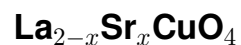


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Uger Alfonso Herrera Gonzalez

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE ACOPLADA AO MODELO  
DE HUBBARD DE UMA BANDA APLICADA AO SUPERCONDUTOR**



**Santa Maria, RS  
2020**

Uger Alfonso Herrera Gonzalez

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE ACOPLADA AO MODELO DE HUBBARD  
DE UMA BANDA APLICADA AO SUPERCONDUTOR  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Programa de Pós-Graduação em Física**. Defesa realizada por videoconferência.

ORIENTADOR: Prof. Paulo Cesar Piquini

COORIENTADOR: Prof. Eleonir João Calegari  
Santa Maria, RS  
2020

---

©2020

Todos os direitos autorais reservados a Uger Alfonso Herrera Gonzalez. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua das abobrinhas, n. 666

Fone (0xx) 11 2222 3333; End. Eletr.: ag71724@gmail.com

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Gonzalez, Uger Alfonso Herrera  
Teoria do Funcional da Densidade Acoplada ao Modelo de Hubbard de uma Banda Aplicada ao Supercondutor  $\text{La}(2x)\text{Sr}(x)\text{CuO}_4$  / Uger Alfonso Herrera Gonzalez.- 2020.  
87 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini  
Coorientador: Eleonir João Calegari  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2020

1. Supercondutores 2. Modelo de Hubbard 3. Teoria do Funcional da Densidade I. Piquini, Paulo Cesar II. Calegari, Eleonir João III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.


Declaro, UGER ALFONSO HERRERA GONZALEZ, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Uger Alfonso Herrera Gonzalez

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE ACOPLADA AO MODELO DE HUBBARD  
DE UMA BANDA APLICADA AO SUPERCONDUTOR  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

**Aprovado em 15 de setembro de 2020:**

  
\_\_\_\_\_  
**Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM) (Presidente/Orientador)**



\_\_\_\_\_  
**Cláudia Lange dos Santos, Dra. (UFN) (videoconferência)**

  
\_\_\_\_\_  
**Mateus Henrique Köhler, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS 2020

## RESUMO

### TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE ACOPLADA AO MODELO DE HUBBARD DE UMA BANDA APLICADA AO SUPERCONDUTOR



**AUTOR: Uger Alfonso Herrera Gonzalez**

**ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini**

**COORIENTADOR: Eleonir João Calegari**

Neste trabalho apresentamos os resultados de uma metodologia que combina os resultados de cálculos de estrutura de bandas de primeiros princípios, através do uso da Teoria do Funcional da Densidade, com o método de Funções de Green, para tratar sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. O composto escolhido para tal estudo foi o cuprato  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Considerando que nos cupratos supercondutores a supercondutividade ocorre principalmente nos planos de  $\text{CuO}_2$ , estudamos as bandas eletrônicas apenas nestes planos. Inicialmente os níveis eletrônicos foram obtidos nos planos de  $\text{CuO}_2$  através da teoria do funcional de densidades (DFT). Em seguida, utilizamos o método das funções de Green, dentro da aproximação de Hubbard I para o modelo de Hubbard de uma banda com interação repulsiva, para a inclusão da correlação eletrônica. As bandas correlacionadas foram calculadas fixando-se o número de ocupação em  $n_T = 0,85$  e considerando diferentes valores da repulsão coulombiana  $U$ . Ainda, bandas correlacionadas foram obtidas para um valor de  $U = 1,6\text{eV}$  e diferentes números de ocupação  $n_T$ . Foram calculadas também a densidade de estados, a função espectral, o calor específico e o potencial químico. O calor específico em função da temperatura mostra uma estrutura de dois picos: um associado às flutuações de spin e localizado em baixas temperaturas e outro associado à flutuações de cargas, localizado em temperaturas mais altas. O máximo do potencial químico foi mostrado depender do valor da repulsão coulombiana  $U$ . Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos utilizando o método de Tight-Binding para uma rede quadrada, ao invés dos cálculos de primeiros princípios usando-se a Teoria do Funcional da Densidade. Desta comparação, resulta que esta metodologia pode ser aplicada também a outros sistemas fortemente correlacionados.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional da Densidade. Modelo de Hubbard. Cupratos.

## ABSTRACT

### DENSITY FUNCTIONAL THEORY COUPLED TO THE ONE BAND HUBBARD MODEL APPLIED TO THE $\text{La}_{2-X}\text{Sr}_X\text{CuO}_4$ SUPERCONDUCTOR

AUTHOR: Uger Alfonso Herrera Gonzalez

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

CO-ADVISOR: Eleonir João Calegari

In this work we present the results of a methodology that combines first-principle Density Functional Theory calculations with the Green's functions method in order to treat strongly correlated electronic systems. The material system selected for this study was the  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Taking into account that superconductivity in cuprates occurs mainly at the  $\text{CuO}_2$  planes, only the electronic bands at these planes have been considered. Firstly the electronic levels were calculated in a dense grid of points on the  $\text{CuO}_2$  planes through the Density Functional Theory. We then used the Green's functions method, within the one-band Hubbard model with repulsive interaction to include the electronic correlation. The correlated bands were calculated for an occupation number of  $n_T = 0.85$  and different values of the Coulomb interaction  $U$ . Further, the correlated bands were also obtained for a  $U$  value of 1.6 eV, and various occupation numbers  $n_T$ . The following quantities have also been calculated: density of states, spectral function, specific heat, and chemical potential. The specific heat, as a function of temperature, showed a two-peak structure: one associated to spin fluctuations at low temperatures, and another associated to charge fluctuations, for higher temperatures. The maximum of the chemical potential was showed to depend on the Coulomb interaction  $U$ . These results were compared with those obtained using the Tight-Binding method in a square lattice, instead of the first principles Density Functional Theory calculations. It results from this comparison that this methodology can be also applied to other strongly correlated systems.

**Keywords:** Density Functional Theory. Hubbard Model. Cuprates

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Planos de $\text{CuO}_2$ separados por reservatórios de cargas. ....	13
Figura 1.2 – (a) Estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (DAGOTTO, 1994). (b) Estrutura cristalina do composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . As camadas atômicas denominadas de reservatórios de cargas são constituídas por La, Sr e O. ....	14
Figura 1.3 – Estrutura de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . ....	15
Figura 1.4 – Diagrama de fases genérico dos cupratos. ....	15
Figura 2.1 – Esquema do ciclo de autoconsistência. ....	29
Figura 2.2 – Ilustração esquemática de um sistema descrito pelo modelo de Hubbard. ....	40
Figura 3.1 – Bandas de energia construídas a partir do código computacional Crystal 17. ....	53
Figura 3.2 – Esquema mostrando os pontos associados às direções de altas simetrias no espaço recíproco para a estrutura ortorrômbica do composto $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . ....	54
Figura 3.3 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para $U = 0(eV)$ e $n_T = 1, 0$ . ....	55
Figura 3.4 – Banda renormalizada $\omega^-$ para diferentes valores de $U$ (eV) e para a ocupação $n_T = 0, 85$ . Esses resultados foram obtidos considerando a temperatura $T = 0^\circ\text{C}$ . ....	57
Figura 3.5 – Banda renormalizada $\omega^-$ para diferentes números de ocupação $n_T$ e $U = 1, 6(eV)$ . Resultados obtidos para a temperatura $T = 0^\circ\text{C}$ . ....	58
Figura 3.6 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para diferentes valores de $U$ (eV), e $n_T = 0, 85$ . ....	60
Figura 3.7 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para diferentes números de ocupação $n_T$ e $U = 1, 6$ (eV). ....	61
Figura 3.8 – Função espectral para o caso DFT para $U = 1, 6(eV)$ e diferentes números de ocupação $n_T$ . ....	63
Figura 3.9 – Função espectral para o caso Tight-Binding para $U = 1, 6(eV)$ e diferentes números de ocupação $n_T$ . ....	63
Figura 3.10 – O painel superior mostra os resultados obtidos para o $C_V$ no caso DFT, para $n_T = 0, 85$ e diferentes valores de $U$ (eV). O painel inferior mostra o $C_V$ para o caso Tight Binding. ....	65
Figura 3.11 – O painel superior mostra os resultados obtidos para o $C_V$ no caso DFT, para $U = 1, 6(eV)$ e diferentes valores de $n_T$ . O painel inferior mostra o $C_V$ para o caso Tight Binding. ....	66
Figura 3.12 – Função $g(\omega)$ (ver equação 2.183) (DFT e Tight-Binding) para $U = 1, 6(eV)$ , $n_T = 0, 90$ e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1. ....	69
Figura 3.13 – Derivada da função de Fermi (DFT e Tight-Binding) para $U = 1, 6(eV)$ , $n_T = 0, 90$ e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1. ....	70
Figura 3.14 – Função $F(\omega)$ (ver equação 2.182) (DFT e Tight-Binding) para $U = 1, 6(eV)$ , $n_T = 0, 90$ e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1. ....	71
Figura 3.15 – Potencial químico em função de $k_B T$ para os casos DFT e Tight-Binding,	

	para os mesmos parâmetros da figura 3.10. ....	74
Figura 3.16	– Os painéis da esquerda mostram o produto $\rho(\omega)f(\omega)$ para $n_T = 0,85$ , $U = 1,6(eV)$ e diferentes temperaturas. Os painéis da direita mostram o comportamento da função de Fermi $f(\omega)$ . ....	75
Figura 3.17	– Potencial químico em função de $k_B T$ para os casos DFT e Tight-Binding, para os mesmos parâmetros da figura 3.11. ....	77
Figura 3.18	– Os painéis da esquerda mostram o produto $\rho(\omega)f(\omega)$ para $n_T = 0,60$ , $U = 1,6(eV)$ e diferentes temperaturas. Os painéis da direita mostram o comportamento da função de Fermi $f(\omega)$ . ....	78
Figura 3.19	– Potencial químico em função da interação $U(eV)$ para os casos DFT e Tight-Binding, em $T = 0^\circ C$ e diferentes ocupações. ....	79
Figura 3.20	– Densidade de estados para $n_T = 0,90$ , $T = 0^\circ C$ e diferentes valores de $U(eV)$ . ....	81



