, conforme pode ser visto na figura 10. Como era esperado, observa-se que a densidade de energia atinge seu mínimo para $n = 1$, $\frac{e_{GS}(n=1)}{t} = -1.62$ e alcança seu máximo para $n = 0$ ou $n = 2$, $\frac{e_{GS}(n=0)}{t} = \frac{e_{GS}(n=2)}{t} = 0$, devido ao preenchimento dos níveis pelos elétrons.

Tabela 1 – Energia de Fermi - Densidade eletrônica - Densidade energia do Modelo de tight-binding bidimensional.

$\frac{\epsilon_F}{t}$	$n(\epsilon_F/t)$	$\frac{e_{GS}(\epsilon_F/t)}{t}$
-4	0.00	0.00
-3	0.17	-0.59
-2	0.37	-1.09
-1	0.62	-1.45
0	1.00	-1.62
1	1.38	-1.45
2	1.63	-1.09
3	1.83	-0.59
4	2.00	0.00

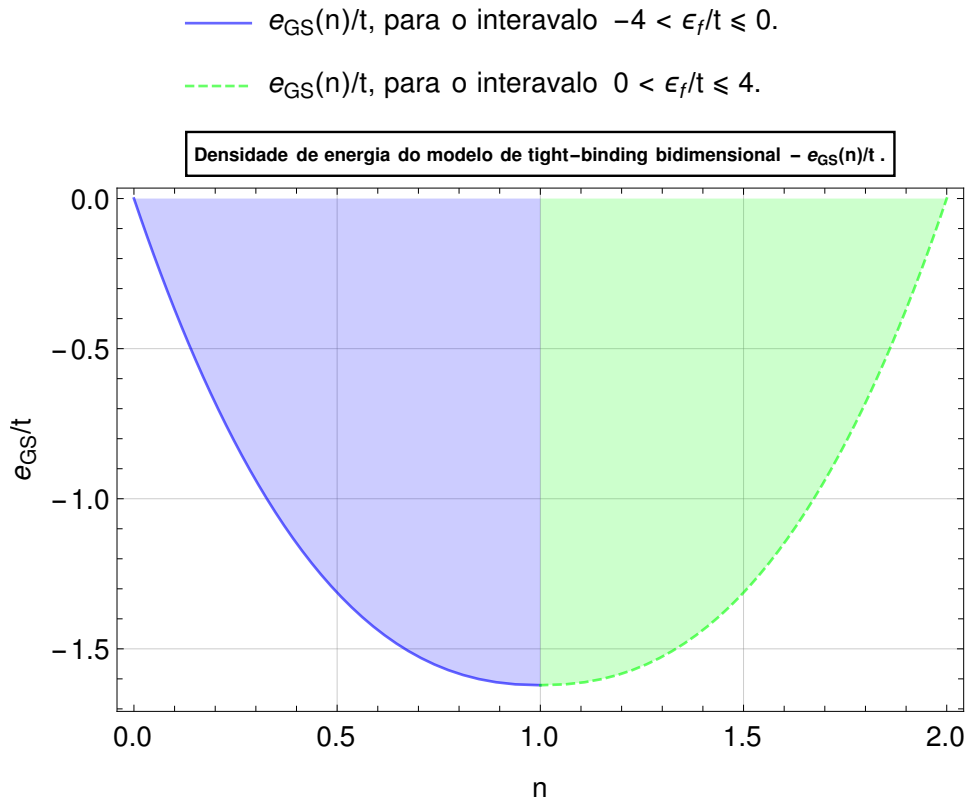


Figura 10 – Gráfico da Densidade de energia em função da Densidade eletrônica - $\frac{e(n)}{t}$ do modelo de tight-binding bidimensional com parâmetro de rede (a). Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

3 MODELO DE HUBBARD

Nesse capítulo, trataremos do modelo de Hubbard. Nas duas primeiras seções, estudaremos os modelos de Hubbard unidimensional, bidimensional e abordaremos brevemente, como o modelo de Hubbard serve como um modelo para simular e estudar os pares de Cooper da Teoria BCS [48]. Em seguida, discutiremos brevemente, a supercondutividade em alta temperatura dos cupratos [33, 34, 35, 36] e sobre os experimentos de armadilhas de átomos ultra-frios [3, 4]. Em sequência, desenvolveremos a construção do LDA da energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional [5]. Em seguida, apresentaremos o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi.

Em continuidade, dissertaremos brevemente a Teoria do Funcional da Densidade. Faremos uma abordagem histórica da DFT e uma breve introdução aos seus conceitos. Em sequência, apresentaremos as metodologias aplicadas como: ciclo autoconsistente de Kohn-Sham [1] e a metodologia μ – BALDA. Na última parte, desenvolveremos o projeto desta dissertação de mestrado, que consisti em aplicar da Teoria do Funcional da Densidade no modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo através da metodologia μ – BALDA explorando simetrias do modelo de tight-binding.

3.1 Modelo de Hubbard Unidimensional Homogêneo

Em geral, na Física de Muitos Corpos é comum encontrar adversidade em solucionar a equação de Schrödinger para um número razoavelmente alto de corpos¹. Isto se deve, principalmente a grande complexidade em resolver uma equação diferencial de muitos corpos no espaço tridimensional. Com o intuito de achar técnicas mais factíveis para resolver tal obstáculo, um procedimento habitual na Física da Matéria Condensada é a substituição do Hamiltoniano real por um Hamiltoniano menos complexo. Como exemplo de Hamiltoniano modelo, temos o modelo de Hubbard [12, 13, 14, 15, 16, 17], modelo de Heisenberg [49, 50], modelo de Anderson [51], etc.

Em 1963, J. Hubbard explica em sua coleção de artigos [12, 13, 14, 15, 16, 17], um modelo que descreve materiais onde seus elétrons são oriundos dos orbitais d ou f . Nesse modelo consideram-se os elétrons em um estado localizado, ou seja, situados nos sítios da rede, levando em conta tanto a dinâmica dos elétrons saltarem entre os sítios vizinhos, quanto a interação repulsiva dos elétrons provenientes do mesmo sítio². Com

¹ $N \gg 1$.

² A densidade eletrônica é mais concentrada próximos aos núcleos e menos aglutinada entre eles. Possibilitando assim, tratar um sistema real como um sistema modelo com densidade eletrônica uniforme.

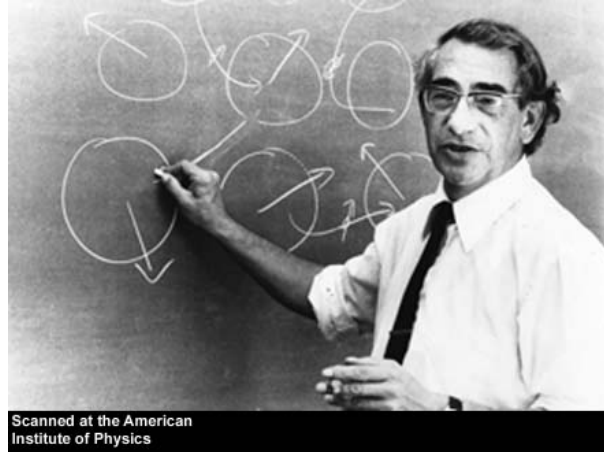


Figura 11 – Foto de John Hubbard. Fonte: [4].

intenção de encontrar uma expressão aproximada para a autoenergia e a energia do estado fundamental, Hubbard usa uma técnica de aproximação denominada como função de Green.

A chamada função de Wannier representa a função de onda do elétron localizada em uma respectiva posição. Se $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)\chi(\sigma_z)$ é a função de onda do elétron no sítio i com uma componente de spin $\sigma_z = (\uparrow, \downarrow)$, então o operador a_{i, σ_z}^\dagger retrata o operador de criação do elétron no sítio i com uma componente z de spin $\sigma_z = (\uparrow, \downarrow)$. O operador a_{i, σ_z} simboliza o operador destruição do elétron de componente z de spin $\sigma_z = (\uparrow, \downarrow)$, no sítio em questão. O estado de vácuo $|0\rangle$ é definido como o estado em que há ausência de partícula no sítio,

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i)\chi(\sigma_z) &= a_{i, \sigma_z}^\dagger |0\rangle = |i, \sigma_z\rangle, \\ a_{i, \sigma_z} |i, \sigma_z\rangle &= |0\rangle \text{ e} \\ a_{i, \sigma_z} |0\rangle &= 0. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Agora como poderíamos descrever o operador Hamiltoniano deste modelo proposto por Hubbard? Começaremos supondo um cristal qualquer, com uma rede de sítios periódica, como observamos na figura 12. Os elétrons deste sólido estão supostamente em seu estado fundamental, bem localizado em seus respectivos sítios da rede cristalina. A priori devemos esquecer os nêutrons e prótons, e só considerar os elétrons, onde cada elétron pode tunelar de um sítio para os seus sítios vizinhos próximos.

O processo de "hopping" descreve a dinâmica de um elétron pular para seus sítios vizinhos, a razão deste processo de pulo é a sobreposição da função onda do elétron com a do elétron vizinho. Devido ao processo de salto, o elemento de matriz do processo de "hopping" de um sítio para o outro pode ser escrito por:

$$\hat{H}_{TB} = -t_{i, j} \sum_{\sigma_z} (|i, \sigma_z\rangle \langle i+1, \sigma_z| + |i+1, \sigma_z\rangle \langle i, \sigma_z|), \tag{3.2}$$

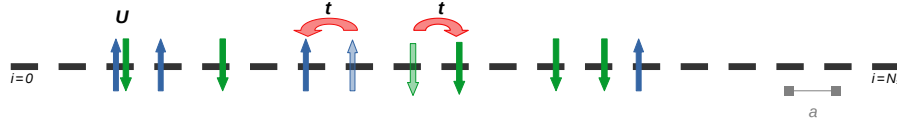


Figura 12 – Figura ilustrativa da dinâmica do elétron saltar para os primeiros sítios mais próximos e da energia de repulsão coulombiana de dois elétrons ocupando o mesmo sítio do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo de parâmetro de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um editor de imagem.

onde, $t_{i,j}$ é dado por:

$$t_{i,j} = \int \varphi^* (\vec{r} - \vec{R}_i) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \varphi (\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r. \quad (3.3)$$

O elemento $t_{i,j}$ da expressão (3.3) retrata a amplitude da probabilidade de um elétron saltar do sítio i para o sítio j . Iremos admitir que essa amplitude de probabilidade é máxima para os primeiros sítios vizinhos mais próximos, ou seja, quando $j = i \pm 1$. Se a distância entre os sítios é $|i - j| > 1$, vamos negligenciar esse termo de "hopping", $t_{i,j \geq i \pm 2} = 0$. O sinal negativo da equação (3.2) é simplesmente escrito por conveniência, já que $t_{i,j}$ e $-t_{i,j}$ são simétricos devido a propriedade de invariância translacional do modelo de Hubbard.

A soma do processo de "hopping" sobre todos os sítios, convenientemente escrito em segunda quantização e na representação dos sítios é dada por:

$$\hat{H}_{TB} = -t_{i,i \pm 1} \sum_{i=0}^{N_s} \sum_{\sigma_z} (a_{i,\sigma_z}^\dagger a_{i+1,\sigma_z} + a_{i+1,\sigma_z}^\dagger a_{i,\sigma_z}). \quad (3.4)$$

Até agora descrevemos o modelo de tight-binding, se acrescentarmos a a energia de interação elétron-elétron, proveniente de dois elétrons ocupando o mesmo sítio na equação (3.4), teremos o finalmente modelo de Hubbard homogêneo, proposto pelo próprio.

O operador da energia eletrostática de dois elétrons ocupando o mesmo sítio é fornecido por:

$$\hat{H}_U = U a_{i,\uparrow}^\dagger a_{i,\uparrow} a_{i,\downarrow}^\dagger a_{i,\downarrow} \rightarrow \hat{H}_U = U \sum_{i=0}^{N_s} a_{i,\uparrow}^\dagger a_{i,\uparrow} a_{i,\downarrow}^\dagger a_{i,\downarrow}, \quad (3.5)$$

usualmente chamado de operador de energia intra-sítio. A denominada energia intra-sítio é a energia de interação coulombiana devido a dupla ocupação de dois elétrons componente z de spin opostos $\sigma_z = (\uparrow, \downarrow)$, no mesmo sítio. Então, a soma do operador de energia intra-sítio sobre todos os sítios em segunda quantização é dada pela expressão à direita da equação (3.5), onde o termo U equivale a

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_i(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2. \quad (3.6)$$

Finalmente o Hamiltoniano do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo é a soma dos dois termos, $\hat{H} = \hat{H}_{TB} + \hat{H}_U$:

$$\hat{H} = -t_{i,i\pm 1} \sum_{i=0}^{N_s} \sum_{\sigma_z} (a_{i, \sigma_z}^\dagger a_{i+1, \sigma_z} + a_{i+1, \sigma_z}^\dagger a_{i, \sigma_z}) + U \sum_{i=0}^{N_s} a_{i, \uparrow}^\dagger a_{i, \uparrow} a_{i, \downarrow}^\dagger a_{i, \downarrow}. \quad (3.7)$$

O primeiro termo é a energia cinética do sistema, no qual, identifica a dinâmica dos elétrons tunelarem entre os sítios vizinhos³, representando a fenomenologia metálica do sistema. O segundo termo representa a interação intra-sítio, ou seja, expressa a energia coulombiana U entre as 2 elétrons ocupando o mesmo sítio, reproduzindo o comportamento isolante e de localização dos elétrons. Os termos: a_{i, σ_z}^\dagger e a_{i, σ_z} são os respectivos operadores de criação e destruição de elétrons no sítio i com componente z do spin σ_z , o termo $t_{i, j}$ é o termo de "hopping" conforme visto na equação (3.3). Devido ao princípio de Pauli, devemos destacar que só podemos criar dois elétrons por sítio, desde que a orientação da componente z do spin de cada elétron seja oposta uma a outra, $|\uparrow, \downarrow\rangle_z$. O operador de interação intra-sítio, não considera a interação coulombiana entre os elétrons de sítios diferentes devido ao efeito de blindagem. Cada elétron repele os demais elétrons da rede, e ao mesmo tempo atrai cargas positivas ao seu redor. Essa nuvem de cargas positivas tem um raio que não é fácil de ser estimado. Se tratarmos esse modelo como o modelo de Jellium, onde temos um fundo homogêneo de cargas positivas para o gás de elétrons interagentes, com uma tratamento simples nos dá para esse raio, o comprimento de onda de Thomas-Fermi. Se o parâmetro de rede for da ordem ou menor do que esse comprimento de onda de Thomas-Fermi⁴, é razoável desprezar a repulsão entre os elétrons de sítios diferentes.

Percebe-se que o modelo proposto por Hubbard enfatiza a localização e a deslocalização dos elétrons em seus respectivos sítios, e também prevê uma competição entre os dois termos do Hamiltoniano. Se o termo de interação for maior que o termo da energia cinética, temos um sistema fortemente interagente $|t| \ll |U|$. Caso ao contrário, temos um sistema fracamente interagente

No caso unidimensional, o modelo de Hubbard homogêneo admite solução para energia do estado fundamental. Resolvendo um conjunto de integrais acopladas que podem ser encontrada na literatura em [37], é possível obter a energia estado fundamental do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo. Para o regime fortemente interagente $U \rightarrow \infty$ e $n < 1$, temos a seguinte expressão analítica:

$$e^{\text{Homog.}}(n, t, U \rightarrow \infty) = -\frac{2t}{\pi} \sin(\pi n). \quad (3.8)$$

Para a situação em que $U = 0$, o termo a direita do Hamiltoniano de Hubbard (3.7) se anula. Conseqüentemente, esse Hamiltoniano se tornaria essencialmente cinético, ou seja,

³ Também conhecido como modelo de tight-binding.

⁴ $a \leq \lambda_{TF}$.

seria o modelo de tight-binding unidimensional, como visto no capítulo 2.1 com a energia do estado fundamental dada pela equação (2.16).

Por último, temos a expressão para $n = 1$ e valor de $U \neq 0$ [37],

$$e^{\text{Homog.}}(n = 1, t, U) = -4t \int_0^\infty \frac{J_0(x) J_1(x)}{x \left(1 + \exp\left(\frac{xU}{2t}\right)\right)} dx. \quad (3.9)$$

Onde J_0 e J_1 são as funções de Bessel [52] de ordem zero e primeira ordem respectivamente, n é a densidade eletrônica, t retrata o parâmetro de "hopping" dado pela equação (3.3) e U expressa a interação eletrônica (3.6). Para a ocupação de sítio entre $1 < n < 2$, podemos usar a relação exata:

$$e^{\text{Homog.}}(n > 1, t, U) = e^{\text{Homog.}}(2 - n, t, U) + U(n - 1), \quad (3.10)$$

no qual representa a transformação partícula-buraco do modelo de Hubbard homogêneo.

Para os parâmetros $U \neq 0$ e $n = 1$, o modelo Hubbard unidimensional homogêneo é um isolante de Mott [20, 21]. Seu espectro de energia apresenta um gap que pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta_{\text{Gap}} = v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^+) - v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^-) = \left. \frac{\partial e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)}{\partial n} \right|_{1^-}^{1^+}, \quad (3.11)$$

sendo que $v_{xc}^{\text{Homog.}}$ é o potencial de troca e correlação e $e_{xc}^{\text{Homog.}}$ retrata a energia de troca e correlação do modelo homogêneo, que serão explicados na seção 3.7.1. O potencial de troca e correlação do modelo homogêneo é uma função ímpar com simetria em $n = 1$, portanto $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^+) = -v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^-)$, conseqüentemente a expressão (3.11) pode ser simplificada,

$$\Delta_{\text{Gap}} = 2v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^+) = 2 \left. \frac{\partial e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)}{\partial n} \right|_{1^+}. \quad (3.12)$$

O significado físico do gap da fase de isolante de Mott, é que ele representa a energia de repulsão coulombiana de um elétron. Portanto, para preencher os níveis acima de $n(\epsilon_F > 0) > 1$, devemos vencer esse gap da fase de isolante de Mott dado pela expressão 3.12.

Na figura 13 traçamos o gráfico do potencial troca e correlação do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo em função da densidade. Neste gráfico é possível observar o gap do modelo em sua fase de isolante de Mott. Este gap ocorre devido à descontinuidade do potencial de troca e correlação do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo no limite à esquerda e à direita quando a densidade eletrônica é $n = 1$. Na próxima seção, iremos discutir o modelo de Hubbard bidimensional homogêneo.

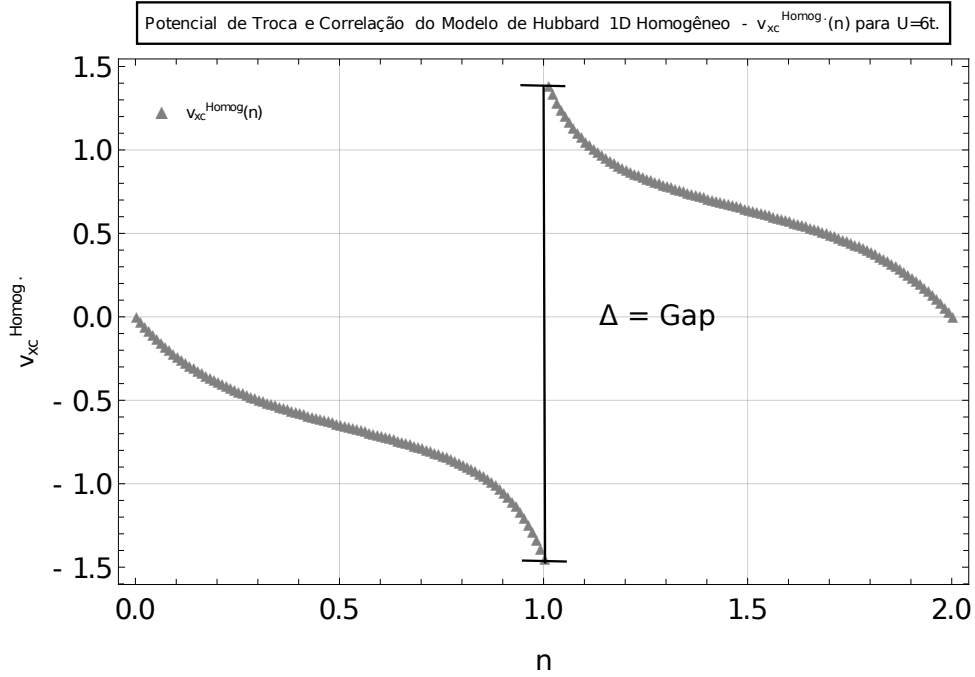


Figura 13 – Gráfico do potencial de troca e correlação do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica - $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$, onde é possível constatar a existência do gap em $v_{xc}^{\text{Homog.}}(1)$ do modelo de Hubbard 1D homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

3.2 Modelo de Hubbard Bidimensional Homogêneo

O modelo de Hubbard bidimensional homogêneo tem um Hamiltoniano similar a expressão (3.7). A figura 14 retrata o modelo de Hubbard bidimensional homogêneo. Portanto hamiltoniano de Hubbard bidimensional homogêneo em segunda quantização e na base $|i, j\rangle$ será:

$$\hat{H} = -t \left[\sum_{i, j=0}^{N_x, N_y} \sum_{\sigma_z} \left(a_{i+1, j, \sigma_z}^\dagger a_{i, j, \sigma_z} + a_{i, j+1, \sigma_z}^\dagger a_{i, j, \sigma_z} + h.c. \right) \right] + U \sum_{i, j=0}^{N_x, N_y} a_{i, j, \uparrow}^\dagger a_{i, j, \uparrow} a_{i, j, \downarrow}^\dagger a_{i, j, \downarrow}. \quad (3.13)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano \hat{H} dado pela expressão (3.13), representa a dinâmica dos elétrons tunelarem entre os sítios vizinhos⁵, representando a fenomenologia metálica do sistema. O segundo termo é a interação intra-sítio, ela expressa a energia coulombiana U entre 2 elétrons ocupando o mesmo sítio, reproduzindo assim o comportamento isolante e de localização dos elétrons. O termo $t_{i, j}$ é o termo de "hopping", já os termos $a_{i, j, \sigma_z}^\dagger$ e a_{i, j, σ_z} são os operadores de criação e destruição de elétrons no sítio $s = (i, j)$ com componente z do spin σ_z . Devido ao princípio de Pauli, devemos ressaltar

⁵ Também conhecido como modelo de tight-binding.

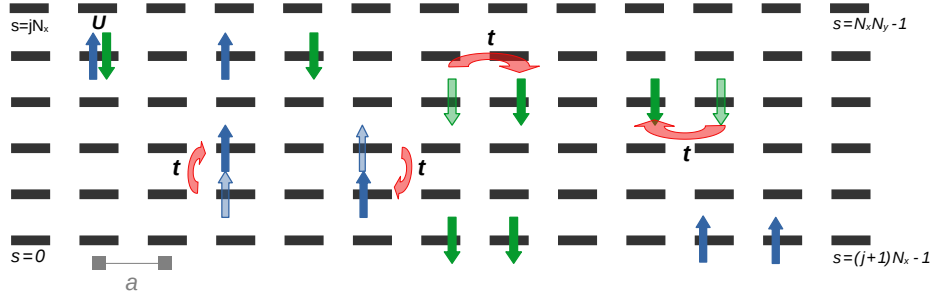


Figura 14 – Imagem demonstrativa do processo de "hopping" do elétron saltar para seus primeiros sítios vizinhos e a energia de repulsão coulombiana de dois elétrons ocupando o mesmo sítio do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo de tamanho de rede a . Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um editor de imagem.

que só podemos criar dois elétrons por sítio, desde que a orientação da componente z do spin desses 2 elétrons, seja oposta uma a outra, $|\uparrow, \downarrow\rangle_z$. O operador de energia intra-sítio, não leva em conta a interação coulombiana entre os elétrons de sítios diferentes, devido ao efeito de blindagem.

Na literatura ainda não existe uma expressão exata para energia do estado fundamental do modelo bidimensional homogêneo. Contudo, este modelo bidimensional apresenta um gap devido a sua fase de isolante Mott [20, 21], assim como no modelo unidimensional. Este gap, no qual é possível observar na figura 15, é dado pela mesma expressão (3.12), entretanto deve-se aplicar a aproximação de "scaling" para energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional [5] que será explicado na seção (3.3).

Como esperado, o gap da fase de isolante de Mott é devido a descontinuidade do potencial de troca e correlação $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ do modelo homogêneo nos limites à esquerda e à direita da densidade eletrônica $n = 1$, retratando a energia de coulombiana de repulsão do elétron. Novamente, temos a questão do custo energético, para acessarmos os níveis acima de $n(\epsilon_F > 0) > 1$, necessitamos superar esse gap da fase de isolante de Mott.

O operador de energia intra-sítio do modelo de Hubbard para $U < 0$, retrata a energia coulombiana de atração de dois elétrons ocupando o mesmo sítio, podendo assim representar os pares de Cooper da teoria BCS [48], no qual, explica a supercondutividade em $T \approx 0$. Visto isso, temos um modelo que busca simular estes pares de elétrons agrupados no material, quando este, está na fase supercondutora.

Os pares de Cooper são pares elétrons condensados em um estado de menor energia. Quando um elétron se move ao longo da rede cristalina, ele atrai cargas positivas próximas, oque também atrairá um outro elétron de componente z de spin oposta ao primeiro elétron. Portanto, existe uma energia de ligação que mantém esses dois elétrons ligados, desde que,

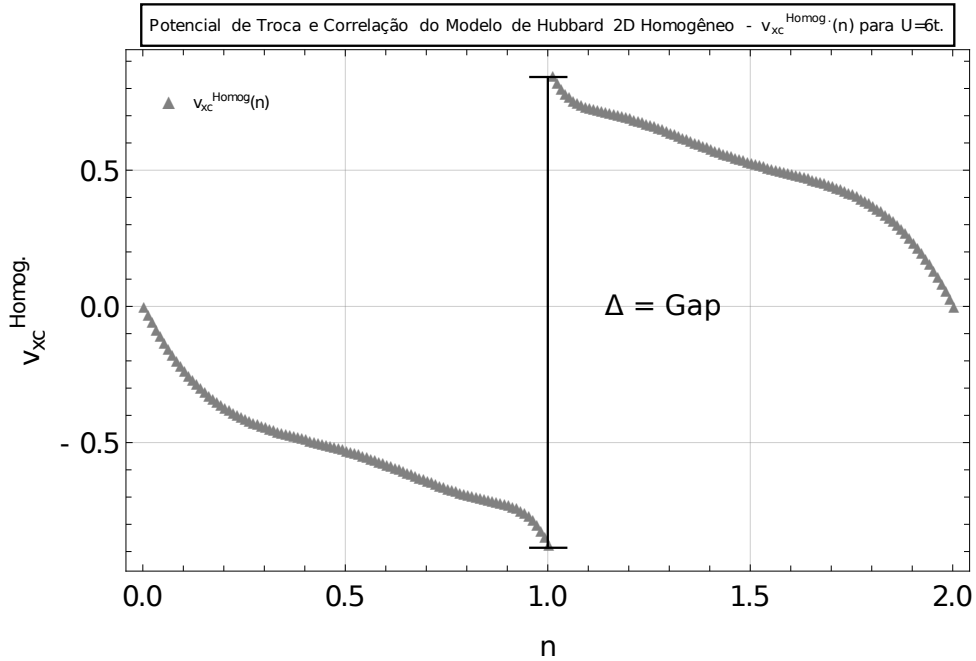


Figura 15 – Gráfico do potencial troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica - $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$. Observa-se um gap em $v_{xc}^{\text{Homog.}}(1)$ para o modelo de Hubbard 2D homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.

ela seja maior que a energia de repulsão dos mesmos. Além disso, esses dois elétrons, só serão mantidos ligados, se a energia de oscilação da rede cristalina (fônons) for menor que esta energia de ligação dos pares de Cooper, o que acontece para $T \approx 0$.