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tabela de valores de temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos no calor específico da figura 3.10. ....	67
Tabela 3.2 – Tabela de valores de temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos no calor específico da figura 3.11. ....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AF</i>	Antiferromagnético
<i>BF</i>	Funções de Bloch
<i>BHI</i>	Banda de Hubbard inferior
<i>BHS</i>	Banda de Hubbard superior
<i>CG</i>	Gradiente conjugado
<i>DFT</i>	Teoria do funcional da Densidade
<i>DOS</i>	Densidade de estado
<i>FES</i>	Física del estado sólido
<i>GGA</i>	Aproximação do gradiente generalizado
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>LDA</i>	Aproximação da densidade local
<i>KS</i>	Kohn-Sham
<i>QC</i>	Química Quântica
<i>SF</i>	Superfície de Fermi
<i>TB</i>	Tight-Binding
<i>TF</i>	Thomas-Fermi

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1	OS SUPERCONDUTORES DE ALTAS TEMPERATURAS .....	12
1.2	OBJETIVO: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE + MODELO DE HUB- BARD .....	16
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>18</b>
2.0.1	<b>A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER</b> .....	<b>18</b>
2.0.2	<b>A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER</b> .....	<b>20</b>
2.0.3	<b>SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO ELETRÔNICO</b> .....	<b>21</b>
2.0.4	<b>A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)</b> .....	<b>22</b>
2.0.5	<b>Os teoremas de Hohenberg e Kohn</b> .....	<b>23</b>
2.0.5.1	<i>As equações de Kohn-Sham</i> .....	26
2.0.6	<b>FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO</b> .....	<b>29</b>
2.0.6.1	<i>Aproximação da densidade local (LDA)</i> .....	29
2.0.6.2	<i>Aproximação do gradiente generalizado (GGA)</i> .....	30
2.0.7	<b>CÓDIGO COMPUTACIONAL CRYSTAL</b> .....	<b>31</b>
2.1	<b>TÉCNICA DAS FUNÇÕES DE GREEN</b> .....	<b>31</b>
2.1.1	<b>Funções de Green Retardada e Avançada</b> .....	<b>32</b>
2.1.2	<b>Equações de Movimento das Funções de Green</b> .....	<b>34</b>
2.1.3	<b>Funções de Correlação</b> .....	<b>35</b>
2.1.4	<b>Representação Espectral para as Funções de Correlação</b> .....	<b>36</b>
2.1.5	<b>Representação Espectral para as Funções de Green</b> .....	<b>37</b>
2.1.6	<b>Modelo de Hubbard</b> .....	<b>39</b>
2.1.7	<b>Aproximação de Hubbard I</b> .....	<b>40</b>
2.1.8	<b>Potencial químico</b> .....	<b>45</b>
2.1.9	<b>Cálculo da função espectral</b> .....	<b>46</b>
2.1.10	<b>Energia interna por partícula</b> .....	<b>47</b>
2.1.11	<b>Calor específico</b> .....	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>52</b>
3.1	<b>ESTRUTURA DE BANDAS CORRELACIONADAS</b> .....	<b>54</b>
3.1.1	<b>Densidade de Estados</b> .....	<b>59</b>
3.1.2	<b>Função Espectral</b> .....	<b>62</b>
3.1.3	<b>Calor Específico Eletrônico</b> .....	<b>64</b>
3.1.4	<b>Potencial Químico</b> .....	<b>73</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais importantes da física é entender as propriedades emergentes de sistemas compostos por um grande número de partículas em interação, também conhecidos como sistemas de muitos corpos. Do ponto de vista microscópico, a resolução do Hamiltoniano de muitos elétrons tem sido um grande problema tanto na Química Quântica (QC) quanto na Física de Estado Sólido (FES). A interação de Coulomb entre os elétrons presente no Hamiltoniano torna muito difícil resolvê-lo de forma exata. No entanto, a correlação eletrônica (CHIGO-ANOTA; SILVA, 2003) (como consequência dessa interação de Coulomb entre os elétrons) tem sido tratada de forma aproximada nas duas áreas de estudo. Na abordagem conhecida como o método de Hartree-Fock (HF), bastante empregada para sistemas moleculares, não se remove completamente a auto-interação (repulsões coulombianas entre os mesmos elétrons), mas o grande número de interações elétron-elétron, com cada elétron interagindo individualmente com todos os outros elétrons, é substituído pela interação de cada elétron com um campo médio gerado por todos os outros elétrons. Para sistemas com simetria translacional, a teoria de Landau que descreve o comportamento dos elétrons como líquidos de Fermi tornou-se amplamente popular. Utilizando esta última teoria, interações fracas entre partículas independentes podem ser incluídas e as propriedades de transporte podem ser explicadas de forma eficaz. Isso funciona muito bem para a maioria dos metais e semicondutores. Dessa maneira, esta teoria foi estabelecida como um modelo padrão para metais. Porém, as propriedades de uma grande variedade de materiais não podem ser explicadas usando a teoria de Landau. Nesses materiais, a interação entre os elétrons vizinhos é tão forte que eles não podem ser tratados como independentes. O comportamento coletivo desses sistemas deve ser explicado por meio de uma teoria que contemple elétrons que interagem fortemente, bem diferente da aproximação de elétrons independentes do modelo líquido de Fermi (ABRIKOSOV; GORKOV; DZIALOSHINSKII, 1975). Devido ao papel dominante das interações entre elétrons, estes sistemas são chamados muitas vezes sistema de elétrons fortemente correlacionados.

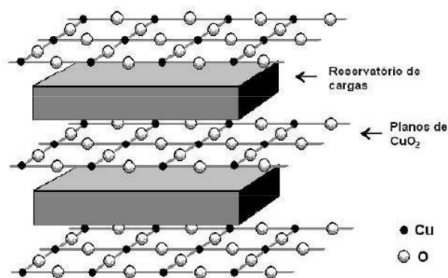
O estudo de sistemas de elétrons fortemente correlacionados é importante porque ajuda a melhor entender as propriedades elétricas e magnéticas dos materiais, permitindo assim classificá-los como metais, isolantes e semicondutores (DAGOTTO, 2005). Um sistema é considerado fortemente correlacionado quando a interação Coulombiana entre uma partícula localizada em um orbital e uma partícula itinerante é maior do que a energia cinética da partícula itinerante (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998). O modelo mínimo para descrever esse sistema é o modelo de Hubbard (HUBBARD, 1963) de uma banda. Na categoria dos sistemas fortemente correlacionados, estão inclusos os cupratos supercondutores de altas temperaturas.

Os materiais supercondutores de altas temperaturas têm recebido muita atenção não só pelo interesse científico mas também devido à possibilidade de aplicação tecnológica (LEE; NAGAOSA; WEN, 2006). A importância não é só de ordem econômica mas também de ordem técnica/prática. Muitos dos materiais que exibem o fenômeno da supercondutividade exigem que o material seja imerso num ambiente de temperatura muito baixa, inferior à temperatura de transição para o estado supercondutor. Isso faz com que seja necessário o uso de refrigeração com hélio líquido (que apresenta um alto custo de produção) ou hidrogênio líquido (material altamente explosivo). Entretanto, para os supercondutores de altas temperaturas, que apresentam temperatura crítica superiores a 77 K, esta temperatura pode ser atingida com nitrogênio líquido, material mais barato e não reativo. Isso torna estes supercondutores de alta temperatura muito mais atrativos tecnologicamente. Quanto às possíveis aplicações tecnológicas dos supercondutores, estas vão desde a eletrônica rápida, micro e nanoeletrônica, usadas em circuitos lógicos e circuitos de memória, até a produção e transporte de energia, passando pela revolução dos meios de transportes de alta velocidade (levitação magnética), sem esquecer das várias possibilidades que se acrescentam na medicina (magnetoencefalografia, ressonância nuclear magnética, etc).

## 1.1 OS SUPERCONDUTORES DE ALTAS TEMPERATURAS

Em 1986, Georg Bednorz e Alex Müller, ao investigar compostos a base de óxido de cobre, descobriram supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) (BEDNORZ; MÜLLER, 1986), gerando enorme interesse por esses tipos de materiais conhecidos como “cupratos”. Esses sistemas possuem uma estrutura cristalina na qual são observadas camadas de óxidos de cobre que controlam o comportamento do material quando da passagem da corrente elétrica. Conforme mostrado na Figura 1.1, esses planos de óxidos de cobre são separados por blocos que desempenham o papel de reservatórios de cargas. A distância entre os átomos de cobre e oxigênio nos planos de  $\text{CuO}_2$  é muito menor do que a distância entre estes e os átomos dos reservatórios de carga. Portanto, é muito mais provável que um elétron (ou buraco) se desloque nos planos de  $\text{CuO}_2$ , do que destes para os reservatórios de carga. Na verdade, no estado normal a condução elétrica nesses planos é aproximadamente cem vezes maior que na direção perpendicular. Por esse motivo, diz-se que, em termos de condução elétrica, os cupratos são sistemas quase bidimensionais (DEUTSCHER, 2005). Esses materiais apresentam diferenças notáveis em relação aos supercondutores anteriormente encontrados não apenas por causa de sua alta temperatura crítica, o que não é explicável pela famosa teoria da BCS (BARDEEN, 1957), mas também por suas propriedades físicas não convencionais na fase normal. Na teoria BCS a supercondutividade ocorre devido à formação de pares de Cooper, que são

Figura 1.1 – Planos de  $\text{CuO}_2$  separados por reservatórios de cargas.