Existem relatos na literatura [33, 34, 35, 36] de supercondutividade à alta temperatura, em determinados tipos de materiais. Dentro destes supercondutores à alta temperatura, existe uma determinada família de materiais chamada de cupratos. Estes compostos supercondutores denominados como cupratos são cristais, porém apresentam em sua estrutura cristalina, uma ou mais de uma camadas planas e sequenciais de átomos de cobre e oxigênio. Aparentemente a supercorrente da fase supercondutora, acontece nesses planos de cobre e oxigênio. Espera-se compreender esse intrigante fenômeno supercondutividade à alta temperatura em cupratos através do modelo de Hubbard bidimensional, para caso de $U > 0$, porém ainda não se sabe, se esse seria o melhor modelo para explicar essa supercondutividade em altas temperaturas como temos nos cupratos.

3.2.1 Uma Breve Discussão Sobre os Cupratos

Em 1986, Bednorz e Muller [34] observaram uma fase supercondutora no bismuto $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$, cuja a temperatura de transição de fase era de aproximadamente $36K$. Após essa descoberta, originou-se um intenso estudo de supercondutores à alta temperatura com a evidência de inéditos compostos, que apresentavam essa fase supercondutora à alta temperatura.

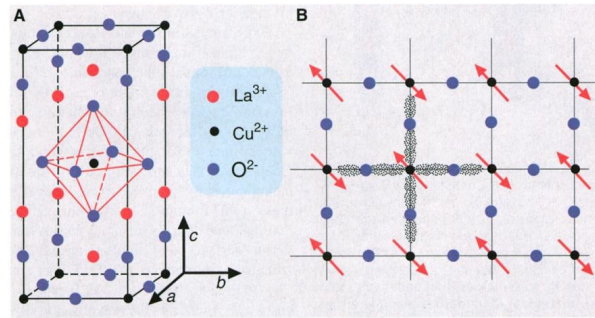


Figura 16 – Fig. 15. (A) Estrutura cristalina do composto de lantânio $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Fig. 15. (B) Esquema do plano cristalino de lantânio, onde nesse plano contém átomos de cobre e oxigênio CuO_2 . Fonte: [35].

Os supercondutores de alta temperatura mais comuns são os cupratos. Diversos exemplos de cupratos como o lantânio, ybaco, família do bismuto, família do mercúrio, etc. podem ser observados na tabela 2. O cuprato é um cristal, em sua estrutura cristalina

Tabela 2 – Exemplos de cupratos e suas respectivas temperaturas críticas de transição. Fonte: [53].

Material	$T_c (K)$
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	36K
$YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$	92K
$Bi_2Sr_2CuO_{6-x}$	35K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$	93K
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_{10-x}$	108K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$	125K
$HgBa_2CuO_{4-x}$	97K
$HgBa_2CaCu_2O_{6-x}$	128K
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-x}$	133K

existe um ou mais planos compostos por átomos de cobre e oxigênio, como esquematizada na figura 16. O diagrama de fase destes cupratos, ainda é um mistério incompreendido pela Física da Matéria Condensada. Isto se deve, a enorme variedade de fenomenologias observada nesses compostos, como pode ser constatado na figura 17.

Apesar dos cupratos serem cristais, a sua estrutura molecular é formada, por uma ou mais camadas planas sequencias de cobre e oxigênio. Ao que parece a supercorrente surge nesses planos de cobre e oxigênio. Outra ressalta, consiste que os elétrons de valência do cobre derivam de orbitais tipo d , por isso, desprezam-se os átomos de oxigênio da rede, considerando-se somente os átomos de cobre devido a sua maior contribuição na superfície de Fermi. Por essas razões, esses materiais são classificados como sistemas bidimensionais, de largura de banda estreita, com uma banda e com os átomos bem localizados na rede cristalina. Por isso o modelo de Hubbard bidimensional pode ser relevante.

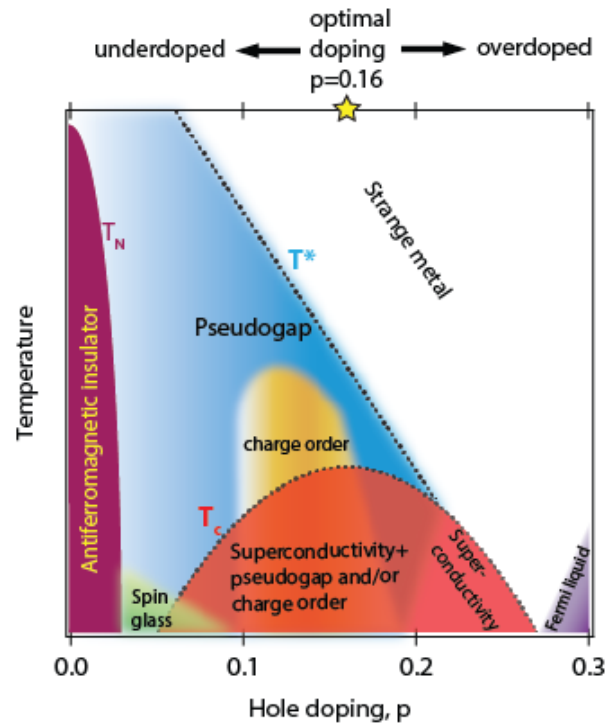


Figura 17 – Diagrama de fases dos cupratos. Figura retirada de [54].

Por essas características dos cupratos, vem o interesse em simular e estudar os cupratos via o modelo de Hubbard bidimensional para $U < 0$. Apesar do modelo de Hubbard bidimensional ser uma de inúmeras teorias aplicadas a estes materiais, com o intuito de compreender e descrever a origem da fenomenologia física da supercondutividade à alta temperatura, espera-se que o modelo de Hubbard bidimensional seja relevante na compreensão dessa fenomenologia física de supercondutividade em alta temperatura, visto que as teorias de Landau [22] e BCS [48] falham em explicar a supercondutividade em altas temperaturas.

3.2.2 Uma Breve Discussão Sobre as Armadilhas de Átomos Ultra-Frios

Ainda não encontramos na literatura, uma expressão analítica exata para a energia do estado fundamental dos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional, diferentemente do modelo unidimensional, na qual, existe uma solução exata [37]. Isto, proporcionou um forte estudo teórico através de aproximações teóricas e cálculos numéricos, com o propósito de encontrar aproximações para a energia do estado fundamental. Os cálculos numéricos só podem ser implementados com um número relativamente pequeno de sítios.

Essa adversidade é um dos motivos para se simular esses modelos, em armadilhas de átomos ultra-frios [3, 4]. Os átomos, se férmions, agem como os elétrons e a rede óptica ⁶ gera o potencial periódico, aprisionando os átomos na armadilha, como temos num cristal.

⁶ Os átomos são aprisionados na armadilha por uma rede óptica que é formada por lasers. Esses lasers emitem ondas eletromagnéticas estacionárias, no qual, reproduzindo a inhomogeneidade do modelo.

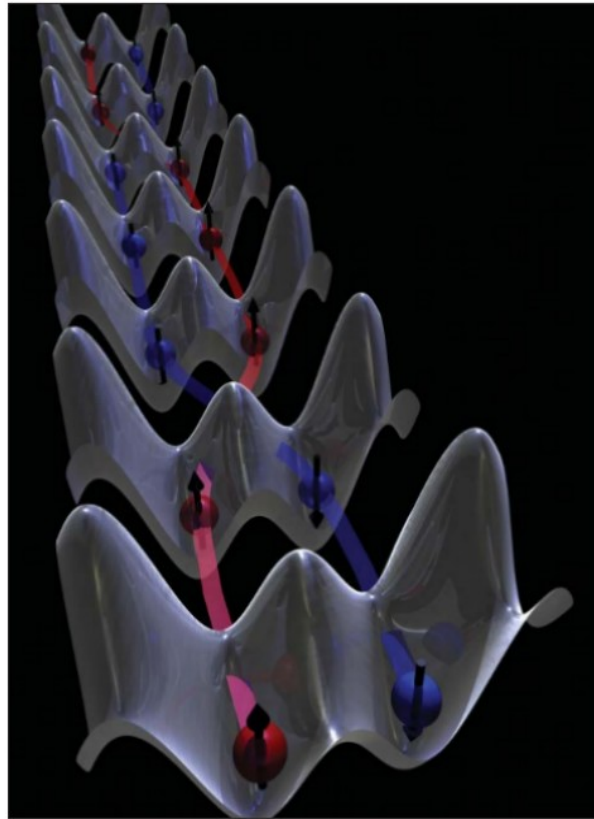


Figura 18 – Figura ilustrativa do esquema de aprisionamento dos átomos através de uma onda eletromagnética estacionária originada pelos Lasers da rede óptica. Fonte: [4].

As características cruciais desses aparatos experimentais é que eles são ajustáveis (t , U), e também são isentos de impurezas e imperfeições de rede. De tal forma, que esse estudo de átomos frios reproduz como o modelo Hubbard se comportaria.

Isso nos propõem, que esses mesmos sistemas de armadilhas de átomos ultra-frios são capazes de equivaler a um computador analógico, com o intuito de investigar o comportamento do modelo de Hubbard em duas ou três dimensões, assim como o seu diagrama de fases. Talvez, esses estudos experimentais de átomos ultra-frios confinado numa armadilha, não solucione a interrogação de qual seria a expressão exata da energia do estado fundamental dos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional. Entretanto, deseja-se saber através desses experimentos o tão procurado diagrama de fase dos modelos de Hubbard $2D$ e $3D$.

Como já dito, a inhomogeneidade desses aparatos experimentais, onde procurou-se emular os modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional, é originada pelo o campo eletromagnético estacionário que foi gerado pelos lasers da rede óptica, confinando os átomos na armadilha, como vemos na figura 18. A Teoria do Funcional da Densidade é uma método feito propriamente para analisar tais sistemas não homogêneos. Como por exemplo, temos a DFT aplicada ao modelo de Hubbard unidimensional inhomogêneo

[38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], todavia, não temos ainda nenhuma referência na literatura de DFT aplicada aos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional não homogêneos.

Visando descrever o modelo de Hubbard bidimensional implementado em armadilhas de átomos ultra-frios, adicionamos um potencial parabólico confinante no modelo de Hubbard bidimensional, que é o responsável por confinar os elétrons na rede de sítios. Devido ao confinamento, gera-se um sistema não-homogêneo, onde a densidade eletrônica diminui ao se afastar do centro da armadilha. Devido a essa inhomogeneidade implementamos a DFT para tratar tal modelo.

Implementamos o cálculo da Teoria do Funcional da Densidade, através do formalismo de Kohn-Sham combinado com a metodologia μ -BALDA, para o modelo de Hubbard bidimensional sob ação de potencial parabólico confinante. Isto foi feito, empregando-se a Aproximação de Densidade Local (LDA) fundamentada em uma aproximação para a energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional, que foi originada via aproximação de "scaling" dimensional não linear [5] a partir do funcional da energia por sítio para o modelo de Hubbard unidimensional [37].

3.3 Desenvolvimento do Funcional de Troca e Correlação para o Modelo de Hubbard Bidimensional via Aproximação de "Scaling" Dimensional Não Linear

Nesta seção, iremos deduzir e compreender a construção do funcional da energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo, $E_{xc}^{\text{Homog.}}[n]$. O conceito físico do funcional da energia de troca e correlação será melhor discutido na seção 3.7.1, porém para não ficar tão vago, vou esclarecer brevemente o significado deste termo. O funcional da energia de troca e correlação contém todas as correções necessárias devido a substituição da energia do sistema interagente pela energia do sistema não interagente.

O êxito da Teoria do Funcional da Densidade resulta de uma eficiente aproximação para o funcional da energia troca e correlação. Existem três funcionais da energia troca e correlação disponíveis na literatura para o modelo de Hubbard unidimensional: LSOC proposta em 2003 por K. Capelle, N. Lima, M. Silva e L. Oliveira [41], LSDA/FN proposta em 2006 por G. Xianlong, M. Polini, M. Tosi, V. Campo Jr, K. Capelle, e M. Rigol [42] e LSDA/FVC proposta em 2012 por V. França, D. Vieira, K. Capelle [44].

Recentemente L. N. P. Vilela et al. propuseram uma aproximação para a energia por sítio dos modelos de Hubbard bidimensional e tridimensional [5], que foi construído a partir da solução exata da energia do estado fundamental modelo de Hubbard unidimensional [37] por meio do método de "scaling" dimensional não linear. Essa técnica de

"scaling" dimensional consiste em determinar as propriedades físicas de um sistema de certa dimensão d , a partir das propriedades conhecidas de um sistema de dimensão menor, $d' < d$.

A energia por sítio do estado fundamental pode ser escrita como a soma da energia por sítio do modelo de tight-binding $\tau(n)$, mais a energia Hartree por sítio $e_{\text{Hartree.}}(n)$, mais a energia de troca e correlação por sítio $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$:

$$e^{\text{Homog.}}(n) = \tau(n) + \frac{u}{4}n^2 + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n). \quad (3.14)$$

Por fim, a energia de troca e correlação por sítio será dada por:

$$e_{xc}^{\text{Homog.}}(n) = e^{\text{Homog.}}(d, u, n) - \tau(n) - \frac{u}{4}n^2. \quad (3.15)$$

O objetivo dessa seção é apresentar a aproximação utilizada nesse trabalho para a função $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$, visto que, dentro da LDA, temos:

$$E_{xc}^{\text{N\~ao homog.}}[n] = \sum_s e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)). \quad (3.16)$$

A expressão da energia por sítio do estado fundamental do modelo de Hubbard para qualquer dimensão maior que um, $e(d > 1, u, n)$, e de densidade eletrônica abrangida no intervalo $0 \leq n(s) \leq 1$, será aproximado pela abordagem denominada como "Nonlinear Scaling Dimensional" desenvolvida por L. N. P. Vilela et al [5]. Para evitar confusão vamos denominá-la $e_{n,l}(d, u, n)$. Caso a densidade eletrônica esteja abrangida no intervalo $1 < n \leq 2$, devemos usar a expressão da energia dada pela equação,

$$e^{\text{Homog.}}(n > 1, t, U) = e^{\text{Homog.}}(2 - n, t, U) + U(n - 1), \quad (3.17)$$

aproveitando-se da transformação partícula-buraco do modelo de Hubbard homogêneo.

A expressão da aproximação não linear da energia por sítio do modelo de Hubbard é aproximada por uma expansão da função $x(u, n)$ até a terceira ordem,

$$e^{\text{Homog.}}(d, u, n) \approx e_{n,l}(d, u, n) = \tau(d, 0, n) \sum_{s=0}^3 \alpha_s x^s(u, n), \quad (3.18)$$

onde $\tau(d, 0, n)$ é a energia do estado fundamental do modelo de tight-binding de dimensão d . Para o caso unidimensional ela é dada pela expressão (2.16), já para o modelo bidimensional para uma determinada densidade eletrônica n , obtemos uma energia de Fermi $\epsilon_F(2, 0, n)$, relacionada a essa densidade eletrônica n , e por fim, a partir dessa $\epsilon_F(2, 0, n)$, encontramos a sua energia do estado fundamental $\tau(2, 0, n(\epsilon_f))$, correspondente, como explicado na seção 2.2. Já o termo $x(u, n)$ é dado por:

$$x(u, n) = \frac{e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{\tau(1, 0, n)} = -\frac{\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}. \quad (3.19)$$

Os coeficientes $\alpha_s(n)$ são dados por:

$$\begin{aligned}\alpha_0(n) &= 0, \\ \alpha_1(n) &= \frac{\tau(1, 0, n)}{\tau(d, 0, n)} \frac{C_1(d)}{C_1(1)}, \\ \alpha_2(n) &= 3 - \frac{\tau(1, 0, n)}{\tau(d, 0, n)} - 2 \frac{\tau(1, 0, n)}{\tau(d, 0, n)} \frac{C_1(d)}{C_1(1)}, \\ \alpha_3(n) &= -2 + \frac{\tau(1, 0, n)}{\tau(d, 0, n)} + \frac{\tau(1, 0, n)}{\tau(d, 0, n)} \frac{C_1(d)}{C_1(1)},\end{aligned}\tag{3.20}$$

onde:

$$C_1(1) = -4 \ln(2) \text{ e } C_1(2) = -4.631788.\tag{3.21}$$

A expressão $e^{\text{Homog.}}(1, u, n)$ é a energia do estado fundamental do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo dado pela equação (3.29).

Com objetivo de simplificar as contas, vamos chamar $b_s(n) = \alpha_s(n) \tau(d, 0, n)$, logo temos:

$$\beta_1(n) = \alpha_1(n) \tau(d, 0, n) = \frac{\tau(1, 0, n) C_1(d)}{\tau(d, 0, n) C_1(1)} \tau(d, 0, n) = \tau(1, 0, n) \frac{C_1(d)}{C_1(1)},\tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}\beta_2(n) &= \alpha_2(n) \tau(d, 0, n) = 3\tau(d, 0, n) - \tau(1, 0, n) - \tau(1, 0, n) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \\ &= 3\tau(d, 0, n) - \tau(1, 0, n) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right)\end{aligned}\tag{3.23}$$

e

$$\begin{aligned}\beta_3(n) &= \alpha_3(n) \tau(d, 0, n) = -2\tau(d, 0, n) + \tau(1, 0, n) + \tau(d, 0, n) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \\ &= -2\tau(d, 0, n) + \tau(1, 0, n) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right).\end{aligned}\tag{3.24}$$

Finalmente, a aproximação não linear da energia por sítio do estado fundamental do modelo de Hubbard para qualquer dimensão é fornecida por:

$$\begin{aligned}e_{n, l}(d, u, n) &= \left[\beta_1(n) x(u, n) + \beta_2(n) x^2(u, n) + \beta_3(n) x^3(u, n) \right] \\ &\quad \tau(d, u, n) \\ &= \tau(1, 0, n) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} x(u, n) \\ &\quad + \left(3\tau(d, 0, n) - \tau(1, 0, n) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right) x^2(u, n) \\ &\quad + \left(-2\tau(d, 0, n) + \tau(1, 0, n) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right) x^3(u, n).\end{aligned}\tag{3.25}$$

Para o caso bidimensional, temos que:

$$\begin{aligned}
e_{n,l}(2, u, n) &= \frac{4.6317788}{4 \ln(2)} e^{\text{Homog.}}(1, u, n) \\
&+ \left(3\tau(2, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.631788}{2 \ln(2)}\right) \right) \\
&\left(\frac{-\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \right)^2 \\
&+ \left(-2\tau(2, 0, n) - \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.631788}{4 \ln(2)}\right) \right) \\
&\left(\frac{-\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \right)^3.
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Substituindo a expressão (3.25) na equação (3.15), encontramos a energia de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard,

$$\begin{aligned}
e_{xc}^{\text{Homog.}}(d, u, n) &= e_{n,l}(d, u, n) - \tau(d, 0, n) - \frac{u}{4}n^2 = \\
&\tau(1, 0, n) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} x(u, n) \\
&+ \left(3\tau(d, 0, n) - \tau(1, 0, n) \left(1 + 2\frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) \right) x^2(u, n) \\
&+ \left(-2\tau(d, 0, n) + \tau(1, 0, n) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) \right) x^3(u, n) \\
&- \tau(d, 0, n) - \frac{u}{4}n^2.
\end{aligned} \tag{3.27}$$

No Caso bidimensional, encontramos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
e_{xc}^{\text{Homog.}}(2, u, n) &= e_{n,l}(2, u, n) - \tau(2, 0, n) - \frac{u}{4}n^2 \\
&= \frac{4.6317788}{4 \ln(2)} e^{\text{Homog.}}(1, u, n) \\
&+ \left(3\tau(2, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.631788}{2 \ln(2)}\right) \right) \\
&\left(\frac{-\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \right)^2 \\
&+ \left(-2\tau(2, 0, n) - \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.631788}{4 \ln(2)}\right) \right) \\
&- \left(\frac{\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \right)^3 - \tau(2, 0, n) - \frac{u}{4}n^2.
\end{aligned} \tag{3.28}$$

A expressão $\tau(2, 0, n)$ é a energia cinética do modelo de tight-binding bidimensional e o termo $e^{\text{Homog.}}(1, u, n)$ é a energia do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo, resolvido analiticamente por Lieb e Wu [37]. O Prof. Vivaldo L. Campo disponibilizou

um programa computacional que resolve numericamente duas integrais acopladas que nos fornecem a solução exata da energia do estado fundamental do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo [41, 45]. A partir destes dados numéricos, é possível gerar uma tabela com os valores numéricos da energia de troca e correlação deste mesmo modelo, e assim, obtém-se a expressão da energia do modelo de Hubbard unidimensional homogêneo:

$$\begin{aligned} e^{\text{Homog.}}(1, u, n) &= \tau(1, 0, n) + \frac{u}{4}n^2 + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n) \\ &= -\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \frac{u}{4}n^2 + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n). \end{aligned} \quad (3.29)$$

A energia de troca e correlação por sítio dada na expressão (3.28) foi desenvolvida numericamente com ajuda de um software computacional, assim como a energia por sítio do modelo de Hubbard unidimensional dada pela equação (3.29). O termo cinético $\tau(1, 0, n)$ retratado pela expressão (2.16) é a energia do estado fundamental do modelo tight-binding unidimensional que por sua vez, tem um valor exato. Por fim, o termo $\tau(2, 0, n)$ representa a energia do estado fundamental do modelo de tight-binding bidimensional, que apesar de ter um equação exata, ainda não existe uma solução analítica para tal expressão, sendo necessário aplicar métodos numéricos para resolvê-la, conforme explicada na seção 2.2.

O potencial de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard é obtido a partir da derivada da energia de troca e correlação por sítio (3.15) em função da densidade eletrônica,

$$\begin{aligned} v_{xc}^{\text{Homog.}}(d, u, n) &= \frac{de_{xc}^{\text{Homog.}}(n)}{dn} = \frac{de_{n,l}(d, u, n)}{dn} - \frac{d\tau(d, 0, n)}{dn} - \frac{u}{4} \frac{dn^2}{dn} \\ &= \frac{de_{n,l}(d, u, n)}{dn} - \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} - \frac{u}{2}n. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Desse modo, iremos calcular a derivada da energia por sítio em (3.25) e substituí-la no primeiro termo do lado direito da expressão (3.30). Temos que:

$$\frac{d\beta_1(n)}{dn} = \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \frac{d\tau(1, 0, n)}{dn} = \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \left(-2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right), \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_2(n)}{dn} &= 3 \frac{d\tau(d, 0, n)}{dn} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \\ &= 3\epsilon_F(d, 0, n) + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_3(n)}{dn} &= -2 \frac{d\tau(d, 0, n)}{dn} - 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \\ &= -2\epsilon_F(d, 0, n) - 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

E por último, obtemos:

$$\begin{aligned}
\frac{dx(u, n)}{dn} &= \frac{\frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} \tau(1, 0, n) - \frac{d\tau(1, 0, n)}{dn} e^{\text{Homog.}}(1, U, n)}{\tau^2(1, 0, n)} \\
&= \frac{1}{\tau(1, 0, n)} \left[\frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{\tau(1, 0, n)} \right] \\
&= -\frac{\pi}{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} - \frac{\pi}{2} \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n).
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Portanto, a partir das expressões (3.31) a (3.34) e substituindo as mesmas na expressão da derivada da energia por sítio (3.25) em função da densidade eletrônica, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{de_{n, l}(d, U, n)}{dn} &= \frac{d\beta_1(n)}{dn} x(u, n) + \frac{d\beta_2(n)}{dn} x^2(u, n) + \frac{d\beta_3(n)}{dn} x^3(u, n) \\
&\quad + \left[\beta_1(n) + 2\beta_2(n)x(u, n) + 3\beta_3(n)x^2(u, n) \right] \frac{dx(u, n)}{dn} \\
&= -\frac{C_1(d)}{C_1(1)} 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n) \\
&\quad + \left[3 \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right] x^2(u, n) \\
&\quad - \left[2 \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right] x^3(u, n) \\
&\quad - \left[\frac{\pi}{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} + \frac{\pi}{2} \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n) \right] \\
&\quad \left[-\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} + 2 \left(3\tau(d, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
&\quad \left. \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right] x(u, n) - \\
&\quad - \left(2\tau(d, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)} \right) \right) 3x^2(u, n) \Big].
\end{aligned} \tag{3.35}$$

No caso bidimensional a expressão (3.35) é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{de_{n,l}(2, u, n)}{dn} = & -\frac{4.6317788}{2 \ln(2)} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n) \\
 & + \left[3 \frac{\epsilon_F(2, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.6317788}{2 \ln(2)}\right) \right] x^2(u, n) \\
 & - \left[2 \frac{\epsilon_F(2, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.6317788}{4 \ln(2)}\right) \right] x^3(u, n) \\
 & - \left[\frac{\pi}{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} + \frac{\pi}{2} \cot\left(n \frac{\pi}{2}\right) x(u, n) \right] \\
 & \left[-\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\pi} \frac{4.6317788}{\ln(2)} + 2 \left(3\tau(2, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
 & \left. \left(1 + \frac{4.6317788}{2 \ln(2)}\right) \right] x(u, n) - \\
 & \left. - \left(2\tau(2, 0, n) + \frac{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\pi} \left(1 + \frac{4.6317788}{4 \ln(2)}\right)\right) 3x^2(u, n) \right], \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

onde:

$$x(d, u, n) = -\frac{\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}. \tag{3.37}$$

Finalmente, se substituirmos a expressão (3.35), na equação (3.30), obtemos o potencial de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard,

$$\begin{aligned}
 v_{xc}^{\text{Homog.}}(d, u, n) = & \frac{de_{xc}^{\text{Homog.}}(d, u, n)}{dn} = \frac{de_{n,l}(d, u, n)}{dn} - \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} - \frac{u}{4}n \\
 = & -\frac{C_1(d)}{C_1(1)} 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n) \\
 & + \left[3 \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) \right] x^2(u, n) \\
 & - \left[2 \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) \right] x^3(u, n) \\
 & - \left[\frac{\pi}{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} + \frac{\pi}{2} \cot\left(n \frac{\pi}{2}\right) x(u, n) \right] \\
 & \left[-\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{C_1(d)}{C_1(1)} + 2 \left(3\tau(d, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
 & \left. \left(1 + 2 \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) \right] x(u, n) - \left(2\tau(d, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \\
 & \left. \left(1 + \frac{C_1(d)}{C_1(1)}\right) 3x^2(u, n) \right] \frac{\epsilon_F(d, 0, n)}{t} - \frac{u}{4}n. \tag{3.38}
 \end{aligned}$$

Para o caso bidimensional

$$\begin{aligned}
v_{xc}^{\text{Homog.}}(2, u, n) &= \frac{de_{xc}^{\text{Homog.}}(2, u, n)}{dn} = \frac{de_{n, l}(2, u, n)}{dn} - \frac{\epsilon_F(2, 0, n)}{t} - \frac{u}{2}n \\
&= -\frac{4.6317788}{2 \ln(2)} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) x(u, n) \\
&+ \left[3 \frac{\epsilon_F(2, 0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.6317788}{2 \ln(2)}\right) \right] x^2(u, n) \\
&- \left[2 \frac{\epsilon_F(2, -0, n)}{t} + 2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{4.6317788}{4 \ln(2)}\right) \right] x^3(u, n) \\
&- \left[\frac{\pi}{4 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \frac{de^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{dn} + \frac{\pi}{2} \cot\left(n \frac{\pi}{2}\right) x(u, n) \right] \\
&\left[-\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\pi} \frac{4.6317788}{\ln(2)} + 2 \left(3\tau(2, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
&\left. \left(1 + \frac{4.6317788}{2 \ln(2)}\right) x(u, n) - \left(2\tau(2, 0, n) + \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
&\left. \left(1 + \frac{4.6317788}{4 \ln(2)}\right) 3x^2(u, n) \right] - \epsilon_F(2, 0, n) - \frac{u}{4}n,
\end{aligned} \tag{3.39}$$

sendo que:

$$x(u, n) = -\frac{\pi e^{\text{Homog.}}(1, u, n)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)} = -\frac{\pi \left(-\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \frac{u}{4}n^2 + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)\right)}{4 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}. \tag{3.40}$$

Como observa-se no Figura 8, é possível associar uma determinada densidade eletrônica à sua energia de fermi, desde que se aplique o cálculo numérico de bisseção. Então, através de uma densidade eletrônica abrangida no intervalo $0 \leq n \leq 2$, obtemos à sua energia de Fermi $-4 \leq \frac{\epsilon_F(2, 0, n)}{t} \leq 4$ correspondente via método de bisseção que foi implementada no programa numérico.

3.4 LDA - Aproximação da Densidade Local

Essa metodologia da LDA foi proposta por Hohenberg e Kohn [55], ela é a mais simples e ainda é bastante utilizada. Como pode ser visto na figura 19, a LDA consiste em substituir, localmente, um sistema inhomogêneo por um sistema homogêneo, desde que se conheça a energia de troca e correlação do sistema homogêneo, como executamos na seção 3.3.

Em outras palavras, já explicando e aplicando a LDA no contexto deste trabalho. Para a tratamento do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi, a LDA consiste fazer uma soma global da energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, que é equivalente ao funcional da energia do

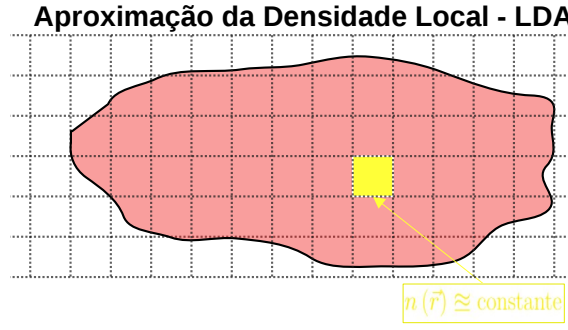


Figura 19 – Ilustração esquemática da aproximação da densidade local - LDA. Fonte: Figura editada e adaptada de [59].

modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo,

$$E^{\text{TF}}[n] = \sum_s \left(e^{\text{Homog.}}(n(s)) + v_{\text{Ext.}}(s(i, j))n(s) \right), \quad (3.41)$$

$$e^{\text{Homog.}}(n(s)) = \tau_{2D}(n(s)) + \frac{U}{4}n^2(s) + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)).$$

Para o caso da DFT aplicada o modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, somaremos cada contribuição da energia de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard bidimensional, que corresponde ao funcional da energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Logo, o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo através da DFT é dado por:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + \sum_s v_{\text{Ext.}}(s(i, j))n(s) + E_{xc}^{\text{Não homogêneo}}[n], \quad (3.42)$$

onde o funcional de troca e correlação do modelo não homogêneo é aproximado por:

$$E_{xc}^{\text{Não homogêneo}}[n] = \sum_s e_{xc}^{\text{Homogêneo}}(n(s)). \quad (3.43)$$

Sendo que $e_{xc}^{\text{Homogêneo}}(n(s))$ retrata a energia de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard bidimensional.

Só é possível utilizar a aproximação da LDA, se conhecermos a dependência da energia de troca e correlação do sistema homogêneo com a sua densidade eletrônica, como fizemos na seção 3.3. Para melhores esclarecimentos consultar [56, 45, 57, 58].

3.5 Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação de Thomas-Fermi (TF)

Por volta de 1927, Thomas e Fermi propuseram uma aproximação para o cálculo da energia do estado fundamental de um sistema, sem a imposição de saber a função de onda Ψ , como usualmente comum na mecânica quântica. O modelo de Thomas-Fermi é

um precursor da DFT, pois também considera a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como variável chave para tratar o problema físico em questão, através de um ciclo autoconsistente.

Suponha a função de onda $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ um autoestado de um Hamiltoniano de um sistema físico de muitos corpos. Existe $N!$ permutações distintas dos índices $1, 2, \dots, N$ que nos daria a mesma densidade de probabilidade $|\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2$ da função de onda $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. Portanto:

$$N!|\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_N, \quad (3.44)$$

é a probabilidade de achar qualquer elétron no elemento infinitesimal de volume $d^3r_1 \dots d^3r_N$.

A $n(\vec{r}_1)$ retrata a probabilidade de encontrar um elétron no elemento de volume d^3r_1 , localizado em \vec{r}_1 , sendo que os elétrons restantes se encontram nas demais posições. Assim:

$$n(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (3.45)$$

Façamos a troca de variável $n(\vec{r}_1) \equiv n(\vec{r})$, com \vec{r} colocado numa posição qualquer do sistema. Portanto,

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N, \quad (3.46)$$

onde, N é o numero de elétrons e a equação (3.46) é o vínculo do sistema.

Então, como é possível determinar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, se não conhecermos o autoestado do Hamiltoniano do sistema em questão? A resposta para essa pergunta, é que devemos procurar uma densidade eletrônica $n(\vec{r})$, que minimize o funcional da energia do sistema interagente via aproximação de Thomas-Fermi vinculado a expressão (3.46). Sendo que, o funcional da energia do sistema interagente, já acrescenta a energia de troca e correlação do sistema homogêneo $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$. Então a ideia, é usarmos a aproximação de Thomas-Fermi no modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante.

Portanto, minimizando a energia do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante via aproximação de Thomas-Fermi, sob a restrição $\sum_{s'} n(s') = N$, temos:

$$\frac{\partial \left(\sum_{s'} \left(e^{\text{Homog.}}(n(s')) + \overbrace{v_{\text{Ext.}}(s'(i, j))}^{k_x i^2 + k_y j^2} \right) n(s') \right) - \mu \overbrace{\sum_{s'} n(s')}^N}{\partial n(s)} = 0. \quad (3.47)$$

Onde μ é o potencial químico, N é o número de elétrons, $n(s)$ é a densidade eletrônica e $E^{\text{TF}}[n]$ é dado por:

$$E^{\text{TF}}[n] = \sum_s \left(e^{\text{Homog.}}(n(s)) + v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) n(s) \right), \quad (3.48)$$

onde:

$$e^{\text{Homog.}}(n(s)) = \tau_{2D}(n(s)) + \frac{U}{4}n^2(s) + e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)). \quad (3.49)$$

Sendo que $\tau_{2D}(n)$ representa a energia por sítio do estado fundamental do modelo de tight-binding bidimensional ela é obtida numericamente, como explicado na seção 2.2. O segundo termo é valor esperado do operador de interação intra-sítio \hat{H}_U do modelo bidimensional⁷. Portanto, para encontrarmos tal expressão, devemos encontrar o valor médio do operador \hat{H}_U para o autoestado $|GS\rangle = \prod_{\vec{k} | E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} c_{\vec{k}, \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}, \downarrow}^\dagger |0\rangle$,

$$\begin{aligned} \langle GS | \hat{H}_U | GS \rangle &= \langle GS | U a_{i,j,\uparrow}^\dagger a_{i,j,\uparrow} a_{i,j,\downarrow}^\dagger a_{i,j,\downarrow} | GS \rangle \\ &= \langle GS | \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} U \frac{\exp\left(I(\vec{k}_2 + \vec{k}_4 - \vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}a\right)}{N_s^2} \\ &\quad c_{\vec{k}_1, \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2, \uparrow} c_{\vec{k}_3, \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_4, \downarrow} | GS \rangle = \frac{U}{4}n^2(s), \end{aligned} \quad (3.50)$$

como temos no 2º termo da expressão 3.49. Este valor médio do operador da energia intra-sítio é análogo ao valor esperado do operador eletrostático \hat{U}_{ee} . Porém, no modelo de Hubbard não existe o termo de troca pois a interação entre os elétrons de σ_z opostos só ocorre no mesmo sítio. O terceiro termo $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ é a energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo dado pela expressão (3.28), por último temos o potencial externo,

$$v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) = k_x i^2 + k_y j^2, \quad (3.51)$$

com um aspecto parabólico confinante, ele tem a finalidade de prender os elétrons no centro da rede bidimensional.

Voltando à equação (3.47), na qual minimiza-se a energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi, sob o vínculo $\sum_{s'} n(s') = N$,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \tau_{2D}(n(s))}{\partial n(s)} + \frac{U}{4} \frac{\partial n^2(s)}{\partial n(s)} + \frac{\partial e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))}{\partial n(s)} + \frac{\partial v_{\text{Ext.}}(s(i, j))n(s)}{\partial n(s)} = \\ &= \mu \sum_{s'} \frac{\partial n(s')}{\partial n(s)}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

⁷ É necessário mudarmos a base do operador \hat{H}_U , fazendo uma projeção para a base dos momentos a uma função da posição, $a_{i,j,\sigma_z}^\dagger = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma_z}^\dagger \frac{\overbrace{\exp(-I(k_x i a + k_y j a))}^{c_{\vec{k},\sigma_z} a_{i,j,\sigma_z}^\dagger}}{\sqrt{N_s}}$.

Os termos da equação (3.52) são respectivamente:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_F(d, 0, n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) &= \frac{\partial \tau_{2D}(n(s))}{\partial n(s)} \rightsquigarrow \\
 &\rightsquigarrow \text{Potencial da energia de Fermi do modelo de tight-binding 2D,} \\
 v_{\text{Hartree}}(n(s)) &= \frac{U}{4} \frac{\partial n^2(s)}{\partial n(s)} = \frac{U}{2} n(s) \rightsquigarrow \text{Potencial de Hartree,} \\
 v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)) &= \frac{\partial e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))}{\partial n(s)} \rightsquigarrow \text{Potencial de troca e correlação homogêneo e} \\
 v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) &= \frac{\partial v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) n(s)}{\partial n(s)} = k_x i^2 + k_y j^2 \rightsquigarrow \text{Potencial externo.}
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Portanto, a partir da equação 3.51 encontramos:

$$\begin{aligned}
 \mu^{\text{TF}} &= \overbrace{\epsilon_F(2, 0, n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) + \frac{U}{2} n(s) + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))}^{\mu_{\text{Homog.}}(n(s))} \\
 &\quad + \underbrace{k_x i^2 + k_y j^2}_{v_{\text{Ext.}}(s(i, j))},
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

a energia de fermi do modelo de tight-binding bidimensional é obtida via o método numérico de bisseção para uma respectiva densidade eletrônica, a expressão do $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))$ é dada pela expressão (3.39).

No gráfico 20, vemos que o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo é uma função que depende da densidade,

$$\mu_{\text{Homog.}}(n) = \epsilon_F(2, 0, n) + \frac{U}{2} n + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n). \tag{3.55}$$

O $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ também é uma função ímpar com simetria em torno de $n = 1$, ou melhor dizendo, $\mu_{\text{Homog.}}(n < 1) = -\mu_{\text{Homog.}}(2 - n)$. Se analisarmos o $\mu_{\text{Homog.}}(1)$, vemos o seu gap da fase de isolante de Mott, seria relevante analisar o potencial químico homogêneo nos pontos próximos a $n = 1$,

$$\mu_{\text{Homog.}}^- = \mu_{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^-) = \frac{U}{2} + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^-), \tag{3.56}$$

$$\mu_{\text{Homog.}}^+ = \mu_{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^+) = \frac{U}{2} + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^+). \tag{3.57}$$

Como $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^+) = -v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightsquigarrow 1^-)$, temos que:

$$U = \mu_{\text{Homog.}}^- + \mu_{\text{Homog.}}^+. \tag{3.58}$$

Para implementarmos o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi, precisamos determinar univocamente o valor da densidade eletrônica através de um dado valor do potencial

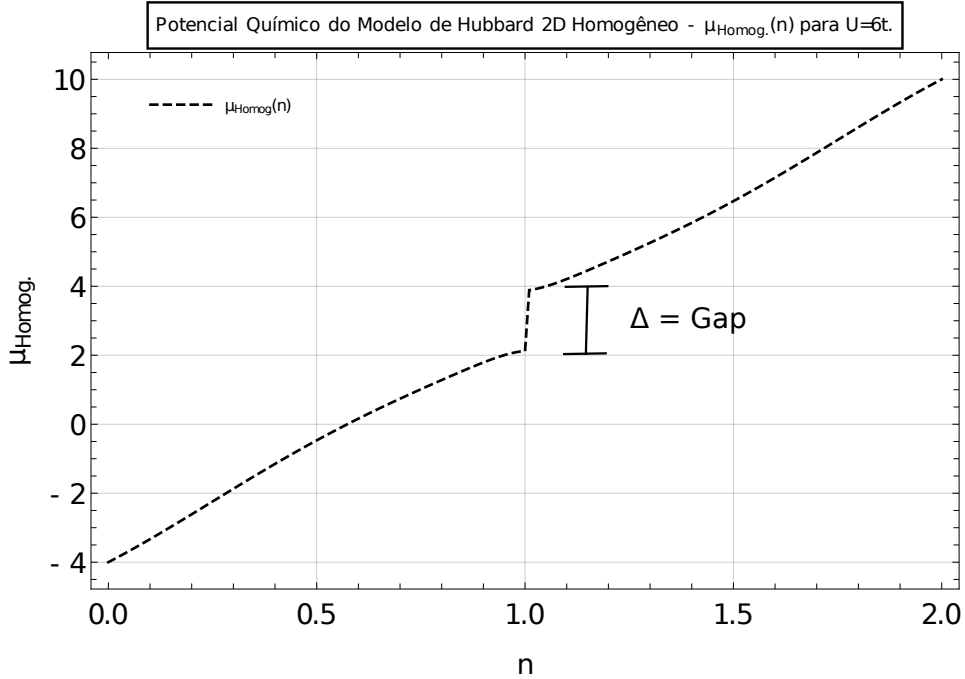


Figura 20 – Gráfico do potencial químico do modelo de Hubbard 2D homogêneo para $U = 6$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo, como vemos no gráfico 20. A interpolação da densidade eletrônica em função do potencial químico do sistema homogêneo é feita do seguinte modo:

- Se $\mu_{\text{Homog.}}(n) \leq -4$ a densidade eletrônica correspondente seria: $n = 0$.
- Na circunstância em que o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo está no intervalo $-4 < \mu_{\text{Homog.}}(n) < \mu_{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^-)$, precisa interpolar os dados da densidade eletrônica em função do potencial químico do modelo homogêneo.
- Caso o potencial químico do sistema homogêneo esteja abrangido entre $\mu_{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^-) \leq \mu_{\text{Homog.}}(n) \leq \mu_{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^+)$ o valor da ocupação por sítio é $n = 1$.
- No cenário em que $\mu_{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^+) < \mu_{\text{Homog.}}(n) < U + 4$, novamente é necessário interpolar os dados da densidade eletrônica em função do potencial químico, aproveitando da simetria do potencial químico do sistema homogêneo em torno de $n = 1$.
- Por último, se $\mu_{\text{Homog.}}(n) \geq 4 + U$ a densidade correspondente seria $n = 2$.

Como observamos na figura 21, o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi começa a

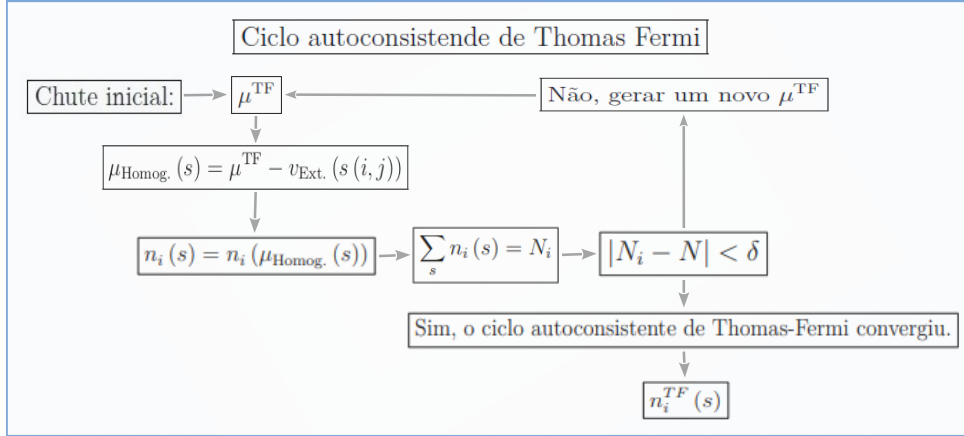


Figura 21 – Ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um editor de imagem.

partir de um chute qualquer do potencial químico μ^{TF} ⁸. A partir da diferença:

$$\mu_{\text{Homog.}}(s) = \mu_{\text{TF}} - v_{\text{Ext.}}(s(i, j)), \quad (3.59)$$

obtemos o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo ao longo da rede, é a uma respectiva densidade eletrônica por sítio $n_i(s)$, que é encontrada a partir de uma interpolação de dados do potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo,

$$n_i(s) = n(\mu_{\text{Homog.}}(s)). \quad (3.60)$$

Logo, à somatória da densidade eletrônica sobre todos os sítios, nos fornecerá o número total de elétrons via aproximação de Thomas-Fermi, ou seja, $\sum_s n_i(s) = N_i$.

Como vemos na figura 21, o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi terminará, se seu critério de convergência for satisfeito, $|N_i - N| < \delta$. Caso $|N_i - N| \geq \delta$, deve-se ajustar o potencial químico μ_{TF} , de modo que satisfaça o vínculo $\sum_s n(s) = N$, dentro de um certo intervalo de tolerância. Com o objetivo de facilitar o entendimento, chamaremos a densidade eletrônica que satisfaz o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi de $n^{\text{TF}}(s)$ e conseqüentemente seu número de elétrons de N^{TF} .

A aproximação do modelo de Thomas-Fermi não é suficientemente precisa se comparada à DFT. A principal diferença entre a aproximação de Thomas-Fermi e do cálculo de DFT, é que no caso da aproximação de Thomas-Fermi utiliza-se a aproximação da LDA na energia por sítio e na energia de troca e correlação. Na DFT, somente se aplica a LDA para a energia de troca e correlação. O motivo para termos discutido os conceitos da aproximação de Thomas-Fermi é que iremos utilizá-la no formalismo $\mu - \text{BALDA}$ que sera discutida na seção 3.7.2. Além disso, iremos comparar os resultados numéricos obtidos da aproximação de Thomas-Fermi com o formalismo $\mu - \text{BALDA}$.

⁸ É recomendável chutar um valor μ_{TF} próximo ao intervalo, $-4 \leq \mu^{\text{TF}} \leq U + 4$.

3.6 Teoria do Funcional da Densidade Aplicada ao Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo

Nesta seção introduziremos e discutiremos os principais conceitos da Teoria do Funcional da Densidade. Visto que a Teoria do Funcional da Densidade via formalismo de Kohn-Sham alterada pela metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2], será a metodologia aplicada para encontrar o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Isto será realizado utilizando uma Aproximação de Densidade Local para energia por sítio do modelo de Hubbard bidimensional, que foi construída pelo método de "scaling" dimensional não linear [5] através da solução exata do modelo unidimensional, como discutido na seção 3.3.

3.6.1 Introdução à Teoria do Funcional da Densidade

Como citado antes, é corriqueiro encontrar complicações em resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos $N \gg 1$, em virtude da sua enorme dificuldade em solucionar uma equação diferencial de muitos corpos no espaço $3D$. Outra forma de contornar esse problema, seria desenvolver metodologias de cálculo mais eficientes computacionalmente. Como por exemplo, temos a Teoria do Funcional da Densidade.

Desde sua criação, a Teoria do Funcional da Densidade DFT se tornou umas das metodologias mais utilizadas no cálculo de estruturas eletrônicas. A razão é que esta teoria precisa apenas conhecer a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, como variável essencial para conhecermos os observáveis do seu sistema e não uma função de onda $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, como normalmente fazemos em mecânica quântica, o que seria, em geral, impraticável numericamente.

A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade vem crescendo muito nos últimos anos. Nestas últimas décadas, tem se mostrado uma das abordagens mais eficientes para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturas em sólidos e moléculas. Não é à toa que há descrições da DFT em trabalhos acadêmicos na Física, Química e Ciências dos Materiais.

A DFT foi formulada por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [55]. Em 1965, W. Kohn e L. J. Sham publicaram o artigo [1], nesse mesmo artigo, foi proposto um esquema para encontrar a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia do sistema interagente, por meio de um cálculo autoconsistente de um sistema não interagente submetido a um potencial efetivo. Consideram-se esses dois trabalhos acadêmicos como os alicerces da Teoria do Funcional da Densidade. Walter Kohn veio a ser agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998 [60], juntamente com John A. Pople.

Aplicando o formalismo de W. Kohn e L. J. Sham [1], consegue-se contornar a complexidade em resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos através da metodologia



Figura 22 – Fotos de P. Hohenberg, J. L. Sham, W. Kohn e John A. Pople. Fonte: Figuras retiradas do google imagens.

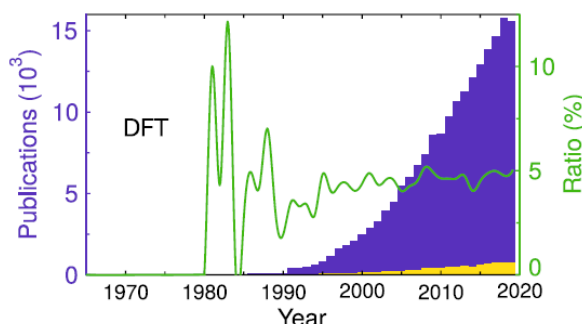


Figura 23 – Números de trabalhos acadêmicos publicados por ano de 1980 a 2020 relacionada a DFT. A contribuição da América Latina e global são representados em amarelo e roxo, respectivamente, a linha verde representa a proporção da colaboração da América Latina em relação a contribuição global. Fonte: Figura retirada de [62].

do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, que nos garante que a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que minimiza o funcional da energia de um sistema auxiliar⁹, também minimizará o funcional da energia do sistema interagente. O sistema não interagente é submetido a um potencial efetivo dado pela soma do potencial externo, do potencial Hartree e do potencial de troca e correlação. Esses dois últimos incorporam o efeito das interações coulombianas entre as partículas. O sucesso da DFT depende de aproximações precisas para o chamado funcional da energia de troca e correlação.

Apesar do grande sucesso em contornar o obstáculo em resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos, a implementação da DFT na comunidade acadêmica começou a crescer após o ano de 1990. Isto porque, só foi possível encontrar boas aproximações para o funcional de troca e correlação após o cálculo da energia do estado fundamental do gás de elétrons homogêneo¹⁰ ter sido realizado numericamente via o método de Monte Carlo Quântico [61]. É possível ver a diferença de quantidade de trabalhos publicados por ano na figura 23 com o passar dos anos. Sendo que os artigos de P. Hohenberg e W. Kohn [55], W. Kohn e L. J. Sham [1] e J.P. Perdew [63] estão entre os mais citados dos últimos 100 anos da família Physical Review [64, 65, 66].

⁹ Sistema não interagente sob ação de um potencial efetivo.

¹⁰ Modelo de Jellium na Física de Muitos Corpos.

3.6.2 Princípio Variacional

O princípio variacional é um método muito eficaz para resolver problemas de condição de contorno, ou seja, são aqueles que podem ser expressos como um problema de minimização do funcional S via cálculo variacional,

$$\frac{\delta S}{\delta f} = 0. \quad (3.61)$$

Um exemplo de tal problema de condição de extremo é a equação de Schrödinger independente do tempo, ela é dedutível através do cálculo de variações.

Teorema 1 : *A equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional*

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.62)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano de um sistema físico qualquer.

Existe um autoestado $|\psi\rangle$ que minimiza esse valor médio e satisfaz a equação de Schrödinger. Portanto, a equação de Schrödinger é compatível ao teorema do variacional.

Prova 1 : *Seja a variação $\delta\psi$ de um autoestado $|\psi\rangle$, portanto $|\psi\rangle \mapsto |\psi + \delta\psi\rangle$, à qual corresponde uma variação da energia $E \mapsto E + \delta E$. Então usando método variacional, obtemos:*

$$\begin{aligned} E + \delta E &= \frac{\langle \psi + \delta\psi | \hat{H} | \psi + \delta\psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \end{aligned} \quad (3.63)$$

logo,

$$\delta E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle - E \langle \psi | \delta\psi \rangle - E \langle \delta\psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \quad (3.64)$$

até primeira ordem em $|\delta\psi\rangle$. Então,

$$\delta E = \frac{\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle + c.c}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \quad (3.65)$$

onde *c.c.* refere-se ao complexo conjugado. Da condição de extremo $\delta E = 0$, resulta em

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle + c.c = 0, \quad (3.66)$$

e como $|\delta\psi\rangle$ é arbitrário, concluímos que

$$(\hat{H} - E) | \psi \rangle = 0, \quad (3.67)$$

obtendo assim, a equação de Schrödinger independente do tempo.