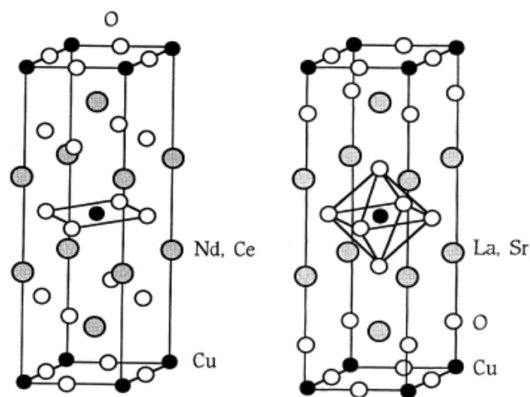
Fonte: (CALEGARI et al., 2006).

pares formados a partir de uma interação atrativa entre elétrons. A interação entre elétrons é, em condições normais, repulsiva porém nos materiais supercondutores convencionais esta interação repulsiva é blindada pelo movimento iônico (fônons) do material, resultando numa interação efetiva entre os elétrons de natureza atrativa. Esta interação atrativa faz com que surja um pequeno *gap* nos metais que tornam-se supercondutores convencionais com a redução da temperatura. Quanto mais se reduz esta temperatura, maior será este *gap*. Nos cupratos, todas evidências indicam que a supercondutividade ocorre principalmente nos planos de  $\text{CuO}_2$  (GONZÁLEZ et al., 1995). Ainda, substituindo átomos dos reservatórios de cargas por outros em um estado de ionização diferente, podemos tirar ou doar elétrons para os planos de  $\text{CuO}_2$ . Quando a substituição de átomos tira elétrons dos planos de  $\text{CuO}_2$ , a supercondutividade nesses planos será por buracos. No caso contrário, se a substituição doa elétrons, a supercondutividade será por elétrons.

Na ausência de dopagem os cupratos são isolantes de Mott (MOTT, 1961) e seus elétrons desemparelhados e localizados são ordenados antiferromagneticamente (AF). Um isolante de Mott é um sistema eletrônico em que existe um *gap* no espectro de energia de uma partícula, sendo esse *gap* gerado pelas fortes correlações eletrônicas e não pelas características da rede, como nos isolantes usuais. A passagem de corrente elétrica nesse tipo de material é inibida pela forte correlação (repulsão) eletrônica quando dois elétrons são postos num mesmo orbital de um átomo. O custo energético para que dois elétrons sejam dispostos num mesmo sítio (átomo) é bastante elevado, o que resulta numa probabilidade muito baixa para a ocorrência deste tipo de evento. Os cupratos possuem uma forte tendência em ordenar estados eletrônicos, apresentando um diagrama de fases muito rico, onde destacam-se as fases isolante (antiferromagnética), supercondutora e a região de comportamento anômalo, chamada de pseudogap. A relação entre esses estados ordenados e os mecanismos que geram a supercondutividade em alta temperatura é atualmente um dos tópicos de maior interesse na Física da Matéria Condensada.

A teoria do líquido de Fermi proposta por Landau (ABRIKOSOV; GORKOV; DZIALOSHINSKII, 1975), descreve um sistema metálico normal com interação entre partículas

Figura 1.2 – (a) Estrutura cristalina do composto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (DAGOTTO, 1994). (b) Estrutura cristalina do composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . As camadas atômicas denominadas de reservatórios de cargas são constituídas por La, Sr e O.

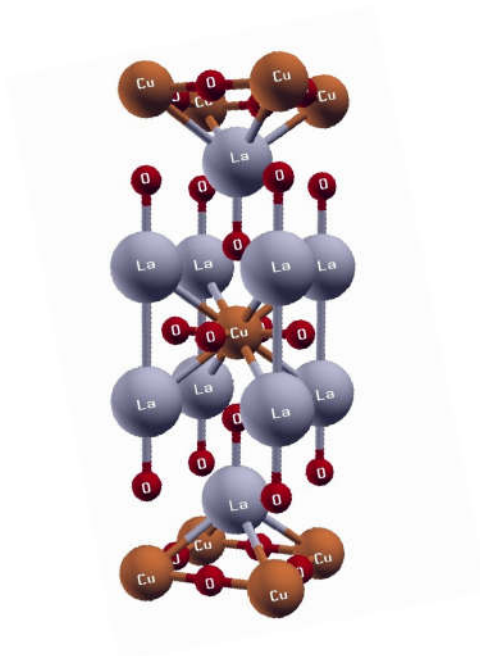


Fonte: (DAGOTTO, 1994).

como um gás de elétrons livres de baixas energias. A estas partículas dá-se o nome de quasipartículas. No entanto, no estado metálico (normal) dos cupratos existem regiões que possuem várias propriedades não usuais como, por exemplo, cupratos com baixa concentração de dopantes apresentam uma dependência quase linear da resistividade  $\rho$  em uma ampla faixa de temperatura  $T$ , violando a teoria de um líquido de Fermi de Landau, em que essa dependência não é linear. A dopagem e a temperatura são dois parâmetros importantes para classificar um sistema supercondutor de alta temperatura num diagrama de fases. Na condição de  $\delta = 0$ , onde  $\delta$  representa a dopagem, o supercondutor possui um elétron em cada sítio da rede cristalina. Em teoria de bandas essa banda semipreenchida caracteriza uma fase metálica. Mas o comportamento desse sistema, nessa dopagem nula é, na verdade, de um isolante de Mott (apresenta um gap relativamente grande), devido à forte correlação eletrônica que tende a evitar a dupla ocupação do sítio.

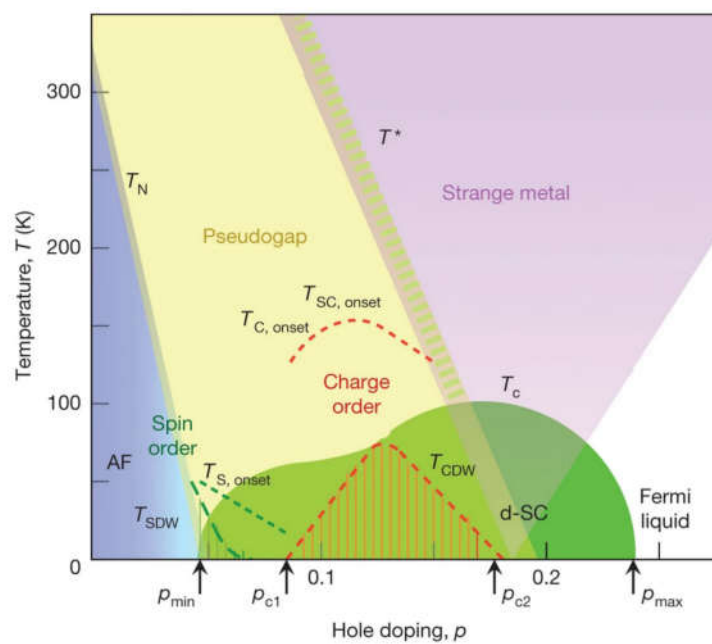
Como um exemplo de supercondutor de alta temperatura crítica podemos citar o composto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , figura 1.2a, dopado por elétrons. Já o composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , na figura 1.2b, é um supercondutor de alta temperatura crítica dopado por buracos. No  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  as camadas atômicas contendo Nd e Ce atuam como reservatório de cargas já no  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  o reservatório de cargas é formado pelas camadas de La e Sr. A figura 1.3 mostra a estrutura cristalina deste composto na ausência de dopagem por Sr. A estrutura cristalina simples e a concentração controlada de buracos nos planos bidimensionais de  $\text{CuO}_2$  sugerem que uma possível condensação de pares de buracos interligados dê origem às propriedades de transporte supercondutor nas camadas de Cu-O. De grande interesse é a variedade de fases exibida por este material na região de temperaturas próximas ao zero absoluto, onde, na medida em que aumentamos a concentração de buracos, um estado AF existente em baixa dopagem evolui para um estado supercondutor e depois para um metal normal, como pode ser visto no diagrama de fases da figura 1.4.

Figura 1.3 – Estrutura de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .



Fonte: Elaborada Pelo Autor.

Figura 1.4 – Diagrama de fases genérico dos cupratos.



Fonte: (KEIMER et al., 2015) .



## 1.2 OBJETIVO: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE + MODELO DE HUBBARD

A Teoria do funcional da Densidade (DFT) é muito empregada no estudo das propriedades de estado fundamental de sistemas interagentes de muitos elétrons. Esta teoria, apesar de formalmente exata, requer o uso de aproximações no funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ . Uma de suas vantagens é a possibilidade de trabalhar com a conexão adiabática, que permite conectar explicitamente o sistema interagente de interesse com uma versão não-interagente de mesma densidade. Sua implementação prática através das equações de Kohn-Sham a torna uma teoria de campo médio, cujas descrições para sistemas não fortemente correlacionados apresentam excelente concordância com resultados experimentais para a maioria das propriedades mecânicas, eletrônicas e estruturais. Entretanto, a DFT não se aplica a descrição de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Por outro lado, modelos como o de Hubbard são utilizados principalmente para o estudo de sistemas onde a correlação tem papel preponderante. O emprego de modelos como o de Hubbard para a descrição de sistemas fortemente correlacionados parte, em geral, do conhecimento prévio da estrutura de bandas do sistema em estudo, ou ao menos dos níveis próximos à energia de Fermi do sistema. De um modo geral, estes modelos são capazes de tratar somente alguns níveis eletrônicos, para os quais a influência da correlação eletrônica forte é levada em consideração. As estruturas de bandas empregadas nestes estudos utilizando modelos como o de Hubbard são, entretanto, pouco precisas. Em geral utiliza-se estruturas de bandas obtidas a partir de métodos semi-empíricos ou empíricos como o método tight-binding. A descrição da estrutura de bandas por estes métodos semi-empíricos ou empíricos pode levar a resultados incorretos ou ao menos pouco precisos.

O objetivo desta dissertação é unir estas duas abordagens, a DFT e o modelo de Hubbard, de modo a construir uma abordagem híbrida que resulte numa descrição mais realista de sistemas fortemente correlacionados, em particular do cuprato supercondutor  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . O objetivo principal é demonstrar é construir tal abordagem e verificar quais as consequências que uma descrição mais apropriada da estrutura de bandas pode vir a revelar. Desse modo, a descrição da estrutura de bandas através de cálculos de primeiros princípios via DFT é usada como uma maneira realista de descrever os níveis eletrônicos que são considerados num modelo de Hubbard de uma banda. Este trabalho pode ser visto como um ponto inicial de uma abordagem que poderá ser empregada em sistemas mais desafiadores, além de poder ser utilizado em modelos mais complexos e sofisticados que o modelo de Hubbard de uma banda.

No capítulo 2 apresentamos os princípios da Teoria do Funcional da Densidade e do modelo de Hubbard usados neste trabalho. No capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos no tratamento do cuprato supercondutor  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Nossos resultados são comparados com aqueles obtidos através da abordagem usual, onde utilizasse uma estrutura de

bandas extraída de um modelo Tight-Binding para uma rede quadrada bidimensional.

## 2 METODOLOGIA

A teoria em que se baseia o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos é a mecânica quântica. Para descrevermos essas propriedades, é necessário resolvermos a equação de Schrödinger para sistemas eletrônicos sob a ação de um potencial periódico. Entretanto, quando tratamos de sistemas eletrônicos com mais de dois elétrons, não há uma solução analítica exata da equação de Schrödinger, devido ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Para resolver esse problema, é fundamental a utilização de algumas aproximações ou simplificações. Uma solução é usar a densidade eletrônica, ao invés da função de onda, como objeto fundamental da mecânica quântica, proposta esta inicialmente formulada por Thomas e Fermi em 1927, mas fundamentada por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Esta metodologia é conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT é em princípio uma teoria exata, mas o desconhecimento do termo que descreve o funcional de troca e correlação torna necessário o uso de aproximações. Como dito anteriormente, as ideias iniciais para o desenvolvimento da DFT surgiram na década de 20, com os trabalhos de Thomas em 1927 (THOMAS, 1927), e de Fermi em 1928 (FERMI, 1928) originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF). No decorrer deste capítulo, discutiremos a teoria geral sobre o problema de descrever as propriedades de um sistema quântico de muitos corpos e as aproximações necessárias para a realização dos nossos cálculos.

### 2.0.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Um sistema multieletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Como se trata de um problema quântico, devemos resolver a equação de Schrödinger associada a este sistema e obter sua função de onda.

A equação de Schrödinger dependente do tempo e não relativística para um sistema composto por N elétrons e M núcleos pode ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}$  é o operador hamiltoniano e  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$  a função de onda do sistema em função das posições dos elétrons,  $\{\vec{r}\}$ , dos núcleos,  $\{\vec{R}\}$ , e do tempo. Em um sistema não relativístico de N elétrons e M núcleos o hamiltoniano é escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.6)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-núcleo e

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.7)$$

é o operador energia potencial referente a interação núcleo-núcleo.

Nas equações acima usamos as unidades atômicas, onde a carga do elétron ( $e$ ) ao quadrado, a constante de Planck reduzida ( $\hbar$ ) e a massa do elétron ( $m$ ) (não relativística), são iguais a unidade, ou seja,  $e^2 = \hbar = m = 1$ . Nas equações 2.4 e 2.6,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$  e  $Z_A$  é a carga do núcleo  $A$ , respectivamente. Os laplacianos nas equações 2.3 e 2.4 são escritos em termos das coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Como o hamiltoniano não depende do tempo, pode-se utilizar o método de separação de variáveis para desacoplar a parte temporal da parte espacial na equação 2.1. Escreve-se então a função de onda do sistema como um produto entre e uma função de onda que só depende do tempo por uma função de onda e só das coordenadas espaciais.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) \phi(t), \quad (2.8)$$

tem-se assim

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{parte - espacial}), \quad (2.9)$$

que é uma equação de autovalores, chamada de equação de Schrödinger independente

do tempo e

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E \phi(t) \quad (\text{parte - temporal}), \quad (2.10)$$

onde  $E$  é a constante que vem da separação de variáveis ( $E$  é igual a energia total do sistema). A parte temporal é de simples solução e tem como resultado

$$\phi(t) = A \exp(-iEt). \quad (2.11)$$

Resolvendo-se a equação 2.9 encontra-se os autovalores,  $E$ , e as autofunções,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , da energia, resolvendo-se por completo a equação 2.1, com a determinação de  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ .

A solução da equação 2.9 não é simples para sistemas de elétrons e núcleos interagentes, pois estes têm seu movimento acoplado, desta forma necessita-se aqui fazer uso de uma aproximação (a primeira a ser utilizada na metodologia).

## 2.0.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A primeira aproximação utilizada é a aproximação de Born-Oppenheimer. Nela considera-se que a razão entre a massa do elétron e do núcleo é muito pequena. Dessa forma, os elétrons “sentem” quase que instantaneamente qualquer mudança nas posições nucleares, podendo os núcleos serem considerados como fixos e os elétrons em sua configuração de equilíbrio a cada instante. Assim, no hamiltoniano da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 2.9) o movimento eletrônico pode ser desacoplado do movimento nuclear. Neste caso considera-se os núcleos em posições fixas ( $\hat{T}_N = 0$ ) e

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \implies \hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.12)$$

Com isso o hamiltoniano total  $\hat{H}_T$  pode ser separado em dois termos

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.13)$$

onde o hamiltoniano eletrônico é

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}, \quad (2.14)$$

e o termo nuclear ( $\hat{V}_{NN}$ ) é um termo constante em relação a parte eletrônica.

Uma propriedade interessante do  $\hat{H}_{ele}$  é que ele comuta com as posições nucleares  $\{\vec{R}\}$ , assim os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para um conjunto de posições  $\{\vec{R}\}$  particulares, já que,  $\hat{H}_{ele}$  e  $\{\vec{R}\}$  são diagonalizáveis separada-

mente (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Em nosso trabalho estaremos interessados na solução da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo para configurações nucleares fixas.

### 2.0.3 SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO ELETRÔNICO

Na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se que os núcleos são mantidos fixos. Pode-se também considerar que o termo  $\hat{V}_{eN}$  é um potencial externo e constante que atua sobre os elétrons, desta forma escreve-se  $\hat{V}_{eN} = \hat{V}_{ext}$ , e a forma do hamiltoniano eletrônico fica

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.15)$$

Resolver a equação de Schrödinger de forma exata para este hamiltoniano ainda é praticamente impossível, já que ainda tem-se um sistema de  $3N$  variáveis (desconsiderando o spin), onde  $N$  é o número de elétrons e somente uma equação tridimensional.

Uma aproximação para resolver o problema eletrônico é o método de Hartree-Fock (HF) (SZABO; OSTLUND, 1996). No método HF o problema de  $N$  corpos é transformado em  $N$  problemas de um corpo, onde a função de onda para o estado fundamental é escrita como um determinante de Slater, ou seja, um determinante de orbitais de uma única partícula. O método HF descreve exatamente a energia de troca (exchange) dos elétrons mas não inclui a correlação eletrônica. Assim, procedimentos adicionais, como a interação de configurações (SZABO; OSTLUND, 1996), são necessários para descrever corretamente o problema de muitos corpos. O método HF foi um dos primeiros métodos usados para se resolver o problema eletrônico e muito do sucesso da descrição de sistemas eletrônicos se deve a este método. No entanto, devido ao alto custo computacional dos métodos usados para se obter a energia de correlação, os chamados métodos pós-HF, este não é mais o método mais usado para resolver problemas de estrutura eletrônica em sistemas que ultrapassam alguns poucos átomos.

Outro método é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory), proposta por Hohenberg e Kohn em 1964. A implementação prática desta teoria foi proposta por Kohn e Sham em 1965. Na DFT o elemento básico deixa de ser a função de onda  $\Psi$  e passa a ser a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . As energias de troca e correlação na DFT são descritas por único funcional cuja forma exata é desconhecida, sendo necessária a introdução de aproximações como a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que serão discutidas em seções posteriores.

Os métodos HF e DFT são baseados em um princípio variacional aplicado a equações integro-diferenciais. Dessa maneira, a busca pela mínima energia requer um procedimento auto-consistente. No caso da DFT isto é feito construindo-se uma densidade

eletrônica inicial a partir da qual se estabelece o potencial que age sobre os elétrons. Resolve-se então uma equação integro-diferencial que tem como solução uma nova densidade eletrônica. Esta nova densidade é usada para definir-se o potencial que age sobre os elétrons. O processo se repete até que a densidade de entrada e saída converjam dentro de um critério pré-estabelecido. Note que a densidade de carga (convergida) para uma dada configuração atômica dos núcleos provavelmente não levará a um mínimo para a energia total. Com isso deve-se procurar uma configuração nuclear que leve a um mínimo para a energia total. Este mínimo é obtido através de um algoritmo de minimização. Uma das metodologias empregadas na busca do mínimo da energia total de um sistema atômico é o método do gradiente conjugado (CG).

O método CG utiliza o gradiente da energia total calculado para uma dada configuração atômica juntamente com o da configuração anterior para encontrar a configuração de menor energia do sistema. Tem-se então:

$$\nabla r_{in} = \alpha_n \delta_{i,n}, \quad (2.16)$$

onde  $\alpha_n$  é o parâmetro ajustado a cada passo e

$$\delta_{i,n} = \frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} + \delta_{i,(n-1)} \frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,(n-1)}|^2} \quad (2.17)$$

onde  $F_{i,n}$  e  $F_{i,(n-1)}$  são as forças relativas na n-ésima e (n-1)-ésima configurações. Considera-se que a geometria de mínima energia é obtida quando as forças são menores que um certo critério pré-estabelecido.

#### 2.0.4 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria desenvolvida para o estudo de sistemas eletrônicos sujeitos a potenciais externos arbitrários. É a teoria mais usada atualmente para o estudo de primeiros princípios de sistemas moleculares e em matéria condensada devido aos bons resultados fornecidos e seu custo computacional compatível com a capacidade de computação disponível. Um dos criadores desta é Walter Kohn (KOHN, 1999), que recebeu o prêmio Nobel em química no ano de 1998.