Teorema 2 : Se $|\psi\rangle$ é um autoestado de um sistema físico descrito por um Hamiltoniano \hat{H} , O valor esperado da sua energia será maior ou igual do que a energia E_0 do estado fundamental $|\psi_0\rangle$.

Prova 2 : Considere a seguinte equação de Schrödinger:

$$\hat{H} |\psi_a\rangle = E_a |\psi_a\rangle, \quad (3.68)$$

onde os autoestados $|\psi_a\rangle$ do Hamiltoniano \hat{H} formam uma base completa de vetores ortonormais entre si. Como os autovetores do operador \hat{H} formam um conjunto completo, é possível escrever qualquer estado $|\psi\rangle$ em termos dessa base de vetores $|\psi_a\rangle$, portanto:

$$|\psi\rangle = \sum_a C_a |\psi_a\rangle. \quad (3.69)$$

Normalizando a expressão (3.69), temos:

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{a, a'} C_a^* C_{a'} \langle\psi_a|\psi_{a'}\rangle = \sum_a |C_a|^2, \quad (3.70)$$

onde $0 \leq |C_a| \leq 1$, para qualquer a .

Consequentemente a expressão (3.62), torna-se:

$$E[\psi] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_a E_a |C_a|^2. \quad (3.71)$$

Como o estado fundamental tem energia E_0 , temos que $E_0 \leq E_a$. Então, temos que:

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \sum_a E_a |C_a|^2 \geq E_0 \sum_a |C_a|^2 = E_0, \\ E[\psi] &= \sum_a E_a |C_a|^2 \geq E_0. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Concluindo assim que a energia de um estado arbitrário qualquer, sempre será maior ou igual à energia do estado fundamental, desde que esse autoestado não seja degenerado. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada nas seguintes referências [58, 65].

3.6.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [55]. Considerando um sistema de N elétrons descritos pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{Ext.}}, \quad (3.73)$$

em que \hat{T} é o operador da energia cinética, \hat{U}_{ee} é o operador energia coulombiana e $\hat{V}_{\text{Ext.}}$ é o potencial externo.

Teorema 3 : Hohenberg e Kohn demonstraram que o potencial externo $V_{Ext.}(\vec{r})$ sentido pelo elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Ou seja, a densidade eletrônica é a variável chave para determinar o estado fundamental de um Hamiltoniano único [55].

A prova do teorema 3 consiste em uma suposição de redução por absurdo. Seguindo a ideia do artigo [55], considerando dois potenciais externos distintos $V_{Ext.,1} \neq V_{Ext.,2}$, tenham estados fundamentais com funções de onda $\psi_0^{(1)}$ e $\psi_0^{(2)}$ e não degeneradas, porém esses autoestados dão origem a mesma densidade eletrônica $\sum_{k_1=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} |\psi_{k_1, \sigma_z}(\vec{r})|^2 = \sum_{k_2=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu_z} |\psi_{k_2, \mu_z}(\vec{r})|^2 = n_0(\vec{r})$.

Prova por Suposição 1 : Consideremos que $V_{Ext.}^{(1)}$ e $V_{Ext.}^{(2)}$ dão origem a mesma densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental $|\psi_0^{(1)}\rangle$ e $|\psi_0^{(2)}\rangle$.

A partir do princípio variacional, obtemos:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{Ext.}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi_0^{(2)} | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{Ext.}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle, \quad (3.74)$$

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &< \langle \psi_0^{(2)} | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{Ext.}^{(1)} + \hat{V}_{Ext.}^{(2)} - \hat{V}_{Ext.}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle, \\ E_0^{(1)} &< E_0^{(2)} + \langle \psi_0^{(2)} | \hat{V}_{Ext.}^{(1)} - \hat{V}_{Ext.}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle, \end{aligned} \quad (3.75)$$

ou seja,

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int n_0(\vec{r}) [V_{Ext.}^{(1)}(\vec{r}) - V_{Ext.}^{(2)}(\vec{r})] d^3r. \quad (3.76)$$

Analogamente,

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(2)} | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{Ext.}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle, \quad (3.77)$$

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int n_0(\vec{r}) [V_{Ext.}^{(2)}(\vec{r}) - V_{Ext.}^{(1)}(\vec{r})] d^3r. \quad (3.78)$$

Agora, somando as expressões (3.76) e (3.78), teremos:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \quad (3.79)$$

o que seria uma contradição¹¹.

O erro desta suposição, está no fato de termos considerado que $V_{Ext.}^{(1)} \mapsto \psi_0^{(1)}$ e $V_{Ext.}^{(2)} \mapsto \psi_0^{(2)}$ dão origem a mesma densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$. Então se, $V_{Ext.}^{(1)}(\vec{r}) \neq V_{Ext.}^{(2)}(\vec{r})$, obrigatoriamente deveremos ter que $n_0^{(1)}(\vec{r})$ está associada ao $V_{Ext.}^{(1)}(\vec{r})$, e que $n_0^{(2)}(\vec{r})$ está associada ao $V_{Ext.}^{(2)}(\vec{r})$, tal que $n_0^{(1)}(\vec{r}) \neq n_0^{(2)}(\vec{r})$.

¹¹ Essa demonstração se chama: Redução por absurdo.

Por consequência, em vez de usarmos o potencial externo $V_{\text{Ext.}}(\vec{r})$ para encontrar uma função de onda ψ , a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ pode ser utilizada na especificação do hamiltoniano do sistema. De forma geral, na mecânica quântica, $V_{\text{Ext.}}(\vec{r})$ especifica $\psi_0(\vec{r})$, já no teorema de Hohenberg - Kohn, $n_0(\vec{r})$ especifica $V_{\text{Ext.}}(\vec{r})$. Consequentemente, $\psi_0(\vec{r})$ pode ser escrito como funcional único da densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$,

$$\psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_0[n_0(\vec{r})]. \quad (3.80)$$

Logo o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, nos diz que a densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$ deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado fundamental ψ_0 . Ou seja, o valor esperado do observável físico que é designado pelo operador \hat{O} , pode ser obtido através da densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$ assim como através do autoestado $|\psi_0\rangle$,

$$O = \langle \psi_0[n_0(\vec{r})] | \hat{O} | \psi_0[n_0(\vec{r})] \rangle = O[n_0(\vec{r})]. \quad (3.81)$$

Dado um operador Hamiltoniano \hat{H} de um sistema físico qualquer, podemos definir o funcional da energia deste Hamiltoniano como:

$$E[n] = \langle \psi[n(\vec{r})] | \hat{H} | \psi[n(\vec{r})] \rangle = \langle \psi[n(\vec{r})] | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{Ext.}} + | \psi[n(\vec{r})] \rangle. \quad (3.82)$$

Teorema 4 : A densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental $|\psi_0[n_0(\vec{r})]\rangle$, minimizará o funcional da energia deste hamiltoniano \hat{H} .

Prova 3 : Se $n_0(\vec{r})$ for a densidade eletrônica do estado fundamental $|\psi_0[n_0(\vec{r})]\rangle$ do Hamiltoniano \hat{H} . Dada uma densidade $n(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r})$, então essa densidade corresponderá ou a densidade eletrônica de um autoestado de um outro Hamiltoniano \hat{H}' distinto de \hat{H} , ou, se o autoestado $|\psi_0\rangle$ for degenerado corresponderá a densidade de um outro autoestado $|\psi[n(\vec{r})]\rangle$, do mesmo Hamiltoniano \hat{H} . Na primeira hipótese, pelo princípio variacional, o valor esperado da energia será maior, na segunda hipótese, o valor esperado do funcional energia é o mesmo, em qualquer caso, temos:

$$E[n(\vec{r})] \geq E[n_0(\vec{r})]. \quad (3.83)$$

Portanto, se: $n(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r}) \rightarrow \psi \neq \psi_0$, ou seja, $E > E_0$, e se $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) \rightarrow \psi = \psi_0$, teremos: $E = E_0$.

É possível escrever a equação (3.83),

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi[n(\vec{r})] | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{Ext.}} | \psi[n(\vec{r})] \rangle, \quad (3.84)$$

na forma:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{\text{Ext.}} n(\vec{r}) d^3r, \quad (3.85)$$

cujo o valor mínimo é alcançado através da densidade eletrônica do estado fundamental, $|\psi[n_0(\vec{r})]\rangle$. Sendo que $F[n(\vec{r})]$ é um funcional universal adequado para qualquer sistema físico, já o valor esperado do potencial externo, $\langle\psi[n(\vec{r})]|\hat{V}_{\text{Ext.}}|\psi[n(\vec{r})]\rangle$, depende do sistema em questão.

Os Teoremas de Hohenberg e Kohn nos dizem que a densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental $|\psi[n_0(\vec{r})]\rangle$, especifica um potencial externo $V_{\text{Ext.}}(\vec{r})$, conseqüentemente encontraremos um Hamiltoniano \hat{H} único, desde de que esse autoestado $\psi_0[n_0(\vec{r})]$ não seja degenerado. O segundo teorema, nos fornece uma estratégia para determinar a densidade e a energia do estado fundamental: minimizar o funcional da energia. Portanto, podemos utilizar a densidade eletrônica como variável chave no tratamento de sistemas de muitos corpos. Para melhores esclarecimentos consultar [57, 58, 67, 68, 69]. Na próxima seção discutiremos como é possível encontrar uma aproximação para o funcional da energia de um sistema real, através da formulação proposta por Kohn e Sham [1], que é a metodologia utilizada neste projeto de mestrado.

3.7 Metodologia

Nesta seção, abordaremos os fundamentos teóricos por trás da metodologia aplicada nesse projeto de mestrado. Na subseção 3.7.1, mostraremos como é possível encontrar uma aproximação para o funcional da energia de um sistema real, através ciclo autoconsistente de Kohn-Sham [1]. Em sequência, na seção 3.7.2, mostraremos que a metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2] melhora o processo de convergência do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, principalmente quando deparamos com a fase de regime de isolante de Mott[20, 21], $U \neq 0$ e $n = 1$ do modelo de Hubbard bidimensional.

3.7.1 Ciclo Autoconsistente de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [1] propuseram um método para o cálculo da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ de um sistema real a partir da minimização do funcional da energia $E[n]$ utilizando um sistema não-interagente nos cálculos. A ideia por trás desta estratégia consiste em substituir o Hamiltoniano de N partículas interagentes por um Hamiltoniano de N partículas não-interagentes submetidas a um potencial $V^{KS}(\vec{r})$, denominado potencial efetivo ou potencial Kohn-Sham. Através de um cálculo autoconsistente ambos os sistemas deverão ter a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Portanto o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo que equivale ao sistema interagente, e o funcional do sistema não interagente

submetido a uma energia potencial de Kohn-Sham ¹², respectivamente são:

$$E[n] = T_s[n] + \sum_s v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) n(s) + V_{\text{Hartree}}[n] + E_{xc}^{\text{N\~{a}o Homog.}}[n], \quad (3.86)$$

e

$$E^{\text{auxiliar}}[n] = T_s[n] + V^{KS}[n]. \quad (3.87)$$

Onde o termo $V_{\text{Ext.}}$ é potencial externo ¹³, sendo o responsável pela não homogeneidade da densidade eletrônica do sistema. $V_{\text{Hartree}}[n]$ é equivalente ao funcional do termo da energia Hartree, análogo à energia eletrostática clássica, $E_{xc}^{\text{N\~{a}o Homog.}}[n]$ é o termo do funcional de energia de troca e correlação do modelo não homogêneo que incorpora todas as correções necessárias devido a troca da energia cinética do sistema interagente T pela energia cinética do sistema auxiliar não interagente T_s , bem como a troca da energia de interação pela energia de Hartree. $V^{KS}[n]$ é o funcional da energia potencial Kohn-Sham do sistema não interagente, que deve ser escolhido de modo que os dois sistemas tenham a mesma densidade eletrônica $n(s)$, ou seja, ela é um potencial efetivo do sistema interagente.

De acordo com o teorema variacional visto na seção 3.6.2, tomando a variação dos funcionais da energia do sistema interagente e não interagente dadas pelas expressões (3.86) e (3.87), sendo que ambas estão vinculadas ao número de elétrons $\sum_s n(s) = N_e$, obtemos:

$$\frac{\partial \left(\sum_{s'} e^{\text{Homog.}}(n(s')) + v_{\text{Ext.}}(s'(i, j)) n(s') - \mu \sum_{s'} n(s') \right)}{\partial n(s)} = 0, \rightsquigarrow \quad (3.88)$$

$$\frac{\partial \tau_{2D_s}(n(s))}{\partial n(s)} + \frac{\partial v_{\text{Hartree}}(n(s))}{\partial n(s)} + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)) + v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) = \mu,$$

e

$$\frac{\partial \left(\sum_{s'} \tau_{2D_s}(n(s')) + v^{KS}(n(s')) n(s') - \mu \sum_{s'} n(s') \right)}{\partial n(s)} = 0, \rightsquigarrow \quad (3.89)$$

$$\frac{\partial \tau_{2D_s}(n(s))}{\partial n(s)} + v_{KS}(n(s)) = \mu.$$

A partir das equações (3.88) (3.89), vemos que:

$$v^{KS}(n(s)) = \left(\frac{\partial v_{\text{Hartree}}(n(s))}{\partial n(s)} + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)) + v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) \right). \quad (3.90)$$

Os 3 termos da direita da equação (3.90) são respectivamente:

$$v_{\text{Hartree}}(n) = \frac{\partial v_{\text{Hartree}}(n(s))}{\partial n(s)} \rightsquigarrow \text{Potencial de Hartree,}$$

$$v_{xc}(n) = \frac{\partial e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))}{\partial n(s)} \rightsquigarrow \quad (3.91)$$

$$\rightsquigarrow \text{Potencial de troca e correlação do modelo homogêneo e}$$

$$v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) = k_x i^2 + k_y j^2 \rightsquigarrow \text{Potencial externo.}$$

¹² O sistema auxiliar, retrata o modelo de tight-binding bidimensional mais a energia de potencial de Kohn-Sham.

¹³ O potencial externo consiste na energia de interação entre os elétrons e os núcleos do sistema interagente.

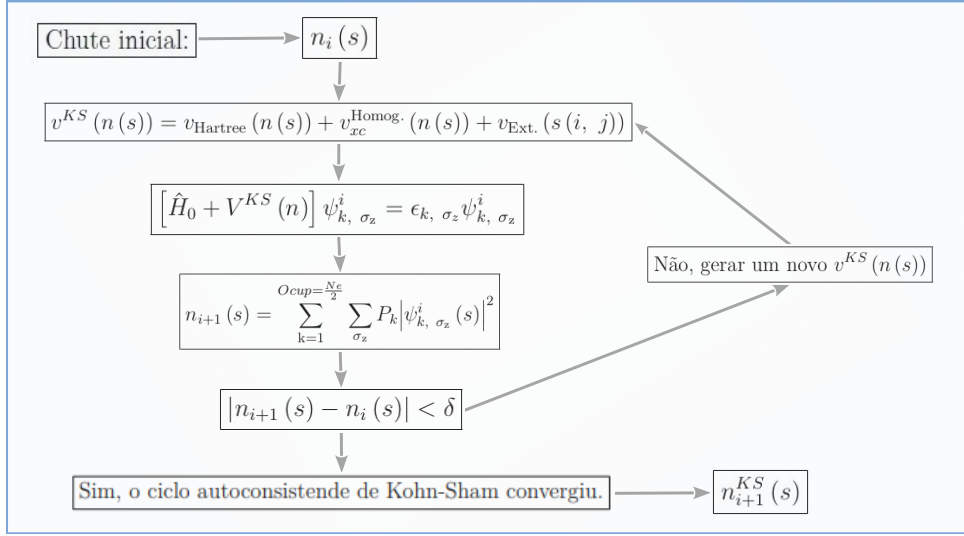


Figura 24 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham. Fonte: Figura elaborada pelo autor com apoio de um editor de imagem.

O ciclo de Kohn-Sham é resolvido de forma autoconsistente, ou seja, a partir de uma dada densidade eletrônica qualquer $n(\vec{r})$, se constrói o potencial da energia de Kohn-Sham da expressão 3.90 e conseqüentemente o Hamiltoniano de Kohn-Sham,

$$H^{KS} = \hat{H}_0 + V^{KS}(n). \quad (3.92)$$

Ao diagonalizar a matriz de Kohn-Sham,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{KS} \psi_{k, \sigma_z}^i &= \epsilon_{k, \sigma_z} \psi_{k, \sigma_z}^i, \text{ ou,} \\ [\hat{H}_0 + V^{KS}(n)] \psi_{k, \sigma_z}^i &= \epsilon_{k, \sigma_z} \psi_{k, \sigma_z}^i \end{aligned} \quad (3.93)$$

obtemos a nova densidade eletrônica $n_{i+1}(s)$, a partir dos autoestados da diagonalização do hamiltoniano de Kohn-Sham, portanto:

$$n_{i+1}(s) = \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} P_k |\psi_{k, \sigma_z}^i(s)|^2. \quad (3.94)$$

Se a diferença entre as densidades eletrônicas $[|n_{i+1}(s) - n_i(s)| \leq \delta]$, estiverem dentro de um certo intervalo de tolerância, o ciclo de Kohn-Sham convergiu. Caso não atenda o seu critério de convergência estabelecido previamente, resolva mais uma vez o ciclo Kohn-Sham com um novo $V^{KS}(n)$, até o critério de convergência ser satisfeito, conforme esquematizado na figura 24. Apenas por conveniência, chamaremos a densidade eletrônica que atende o critério do ciclo autoconsistente do formalismo de Kohn-Sham de $n^{KS}(\vec{r})$.

Após a convergência do ciclo Kohn-Sham, a densidade eletrônica $n^{KS}(s)$, que minimiza o funcional da energia do sistema não-interagente, é a mesma densidade eletrônica $n^{KS}(s)$ que alcançaríamos se tivéssemos minimizado o funcional da energia do sistema interagente.

3.7.2 Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação μ -BALDA

O artigo [2] propõe uma nova rota para resolver o ciclo autoconsistente, especialmente na presença da fase de isolante de Mott [20, 21]. Esta metodologia visa melhorar significativamente a convergência do ciclo autoconsistente, principalmente no regime de fase do Isolante de Mott, ou seja, quando a densidade eletrônica $n(s) = 1$ e $U \neq 0$. O segredo desta técnica consiste em usar o potencial químico do sistema homogêneo, como principal variável para resolver o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, em vez de usar a densidade eletrônica.

O potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo é expresso por:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Homog.}}(n) &= \left(\frac{d\tau_{2D}(n)}{dn} + \frac{U}{4} \frac{dn^2}{dn} + \frac{de_{xc}^{\text{Homog.}}(n)}{dn} \right), \\ &= \epsilon_F(2, 0, n) + \frac{U}{2}n + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n), \end{aligned} \quad (3.95)$$

sendo que os termos da expressão (3.95) são respectivamente: $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ é o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo, $\tau_{2D}(n)$ corresponde a energia do estado fundamental do modelo de tight-binding bidimensional, $\epsilon_F(2, 0, n)$ retrata a energia de Fermi do modelo de tight-binding bidimensional, $\frac{U}{4}n^2$ é a energia de Hartree, $\frac{U}{2}n$ corresponde ao potencial de Hartree, $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ retrata a energia de troca e correlação do modelo homogêneo e por último $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ é o potencial de troca e correlação do modelo homogêneo. A $\epsilon_F(2, 0, n)$ correspondente a uma determinada densidade eletrônica n é obtida através do método numérico de bisseção. Já as expressões $e_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ e $v_{xc}^{\text{Homog.}}(n)$ são dadas pelas equações (3.28) e (3.39).

O potencial de Hartree, troca e correlação pode ser obtido em função do potencial químico,

$$v_{Hxc}(\mu_{\text{Homog.}}(n)) = \mu_{\text{Homog.}}(U, n) - \epsilon_F(2, n), \quad (3.96)$$

que representa a soma da contribuição do potencial de Hartree mais o potencial de troca e correlação do modelo homogêneo. Na figura 25 traçamos um gráfico do potencial de Hartree, troca e correlação e do potencial químico do sistema homogêneo em função da densidade eletrônica. Em $n = 1$, as funções de $v_{Hxc}(n)$ e o $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ não são bem definidas, devido a descontinuidade do potencial de troca e correlação quando $n = 1$. Por conta disso, vemos o gap do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo na fase de isolante de Mott. Nas figuras 25 e 26, observa-se que o potencial de Hartree, troca e correlação e o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo têm exatamente os mesmos valores em $n = 1$, pois $\epsilon_f(2, 0, n = 1) = 0$.

Como vemos na imagem 27, o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo é uma função que depende da densidade, e também é uma função ímpar

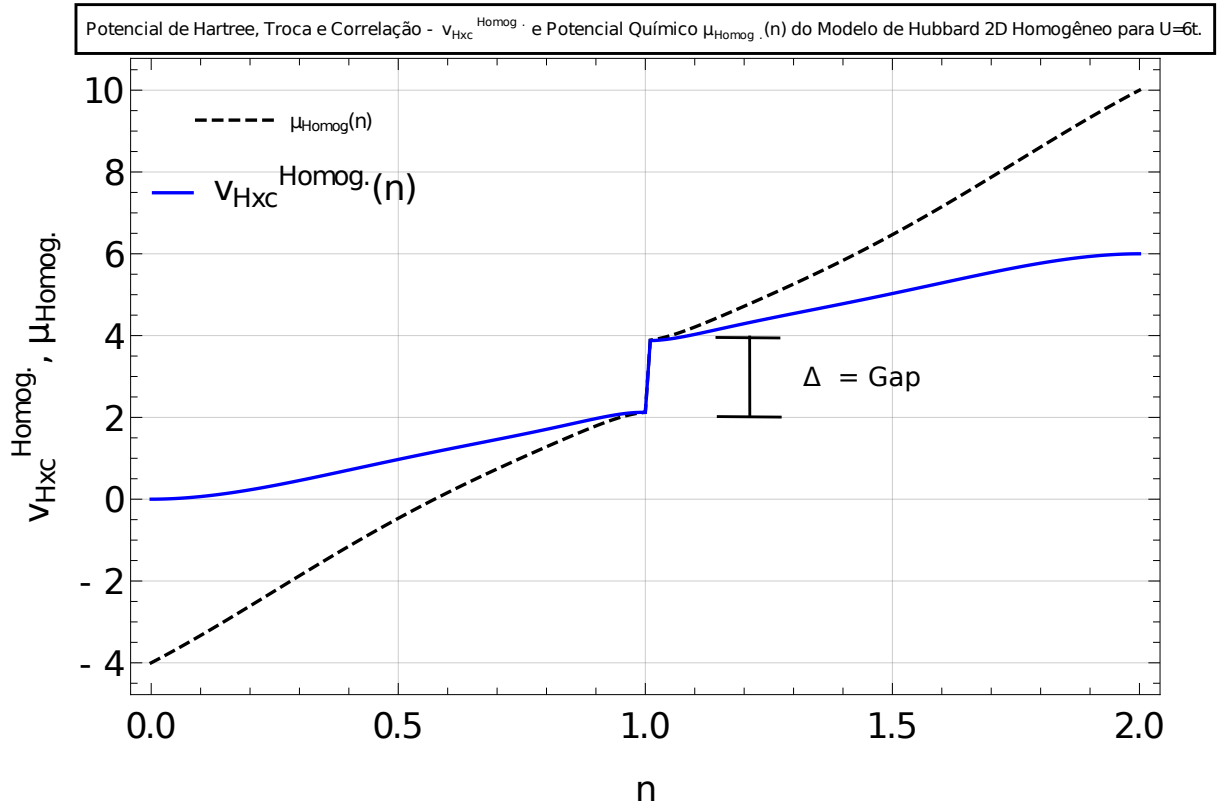


Figura 25 – Gráfico do potencial de Hartree, troca e correlação - $v_{Hxc}^{Homog.}(n)$ e do potencial químico - $\mu_{Homog.}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo em função da densidade eletrônica para $U = 6$, onde é possível observar o seu gap em $v_{Hxc}^{Homog.}(1)$ e $\mu_{Homog.}(1)$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.

com simetria em torno de $n = 1$, ou melhor dizendo, $-\mu_{Homog.}(n < 1) = \mu_{Homog.}(2 - n)$. Então, dado um valor qualquer para o potencial químico homogêneo, podemos determinar univocamente o valor da densidade eletrônica. A interpolação da densidade eletrônica em função do potencial químico do sistema homogêneo é feita do seguinte modo:

- Se $\mu_{Homog.}(n) \leq -4$ a densidade eletrônica correspondente seria: $n = 0$.
- Na circunstância em que o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo está no intervalo $-4 < \mu_{Homog.}(n) < \mu_{Homog.}(n \rightarrow 1^-)$, precisa interpolar os dados da densidade eletrônica em função do potencial químico do modelo homogêneo.
- Caso o potencial químico do sistema homogêneo esteja abrangido entre $\mu_{Homog.}(n \rightarrow 1^-) \leq \mu_{Homog.}(n) \leq \mu_{Homog.}(n \rightarrow 1^+)$ o valor da ocupação por sítio é $n = 1$.
- No cenário em que $\mu_{Homog.}(n \rightarrow 1^+) < \mu_{Homog.}(n) < U + 4$, novamente é necessário interpolar os dados da densidade eletrônica em função do potencial químico,

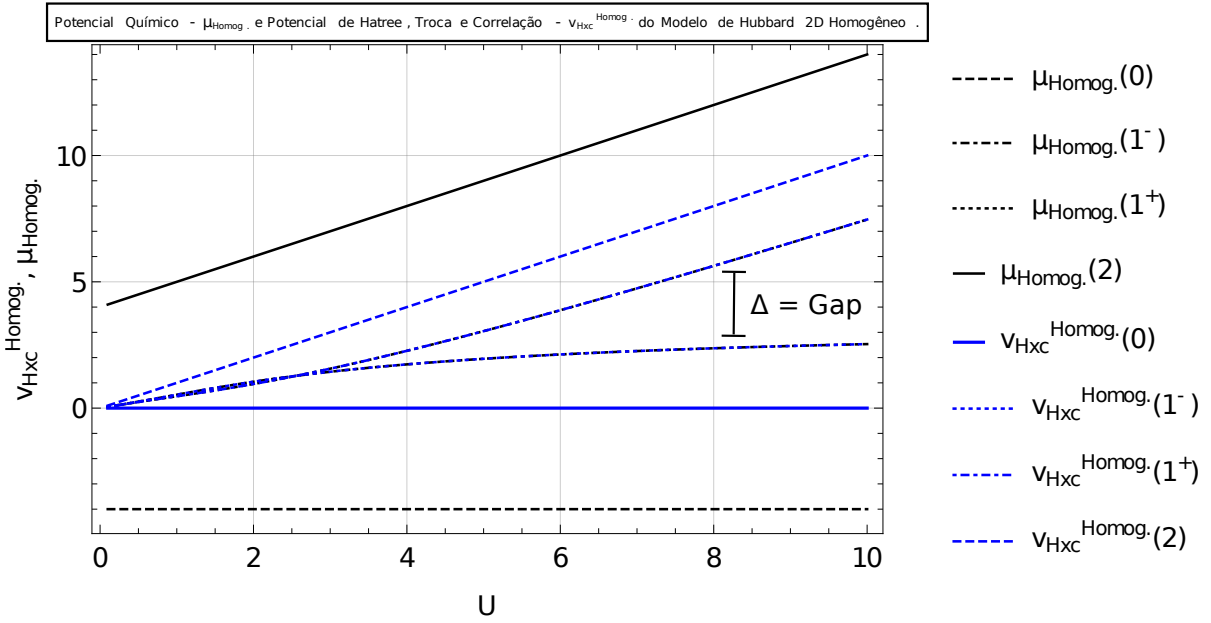


Figura 26 – Gráfico do potencial de Hartree, troca e correlação - $v_{Hxc}^{Homog.}(n)$ e do potencial químico - $\mu_{Homog.}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo para $n = 0, 1^-, 1^+$ e 2 . Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

aproveitando-se da simetria do potencial químico do sistema homogêneo em torno de $n = 1$.