Na DFT todos os aspectos da estrutura eletrônica do sistema de elétrons interagindo com um potencial externo (no nosso caso o potencial de interação entre núcleo e elétrons) são completamente determinados pela densidade de carga eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

A ideia de usar a densidade eletrônica como quantidade fundamental  $\rho(\vec{r})$  apareceu na década de 1920 quando Llewellyn Hilleth Thomas e Enrico Fermi publicaram, separadamente, os trabalhos que hoje são conhecidos como a aproximação de Thomas-Fermi com a qual é descrita o funcional de energia de Thomas-Fermi, que é um funcional

da densidade. Já na década de 1930 Paul Dirac reescreve o funcional de forma que a energia de troca de um gás de elétrons é incluída no funcional, dando origem as equações de Thomas-Fermi-Dirac (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

### 2.0.5 Os teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT se baseia em dois teoremas fundamentais propostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn em 1964. Os teoremas afirmam que:

Teorema I. A densidade eletrônica como variável básica: A densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  é uma função unívoca do potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.

Este teorema pode ser provado por redução ao absurdo (*reductio ad absurdum*), onde a mínima energia do estado fundamental do sistema é considerada não degenerada. Considere-se inicialmente dois sistemas que diferem por possuírem potenciais externos diferentes,  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  e  $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ , e que, entretanto, levam a uma mesma densidade para o estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ . Estes dois potenciais diferentes definem então dois Hamiltonianos diferentes,  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , que possuem funções de onda do estado fundamental diferentes,  $\Psi$  e  $\Psi'$ , e energias do estado fundamental distintas,  $E$  e  $E'$ , respectivamente.

Assim, temos que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E,$$

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E'.$$

Como  $\Psi'$  não é o estado fundamental de  $\hat{H}$ , temos que

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.18)$$

onde

$$E < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle.$$

Como os dois Hamiltonianos diferem apenas por seus potenciais externos, temos que

$$E < E' + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle. \quad (2.19)$$

De maneira análoga, temos

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle, \quad (2.20)$$



onde

$$E' < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle, \quad (2.21)$$

$$E' < E + \langle \Psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle.$$

A densidade de partículas é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle \quad e \quad \hat{V}_{ext} = \sum_{j=1}^N \nu(\vec{r}_j) \quad (2.22)$$

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_i \nu(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdots \int d^3r_N \Psi^* \Psi \quad (2.23)$$

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) \nu(\vec{r}) d^3r. \quad (2.24)$$

Logo, como assumimos que  $\hat{V}_{ext}$  e  $\hat{V}'_{ext}$  levam a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ , as equações (19) e (21) podem ser escritas na forma:

$$E < E' = \int [\nu(\vec{r}) - \nu'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r,$$

$$E' < E = \int [\nu'(\vec{r}) - \nu(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (2.25)$$

que quando somadas resultam em

$$E + E' < E' + E, \quad (2.26)$$

o que é uma contradição. Logo, dois potenciais  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  e  $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$  diferentes, não podem levar à mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  para o estado fundamental. Com isso, temos que o primeiro teorema nos diz que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica. Conseqüentemente, podemos determinar todas as propriedades de um sistema conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental. Porém, é necessário termos certeza de que a densidade em questão é realmente a densidade do estado fundamental. Uma prescrição de como resolver esse problema é dada pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

**Teorema 2 (O princípio variacional):** A energia do estado fundamental  $E[\rho]$  obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  correta.

Para um sistema de  $N$  partículas, temos que o Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext},$$

onde  $\hat{T}_e$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{ee}$  é o potencial de interação entre os elétrons e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo. Assim, podemos escrever a energia como um funcional de densidade  $\rho(\vec{r})$  como

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.27)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.28)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn, dado por

$$F_{HK}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]. \quad (2.29)$$

O funcional de Hohenberg e Kohn,  $F_{HK}[\rho]$  é válido para qualquer sistema eletrônico, independentemente do potencial externo aplicado. O segundo termo do lado direito da equação 2.28 depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo.

De maneira análoga, temos para o estado fundamental,

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.30)$$

onde consideramos que  $\Psi_0$  é a função de onda do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn mostra que se tivermos duas densidades eletrônicas,  $\rho_0$  e  $\rho$ , as quais determinam as funções de onda  $\Psi_0$  e  $\Psi$ , temos que a energia proveniente do potencial externo atingirá seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, se  $\rho_0$  for a densidade do estado fundamental, temos

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (2.31)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.33)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.34)$$

A energia calculada para qualquer densidade  $\rho(\vec{r})$  que não seja a densidade do

estado fundamental, sempre será maior que a energia do estado fundamental. Portanto, se fizermos um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica, encontraremos um mínimo para a energia apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. A densidade eletrônica está sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema, ou seja,

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (2.35)$$

onde  $N$  é o número total de elétrons no sistema.

### 2.0.5.1 As equações de Kohn-Sham

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) considera que as propriedades do estado fundamental dos sólidos e das moléculas podem ser obtidas através da densidade eletrônica do sistema.

A ideia principal do formalismo de Kohn-Sham é sair de um problema de muitos corpos interagentes para um problema auxiliar de partículas não interagentes cuja densidade eletrônica seja a mesma do sistema interagente.

Considera-se inicialmente que a energia cinética  $\hat{T}$  pode ser separada em duas partes,

$$\hat{T}_e = T_s + T_c, \quad (2.36)$$

onde  $T_s$  é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e  $T_c$  a correlação eletrônica de energia cinética. O potencial  $\hat{V}_{ee}$  pode também ser separado em duas componentes

$$\hat{V}_{ee} = V_H + V_{xc}, \quad (2.37)$$

onde  $V_H$  é o potencial de interação coulombiana dos elétrons (potencial de Hartree) e  $V_{xc}$  o potencial de troca e correlação. Assim o funcional de Hohenberg-Kohn (equação 2.29) será reescrito como

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho_0] &= \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + T_c[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho], \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde  $E_{xc}[\rho]$  é a energia de troca-correlação, que incorpora o potencial de troca e correla-

ção e o termo de correlação da energia cinética. Como consequência, a energia fica

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.39)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.40)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + \int \nu_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.41)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \nu_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Uma vez que se conhece o potencial externo que atua no sistema eletrônico, o único termo do qual não se tem a forma exata é o funcional de energia de troca-correlação.

Do segundo teorema de Hohenberg e Kohn sabe-se que a densidade eletrônica do estado fundamental é encontrada quando a energia é minimizada, assim deve-se resolver

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left( E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right)_{\rho=\rho_0} = 0, \quad (2.43)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange que vincula as possíveis variações da densidade eletrônica àquelas que conservam do número de partículas  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ . O multiplicador  $\mu$  pode ser interpretado como o potencial químico do sistema.

Substituindo a equação 2.42 na equação 2.43, chega-se a

$$\int \delta \rho_0(\vec{r}) \left( + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{ext} - \mu \right) d\vec{r} = 0. \quad (2.44)$$

Define-se então o potencial de troca-correlação como

$$\nu_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.45)$$

Escrevendo agora

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}, \quad (2.46)$$

e a densidade eletrônica auxiliar como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.47)$$

a equação 2.44 terá solução resolvendo-se a equação de Schrödinger de uma única partí-

cula

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{KS}[\rho]\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (2.48)$$

onde  $\nu_{KS}[\rho]$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham que é escrito como

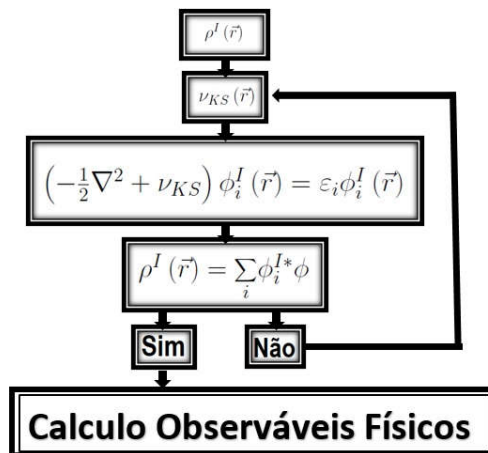
$$\nu_{KS}[\rho] = \nu_{xc} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{ext}. \quad (2.49)$$

O conjunto de equações 2.47, 2.48 e 2.49 é denominado de equações de Kohn-Sham (KS), onde  $\phi_i$  e  $\varepsilon_i$  são, respectivamente, os orbitais e autovalores de energia de Kohn-Sham. Observando-se as equações de KS percebe-se que para determinar a densidade  $\rho(\vec{r})$  precisa-se encontrar os orbitais  $\phi_i$ . Por outro lado, para encontrar estes orbitais o potencial  $\nu_{KS}$  deve ser determinado, mas o potencial de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) depende da densidade  $\rho(\vec{r})$ , Desse modo a solução das equações de KS deve ser obtida através de um processo autoconsistente.

A solução de forma autoconsistente das equações de KS é dada da seguinte forma:

- escolhe-se uma densidade inicial  $\rho^l$ , com esta densidade o potencial de KS é determinado
- de posse do potencial  $\nu_{KS(l)}$  obtêm-se os orbitais  $\phi_i$  pela solução da equação 2.48,
- utilizando estes orbitais calcula-se uma nova densidade  $\rho^{l+1}$ ,
- se as densidades  $\rho^l$  e  $\rho^{l+1}$  diferirem por mais do que um critério pré-estabelecido, se determina um novo potencial com a nova densidade e recomeça-se o ciclo,
- se a diferença entre as densidades  $\rho^l$  e  $\rho^{l+1}$  for menor do que um critério pré-estabelecido, o processo acaba e os observáveis físicos são obtidos.

Figura 2.1 – Esquema do ciclo de autoconsistência.



Fonte: Elaborada Pelo Autor.

## 2.0.6 FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

Para obtermos o potencial efetivo de Kohn-Sham,  $\nu_{KS}[\rho]$ , e resolver a equação de Kohn-Sham precisamos fazer uma escolha para o funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . A Teoria do Funcional da Densidade não determina exatamente esse funcional devido a sua complexidade. Existem algumas aproximações para este funcional e os dois tipos mais utilizados são a aproximação da densidade local (LDA) (CEPERLEY; ALDER, 1980) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), que serão descritas a seguir.