- Por último, se $\mu_{Homog.}(n) \geq 4 + U$ a densidade correspondente seria $n = 2$.

A vantagem em adotar o potencial químico do modelo homogêneo como variável chave do problema é que o potencial de Hartree, troca e correlação é uma função contínua do potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo, como observa-se no gráfico 28, diferentemente do potencial de Hartree troca e correlação em função da densidade eletrônica, onde vemos sua descontinuidade no gráfico 25, para $v_{Hxc}(1)$.

O ciclo auto consistente de Kohn-Sham combinado com a metodologia $\mu - \text{BALDA}$ se inicia a partir de um ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi, como visto na seção 3.5 e na figura 29. O após a convergência desse mesmo ciclo, conseguimos obter o potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo através da diferença,

$$\mu_{Homog.}(s) = \mu^{TF}(s) - v_{Ext.}(s(i, j)). \quad (3.97)$$

A partir desse valor do potencial químico local, determinamos a densidade correspondente a este sítio, através de uma interpolação de dados em função do potencial químico do modelo homogêneo:

$$n_i(s) = n(\mu_{Homog.}(s)). \quad (3.98)$$

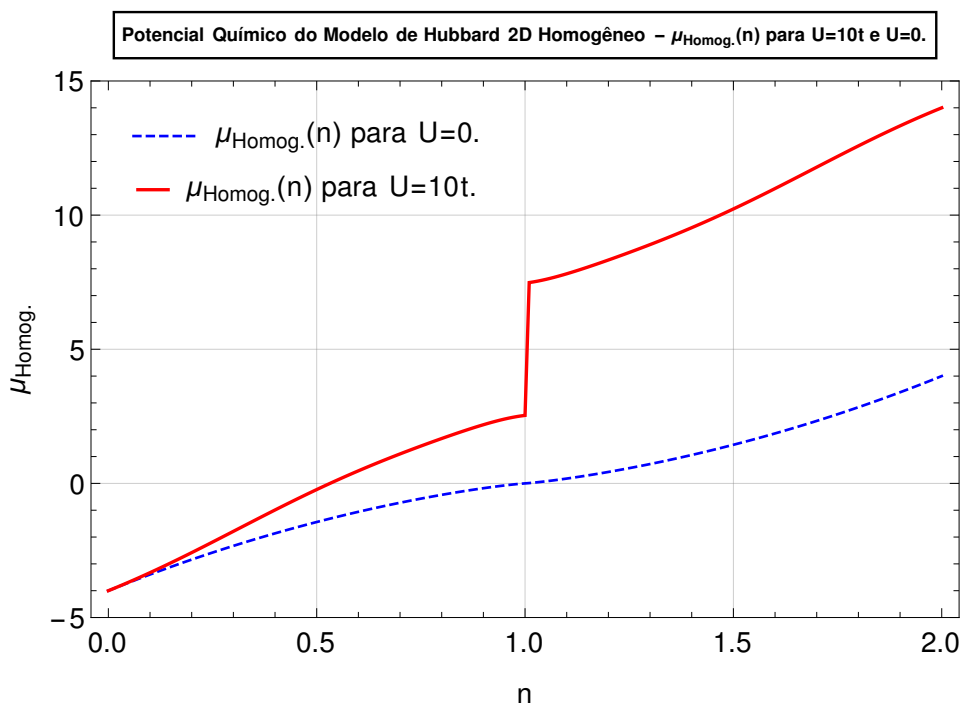


Figura 27 – Gráfico do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard 2D homogêneo em função da ocupação por sítio para $U = 10$ e $U = 0$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

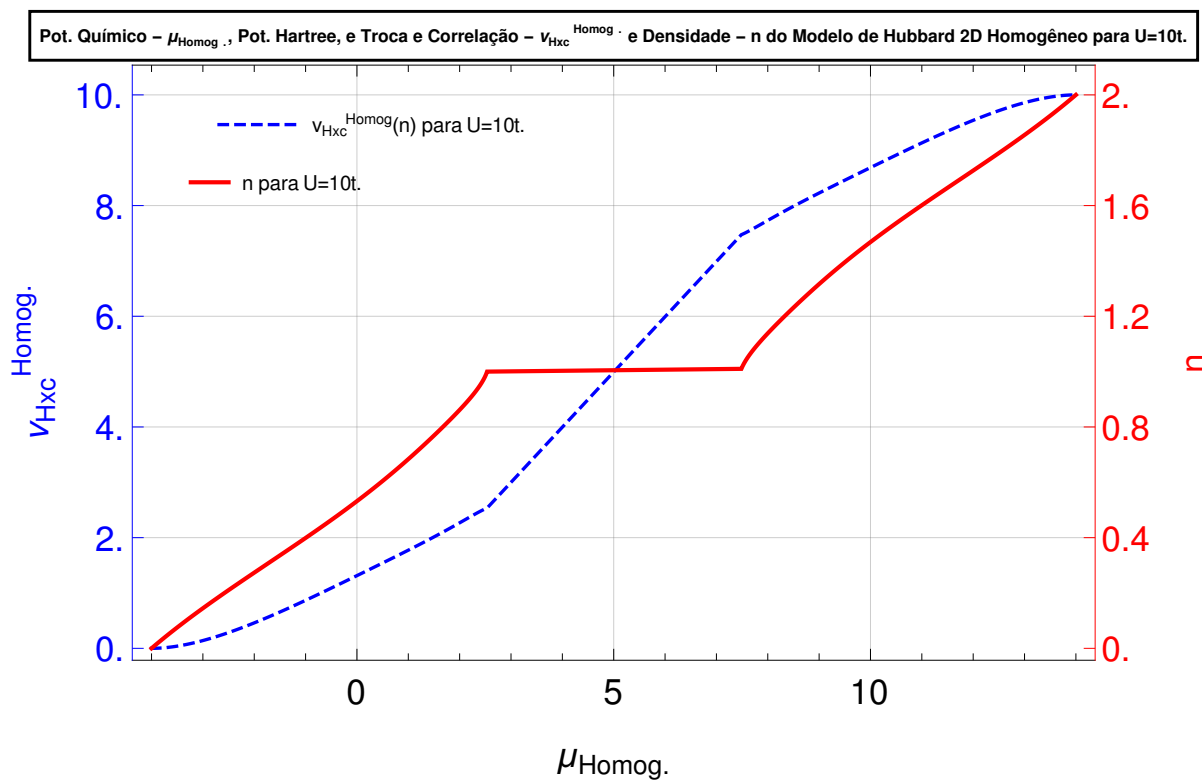


Figura 28 – Gráfico do potencial Hartree, troca e correlação - $v_{\text{Hxc}}^{\text{Homog.}}(\mu_{\text{Homog.}})$ em azul e da densidade eletrônica - n em vermelho em função do potencial químico - $\mu_{\text{Homog.}}(n)$ do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo para $U = 10$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

Com essa densidade $n_i(s)$, determinamos o valor da energia de Fermi $\epsilon_F(d, 0, n(\mu_{\text{Homog.}}(s)))$ correspondente a esta densidade através do método numérico de bisseção, e só então conseguimos determinar o valor do potencial de Kohn-Sham,

$$v^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) = v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) + \mu_{\text{Homog.}}(s) - \epsilon_F(2, 0, n(\mu_{\text{Homog.}}(s))). \quad (3.99)$$

Por intermédio desse potencial de Kohn-Sham, montamos o Hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{H}^{KS} = \hat{T} + V^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s)))$ e diagonalizamos esse mesmo operador,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{KS} \psi_{k, \sigma_z}^i &= \epsilon_{k, \sigma_z} \psi_{k, \sigma_z}^i, \\ [\hat{T} + V^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s)))] \psi_{k, \sigma_z}^i &= \epsilon_{k, \sigma_z} \psi_{k, \sigma_z}^i. \end{aligned} \quad (3.100)$$

Obtendo assim, a nova densidade eletrônica n_{i+1} ,

$$n_{i+1}(s) = \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} P_k \left| \psi_{k, \sigma_z}^i(s) \right|^2. \quad (3.101)$$

Como observamos na figura 29, a convergência do ciclo μ – BALDA ocorre quando a diferença entre a densidade $n_{i+1}(s)$ e a densidade $n(\mu_{\text{Homog.}}(s))$, é em cada sítio s , menor que uma tolerância δ ,

$$|F(s)| = |n_{i+1}(s) - n(\mu_{\text{Homog.}}(s))| < \delta. \quad (3.102)$$

Caso não satisfaça seu critério de convergência, resolva mais uma vez o ciclo μ – BALDA com um novo $\mu_{\text{Homog.}}^{\text{Novo}}(n(s))$.

Para gerar novos valores do potencial químico homogêneo ao longo da rede bidimensional, deve-se analisar a variação das quantidades $F(s)$ em primeira ordem,

$$\Delta F^{\text{Novo}}(s) = \sum_{s'} \frac{\partial F(s)}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} \Delta \mu_{\text{Homog.}}(s'), \quad (3.103)$$

onde $\Delta \mu_{\text{Homog.}}(s)$ é a mudança no potencial químico no sítio s' . A ideia é escolher as mudanças nos potenciais químicos de modo que

$$F^{\text{Novo}}(s) = F(s) + \Delta F(s), \quad (3.104)$$

para todo o sítios s .

As derivadas parciais em (3.103) podem ser calculadas, pois

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(s)}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} &= \frac{\partial n(s)}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} - \frac{\partial n(\mu_{\text{Homog.}}(s))}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s)} \frac{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s)}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')}, \\ &= \frac{\partial n(s)}{\partial v^{KS}(s')} \frac{\partial v^{KS}(s')}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} - \frac{\partial n(\mu_{\text{Homog.}}(s))}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} \delta_{s, s'}. \end{aligned} \quad (3.105)$$

A expressão:

$$x(s, s') = \frac{\partial n(s)}{\partial v^{KS}(s')}, \quad (3.106)$$

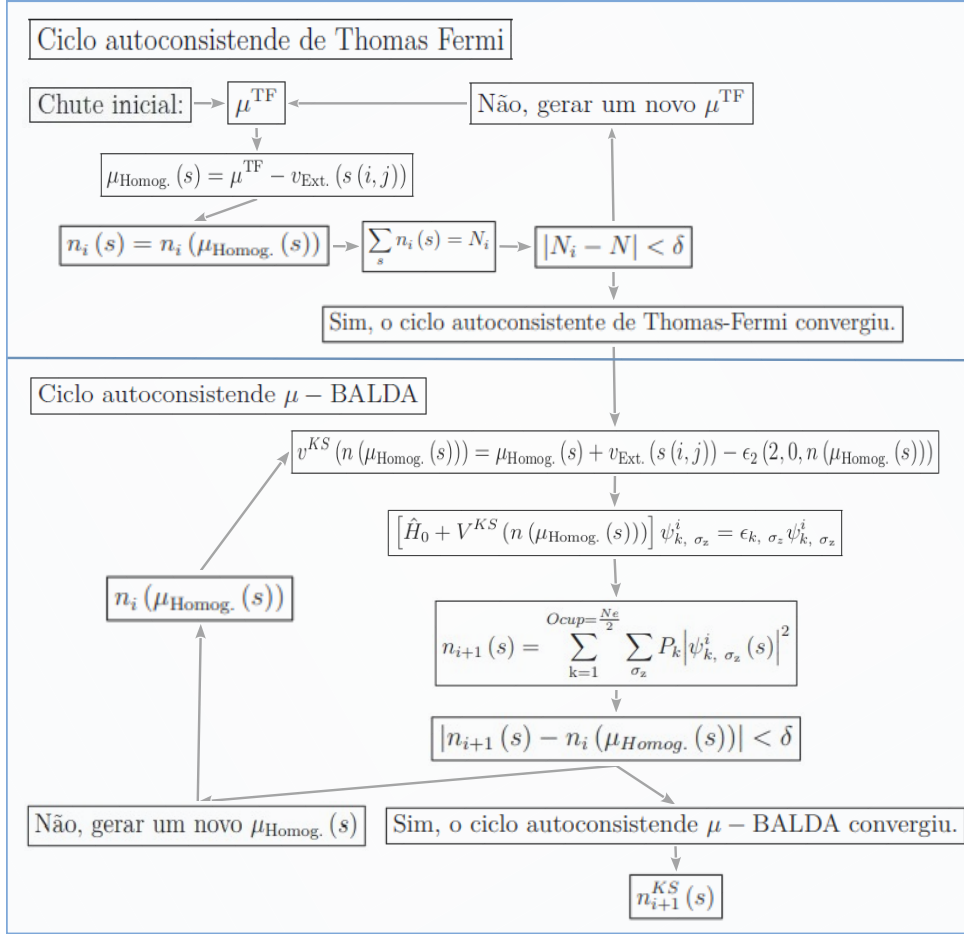


Figura 29 – Ciclo autoconsistente μ – BALDA. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um editor de imagem.

é denominada como função resposta. Ela é obtida via teoria de perturbação a partir dos autoestados da diagonalização do Hamiltoniano de Kohn-Sham dado pela equação (3.100). Somente calculamos a expressão $x(s, s')$ para os primeiros e segundos vizinhos mais próximos de s , para $|s' - s| > 2$ adotamos $x(s, s') = 0$, com intuito de viabilizar o cálculo da função resposta. A derivada potencial de Kohn-Sham no sítio (s') em função do potencial químico do modelo homogêneo no mesmo sítio (s'), é expressada por:

$$\frac{\partial v^{KS}(s')}{\partial \mu_{Homog.}(s')} = \frac{d\mu_{Homog.}(s')}{d\mu_{Homog.}(s')} - \frac{d\epsilon_F(d, 0, n(\mu_{Homog.}(s')))}{d\mu_{Homog.}(s')} =$$

essas duas derivadas são calculadas via método de diferenciação finita de dois pontos.

$$= 1 - \frac{d\epsilon_F(d, 0, n(\mu_{Homog.}(s')))}{dn} \frac{dn}{d\mu_{Homog.}(s')} \quad (3.107)$$

Por último, temos:

$$\frac{\partial n}{\partial \mu_{Homog.}(s')} \delta_{s, s'}, \quad (3.108)$$

essa última derivada também é avaliada numericamente através do método de diferenciação finita de dois pontos.

Se determinarmos as derivadas parciais em (3.103), podemos determinar as variações $\Delta\mu_{\text{Homog.}}(n(s))$, de modo que:

$$\Delta F^{\text{Novo}}(s) + F^{\text{Velho}}(s) = 0. \quad (3.109)$$

Substituindo a expressão (3.103) na equação (3.109), temos:

$$\sum_{s'} \frac{\partial F(s)}{\partial \mu_{\text{Homog.}}(s')} \Delta\mu_{\text{Homog.}}(s') = -F^{\text{Velho}}(s). \quad (3.110)$$

Resolvendo o sistema linear da expressão (3.110), obtemos o novo potencial químico homogêneo ao longo da rede,

$$\mu_{\text{Homog.}}^{\text{Novo}}(s) = \mu_{\text{Homog.}}^{\text{Velho}}(s) + \Delta\mu_{\text{Homog.}}(s). \quad (3.111)$$

Chamaremos o procedimento que foi explicado nessa seção de $\mu - \text{BALDA}$. Na próxima seção desenvolveremos a metodologia aplicada ao projeto desse mestrado, embasado nas abordagens e fundamentos teóricos discutidas até agora.

3.8 Abordagem de DFT para o Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo Explorando Simetrias

O Hamiltoniano de Hubbard é uma simplificação de um Hamiltoniano mais sofisticado derivado de sistemas reais. Introduzido em 1963 por J. Hubbard [12, 13, 14, 15, 16, 17], o modelo de Hubbard retrata um modelo que descreve materiais com banda de condução de largura estreita, tipicamente quando há elétrons relevantes para a Física da Matéria Condensada oriundos de orbitais d ou f , devido sua maior contribuição na superfície de Fermi. Nesse modelo, os respectivos elétrons do material estão localizados em sua rede discreta e com uma banda de energia de largura estreita.

Almejando compreender a física de sistemas eletrônicos bidimensionais fortemente correlacionados. Esforços experimentais tem sido feitos para simular o modelo de Hubbard em armadilhas atômicas na presença de uma rede óptica [3, 4]. Para manter os átomos na armadilha deve haver um potencial externo confinante, que tipicamente, pode ser modelado como um potencial parabólico. Este potencial externo confinante tem como objetivo aprisionar os elétrons no centro da rede bidimensional, produzindo a inhomogeneidade do modelo.

Retomando em poucas linhas a ideia do trabalho que foi desenvolvido nesta dissertação de mestrado. Desenvolveu-se o cálculo da Teoria do Funcional da Densidade, adaptando a metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2] no formalismo de Kohn-Sham [1] para o modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante. Isto só foi possível, empregando-se a aproximação da densidade local no funcional da energia de

troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo. A energia de troca e correlação por sítio do modelo bidimensional foi obtida aproximadamente através da técnica de "scaling" dimensional não linear [5], a partir dos resultados exatos para o modelo unidimensional [37].

O Hamiltoniano do modelo Hubbard bidimensional inhomogêneo sob ação de um potencial externo parabólico confinante é dado por:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -t \sum_{i=-N'_x, j=-N'_y}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} \left(c_{i+1, j, \sigma_z}^\dagger c_{i, j, \sigma_z} + c_{i, j+1, \sigma_z}^\dagger c_{i, j, \sigma_z} + c.c. \right) \\
& + U \sum_{i=-N'_x, j=-N'_y}^{N'_x, N'_y} c_{i, j, \uparrow}^\dagger c_{i, j, \uparrow} c_{i, j, \downarrow}^\dagger c_{i, j, \downarrow} \\
& + \sum_{i=-N'_x, j=-N'_y}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} v_{\text{Ext.}}(i, j) c_{i, j, \sigma_z}^\dagger c_{i, j, \sigma_z}.
\end{aligned} \tag{3.112}$$

Onde:

$$\begin{aligned}
N'_x &= \frac{N_x - 1}{2}, \\
N'_y &= \frac{N_y - 1}{2}
\end{aligned} \tag{3.113}$$

e

$$v_{\text{Ext.}}(i, j) = k_x i^2 + k_y j^2, \tag{3.114}$$

sendo que k_x e k_y são parâmetros. A rede bidimensional desse Hamiltoniano \hat{H} foi transladado para o centro da rede, como observamos na figura 30.

O número total de sítio¹⁴ desta rede bidimensional é fornecido por:

$$N_s = \overbrace{(2N'_x + 1)}^{N_x} \overbrace{(2N'_y + 1)}^{N_y}. \tag{3.115}$$

A Teoria do Funcional da Densidade está alicerçada nos teoremas de Hohenberg-Kohn e no ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, vistos nas seções 3.6.3 e 3.7.1, respectivamente. A principal ideia por trás deste formalismo de Kohn-Sham é substituir o Hamiltoniano de Hubbard bidimensional não homogêneo dado pela expressão (3.112), que representa um sistema de N partículas interagentes, por um Hamiltoniano de N partículas não-interagentes, que no nosso caso corresponde ao Hamiltoniano \hat{H}^0 mais um termo de potencial de Kohn-Sham, que equivale ao Hamiltoniano de Kohn-Sham da rede original,

$$\hat{H}^{KS} = \hat{H}_0 + V^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s))). \tag{3.116}$$

¹⁴ A rede não precisa necessariamente ser quadrada, quer dizer que $N'_x \neq N'_y$ é possível.

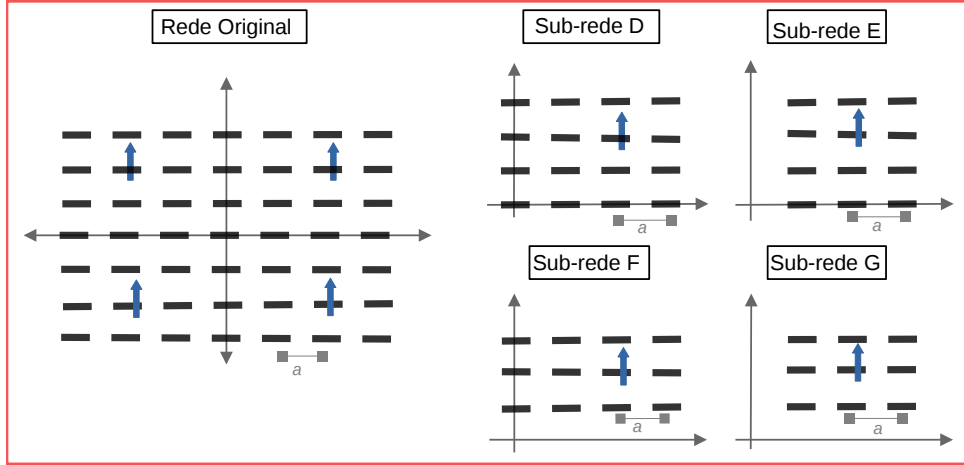


Figura 30 – Ilustração das redes bidimensionais original de 4 quadrantes e das sub-redes: D , E , F e G de 1 quadrante. Fonte: Elaborada pelo autor.

Depois da convergência do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, a densidade eletrônica $n^{KS}(s)$ minimizará o funcional da energia dos sistemas interagente e não-interagente.

Durante implementação numérica do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham para o modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, foi adotado uma estratégia um pouco diferente, se compararmos com a abordagem vista na seção 3.7.1 e no artigo [1]. Se tivermos um número considerável de sítios com densidade eletrônica $n(s) = 1$, ou seja, se o modelo de Hubbard homogêneo for um isolante de Mott [20, 21], pode acontecer do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham demorar para convergir, ou, ficar oscilando entre dois valores numéricos e não cumprir o seu critério de convergência. Um meio de contornar esse problema, foi implementando a metodologia μ – BALDA vista no artigo [2] e explicada na seção 3.7.2.

Aproveitando-se da propriedade de simetria espacial de reflexão do modelo de Hubbard bidimensional em torno dos eixos x e y . Implementou-se uma otimização numérica no cálculo da diagonalização do Hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{H}^{KS} = \hat{H}_0 + V^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s)))$, mais especificamente no seu termo cinético \hat{H}_0 ¹⁵, durante o cálculo do ciclo μ – BALDA. Por exemplo, suponhamos uma rede bidimensional de $N_s = 49$ sítios e com $N'_x = N'_y = 3$, como esquematizado na figura 30. Se analisarmos a densidade eletrônica do sítio $s(2, 2) = 10$ do primeiro quadrante da rede original ($i, j \geq 0$), veremos que esse mesmo sítio exibe a mesma propriedade física¹⁶ dos sítios de coordenadas $s(-2, 2)$, $s(2, -2)$ e $s(-2, -2)$ que são simétricos ao sítio $s(2, 2)$, como observa-se na figura 30. Portanto, só precisamos diagonalizar o 1º quadrante da rede original, implicando assim numa otimização numérica na diagonalização do problema.

Os operadores de simetria de reflexão no eixo x e y da rede de tight-binding bidi-

¹⁵ Modelo de tight-binding bidimensional.

¹⁶ Densidade eletrônica e energia do estado fundamental.

mensional com N'_x ímpar e N'_y ímpar, são dados pelas tabelas 3, 4 e 5. Consequentemente,

Tabela 3 – Operadores de reflexão simétrica no eixo y .

$-N'_x \leq i \leq N'_x$	$0 < j \leq N'_y$	
$a_{i,j} = \frac{c_{i,j} + c_{i,-j}}{\sqrt{2}}$	$a_{i,j}^\dagger = \frac{c_{i,j}^\dagger + c_{i,-j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$b_{i,j} = \frac{c_{i,j} - c_{i,-j}}{\sqrt{2}}$	$b_{i,j}^\dagger = \frac{c_{i,j}^\dagger - c_{i,-j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$c_{i,j} = \frac{a_{i,j} + b_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$c_{i,j}^\dagger = \frac{a_{i,j}^\dagger + b_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$c_{i,-j} = \frac{a_{i,j} - b_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$c_{i,-j}^\dagger = \frac{a_{i,j}^\dagger - b_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$j = 0$	$a_{i,0} = c_{i,0}$	$a_{i,0}^\dagger = c_{i,0}^\dagger$

Tabela 4 – Operadores de reflexão simétrica no eixo x .

$-N'_x \leq i \leq N'_x$	$0 < j \leq N'_y$	
$d_{i,j} = \frac{a_{i,j} + a_{-i,j}}{\sqrt{2}}$	$d_{i,j}^\dagger = \frac{a_{i,j}^\dagger + a_{-i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$e_{i,j} = \frac{a_{i,j} - a_{-i,j}}{\sqrt{2}}$	$e_{i,j}^\dagger = \frac{a_{i,j}^\dagger - a_{-i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$a_{i,j} = \frac{d_{i,j} + e_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$a_{i,j}^\dagger = \frac{d_{i,j}^\dagger + e_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$a_{-i,j} = \frac{d_{i,j} - e_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$a_{-i,j}^\dagger = \frac{d_{i,j}^\dagger - e_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$i = 0$	$a_{0,j} = d_{0,j}$	$a_{0,j}^\dagger = d_{0,j}^\dagger$

Tabela 5 – Operadores de reflexão simétrica no eixo x .

$-N'_x \leq i \leq N'_x$	$0 < j \leq N'_y$	
$f_{i,j} = \frac{b_{i,j} + b_{-i,j}}{\sqrt{2}}$	$f_{i,j}^\dagger = \frac{b_{i,j}^\dagger + b_{-i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$g_{i,j} = \frac{b_{i,j} - b_{-i,j}}{\sqrt{2}}$	$g_{i,j}^\dagger = \frac{b_{i,j}^\dagger - b_{-i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$b_{i,j} = \frac{f_{i,j} + g_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$b_{i,j}^\dagger = \frac{f_{i,j}^\dagger + g_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$b_{-i,j} = \frac{f_{i,j} - g_{i,j}}{\sqrt{2}}$	$b_{-i,j}^\dagger = \frac{f_{i,j}^\dagger - g_{i,j}^\dagger}{\sqrt{2}}$	
$i = 0$	$b_{0,j} = f_{0,j}$	$b_{0,j}^\dagger = f_{0,j}^\dagger$

deve-se substituir os operadores encontrados nas tabelas 3, 4 e 5 nos operadores $c_{i,j}$ e $c_{i,j}^\dagger$ do Hamiltoniano do modelo de tight-binding bidimensional, dado por:

$$\hat{H}_0 = -t \sum_{i=-N'_x, j=-N'_y}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} \left(c_{i+1,j,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z} + c_{i,j+1,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z} + h.c. \right). \quad (3.117)$$

Então, substituindo cada operador $\hat{c}_{i,j}$ pelos operadores $\hat{a}_{i,j}$ e $\hat{b}_{i,j}$, em sequência trocando-se o operador $\hat{a}_{i,j}$ pelos operadores $\hat{d}_{i,j}$ e $\hat{e}_{i,j}$ e por último substituindo o operador $\hat{b}_{i,j}$

por $\hat{f}_{i,j}$ e $\hat{g}_{i,j}$, tomando o devido cuidado com os operadores \dagger . Após essa substituição, encontramos os Hamiltonianos de tight-binding das sub-redes,

$$\begin{aligned} \hat{H}_D^0 = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(d_{i,j,\sigma_z}^\dagger d_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \sqrt{2} \left(d_{i,0,\sigma_z}^\dagger d_{i,1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(d_{0,j,\sigma_z}^\dagger d_{0,j+1,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left(d_{0,0,\sigma_z}^\dagger d_{0,1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(d_{i,j,\sigma_z}^\dagger d_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left(d_{0,j,\sigma_z}^\dagger d_{1,j,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - t \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(d_{i,0,\sigma_z}^\dagger d_{i+1,0,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left(d_{0,0,\sigma_z}^\dagger d_{1,0,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right], \end{aligned} \quad (3.118)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_E^0 = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(e_{i,j,\sigma_z}^\dagger e_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left(e_{i,0,\sigma_z}^\dagger e_{i,1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(e_{i,j,\sigma_z}^\dagger e_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) \right] - \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(e_{i,0,\sigma_z}^\dagger e_{i+1,0,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right], \end{aligned} \quad (3.119)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_F^0 = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(f_{i,j,\sigma_z}^\dagger f_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(f_{0,j,\sigma_z}^\dagger f_{0,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(f_{i,j,\sigma_z}^\dagger f_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left[f_{0,j,\sigma_z}^\dagger f_{1,j,\sigma_z} + h.c \right] \right] \right] \end{aligned} \quad (3.120)$$

e

$$\begin{aligned} \hat{H}_G^0 = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(g_{i,j,\sigma_z}^\dagger g_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(g_{i,j,\sigma_z}^\dagger g_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (3.121)$$

Diminuindo assim, o termo cinético do Hamiltoniano de Kohn-Sham da rede original para 4 Hamiltonianos de tight-binding de sub-rede D , E , F e G de 1 quadrante.

Portanto, o programa numérico que encontra a energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo começa resolvendo o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi

a partir de um chute do valor do potencial químico μ_{TF}^{17} , como explicado na seção 3.5. Calculada a aproximação Thomas-Fermi, podemos determinar o potencial Kohn-Sham inicial:

$$\begin{aligned} v^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) &= \mu_{\text{Homog.}}(n(s)) - \epsilon_F(2, 0, n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) + \\ &+ v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) = \frac{U}{2}n(s) + v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)) + k_x i^2 + k_y j^2. \end{aligned} \quad (3.122)$$

Após obtermos o potencial de Kohn-Sham dado pela expressão (3.122), é possível construir os 4 Hamiltonianos de Kohn-Sham. Cada termo cinético do Hamiltoniano de Kohn-Sham das sub-redes: \hat{H}_D^{KS} , \hat{H}_E^{KS} , \hat{H}_F^{KS} e \hat{H}_G^{KS} é dado pelos 4 Hamiltonianos das sub-redes de tight-binding: \hat{H}_D^0 , \hat{H}_E^0 , \hat{H}_F^0 e \hat{H}_G^0 expressados pelas expressões (3.118) a (3.121), respectivamente. Portanto, os 4 Hamiltonianos de Kohn-Sham das sub-redes D, F, G e H são:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D^{KS} &= -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} (d_{i,j,\sigma_z}^\dagger d_{i,j+1,\sigma_z} + h.c) \right. \right. \\ &+ \sqrt{2} (d_{i,0,\sigma_z}^\dagger d_{i,1,\sigma_z} + h.c) \left. \left. \right] \right. \\ &- \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} (d_{0,j,\sigma_z}^\dagger d_{0,j+1,\sigma_z} + h.c) + \sqrt{2} (d_{0,0,\sigma_z}^\dagger d_{0,1,\sigma_z} + h.c) \right] \\ &- \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} (d_{i,j,\sigma_z}^\dagger d_{i+1,j,\sigma_z} + h.c) + \sqrt{2} (d_{0,j,\sigma_z}^\dagger d_{1,j,\sigma_z} + h.c) \right] \\ &- t \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} (d_{i,0,\sigma_z}^\dagger d_{i+1,0,\sigma_z} + h.c) + \sqrt{2} (d_{0,0,\sigma_z}^\dagger d_{1,0,\sigma_z} + h.c) \right] \\ &+ \sum_{i=0, j=0}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} V^{\text{KS.}}(i, j) c_{i,j,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z}, \end{aligned} \quad (3.123)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_E^{KS} &= -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} (e_{i,j,\sigma_z}^\dagger e_{i,j+1,\sigma_z} + h.c) \right. \right. \\ &+ \sqrt{2} (e_{i,0,\sigma_z}^\dagger e_{i,1,\sigma_z} + h.c) \left. \left. \right] - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} (e_{i,j,\sigma_z}^\dagger e_{i+1,j,\sigma_z} + h.c) \right] \right. \\ &- \left. \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} (e_{i,0,\sigma_z}^\dagger e_{i+1,0,\sigma_z} + h.c) \right] \right] \\ &+ \sum_{i=1, j=0}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} V^{\text{KS.}}(i, j) c_{i,j,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z}, \end{aligned} \quad (3.124)$$

¹⁷ É recomendável começar o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi com um potencial químico no intervalo $-4 \leq \mu_{\text{TF}} \leq U + 4$.

$$\begin{aligned}
\hat{H}_F^{KS} = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(f_{i,j,\sigma_z}^\dagger f_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\
& - \sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(f_{0,j,\sigma_z}^\dagger f_{0,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \\
& \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(f_{i,j,\sigma_z}^\dagger f_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) + \sqrt{2} \left[f_{0,j,\sigma_z}^\dagger f_{1,j,\sigma_z} + h.c \right] \right] \right] \\
& + \sum_{i=0, j=1}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} V^{KS} \cdot (i, j) c_{i,j,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z}
\end{aligned} \tag{3.125}$$

e

$$\begin{aligned}
\hat{H}_G^{KS} = & -t \sum_{\sigma_z} \left[\sum_{i=1}^{N'_x} \left[\sum_{j=1}^{N'_y-1} \left(g_{i,j,\sigma_z}^\dagger g_{i,j+1,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right. \\
& \left. - \sum_{j=1}^{N'_y} \left[\sum_{i=1}^{N'_x-1} \left(g_{i,j,\sigma_z}^\dagger g_{i+1,j,\sigma_z} + h.c \right) \right] \right] \\
& + \sum_{i=1, j=1}^{N'_x, N'_y} \sum_{\sigma_z} V^{KS} \cdot (i, j) c_{i,j,\sigma_z}^\dagger c_{i,j,\sigma_z}.
\end{aligned} \tag{3.126}$$

As três únicas dificuldades ao elaborar esta otimização na implementação numérica do ciclo autoconsistente μ – BALDA, seriam:

1. Ao diagonalizar os Hamiltonianos \hat{H}_D^{KS} , \hat{H}_E^{KS} , \hat{H}_F^{KS} , \hat{H}_G^{KS} , os autovalores dessas sub-redes D , F , E , G são dados separadamente pela subrotina de diagonalização. Portanto, precisa juntar e ordenar em ordem crescente cada autovalores das sub-redes D , F , E , G , numa única variável numérica, na qual, representaria os autovalores da Hamiltoniano de Kohn-Sham da rede original. Utilizando-se de uma subrotina de ordenamento, como por exemplo a QSORT e da subrotina Type Group, foi possível juntar e ordenar em ordem crescente os autovalores dos Hamiltonianos \hat{H}_D^{KS} , \hat{H}_E^{KS} , \hat{H}_F^{KS} e \hat{H}_G^{KS} numa única variável, obtendo assim, os autovalores ordenados do Hamiltoniano de Kohn-Sham da rede original e conseqüentemente seus autoestados.
2. Outro cuidado, decorre no cálculo da densidade eletrônica, deve-se considerar a degenerescência dos níveis ocupados pelos elétrons¹⁸ no cálculo,

$$P'_k = \begin{cases} 2, & \text{se for ocupado por dois elétrons.} \\ \frac{\text{número de elétrons degenerados}}{\text{número de estados degenerados}}, & \text{se for degenerado.} \end{cases} \tag{3.127}$$

¹⁸ Autoestados.

3. Consideramos uma segunda contribuição no cálculo da densidade eletrônica da rede, além da contribuição da função de peso P'_k . Como a rede está dividida em 4 sub-redes, existe uma outra função de peso $P_{\text{Sub-Rede}}(i, j)$ contribuindo neste mesmo cálculo, sendo que ela depende da posição (i, j) e da sub-rede, como vemos na tabela 6.

 Tabela 6 – Tabela de valores da função peso $P_{\text{Sub-Rede}}(i, j)$.

	$P_D(i, j)$	$P_E(i, j)$	$P_F(i, j)$	$P_G(i, j)$
$i = 0, j = 0$	1	0	0	0
$i = 0, j \geq 1$	0.5	0	0.5	0
$i \geq 1, j = 0$	0.5	0.5	0	0
$i \geq 1, j \geq 1$	0.25	0.25	0.25	0.25

Portanto, a função de peso $W_{k, \text{Sub-Rede}}(i, j)$ reúne numa única variável essas duas últimas cautelas, ou seja, ela é a multiplicação de cada contribuição das funções de pesos P'_k e $P_{\text{Sub-rede}}(i, j)$, que multiplica o fator $\sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} |\langle i, j | \psi_{\text{Sub-rede}, k, \sigma_z} \rangle|^2$, no cálculo da densidade eletrônica do sítio (i, j) ,

$$W_{k, \text{Sub-Rede}}(i, j) = P'_k P_{\text{Sub-rede}}(i, j). \quad (3.128)$$

Então, o número total de elétrons da rede original é dado por:

$$\begin{aligned} N_e &= \sum_{i=0, j=0}^{N'_x, N'_y} n(s(i, j)) = \sum_{i=0, j=0}^{N'_x, N'_y} \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{i, j}^\dagger c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{0, 0}^\dagger c_{0, 0} c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle + \sum_{j \geq 1}^{N'_y} \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} 2 \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{0, j}^\dagger c_{0, j} c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle \\ &\quad + \sum_{i \geq 1}^{N'_x} \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} 2 \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{i, 0}^\dagger c_{i, 0} c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle \\ &\quad + \sum_{i \geq 1, j \geq 1}^{N'_x, N'_y} \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} 4 \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{i, j}^\dagger c_{i, j} c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle \end{aligned} \quad (3.129)$$

onde,

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{k, \sigma_z} c_{i, j}^\dagger c_{i, j} c_{k, \sigma_z}^\dagger | 0 \rangle &= W_{k, D}(i, j) |\langle i, j | \psi_{D, k, \sigma_z} \rangle|^2 \\ &\quad + W_{k, E}(i, j) |\langle i, j | \psi_{E, k, \sigma_z} \rangle|^2 \\ &\quad + W_{k, F}(i, j) |\langle i, j | \psi_{F, k, \sigma_z} \rangle|^2 \\ &\quad + W_{k, G}(i, j) |\langle i, j | \psi_{G, k, \sigma_z} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.130)$$

Sendo que essa variável $W_{k, D}(i, j)$, $W_{k, E}(i, j)$, $W_{k, F}(i, j)$ e $W_{k, G}(i, j)$ é um parâmetro de peso que depende da degenerescência dos autoestados, da posição (i, j) e da sub-rede D, E, F e G, como já dito.

Voltando a discussão da implementação do cálculo numérico do ciclo μ – BALDA, deve-se diagonalizar cada Hamiltoniano \hat{H}_D^{KS} , \hat{H}_E^{KS} , \hat{H}_F^{KS} e \hat{H}_G^{KS} dados pelas expressões (3.123) a (3.126) respectivamente,

$$\hat{H}_{\text{Sub-rede}}^{KS} \left| \psi_{\text{Sub-rede}}^i \right\rangle = \epsilon_{\text{Sub-rede}} \left| \psi_{\text{Sub-rede}}^i \right\rangle, \quad (3.131)$$

sendo que,

$$\hat{H}_{\text{Sub-rede}=D, E, F, e G}^{KS} = \hat{H}_{\text{Sub-rede}=D, E, F, e G}^0 + V^{KS} (n(\mu_{\text{Homog.}}(s))). \quad (3.132)$$

Com a ajuda das subrotinas: QSORT, Type Group e do pacote de álgebra linear LAPACK¹⁹, conseguimos obter e ordenar os autovalores de cada Hamiltoniano de Kohn-Sham das sub-redes D, E, F e G numa única variável numérica Ψ e em ordem crescente, que equivale a diagonalizar o Hamiltoniano de Kohn-Sham da rede original,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Rede original}}^{KS} \left| \Psi^i \right\rangle &= E \left| \Psi^i \right\rangle, \\ \left[\hat{H}_{\text{Rede Original}}^0 + V^{KS} (n(\mu_{\text{Homog.}}(s))) \right] \left| \Psi^i \right\rangle &= E \left| \Psi^i \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.133)$$

onde,

$$\left| \Psi \right\rangle = \left| \psi_D \right\rangle \otimes \left| \psi_E \right\rangle \otimes \left| \psi_F \right\rangle \otimes \left| \psi_G \right\rangle. \quad (3.134)$$

Como consequência das diagonalizações da expressão (3.131) a ocupação por sítio²⁰, pode ser obtida:

$$\begin{aligned} n_{i+1}(s(i, j)) &= \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} W_{k, D}(i, j) \left| \langle i, j | \psi_{D, k, \sigma_z}^i \rangle \right|^2 \\ &+ \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} W_{k, E}(i, j) \left| \langle i, j | \psi_{E, k, \sigma_z}^i \rangle \right|^2 \\ &+ \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} W_{k, F}(i, j) \left| \langle i, j | \psi_{F, k, \sigma_z}^i \rangle \right|^2 \\ &+ \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\sigma_z} W_{k, G}(i, j) \left| \langle i, j | \psi_{G, k, \sigma_z}^i \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (3.135)$$

assim como, o número de elétrons:

$$\begin{aligned} N_e &= n_{i+1}(s(0, 0)) + \sum_{j=1}^{N'_y} 2 n_{i+1}(s(0, j)) + \sum_{i=1}^{N'_x} 2 n_{i+1}(s(i, 0)) \\ &+ \sum_{i=1, j=1}^{N'_x, N'_y} 4 n_{i+1}(s(i, j)). \end{aligned} \quad (3.136)$$

¹⁹ Linear Algebra Package.

²⁰ Densidade eletrônica.

$F(i)$ é a variável que representa a diferença entre a densidade eletrônica dada pela expressão (3.135) e a densidade interpolada através do potencial químico do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo $n(\mu_{\text{Homog.}}(s))$ em cada sítio s ,

$$|F^{\text{Velho}}(s)| = |n_{i+1}(s) - n(\mu_{\text{Homog.}}(s))| < \delta. \quad (3.137)$$

Como nota-se pela figura 29, a convergência do ciclo μ – BALDA, ocorre quando a diferença entre a densidade de Kohn-Sham e a densidade $n(\mu_{\text{Homog.}}(s))$ é, em cada sítio s , menor que uma tolerância δ . Caso não satisfaça seu critério de convergência estabelecido previamente, resolva novamente o ciclo Kohn-Sham μ – BALDA com um novo $\mu_{\text{Homog.}}^{\text{Novo}}(s)$ conforme discutido na seção 3.7.2. O ciclo continua até atingirmos a convergência.

3.8.1 Aproximação para a Energia do Estado Fundamental do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo

Para determinar a aproximação para o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, deve-se implementar todo o formalismo μ – BALDA, explicado na seção 3.8.

Na iteração em que ocorre a convergência do ciclo μ – BALDA, deve-se isolar o termo cinético $T_s[n]$ do funcional da energia do sistema Kohn-Sham da rede original,

$$\begin{aligned} E^{\text{Rede original}}[n] &= T_s^{\text{Rede original}}[n] + V^{KS}[n] \mapsto \\ T_s^{\text{Rede original}}[n] &= E^{\text{Rede original}}[n] - V^{KS}[n], \end{aligned} \quad (3.138)$$

e substituí-lo na expressão do funcional energia do sistema interagente²¹, dado pela equação (3.86). Portanto o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico é expressado por:

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} P_k E_k^{\text{Rede Original}} \\ &\quad - \overbrace{\left(\sum_{s=0}^{N_s} v_{\text{Ext.}}(s) n(s) + \frac{U}{2} \sum_{s=0}^{N_s} n^2(s) + V_{xc}^{\text{Não Homog.}}[n] n(s) \right)}^{V^{KS}(n(\mu_{\text{Homog.}}(s)))n(s)} \\ &\quad + \frac{U}{4} \sum_{s=0}^{N_s} n^2(s) + E_{xc}^{\text{Não homog.}}[n] + \sum_{s=0}^{N_s} v_{\text{Ext.}}(s(i, j)) n(s) \\ &= \sum_{k=1}^{\frac{N_e}{2}} P_k E_k^{\text{Rede Original}} - \frac{U}{4} \sum_{s=0}^{N_s} n^2(s) \\ &\quad - \sum_{s=0}^{N_s} v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)) n(s) + \sum_{s=0}^{N_s} e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s)). \end{aligned} \quad (3.139)$$

²¹ Nosso sistema interagente equivale ao modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo.

Sendo que P_k é dado pela equação 3.127, as expressões $E_{xc}^{\text{N\~{a}o homog.}}[n] \approx \sum_{s=0}^{N_s} e_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))$ e $V_{xc}^{\text{N\~{a}o homog.}}[n] \approx \sum_{s=0}^{N_s} v_{xc}^{\text{Homog.}}(n(s))$ são dadas pelas equações (3.28) e (3.39), respectivamente.

Finalmente, conhecemos o funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via formalismo $\mu - \text{BALDA}$ dada pela expressão (3.139), que é o principal objetivo dessa dissertação de mestrado. Ele é obtido através da soma das autoenergias do sistema de Kohn-Sham e das aproximações locais do funcional da energia de troca e correlação e do potencial de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo. Na próxima seção iremos apresentar, comparar e discutir os resultados numéricos da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo obtidos via aproximação Thomas-Fermi (TF) e via formalismo $\mu - \text{BALDA}$, assim como os seus perfis de densidade eletrônica.

4 RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos, compararemos e discutiremos os resultados numéricos obtidos a partir do funcional da energia do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi (TF) dada pela expressão (3.48), e do formalismo μ – BALDA dado pela equação (3.139). Na seção 4.1, mostraremos e compararemos os diferentes perfis de densidade eletrônica do modelo de Hubbard bidimensional, as energias do estado fundamental de cada perfil, e por último, mostraremos que o limite termodinâmico para as variáveis intensivas η_{TF} , $\eta_{\mu\text{-BALDA}}$, ϵ_{TF} e $\epsilon_{\mu\text{-BALDA}}$, já são atingidas para tamanhos $L \geq 2$, através das metodologias de aproximação de Thomas-Fermi e formalismo μ – BALDA.

Para os mesmos parâmetros de cada perfil de densidade encontrados na tabela 7, o programa numérico do ciclo autoconsistente μ – BALDA demorou em média cerca de 4 a 20 horas¹ para convergir num computador com um processador de 3 núcleos e 4 GB de memória ram. Conseguimos melhorar o processo de convergência do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham empregando a metodologia μ – BALDA, principalmente quando defrontamos com o regime de fase de isolante de Mott. Apesar de ter amenizado os problemas de convergência, pode ocorrer do programa não convergir para alguns parâmetros, devido a degenerescência dos níveis preenchidos.

4.1 Resultados do Tratamento do Modelo de Hubbard Bidimensional não Homogêneo via Aproximação de Thomas-Fermi (TF) e Formalismo μ – BALDA.

A partir dos resultados obtidos na seção 3.5, é possível obter o digrama de perfis de densidade do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo no plano $\mu^{\text{TF}} \times U$, sendo μ o potencial químico e U a energia intra-sítio do modelo, como pode ser visto na figura 32. Através deste diagrama de perfis, iremos especificar cada perfil do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo e comparar os resultados obtidos via aproximação de Thomas-Fermi (TF) com o formalismo μ – BALDA. Observamos, que esse diagrama de perfis da figura 32, é bem similar ao caso do modelo de Hubbard unidimensional sob ação de um potencial parabólico, conforme a referência [70].

No sítio central da rede bidimensional, o $v_{\text{Ext.}}(0, 0) = 0$, conseqüentemente $\mu_{\text{Homog.}}(n(0, 0)) = \mu_{\text{TF}}$, como vemos pela equação (3.54). Cada perfil tem suas par-

¹ O tempo de processamento depende da tamanho da rede bidimensional e do número de elétrons, assim como do processador e da memória ram da computador.

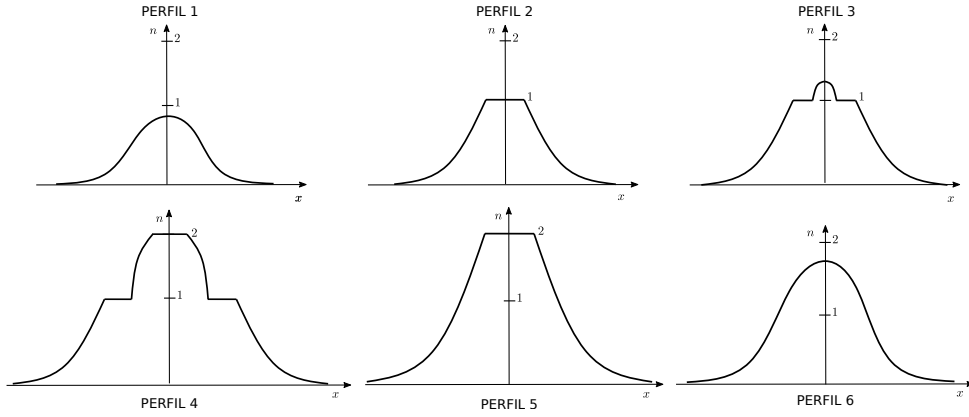


Figura 31 – Figura dos cortes ao longo do eixo x da densidade eletrônica dos perfis de 1 a 6 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Fonte: Elaborada pelo Prof. Dr. Vivaldo Leiria.

particularidades e requisitos que deve ser satisfeitos, como será discutido a seguir:

- O perfil 1, conforme representado no gráfico 32, é particularizado se no sítio central, temos:

$$\mu_{\text{TF}} < \mu^-, \quad (4.1)$$

onde $\mu^- = \frac{U}{2} - \frac{\Delta_{\text{Gap}}}{2}$. Este perfil é caracterizado se a densidade eletrônica do sítio do centro da rede é $n(0, 0) < 1$, como retrata na figura 31.

- O perfil 2 é individualizado dos demais perfis, se e somente se, no sítio $s(0, 0)$ tivermos seu potencial químico no intervalo:

$$\mu^- < \mu_{\text{TF}} < \mu^+, \quad (4.2)$$

como vemos no gráfico 32, onde $\mu^+ = \frac{U}{2} + \frac{\Delta_{\text{Gap}}}{2}$. Esse segundo perfil é retratado na figura 31, e é particularizado se tivermos pelo menos o sítio central com $n(0, 0) = 1$.

- Observa-se no 3º perfil, um platô lateral circular de um ou mais de um sítios com $n(i, j) = 1$ em volta do sítio central. Onde a densidade eletrônica do sítio central está abrangida entre $1 < n(0, 0) < 2$, como observado na figura 31.