### 2.0.6.1 Aproximação da densidade local (LDA)

Dentre as aproximações para o funcional de troca e correlação a aproximação da densidade local (LDA) foi a primeira a ser desenvolvida e é a mais simples. Apesar da simplicidade a LDA é ainda muito utilizada. Na LDA, assume-se que a  $E_{xc}$  para um sistema de gás de elétrons interagentes de densidade  $\rho(\vec{r})$ , em um ponto  $(\vec{r})$ , é igual a  $E_{xc}$  de um gás de elétrons livres com a mesma densidade. Assume-se ainda que a densidade  $\rho(\vec{r})$  possui uma variação suave na região próxima ao ponto  $(\vec{r})$ , tem-se assim

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^l[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.50)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^l$  a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons livres.

Na LDA o termo  $\varepsilon_{xc}^l$  é separado em duas componentes, a de troca  $\varepsilon_x^l$  e a de corre-

lação  $\varepsilon_c^l$  de forma que

$$\varepsilon_{xc}^l = \varepsilon_x^l + \varepsilon_c^l. \quad (2.51)$$

Assim a equação 2.50 pode ser reescrita como

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x^l[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^l[\rho(\vec{r})]] d\vec{r} \quad (2.52)$$

A componente de troca para o gás de elétrons livres é dada por

$$\varepsilon_x^l = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 (\rho(\vec{r}))^{4/3}. \quad (2.53)$$

O termo de correlação  $\varepsilon_c$  não possui solução analítica nem mesmo para o gás de elétrons livres. O termo  $\varepsilon_c$  foi parametrizado pela primeira vez por Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) através de Monte Carlo Quântico em 1980. Em 1981 Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) parametrizaram o  $\varepsilon_c$  (e também  $\varepsilon_x$ ) em termos do raio de Wigner Seitz ( $r_S$ ). A LDA fornece bons resultados para sistemas com densidade que varia de forma suave. Assim para sistemas onde a densidade não é uniforme e varia rapidamente a LDA não é uma boa aproximação

### 2.0.6.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) é uma melhoria da LDA. Na GGA além de se utilizar a densidade  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $(\vec{r})$ , utiliza-se também a variação de  $\rho(\vec{r})$  na região próxima ao ponto  $(\vec{r})$ . Esta variação é dada pelo gradiente da densidade em relação ao ponto  $(\vec{r})$ , ou seja  $\nabla\rho(\vec{r})$ . A energia de troca-correlação é escrita então como

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.54)$$

onde  $f$  é uma função parametrizada e que não possui apenas uma forma, além disso  $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  pode ser bastante complexa. Varias formas para o  $E_{xc}^{GGA}$  já foram propostas, cada uma envolvendo diferentes formas para a  $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ , algumas mais simples e outras mais complexas. Uma das formas mais simples e que produz bons resultados e a função descrita por Perdew e colaboradores (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) conhecido como GGA-PBE. Neste trabalho é utilizada a forma chamada PBE revisada para sólidos (PERDEW et al., 2008) conhecida como PBESol.

## 2.0.7 CÓDIGO COMPUTACIONAL CRYSTAL

O código computacional CRYSTAL17 é um programa projetado para uso na modelagem de sistemas de quaisquer dimensões espaciais. É um código de primeiros princípios que calcula propriedades eletrônicas, estruturais, mecânicas e magnéticas de modo autoconsistente. Este código resolve as equações de Hartree-Fock ou Kohn-Sham (que adotam um potencial de correlação de troca seguindo os postulados da teoria densidade funcional). A abordagem fundamental adotada é a expansão das funções de onda de uma única partícula ("Orbital Cristalino") como uma combinação linear de funções de Bloch (BF) definida em termos de funções locais (doravante denominadas "Orbitais Atômicos")

Os Orbitais Cristalinos,  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ , são escritos como combinações lineares de funções de Bloch,  $\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k})$ , que por sua vez são escritos em termos de funções locais, os orbitais atômicos,  $\varphi_\mu(\vec{r})$

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(\vec{k}) \phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k})$$

$$\phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{g}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}$$

onde  $A_{\mu}$  representa a posição do núcleo  $\mu$  na célula de referência e  $\varphi_{\mu}$  são as funções locais centradas no núcleo de coordenadas  $A_{\mu}$

As funções locais são expressas em termos de combinações lineares de funções de base gaussianas,  $G$ , como

$$\varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j; \vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g})$$

onde  $d_j$  e  $\alpha_j$  são os coeficientes e expoentes das  $n_G$  funções gaussianas da base.

## 2.1 TÉCNICA DAS FUNÇÕES DE GREEN

A técnica das funções de Green é uma ferramenta muito útil para o estudo de sistemas de partículas interagentes. Essa técnica, que se originou em teoria de campos (ABRIKOSOV; GORKOV; DZIALOSHINSKII, 1975), é também muito adequada para tratar problemas em física da matéria condensada, além disso, as funções de Green permitem obter a resposta de um sistema à uma perturbação externa, como por exemplo, um campo externo aplicado (ZUBAREV, 1960), (NAZARENO, 1986).

Neste capítulo, apresentaremos a técnica das funções de Green dentro do formalismo de Zubarev (ZUBAREV, 1960). Primeiramente, definiremos as funções de Green avançada e retardada, obtendo as equações de movimento para as mesmas. Em seguida,



apresentaremos as funções de correlação e suas representações espectrais. Para finalizar, aplicaremos a técnica das funções de Green em conjunto com a aproximação de Hubbard I para tratar o modelo de Hubbard de uma banda (HUBBARD, 1963).

### 2.1.1 Funções de Green Retardada e Avançada

As funções de Green são muito úteis na teoria da matéria condensada, onde permitem resolver a equação de difusão, e também na mecânica quântica, onde a função de Green é um conceito-chave para o desenvolvimento da teoria quântica de campos. As funções de Green são obtidas através da média sobre um ensemble estatístico. Tais funções de Green dependem do tempo e da temperatura. Nesta seção, discutiremos em particular as funções de Green retardada  $G_r(t, t')$  e avançada  $G_a(t, t')$ . Antes de definirmos essas funções, vamos considerar um operador qualquer  $X$ , que descreve um observável qualquer de um sistema físico descrito por um hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$ . O símbolo  $\langle \dots \rangle$  indica tomar a média termodinâmica do operador  $X$  sobre um ensemble,

$$\langle X \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \left( X e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right), \quad (2.55)$$

onde a função de partição para o ensemble grande-canônico é dada por

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}, \quad (2.56)$$

e a quantidade  $\beta$  é definida como  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , onde  $T$  é a temperatura e  $k_B$  a constante de Boltzmann. O hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  presente na equação 2.55 é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu \hat{N}, \quad (2.57)$$

sendo  $\mu$  o potencial químico,  $\hat{N}$  o operador número de partículas e  $\hat{H}$  é um operador hamiltoniano independente do tempo.

Considerando a representação de Heisenberg, a dependência no tempo do operador  $\hat{A}(t)$  é dada por

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A}(0) e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \quad (2.58)$$

(em unidades nas quais  $\hbar = 1$ ). Adotando um segundo operador  $B(t')$ , também na representação de Heisenberg, podemos definir as funções de Green de duplo tempo, retardada e avançada como:

$$G_r(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_r = -i\theta(t - t') \left\langle \left[ \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right] \right\rangle \quad (2.59)$$

$$G_a(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_a = -i\theta(t' - t) \left\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \right\rangle, \quad (2.60)$$

onde  $\left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_{r,a}$  é uma notação para as funções de Green. A função  $\theta(\tau)$  é a função degrau e satisfaz as condições:

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{se } \tau > 0 \\ 0 & \text{se } \tau < 0. \end{cases} \quad (2.61)$$

A quantidade  $[\hat{A}, \hat{B}]_\eta$  indica o comutador ou anticomutador:

$$[\hat{A}, \hat{B}]_\eta = \hat{A}\hat{B} - \eta\hat{B}\hat{A}, \quad (2.62)$$

onde

$$\eta = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases} \quad (2.63)$$

( $\eta = +1$ ) se  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  obedecem à estatística de Bose-Einstein; ( $\eta = -1$ ) se obedecem à estatística de Fermi-Dirac. Como podemos observar na equação 2.61, a função  $\theta(\tau)$  não é definida em  $t = t'$ . Conseqüentemente, devido à descontinuidade na função degrau, as funções de Green  $G_r(t, t')$  e  $G_a(t, t')$  também são descontínuas em  $t = t'$ . Para  $t \neq t'$ , tem-se dois casos:

$$\begin{aligned} G_r(t, t') &= 0 & \text{se } t < t' \\ G_a(t, t') &= 0 & \text{se } t > t'. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Fazendo uso da definição dada na equação 2.62, podemos reescrever  $G_r(t, t')$  como:

$$G_r(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_r = -i\theta(t - t') \left\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') - \eta\hat{B}(t')\hat{A}(t) \right\rangle. \quad (2.65)$$

No equilíbrio termodinâmico, essas funções de Green dependem do valor médio do produto dos operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  e também de  $t$  e  $t'$  através da diferença  $t - t'$ . Para demonstrar tal afirmação, temos que usar as definições 2.55 e 2.58, resultando em:

$$\left\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \right\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left( e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{B} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \right). \quad (2.66)$$

A operação traço permite trocar ciclicamente a posição dos operadores sem alterar o re-

sultado final. Assim, podemos reescrever a equação 2.66 como:

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{B} \right] \quad (2.67)$$

ou

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i\hat{\mathcal{H}}(t-t')} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t-t')} \hat{B} \right] \quad (2.68)$$

e obtém-se

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{A}(t-t') \hat{B} \right]. \quad (2.69)$$

O resultado da equação 2.69 permite finalmente escrever as funções de Green como:

$$\langle \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle \rangle = \langle \langle \hat{A}(t-t') \hat{B}(0) \rangle \rangle, \quad (2.70)$$

ou ainda

$$G_r(t, t') = G_r(t - t') \quad (2.71)$$

e

$$G_a(t, t') = G_a(t - t'). \quad (2.72)$$

O resultado 2.70, nos permite fazer a transformada de Fourier em  $G(t - t')$  e obter  $G(\omega)$ .