Como, r_1 e r_2 retrata o início e o fim desse platô lateral circular de densidade eletrônica $n(i, j) = 1$, temos que:

$$\mu_{\text{homog}}^+ = \mu^{\text{TF}} - k|\vec{r}_1|^2 \rightarrow r_1 = \sqrt{\frac{\mu^{\text{TF}} - \mu_{\text{homog}}^+}{k}} \quad (4.3)$$

e

$$\mu_{\text{homog}}^- = \mu^{\text{TF}} - k|\vec{r}_2|^2 \rightarrow r_2 = \sqrt{\frac{\mu^{\text{TF}} - \mu_{\text{homog}}^-}{k}}. \quad (4.4)$$

Onde, novamente: $\mu_{\text{homog}}^- = \mu_{\text{homog}}(n(s) \rightarrow 1^-) = \frac{U}{2} - \frac{\Delta_{\text{Gap}}}{2}$, $\mu_{\text{homog}}^+ = \mu_{\text{homog}}(n(s) \rightarrow 1^+) = \frac{U}{2} + \frac{\Delta_{\text{Gap}}}{2}$ e a variável $\Delta_{\text{Gap}} = 2v_{xc}^{\text{Homog.}}(n \rightarrow 1^-)$, que

equivale ao gap da fase de Mott do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo. Como a rede é discretizada temos que diferença entre as posições dos sítios do platô lateral de densidade eletrônica $n(i, j) = 1$, tem espessura:

$$\Delta r = |r_2| - |r_1| \geq 1. \quad (4.5)$$

Substituindo as expressões (4.3) e (4.4) na desigualdade (4.5), encontra-se:

$$\begin{aligned} |r_2| - |r_1| \geq 1 &\mapsto \sqrt{\frac{\mu^{\text{TF}} - \mu_{\text{homog}}^-}{k}} - \sqrt{\frac{\mu^{\text{TF}} - \mu_{\text{homog}}^+}{k}} \geq 1 \rightarrow \\ 2\mu^{\text{TF}} - U - k &\geq 2\sqrt{(\mu^{\text{TF}})^2 - \mu^{\text{TF}}U + \mu_{\text{homog}}^+ \mu_{\text{homog}}^-} \rightarrow \\ \mu^{\text{TF}} - \frac{U+k}{2} &\geq \sqrt{(\mu^{\text{TF}})^2 - \mu^{\text{TF}}U + \frac{U^2 - \Delta_{\text{Gap}}^2}{4}} \rightarrow \\ (\mu^{\text{TF}})^2 - \mu^{\text{TF}}(U+k) + \frac{(U+k)^2}{4} &\geq (\mu^{\text{TF}})^2 - \mu^{\text{TF}}U + \frac{U^2 - \Delta_{\text{Gap}}^2}{4} \rightarrow \\ \mu^{\text{TF}}U - \mu^{\text{TF}}(U+k) &\geq \frac{U^2 - \Delta_{\text{Gap}}^2}{4} - \frac{(U+k)^2}{4} \rightarrow \\ -\mu^{\text{TF}}k &\geq \frac{U^2 - \Delta_{\text{Gap}}^2 - (U+k)^2}{4} \rightarrow \\ -\mu^{\text{TF}} &\geq -\frac{k^2 + 2Uk + \Delta_{\text{Gap}}^2}{4k} \rightarrow \\ \mu^{\text{TF}} &\leq \tilde{\mu}(U, k), \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde nós definimos,

$$\tilde{\mu}(U, k) = \frac{k^2 + 2Uk + \Delta_{\text{Gap}}^2}{4k}. \quad (4.7)$$

Essa variável $\tilde{\mu}(U, k)$, irá separar os perfis que tem um patamar lateral de $n = 1$, dos perfis que não têm. Portanto o 3º perfil é particularizado, se o potencial químico do sítio central:

$$\mu_{\text{Homog.}}^+ < \mu^{\text{TF}} < \text{mín}\{U + 4, \tilde{\mu}(U, k)\}, \quad (4.8)$$

como observamos no gráfico 32.

- O perfil 4 é caracterizado, se e somente se, seu sítio central tiver um potencial químico abrangido:

$$U + 4 < \mu_{\text{TF}} < \tilde{\mu}(U, k), \quad (4.9)$$

como visto no gráfico 32. Este 4º perfil é individualizado dos demais, se o sítio central tem $n(0, 0) = 2$ e apresentar um platô lateral de $n = 1$ circulando este sítio central, independe da sua espessura, como visto na figura 31.

- O perfil 5 é particularizado dos demais perfis, se no sítio $s(0, 0)$:

$$\mu_{\text{TF}} > \text{máx}\{U + 4, \tilde{\mu}(U, k)\}, \quad (4.10)$$

como constatamos no gráfico 32. Este 5º perfil é caracterizado se o sítio central tem $n(0, 0) = 2$, e nenhum patamar de densidade eletrônica $n(i, j) = 1$, como presenciado na figura 31.

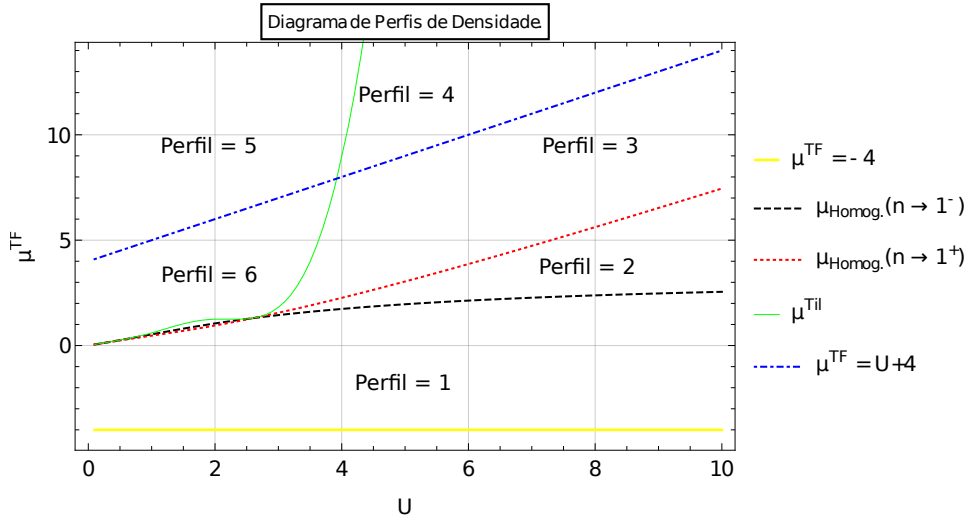


Figura 32 – Diagrama de perfis de densidade do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via aproximação de Thomas-Fermi. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

- O 6º e último perfil é individualizado dos demais, se e somente se, no sítio central, o potencial químico estiver no intervalo:

$$\text{máx}\{\mu^+, \tilde{\mu}(U, k)\} < \mu_{\text{TF}} < U + 4, \quad (4.11)$$

como observamos no gráfico 32. O sítio central do sexto perfil tem sua densidade eletrônica abrangida no intervalo $1 < n(0, 0) < 2$, e nenhum platô de densidade eletrônica com $n(i, j) = 1$ circulando o sítio central, como ilustrado na figura 31.

Observa-se o perfil 1 apresentado no gráficos 33a e 33b. Em ambos gráficos vemos a densidade eletrônica dos sítios ao longo da rede é $n(i, j) < 1$.

Nota-se o perfil 2 retratado na figuras 34a e 34b. Nos dois gráficos, constatamos mais de um sítio central com $n(i, j) = 1$. Neste segundo perfil, vemos um platô de densidade eletrônica $n(i, j) = 1$, nas intermediações do centro da rede. Isto ocorre, porque nessa configuração local, $n(i, j) = 1$ e $U \neq 0$, temos o regime de fase de isolante de Mott. Se o custo energético para preencher o sítio vizinho menos preenchido, for menor que o gap da fase de isolante de Mott ², o elétron prefere ocupar esse sítio vizinho. Caso contrário, preenche-se esse sítio de $n(i, j) = 1$ com mais um elétron.

O perfil 3 é ilustrado nas figuras 35a e 35b. Em ambos os gráficos, a densidade eletrônica do sítio do meio da rede pertence ao intervalo $1 < n(0, 0) < 2$, e é circulado por um platô de densidade eletrônica $n(i, j) = 1$, onde temos novamente o regime de fase de isolante de Mott, $n(i, j) = 1$ e $U \neq 0$.

Nas figuras 36a e 36b, vemos o perfil 4. Nos dois casos, o sítio central tem $n(0, 0) = 2$, representando localmente a fase antiferromagnética, e existe um platô de densidade

² Energia proveniente da repulsão Coulombiana do elétron.

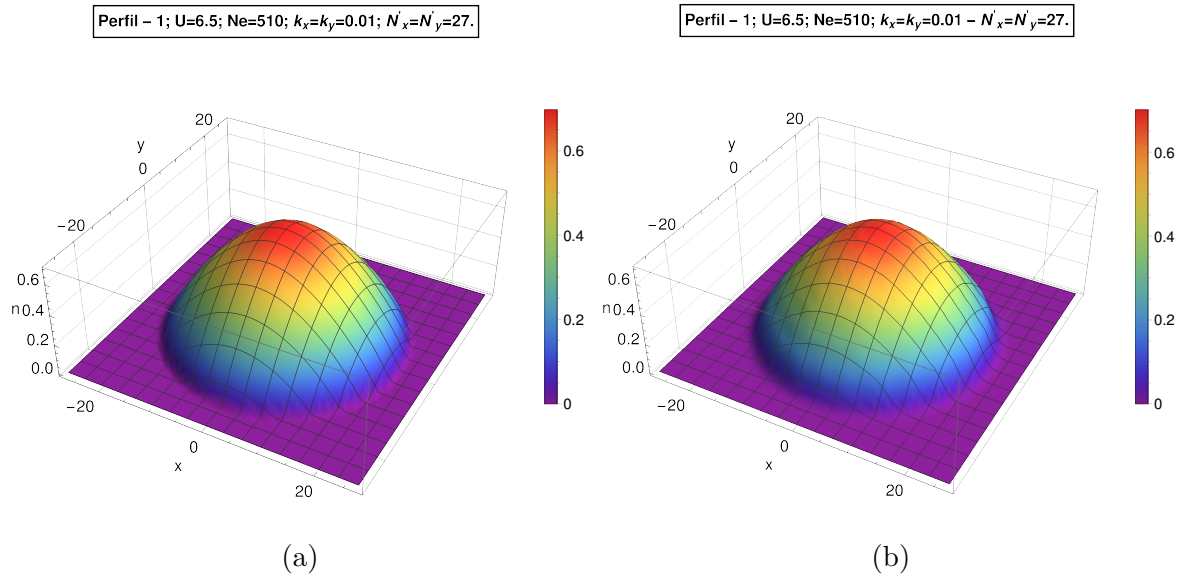


Figura 33 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 1 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo de parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 510$, $k_x = k_y = 0.01$ e $N'_x = N'_y = 27$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs_{TF}} = -413.23$. O gráfico (b) representa o formalismo μ – BALDA aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs_{\mu-BALDA}} = -412.60$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

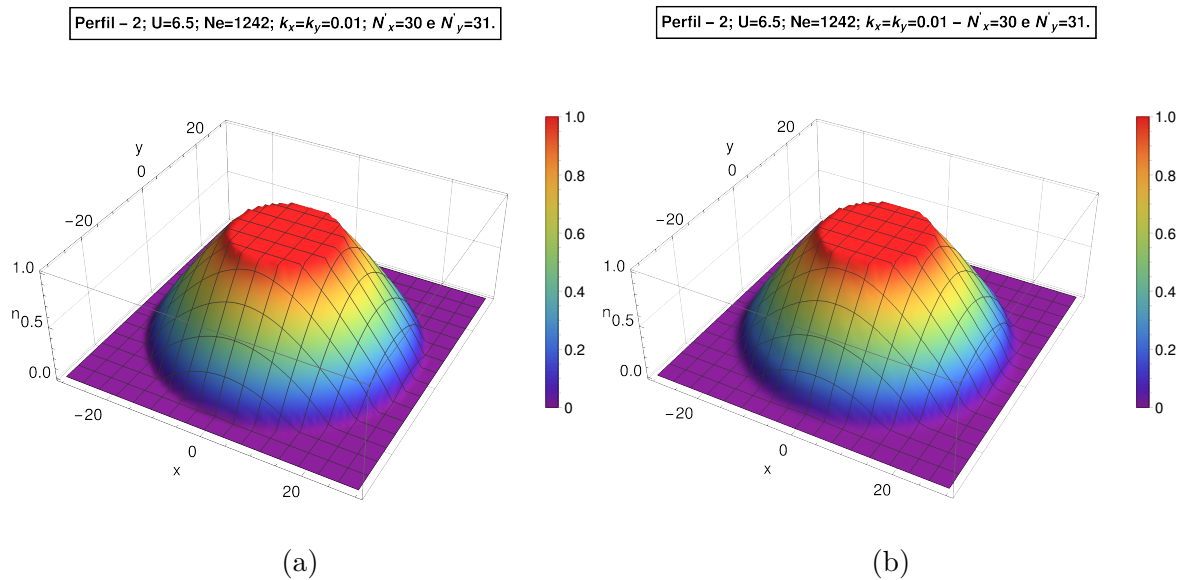


Figura 34 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 2 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 1242$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 30$ e $N'_y = 31$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs_{TF}} = 1161.16$. O gráfico (b) representa o formalismo μ – BALDA aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs_{\mu-BALDA}} = 1161.98$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

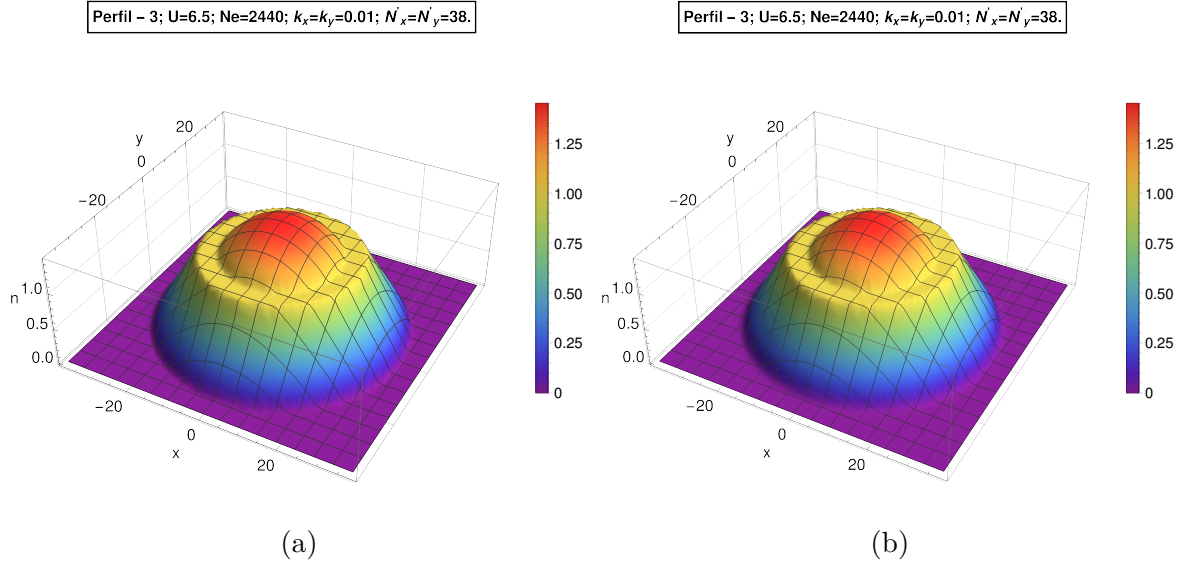


Figura 35 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 3 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 2440$, $k_x = k_y = 0.01$ e $N'_x = N'_y = 38$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs\text{TF}} = 7266.33$. O gráfico (b) representa o formalismo $\mu - \text{BALDA}$ aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs\mu-\text{BALDA}} = 7267.32$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

eletrônica de $n(i, j) = 1$, ao redor do sítio central, onde observamos novamente, esse regime de fase de isolante de Mott, onde temos $n(i, j) = 1$ e $U \neq 0$.

O perfil 5 são representado na figuras 37a e 37b. Em ambas figuras, observa-se que o sítio central tem $n(0, 0) = 2$ retratando a localmente a fase antiferromagnética, e temos nenhum patamar de $n(i, j) = 1$, circulando o sítio central.

Finalmente o perfil 6, pode ser observado nas figuras 38a e 38b. Nos dois gráficos, temos a densidade eletrônica do sítio central abrangida no intervalo $1 < n(0, 0) < 2$, e não existe nenhum platô de densidade igual a 1 ao redor do sítio central.

Nos gráficos 33a a 38b da densidade eletrônica dos diferentes perfis vai decaindo ao longo da rede bidimensional até zerar, devido ao confinamento do potencial parabólico.

Na figura 39, são mostrados cortes ao longo do eixo x dos diferentes perfis de densidade obtidos através da metodologia $\mu - \text{BALDA}$.

Considerando-se um potencial parabólico da forma:

$$V_{\text{Ext}}(i, j) = k|\vec{r}|^2, \quad (4.12)$$

onde,

$$k = \frac{1}{L^2}, \quad (4.13)$$

relacionando uma escala de comprimento L , ao potencial externo confinante. Ainda que as

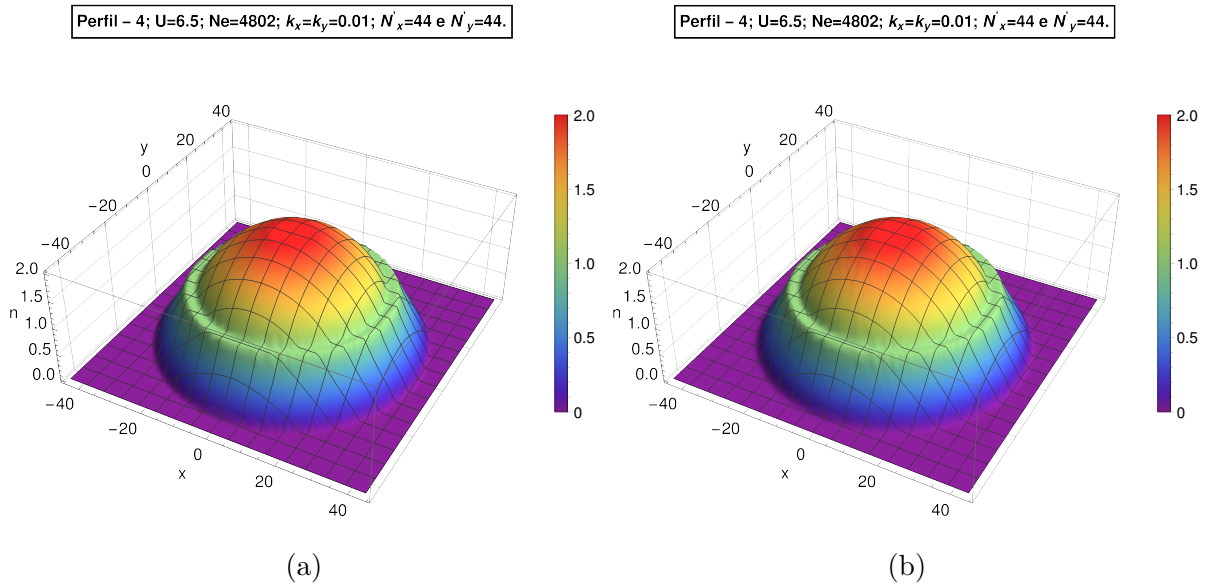


Figura 36 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 4 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 6.5$, $N_e = 4802$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 44$ e $N'_y = 44$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs_{TF}} = 28202.20$. O gráfico (b) representa o formalismo μ – BALDA aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs_{\mu-BALDA}} = 28203.19$. Fonte: Elaborada pelo autor com a assistência de um software numérico.

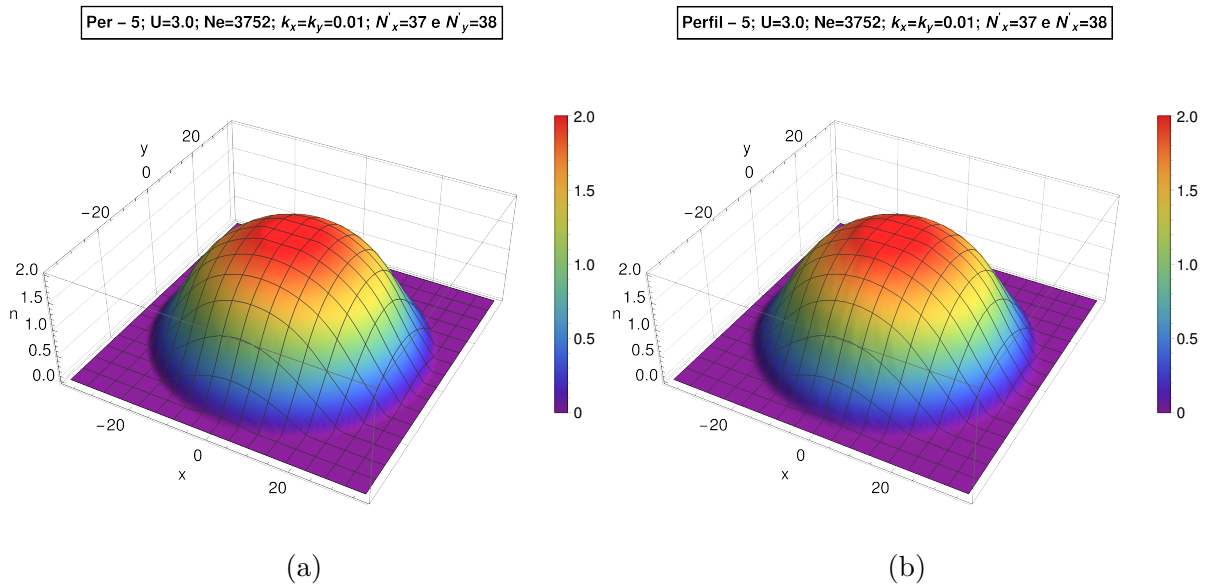


Figura 37 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 5 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 3.0$, $N_e = 3752$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 37$ e $N'_y = 38$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs_{TF}} = 14090.69$. O gráfico (b) representa o formalismo μ – BALDA aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs_{\mu-BALDA}} = 14091.30$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

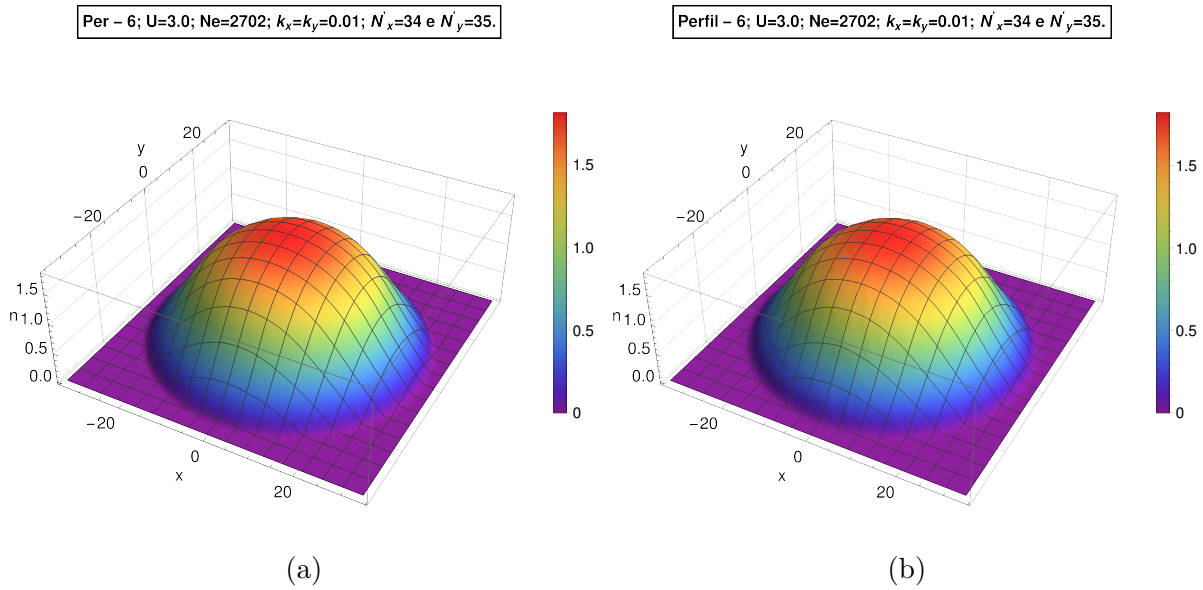


Figura 38 – Gráficos da densidade eletrônica do perfil 6 do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo com parâmetros $U = 3.0$, $N_e = 2702$, $k_x = k_y = 0.01$, $N'_x = 34$ e $N'_y = 35$. O gráfico (a) mostra o tratamento do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo via aproximação de Thomas-Fermi com $E_{gs_{TF}} = 7137.79$. O gráfico (b) representa o formalismo μ – BALDA aplicado ao modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo com $E_{gs_{\mu-BALDA}} = 7138.34$. Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio de um software numérico.

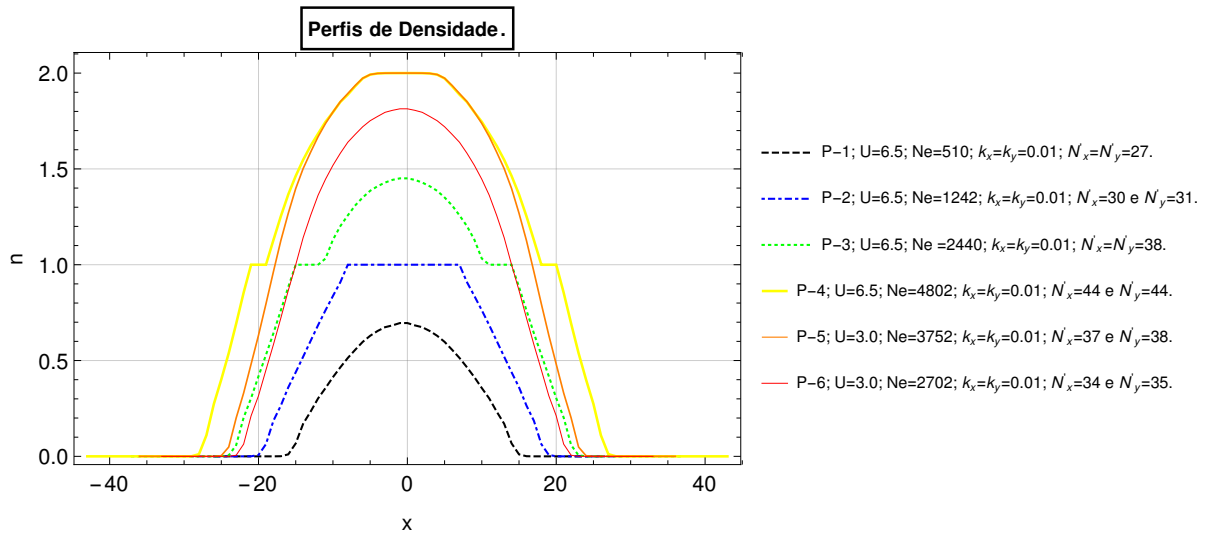


Figura 39 – Gráfico dos cortes ao longo do eixo x da densidade eletrônica de todos os perfis do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via formalismo μ – BALDA. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

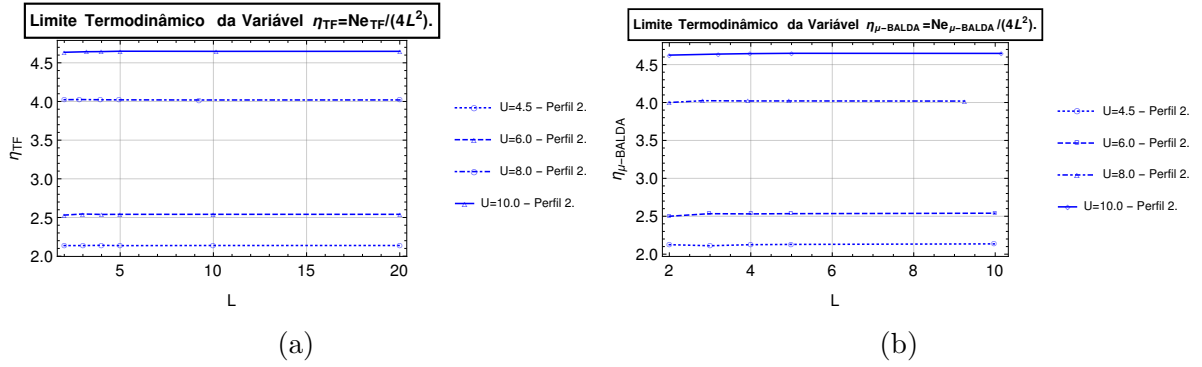


Figura 40 – Limite termodinâmico das variáveis intensivas $\eta_{TF} = \frac{Ne_{TF}}{4L^2}$ e $\eta_{\mu-BALDA} = \frac{Ne_{\mu-BALDA}}{4L^2}$ associando uma escala de comprimento L , ao potencial externo parabólico confinante $V_{Ext.}(i, j) = \left(\frac{|r|}{L}\right)^2$. No gráfico (a) representa a aproximação de Thomas-Fermi. No gráfico (b) mostra o formalismo $\mu - BALDA$. Fonte: Elaborada pelo autor com apoio de um software numérico.

partículas possam ser localizadas muito longe do centro da armadilha, a área

$$A = 4L^2, \quad (4.14)$$

nos dá um valor aproximado para o tamanho da armadilha, tendo essa escala de comprimento L , do parâmetro $k = \frac{1}{L^2}$ do potencial parabólico confinante.

A partir dos gráficos 40a, 40b, 41a e 41b, observamos que as razões $\eta_{TF} = \frac{Ne_{TF}}{A}$, $\eta_{\mu-BALDA} = \frac{Ne_{\mu-BALDA}}{A}$, $\epsilon_{TF} = \frac{E_{gs_{TF}}}{A}$ e $\epsilon_{\mu-BALDA} = \frac{E_{gs_{\mu-BALDA}}}{A}$, mantém-se aproximadamente inalterável para os distintos valores de U do perfil 2, à medida que varia-se o parâmetro L e, proporcionalmente, a sua área de tamanho $A = 4L^2$ associada a escala do tamanho do potencial parabólico confinante. Isto nos mostra que o limite termodinâmico para as quantidades intensivas η_{TF} , $\eta_{\mu-BALDA}$, ϵ_{TF} e $\epsilon_{\mu-BALDA}$, já é atingido para $L \geq 2$. A área da armadilha $A = 4L^2$ é dada através da escala de tamanho associado ao potencial parabólico $V_{Ext.}(i, j) = \left(\frac{|r|}{L}\right)^2$.

Na tabela 7, observa-se os resultados numéricos da energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via a aproximação de Thomas-Fermi e através do formalismo $\mu - BALDA$, assim como o erro absoluto. A aproximação de Thomas-Fermi não é suficientemente satisfatória se comparada à DFT. A distinção entre as duas, ocorre porque, no caso da aproximação de Thomas-Fermi emprega-se a LDA na energia do estado fundamental e na energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Seu funcional da energia do estado fundamental, é dado pela soma local de cada energia por sítio, onde está energia por sítio é obtida a partir da uma densidade eletrônica que satisfaz o ciclo autoconsistente de Thomas-Fermi. Na DFT, a LDA é aplicada somente para a energia de troca e correlação do modelo inhomogêneo, e sua energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional inhomogêneo é dado pelas autoenergias do sistema de Kohn-Sham, e a partir das densidades eletrônicas

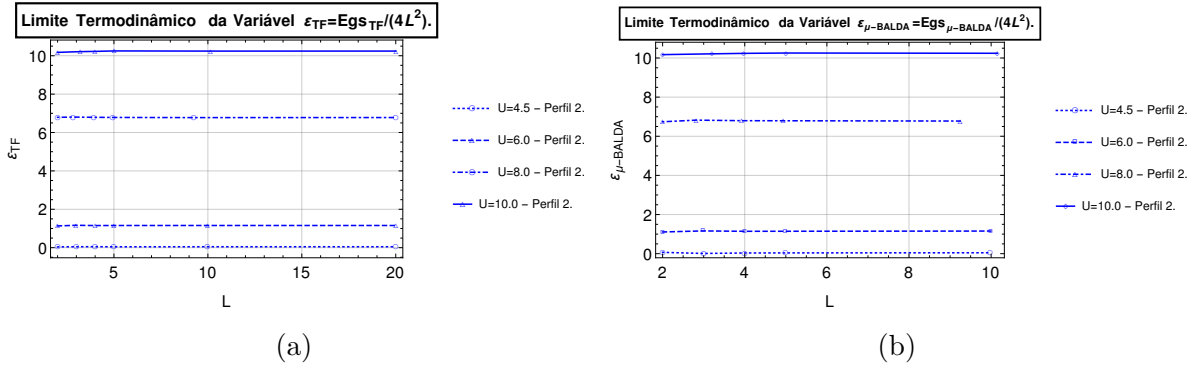


Figura 41 – Limite termodinâmico da variáveis intensivas $\epsilon_{TF} = \frac{E_{gs_{TF}}}{4L^2}$ e $\epsilon_{\mu-BALDA} = \frac{E_{gs_{\mu-BALDA}}}{4L^2}$ associando uma escala de comprimento L ao potencial externo parabólico confinante $V_{Ext.}(i, j) = \left(\frac{|r|}{L}\right)^2$. No gráfico (a) representa a aproximação de Thomas-Fermi. No gráfico (b) mostra o formalismo $\mu - BALDA$. Fonte: Elaborada pelo autor com ajuda de um software numérico.

que atende o critério de convergência do ciclo autoconsistente do formalismo $\mu - BALDA$. Nessa mesma tabela, vemos que as energias dos estados fundamentais dos diferentes perfis e parâmetros do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo são maiores para o formalismo $\mu - BALDA$ do que no tratamento de Thomas-Fermi. Como o potencial parabólico confinante varia amenamente, então a densidade eletrônica ao longo da rede varia suavemente, de tal modo que a aproximação de Thomas-Fermi fica bem adequada para comparar com os resultados do formalismo $\mu - BALDA$, que é que observamos na tabela 7. Se o parâmetro de confinamento $k_x \gg 0.01$ e $k_y \gg 0.01$, a densidade eletrônica ao longo da rede irá variar mais bruscamente, e esperamos que a DFT seja significamente mais precisa, devido ao fato da energia cinética ser calculada a partir dos autoestados de Kohn-Sham.

Tabela 7 – Comparação da energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante do perfil de 1 a 6, via aproximação de Thomas-Fermi e formalismo μ – BALDA.

Perfil ($U, N_e, k_x, k_y, N'_x, N'_y$).	Parâmetros -	$E_{gs\text{TF}}$.	$E_{gs\mu\text{-BALDA}}$.	$\frac{ E_{gs\mu\text{-BALDA}} - E_{gs\text{TF}} }{ E_{gs\mu\text{-BALDA}} }$.
1 (6.5, 510, 0.01, 0.01, 27, 27)	-	-413.23	-412.60	$1.54E - 03$
2 (6.5, 1242, 0.01, 0.01, 30, 31)	-	1161.16	1161.98	$7.11E - 04$
3 (6.5, 2440, 0.01, 0.01, 38, 38)	-	7266.33	7267.32	$1.37E - 04$
4 (6.5, 4802, 0.01, 0.01, 44, 44)	-	28202.20	28203.19	$3.53E - 05$
5 (3.0, 3752, 0.01, 0.01, 37, 38)	-	14090.69	14091.30	$4.32E - 05$
6 (3.0, 2702, 0.01, 0.01, 34, 35)	-	7137.79	7138.34	$7.66E - 05$

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Acrescentando um potencial parabólico confinante ao Hamiltoniano do modelo de Hubbard bidimensional, procuramos estudar o modelo de Hubbard bidimensional implementado em armadilhas de átomos ultra-frios [3, 4]. Por causa desse potencial confinante com aspecto parabólico, gera-se um sistema inomogêneo, onde a ocupação por sítio decai ao se afastar do centro da armadilha. Por isso, implementou-se a DFT a este modelo, já que a própria foi feita para tratar tais modelos não homogêneos.

Implementamos o cálculo da Teoria do Funcional da Densidade através da metodologia $\mu - \text{BALDA}$ [2] para o modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo. Para o funcional da energia de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo, utilizamos a aproximação da densidade local. A aproximação da energia de troca e correlação por sítio do modelo de Hubbard bidimensional foi obtida via método de "scaling" dimensional não linear [5] a partir do resultado exato do modelo de Hubbard unidimensional.

Durante a implementação numérica do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo via formalismo de Kohn-Sham, observamos uma dificuldade, ou, a ausência da convergência do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham. Isto ocorreu devido a existência de um ou mais sítios com $n = 1$ e $U \neq 0$. Nesse configuração local, temos o regime de fase de isolante de Mott e seu potencial de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional homogêneo não é bem definida nesta fase.

Visto isso, implementamos a metodologia $\mu - \text{BALDA}$ que visa melhorar esse problema de convergência, pois usa como variável chave para resolver o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham o potencial químico, e não a densidade eletrônica como é usualmente aplicado. O problema da convergência do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, foi de fato bastante amenizado através dessa metodologia. Entretanto, ainda temos tal dificuldade devido aos níveis degenerados, e isto é um obstáculo sério para fazermos estudos mais abrangentes do modelo via formalismo $\mu - \text{BALDA}$.

A energia do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional sob ação de um potencial parabólico confinante, obtida via a metodologia $\mu - \text{BALDA}$, apresentou resultados satisfatórios se compararmos com os resultados numéricos da aproximação de Thomas-Fermi. Os erros absolutos entre as energias do estado fundamental do modelo de Hubbard bidimensional inomogêneo via metodologia $\mu - \text{BALDA}$ e da aproximação de Thomas-Fermi, é na ordem de 10^{-3} a 10^{-5} para os diferentes parâmetros e perfis da tabela 7.

Como perspectivas de trabalho futuros, pode-se melhorar a convergência do ciclo

autoconsistente empregando novos métodos, assim como, podemos aprimorar os resultados numéricos implementando uma aproximação do funcional de troca e correlação do modelo de Hubbard bidimensional não homogêneo mais precisa. Outro tema em aberto, seria estudar o Modelo de Hubbard tridimensional não homogêneo via formalismo $\mu - \text{BALDA}$. Também seria interessante, acrescentar o cálculo da Teoria do Funcional da Densidade dependente da temperatura na metodologia $\mu - \text{BALDA}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Walter Kohn e Lu Jeu Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. Em: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [2] Zu-Jian Ying, Valentina Brosco e José Lorenzana. “Solving lattice density functionals close to the Mott regime”. Em: *Physical Review B* 89.20 (2014), p. 205130.
- [3] Robert Jördens et al. “A Mott insulator of fermionic atoms in an optical lattice”. Em: *Nature* 455.7210 (2008), pp. 204–207.
- [4] Jorge Quintanilla e Chris Hooley. “The strong-correlations puzzle”. Em: *Physics World* 22.06 (2009), p. 32.
- [5] LNP Vilela et al. “Approximate expression for the ground-state energy of the two-and three-dimensional Hubbard model at arbitrary filling obtained from dimensional scaling”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.45 (2019), p. 455601.
- [6] John A Pople. “Electron interaction in unsaturated hydrocarbons”. Em: *Transactions of the Faraday Society* 49 (1953), pp. 1375–1385.
- [7] Rudolph Pariser e Robert G Parr. “A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I.” Em: *The Journal of Chemical Physics* 21.3 (1953), pp. 466–471.
- [8] Rudolph Pariser e Robert G Parr. “A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 21.5 (1953), pp. 767–776.
- [9] Rudolph Pariser. “Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 24.2 (1956), pp. 250–268.
- [10] Robert G Parr e Rudolph Pariser. “On the Electronic Structure and Electronic Spectra of Ethylene-Like Molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 23.4 (1955), pp. 711–725.
- [11] Martin C Gutzwiller. “Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals”. Em: *Physical Review* 134.4A (1964), A923.
- [12] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 276.1365 (1963), pp. 238–257.
- [13] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 277.1369 (1964), pp. 237–259.

-
- [14] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 281.1386 (1964), pp. 401–419.
- [15] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands-IV. The atomic representation”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 285.1403 (1965), pp. 542–560.
- [16] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands V. A perturbation expansion about the atomic limit”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 296.1444 (1967), pp. 82–99.
- [17] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands VI. The connexion with many-body perturbation theory”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 296.1444 (1967), pp. 100–112.
- [18] Junjiro Kanamori. “Electron correlation and ferromagnetism of transition metals”. Em: *Progress of Theoretical Physics* 30.3 (1963), pp. 275–289.
- [19] T Giamarchi. “Theoretical framework for quasi-one dimensional systems”. Em: *Chemical reviews* 104.11 (2004), pp. 5037–5056.
- [20] NF Mott e Z Zinamon. “The metal-nonmetal transition”. Em: *Reports on Progress in Physics* 33.3 (1970), p. 881.
- [21] Nevill Francis Mott. “Review lecture: Metal–insulator transitions”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 382.1782 (1982), pp. 1–24.
- [22] LD Landau. “On the theory of the Fermi liquid”. Em: *Sov. Phys. JETP* 8.1 (1959), p. 70.
- [23] JM Luttinger. “An exactly soluble model of a many-fermion system”. Em: *Journal of mathematical physics* 4.9 (1963), pp. 1154–1162.
- [24] Jenő Sólyom. “The Fermi gas model of one-dimensional conductors”. Em: *Advances in Physics* 28.2 (1979), pp. 201–303.
- [25] FDM Haldane. “‘Luttinger liquid theory’ of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 14.19 (1981), p. 2585.
- [26] FDM Haldane. “Effective harmonic-fluid approach to low-energy properties of one-dimensional quantum fluids”. Em: *Physical Review Letters* 47.25 (1981), p. 1840.
- [27] Marc Bockrath et al. “Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes”. Em: *Nature* 397.6720 (1999), pp. 598–601.

- [28] Zhen Yao et al. “Carbon nanotube intramolecular junctions”. Em: *Nature* 402.6759 (1999), pp. 273–276.
- [29] Hiroyoshi Ishii et al. “Direct observation of Tomonaga–Luttinger-liquid state in carbon nanotubes at low temperatures”. Em: *Nature* 426.6966 (2003), pp. 540–544.
- [30] Seigo Tarucha, Takashi Honda e Tadashi Saku. “Reduction of quantized conductance at low temperatures observed in 2 to 10 μm -long quantum wires”. Em: *Solid state communications* 94.6 (1995), pp. 413–418.
- [31] Yaroslav Tserkovnyak et al. “Finite-size effects in tunneling between parallel quantum wires”. Em: *Physical review letters* 89.13 (2002), p. 136805.
- [32] Ulrich Zülicke. “Ultrasmall wires get excited”. Em: *Science* 295.5556 (2002), pp. 810–811.
- [33] Philip W Anderson. “The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity”. Em: *science* 235.4793 (1987), pp. 1196–1198.
- [34] J George Bednorz e K Alex Müller. “Possible high T c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”. Em: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2 (1986), pp. 189–193.
- [35] J Orenstein e AJ Millis. “Advances in the physics of high-temperature superconductivity”. Em: *Science* 288.5465 (2000), pp. 468–474.
- [36] J Georg Bednorz e K Alex Müller. “Perovskite-type oxides—The new approach to high-T c superconductivity”. Em: *Reviews of Modern Physics* 60.3 (1988), p. 585.
- [37] E. H. Lieb e F. Y. Wu. Em: *Phys. Rev. Lett.* 20.1445 (1965).
- [38] Arno Schindlmayr e RW Godby. “Density-functional theory and the v-representability problem for model strongly correlated electron systems”. Em: *Physical review B* 51.16 (1995), p. 10427.
- [39] K Schönhammer, O Gunnarsson e RM Noack. “Density-functional theory on a lattice: Comparison with exact numerical results for a model with strongly correlated electrons”. Em: *Physical Review B* 52.4 (1995), p. 2504.
- [40] Erich Runge e Gertrud Zwicknagl. “Electronic structure calculations and strong correlations: A model study”. Em: *Annalen der Physik* 508.4 (1996), pp. 333–354.
- [41] K Capelle et al. “Density-functional theory for the Hubbard model: numerical results for the Luttinger liquid and the Mott insulator”. Em: *The fundamentals of electron density, density matrix and density functional theory in atoms, molecules and the solid state*. Springer, 2003, pp. 145–168.
- [42] Gao Xianlong et al. “Bethe ansatz density-functional theory of ultracold repulsive fermions in one-dimensional optical lattices”. Em: *Physical Review B* 73.16 (2006), p. 165120.

- [43] Vivaldo Leiria Campo Jr e Matteo Cococcioni. “Extended DFT+ U+ V method with on-site and inter-site electronic interactions”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.5 (2010), p. 055602.
- [44] Vivian V Franca, Daniel Vieira e Klaus Capelle. “Simple parameterization for the ground-state energy of the infinite Hubbard chain incorporating Mott physics, spin-dependent phenomena and spatial inhomogeneity”. Em: *New Journal of Physics* 14.7 (2012), p. 073021.
- [45] Klaus Capelle e Vivaldo L Campo Jr. “Density functionals and model Hamiltonians: Pillars of many-particle physics”. Em: *Physics Reports* 528.3 (2013), pp. 91–159.
- [46] Daniel Vieira. “Strong Correlations in Density-Functional Theory: A Model of Spin-Charge and Spin–Orbital Separations”. Em: *Journal of chemical theory and computation* 10.9 (2014), pp. 3641–3646.
- [47] Marsal E Bento e Daniel Vieira. “Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functionals”. Em: *Brazilian Journal of Physics* 46.6 (2016), pp. 636–642.
- [48] John Bardeen, Leon N Cooper e John Robert Schrieffer. “Theory of superconductivity”. Em: *Physical review* 108.5 (1957), p. 1175.
- [49] Siélvio RA Salinas. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.
- [50] RK Pathria e Paul D Beale. “Statistical mechanics, 1996”. Em: *Butter worth* 32 ().
- [51] Philip Warren Anderson. “Localized magnetic states in metals”. Em: *Physical Review* 124.1 (1961), p. 41.
- [52] George B Arfken e Hans J Weber. *Mathematical methods for physicists*. 1999.
- [53] Ana Claudia Lausmann et al. “Pseudogap e calor específico de um modelo de hubbard repulsivo”. Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
- [54] Inna Vishik. URL: <https://www.quora.com/What-are-the-properties-of-the-pseudogap-regime-in-the-cuprate-superconductors>.
- [55] Pierre Hohenberg e Walter Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. Em: *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [56] Klaus Capelle. “A bird’s-eye view of density-functional theory”. Em: *Brazilian Journal of Physics* 36.4A (2006), pp. 1318–1343.
- [57] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira e Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*. Vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [58] José David M Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [59] Bracht, J. M.. “Dissociação molecular via formalismo Kohn-Sham da teoria do funcional da densidade: investigação em sistemas modelos unidimensionais”. Mestrado. UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA, 2018.

- [60] Walter Kohn. “Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals”. Em: *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999), p. 1253.
- [61] David M Ceperley e Berni J Alder. “Ground state of the electron gas by a stochastic method”. Em: *Physical Review Letters* 45.7 (1980), p. 566.
- [62] Gabriel Ravanhani Schleder et al. “Ab Initio simulations and materials chemistry in the age of big data”. Em: *Journal of chemical information and modeling* 60.2 (2019), pp. 452–459.
- [63] John P Perdew e Alex Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23.10 (1981), p. 5048.
- [64] Sidney Redner. “Citation statistics from more than a century of physical review”. Em: *arXiv preprint physics/0407137* (2004).
- [65] Orestes, E.. “O uso do Método da Coordenada Geradora na Teoria do Funcional da Densidade”. Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.
- [66] Robert O Jones. “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future”. Em: *Reviews of modern physics* 87.3 (2015), p. 897.
- [67] Viera, D.. “Introdução á Teoria Do Funcional Da Densidade (DFT)”. 2013.
- [68] Kieron Burke et al. “The abc of dft”. Em: *Department of Chemistry, University of California* (2007), p. 40.
- [69] Bento, M. E.. “Funcionais Orbitais: Investigação de Estratégias de Implementação no Contexto da Formulação de Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade”. Mestrado. UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA, 2014.
- [70] VL Campo Jr e Klaus Capelle. “Phase diagram of harmonically confined one-dimensional fermions with attractive and repulsive interactions”. Em: *Physical Review A* 72.6 (2005), p. 061602.
- [71] *Functionals and the Functional Derivative*. 2011. URL: https://cds.cern.ch/record/1383342/files/978-3-642-14090-7_BookBackMatter.pdf.
- [72] Henry William Wyld. *Mathematical methods for physics*. CRC Press, 2018.

APÊNDICE A – SIMETRIA NAS CURVAS DE NÍVEIS DAS SUPERFÍCIES DE FERMI

Neste apêndice, pretendemos demonstrar a simetria de reflexão existente para distintas curvas de Fermi em torno de $\epsilon_F = 0$. A região que compreende que $\epsilon_F < 0$ equivale as diferentes curvas de Fermi abaixo da linha em verde tracejada, e a região que retrata $\epsilon'_F > 0$ representa as distintas curvas de Fermi acima da linha verde tracejada, como visto na figura 7.

O ponto $P_1 = (k_x a, k_y a)$ está sobre a curva de Fermi $\epsilon_F = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$. O segundo ponto $P_2 = (\pi - k_x a, \pi - k_y a)$ está sobre a linha de Fermi $\epsilon'_F = -\epsilon_F$, pois:

$$\begin{aligned} E(\pi - k_x a, \pi - k_y a) &= -2t (\cos(\pi - k_x a) + \cos(\pi - k_y a)) \\ &= 2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)). \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Como expressão da energia não altera, se trocarmos $k'_x = \pi - k_y$ e $k'_y = \pi - k_x$, temos que $P_3 = (k'_x a, k'_y a)$ também está sobre a curva de Fermi $\epsilon'_F = -\epsilon_F$, porque,

$$\begin{aligned} E(k'_x a, k'_y a) &= -2t (\cos(\pi - k_y a) + \cos(\pi - k_x a)) \\ &= 2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Portanto, vemos que P_3 é a reflexão de P_1 em torno da linha verde, que é a linha de Fermi com $\epsilon_F = 0$.

Agora iremos, provar a relação entre as energias do estado fundamental $e_{gs}(\epsilon_F) - e_{gs}(-\epsilon_F) = 0$, lembrando que $\epsilon'_F = -\epsilon_F$. Portanto, temos que:

$$e_{gs}(\epsilon_F) = \frac{-8t}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a, \quad (\text{A.3})$$

$$e_{gs}(\epsilon'_F) = \frac{-8t}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon'_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a, \quad (\text{A.4})$$

entretanto,

$$\frac{8t}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a = -\frac{8t}{4\pi^2} \int_{E(k_x a, k_y a) \geq \epsilon'_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a. \quad (\text{A.5})$$

Como,

$$\begin{aligned} \frac{8t}{4\pi^2} \left(\int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a + \int_{E(k_x a, k_y a) \geq \epsilon'_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a \right) &= 0, \\ \frac{8t}{4\pi^2} \left(\int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a - \int_{E(k_x a, k_y a) \leq \epsilon'_F} E(k_x a, k_y a) d^2 k a \right) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

que equivale a

$$\begin{aligned} e_{gs}(\epsilon_F) - e_{gs}(\epsilon'_F) &= 0, \\ e_{gs}(\epsilon_F) - e_{gs}(-\epsilon_F) &= 0. \end{aligned} \tag{A.7}$$

APÊNDICE B – NOÇÕES BÁSICAS DE CÁLCULO VARIACIONAL

Nesta seção daremos uma definição matemática do significado do funcional e de seus princípios relativos à continuidade e diferenciação. A aplicação de cálculo das variações tem origem na determinação de valores extremos ou estacionários de funcionais. Onde por funcional entende-se, como uma quantidade que depende de uma ou mais funções [58].

B.1 Funcional

Um funcional $F = F[f(x)]$ é uma regra que associa uma função $f(x)$ a um número F , em outras palavras, um funcional $F[f(x)]$ associa um número com cada valor de $f(x)$. $F(x)$ é usualmente definida como a função argumento do funcional. O domínio de um funcional em geral é uma classe de funções.

Como exemplo de Funcional, teríamos o teorema do princípio variacional do funcional da energia $E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$, que define um funcional da energia em função de ϕ , e nós dá um número para cada função de ϕ . Um funcional da densidade é, por consequência, uma forma de conecta um número a cada densidade $n(\vec{r})$, em outros termos, $F \rightarrow F[n(\vec{r})]$.

B.2 Continuidade

Um funcional $F[f(x)]$ é contínuo em $f(x)$, se:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} F[f(x) + \epsilon \sigma(x)] = F[f(x)]. \quad (\text{B.1})$$

Para o conceito de continuidade ser bem determinado, o espaço F deve ser definido apropriadamente de modo que o domínio de $F[f(x)]$ e de $F[f(x) + \epsilon \sigma(x)]$ concordem para todo $\sigma(x)$ em F .

B.3 Derivação de um Funcional

Sendo o funcional

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (\text{B.2})$$

como $F[n]$ varia ao alterar o $n(\vec{r})$? No caso deste funcional, teremos que para uma variação $\delta n(\vec{r})$ o funcional $F[n]$, varia:

$$\delta F = \int \left(\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} \right) \delta n(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{B.3})$$

Ou seja, a expressão (B.3) mostra o quanto o funcional $F[n]$ muda ao variar a variável $n(\vec{r})$.

B.4 Extremo

Um funcional $F = [F(x)]$ tem um extremo em $f_0(x)$, se:

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = 0. \quad (\text{B.4})$$

Expandindo $F = F[f(x) + \epsilon\sigma(x)]$ como uma série de Maclaurin em ϵ e notando que $\epsilon\sigma_x = \delta f(x)$,

$$\begin{aligned} \delta F[f(x)] &= F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \\ &= \int_{R_m} \delta f(x) \cdot \left[\frac{\delta F}{\delta f(x)} \right] dx + O(\delta f(x) \cdot \delta f(x)) = \frac{\delta F}{\delta f(x)}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

B.5 Linearidade

$$\frac{\delta [\alpha F_1[f] + \beta F_2[f]]}{\delta f(x)} = \alpha \frac{\delta F_1(f)}{\delta f(x)} + \beta \frac{\delta F_2(f)}{\delta f(x)}. \quad (\text{B.6})$$

B.6 Regra do Produto

$$\frac{\delta [F_1[f] \cdot F_2[f]]}{\delta f(x)} = \left[\frac{\delta F_1(f)}{\delta f(x)} \right] F_2(f) + F_1(f) \left[\frac{\delta F_2(f)}{\delta f(x)} \right]. \quad (\text{B.7})$$

Para melhores esclarecimentos consultar as seguintes obras bibliográficas [67, 58, 71, 72, 52]