### 2.1.2 Equações de Movimento das Funções de Green

Com as funções de Green definidas em sua forma retardada e avançada, podemos usar a equação de movimento de um operador na representação de Heisenberg, na qual os operadores  $\hat{A}(t)$  e  $\hat{B}(t)$  satisfazem a equação de movimento:

$$i \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}]. \quad (2.73)$$

Tendo uma forma explícita para o hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  e as relações de comutação 2.62 para os operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ , deriva-se em relação ao tempo  $t$  as funções de Green definidas nas equações 2.59 ou 2.60 e obtém-se a equação de movimento:

$$i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle = \left( \frac{d}{dt} \theta(t-t') \right) \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle i \frac{d\hat{A}(t)}{dt}; \hat{B}(t') \rangle \rangle. \quad (2.74)$$

Usando a relação entre a função descontínua  $\theta(t)$  e a função delta de Dirac  $\delta(t)$ ,

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt' \quad (2.75)$$

e a equação de movimento 2.73, é possível reescrever a equação 2.74 na seguinte forma:

$$i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle = \delta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle. \quad (2.76)$$

Note que a equação de movimento da função de Green  $\langle \langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \rangle \rangle$  com dois operadores está associada a uma nova função de Green de ordem maior do que a original ( $\langle \langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \rangle \rangle$ ). Essa nova função de Green ( $\langle \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle$ ) contém 3 operadores. Se a nova função de Green for diferenciada para obter sua respectiva equação de movimento, surgirá uma nova função de Green, de ordem maior ainda. Se esse processo for repetido infinitas vezes, será gerado um conjunto infinito de equações acopladas. Portanto devemos tratar essas equações de movimento para reduzir o conjunto infinito de equações de movimento para um conjunto finito de equações. Existem métodos que podem ser usados para tratar esse conjunto de equações, como por exemplo Hartree-Fock e Hubbard I (HUBBARD, 1963), todos envolvem algum tipo de aproximação.

### 2.1.3 Funções de Correlação

As funções de correlação são definidas como a média de um produto de operadores sobre o ensemble estatístico (grande-canônico)

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle \quad (2.77)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle. \quad (2.78)$$

Através do resultado das equações 2.69, e 2.70 podemos ver que a dependência em relação a  $t$  das função de Green também ocorre através da diferença  $t - t'$ , logo

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \mathcal{F}_{BA}(t - t') \quad (2.79)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \mathcal{F}_{AB}(t - t'). \quad (2.80)$$

No equilíbrio termodinâmico, podemos considerar ( $t = t'$ ), neste caso, a média sobre o produto de operadores torna-se

$$\mathcal{F}_{BA}(0) = \langle \hat{B}(t) \hat{A}(t) \rangle = \langle \hat{B}(0) \hat{A}(0) \rangle \quad (2.81)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(0) = \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t) \rangle = \langle \hat{A}(0) \hat{B}(0) \rangle. \quad (2.82)$$

Dessa forma, os valores médios de várias grandezas físicas podem ser obtidos, como o número médio de ocupação  $\langle \hat{N} \rangle$ , a suscetibilidade magnética  $\chi$  e o valor médio da energia total  $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$  do sistema.

#### 2.1.4 Representação Espectral para as Funções de Correlação

A representação espectral é uma ferramenta que nos permite analisar propriedades analíticas das funções de correlação. Considere as auto-funções  $\Psi_\nu$  e os autovalores  $E_\nu$  do hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  de um sistema de N-partículas interagentes, assim

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_\nu = E_\nu\Psi_\nu. \quad (2.83)$$

Usando a relação de completeza,

$$\sum_\mu |\Psi_\mu\rangle \langle \Psi_\mu| = 1 \quad (2.84)$$

e tomando a média termodinâmica do produto dos operadores  $A$  e  $B$  conforme a equação 2.55, temos:

$$\langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | \hat{B}(t') | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | \hat{A}(t) | \Psi_\nu \rangle e^{-E_\nu/\theta}, \quad (2.85)$$

onde  $\theta = k_B T$ . Tomando a representação de Heisenberg (equação 2.58) para os operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ , podemos reescrever a equação 2.85 na seguinte forma:

$$\langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{B}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A}(0) e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} | \Psi_\nu \rangle e^{-E_\nu/\theta}, \quad (2.86)$$

e como  $\Psi_\nu$  é uma autofunção de  $\hat{\mathcal{H}}$ , temos:

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} | \Psi_\nu \rangle = e^{-iE_\nu t} | \Psi_\nu \rangle \quad (2.87)$$

que nos permite reescrever a média do produto dos operadores (equação 2.86) como:

$$\langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = \mathcal{F}_{BA}(t' - t) = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | \hat{B}(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | \hat{A}(0) | \Psi_\nu \rangle e^{i(E_\nu - E_\mu)(t-t')} e^{-E_\nu/\theta}. \quad (2.88)$$

Introduzindo a intensidade espectral  $J(\omega)$  através da transformada de Fourier

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (2.89)$$

e fazendo uso do resultado dado na equação 2.88, temos:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | \hat{B}(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | \hat{A}(0) | \Psi_\nu \rangle e^{-E_\nu/\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(E_\nu - E_\mu - \omega)\tau} d\tau. \quad (2.90)$$

Considerando a forma integral da função  $\delta(x)$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{ixz}, \quad (2.91)$$

a intensidade espectral da equação 2.90 toma a seguinte forma:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | \hat{B}(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | \hat{A}(0) | \Psi_\nu \rangle e^{-E_\nu/\theta} \delta(E_\nu - E_\mu - \omega) \quad (2.92)$$

onde  $J(\omega)$  está definido em  $E_\nu - E_\mu = \omega$ , ou seja, nas energias de excitações do sistema. Finalmente, podemos escrever uma representação espectral para as funções de correlação, como:

$$\mathcal{F}_{BA}(t - t') = \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (2.93)$$

e

$$\mathcal{F}_{BA}(t - t') = \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{\omega\beta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega, \quad (2.94)$$

sendo  $J(\omega)$  a intensidade espectral onde essas são as representações espectrais para as funções de correlação,  $\mathcal{F}_{BA}(t - t')$  e  $\mathcal{F}_{AB}(t - t')$ .

### 2.1.5 Representação Espectral para as Funções de Green

Considerando a representação espectral das funções de correlação, podemos construir a representação espectral para as funções de Green  $G_r$  e  $G_a$ , definidas nas equações 2.59 e 2.60, respectivamente. Como vimos pela equação 2.70,  $G_r$  e  $G_a$  dependem do tempo através da diferença  $t - t'$ . Esse resultado, nos permite fazer a transformada de

Fourier da função Green  $G_r(t - t')$ , onde:

$$G_r(t - t') = \int_{-\infty}^{+\infty} G_r(E) e^{-iE(t-t')} dE, \quad (2.95)$$

e

$$G_r(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_r(t) e^{-iE(t)} dt. \quad (2.96)$$

Substituindo o resultado 2.65 na equação 2.96, temos:

$$G_r(t - t') = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') \theta(t - t') \left[ \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') - \eta \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle \right], \quad (2.97)$$

onde  $\eta$  foi definido na equação 2.63. Então, podemos substituir, no resultado 2.97, as funções correlação definidas nas equações 2.93 e 2.94, obtendo:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') e^{iE(t-t')} \theta(t - t') \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [J(\omega) e^{\omega/\theta} - \eta J(\omega)] e^{-i\omega(t-t')}, \quad (2.98)$$

ou

$$G_r(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\omega/\theta} - \eta) \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \theta(t). \quad (2.99)$$

Definindo a integral em  $t$ , como

$$I = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \theta(t), \quad (2.100)$$

e utilizando a definição da função descontínua  $\theta(t)$  na forma de integral,

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{-ixt}}{x + i\delta}, \quad (2.101)$$

obém-se o seguinte resultado para a integral  $I$ :

$$I = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\delta(E - \omega - x)}{x + i\delta}. \quad (2.102)$$

Resolvendo a integração em  $x$  na equação 2.102, temos:

$$I = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \omega + i\delta}. \quad (2.103)$$

Com o resultado 2.103 na equação 2.99, podemos escrever  $G_r(E)$  na representação espectral das função de Green:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\omega/\theta} - \eta) \frac{1}{E - \omega + i\delta}. \quad (2.104)$$

Repetindo o mesmo processo para a função de Green avançada, temos:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\omega/\theta} - \eta) \frac{1}{E - \omega - i\delta}. \quad (2.105)$$

Considerando  $E$  uma variável complexa, podemos generalizar os resultados obtidos como:

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\omega/\theta} - \eta) \frac{1}{E - \omega}. \quad (2.106)$$

A função  $G(E)$  é uma função analítica no plano complexo com uma singularidade no eixo real. Se considerarmos que foi feito um corte ao longo do eixo real, então  $G(E)$  será uma função analítica constituída de dois ramos, um definido no semiplano superior e o outro no semiplano inferior dos valores complexos de  $E$ , tal que:

$$G(E) = \begin{cases} G_r(E) & \text{Im}E > 0 \\ G_a(E) & \text{Im}E < 0 \end{cases}. \quad (2.107)$$

### 2.1.6 Modelo de Hubbard

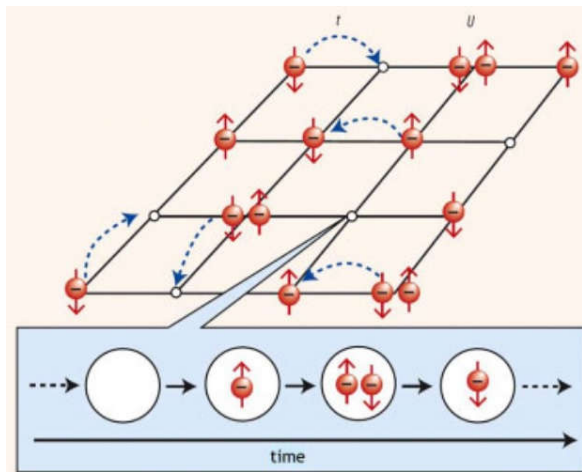
O modelo de Hubbard de uma banda é um dos modelos mais simples e adequados para descrever sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Esse modelo foi introduzido simultaneamente por Hubbard (HUBBARD, 1963), Gutzwiller e Kanamori em 1963 (ROTH, 1969), na tentativa de compreender o magnetismo de metais de transição. O hamiltoniano do modelo de Hubbard de uma banda é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_j \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}. \quad (2.108)$$

Esse modelo expressa dois comportamentos contrários: o primeiro termo representa os elétrons itinerantes e é responsável pelo comportamento metálico; o segundo termo está relacionado com a interação Coulombiana local e sua predominância leva ao comportamento isolante (isolante de Mott) (FAZEKAS, 1999). O símbolo  $\langle \dots \rangle$  representa uma soma sobre os primeiros vizinhos do sítio  $i$ . A quantidade  $t_{ij}$  está relacionada a energia cinética dos elétrons, e  $U$  é um potencial Coulombiano repulsivo. O operador de criação  $\hat{C}_{i\sigma}^\dagger$  cria um elétron no sítio  $i$  com spin  $\sigma$ , enquanto o operador  $\hat{C}_{i\sigma}$  destrói um elé-



Figura 2.2 – Ilustração esquemática de um sistema descrito pelo modelo de Hubbard.



Fonte: Site [www.ann-phys.org](http://www.ann-phys.org) em 15/07/2014.

tron no sítio  $j$  com spin  $\sigma$ .  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{j\sigma}$  é denominado operador número de partículas e sua função é contar o número de partículas com spin  $\sigma (= \uparrow \downarrow)$  em um dado sítio  $i$ . Por serem operadores fermiônicos (que obedecem a estatística de Fermi-Dirac) satisfazem as seguintes relações de anticomutação:

$$\left\{ \hat{C}_{i,\sigma}, \hat{C}_{j,\sigma'}^\dagger \right\} = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.109)$$

$$\left\{ \hat{C}_{i,\sigma}, \hat{C}_{j,\sigma} \right\} = \left\{ \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger, \hat{C}_{j,\sigma}^\dagger \right\} = 0.$$

Um sítio particular da rede pode encontrar-se vazio, individualmente ocupado ou duplamente ocupado. Devido à forte repulsão Coulombiana  $U$ , a dupla ocupação é energeticamente desfavorável, portanto pode ser suprimida (VOLLHARDT, 2012). Nesse caso, um elétron poderá se mover pela rede somente através de sítios vazios. Se a maioria dos sítios estiverem ocupados, o sistema tenderá a um comportamento isolante (isolante de Mott). A Figura 2.2 mostra uma ilustração esquemática de um sistema descrito pelo modelo de Hubbard.

### 2.1.7 Aproximação de Hubbard I

Nesta seção, o modelo de Hubbard introduzido pela equação 2.108 será tratado pela técnica das funções de Green. Incluindo o potencial químico  $\mu$ , o hamiltoniano do

modelo de Hubbard torna-se:

$$\hat{H} = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{j\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} - \mu \sum_{i,\sigma} \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{i\sigma}. \quad (2.110)$$

Escrevendo a equação de movimento para as funções de Green na forma

$$\omega \langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle = \langle\langle [\hat{A}, \hat{B}]_+ \rangle\rangle + \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_-; \hat{B} \rangle\rangle, \quad (2.111)$$

a equação de movimento do operador  $\hat{C}_{i\sigma}$ , presente no hamiltoniano de Hubbard, é

$$i \frac{d}{dt} \hat{C}_{i\sigma} = [\hat{C}_{i\sigma}, \hat{H}]_- = -\mu \hat{C}_{i\sigma} + \sum_j t_{ij} \hat{C}_{j\sigma} + U \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}. \quad (2.112)$$

Nessa equação notamos a presença de um novo operador  $\hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}$ , que é dado pelo produto de dois operadores, cuja equação de movimento é:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} &= [\hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}, \hat{H}] = -\mu \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} + U \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} \\ &+ \sum_j t_{ij} [\hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{j\sigma} + \hat{C}_{i-\sigma}^\dagger \hat{C}_{j-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} - \hat{C}_{j-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}] \end{aligned} \quad (2.113)$$

a qual envolve produtos de três operadores. Se derivarmos as equações de movimento para esses produtos de três operadores, veremos que elas estão associadas a produtos de quatro operadores. Se repetirmos esse processo infinitas vezes, vamos gerar um conjunto infinito de equações acopladas. Portanto, é necessário um processo para tratar essas equações e gerar um conjunto finito de equações de movimento acopladas. Uma maneira de fazer isso é seguir o procedimento de Hubbard (HUBBARD, 1963), que aproximou os dois últimos termos da equação 2.113, substituindo as quantidades com  $-\sigma$  pelos seus valores médios, esse procedimento é conhecido como aproximação de Hubbard I. Antes de implementar a aproximação de Hubbard I, vamos substituir o resultado 2.112 na equação de movimento 2.111, assim,

$$\omega \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \delta_{ij} + \langle\langle [-\mu \hat{C}_{i\sigma} + \sum_k t_{ik} \hat{C}_{k\sigma} + U \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}]; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \quad (2.114)$$

ou

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{ij} - \mu \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ &+ \sum_k t_{ik} \langle\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + U \langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (2.115)$$

Na equação acima, vemos que a função de Green  $\langle\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  depende da função de Green  $\langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  que é de ordem maior do que a primeira.

Para obtermos essa última função de Green, vamos substituir o resultado 2.113 na equação de movimento 2.111, logo,

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \langle\langle [-\mu \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} + U \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} \\ &+ \sum_k t_{ik} (\hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} + \hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} - \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma})]; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2.116)$$

ou

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \delta_{ij} + (-\mu + U) \langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \sum_k t_{ik} \langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ &+ \sum_k t_{ik} \langle\langle [\hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} - \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}]; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (2.117)$$

O primeiro passo da aproximação de Hubbard I consiste em substituir  $\hat{n}_{i,-\sigma}$  pelo seu valor médio na função de Green a seguir

$$\langle\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \simeq \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \langle\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \quad (2.118)$$

assim, obtém-se uma função de Green de apenas dois operadores. O segundo passo consiste em considerar a média das quantidades com spin  $-\sigma$  presentes no último termo da equação 2.117

$$\begin{aligned} \langle\langle [\hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma} - \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}]; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \langle \hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger C_{k,-\sigma} \rangle \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ &- \langle \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \rangle \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (2.119)$$

Considerando também que o sistema possui invariância translacional, temos

$$\sum_k t_{ik} (\langle \hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,-\sigma} \rangle - \langle \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \rangle) \langle\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \simeq 0 \quad (2.120)$$

onde

$$\langle \hat{C}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,-\sigma} \rangle \simeq \langle \hat{C}_{k,-\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,-\sigma} \rangle. \quad (2.121)$$

Substituindo os resultados 2.118 e 2.120 em 2.117

$$(\omega + \mu - U) \left\langle \left\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\langle \left\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (2.122)$$

ou ainda

$$\left\langle \left\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}{(\omega + \mu - U)} \left[ \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\langle \left\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \right]. \quad (2.123)$$

Substituindo 2.123 em 2.115 temos

$$\begin{aligned} \omega \left\langle \left\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{ij} - \mu \left\langle \left\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle + \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\langle \left\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\ &+ U \left\{ \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}{(\omega - \varepsilon + \mu - U)} \left[ \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\langle \left\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.124)$$

ou

$$(\omega + \mu) G_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} t_{ik} G_{kj}(\omega) + U \left\{ \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}{(\omega + \mu - U)} \left[ \delta_{ij} + \sum_{l \neq i} t_{il} G_{lj}(\omega) \right] \right\} \quad (2.125)$$

onde  $\left\langle \left\langle \hat{C}_{i\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = G_{ij}(\omega)$  e  $\left\langle \left\langle \hat{C}_{k\sigma}; \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = G_{kj}(\omega)$ .

Para executar a transformada de Fourier no espaço, da equação 2.125, vamos considerar

$$G_{ij}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k G(k, \omega) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (2.126)$$

e

$$G(k, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ij}(\omega) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (2.127)$$

Multiplicando a equação 2.125 por  $e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} / N$  e somando sobre os índices  $i$  e  $j$ , temos

$$\begin{aligned} (\omega + \mu) \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ij}(\omega) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} &= \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \delta_{ij} + \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \sum_{l \neq i} t_{il} G_{lj}(\omega) \\ &+ U \left\{ \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}{(\omega - \varepsilon + \mu - U)} \left[ \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \delta_{ij} + \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \sum_{l \neq i} t_{il} G_{lj}(\omega) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.128)$$

$$\begin{aligned}
(\omega + \mu) G(k, \omega) &= 1 + \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{l \neq i} t_{il} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_l)} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_j)} G_{lj}(\omega)}_{\varepsilon_k} \\
&+ \frac{\hat{n}_{i-\sigma} U}{(\omega - \varepsilon + \mu - U)} \left\{ \left[ 1 + \frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{l \neq i} \underbrace{t_{il} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_j)} G_{lj}(\omega)}_{\varepsilon_k} \right] \right\} \quad (2.129)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\omega + \mu) G(k, \omega) &= 1 + \underbrace{\varepsilon_k \frac{1}{N} \sum_{lj} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_j)} G_{lj}(\omega)}_{G(k, \omega)} + \\
&\frac{\hat{n}_{i-\sigma} U}{(\omega - \varepsilon + \mu - U)} \left\{ \left[ 1 + \varepsilon_k \frac{1}{N} \sum_{lj} \underbrace{e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_j)} G_{lj}(\omega)}_{G(k, \omega)} \right] \right\}. \quad (2.130)
\end{aligned}$$

Agora podemos colocar em evidência a função de Green  $G(k, \omega)$

$$(\omega + \mu) G(k, \omega) = 1 + \varepsilon_k G(k, \omega) + \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U}{(\omega + \mu - U)} + \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U}{(\omega + \mu - U)} \varepsilon_k G(k, \omega) \quad (2.131)$$

$$\left( \omega + \mu - \varepsilon_k - \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U}{(\omega + \mu - U)} \varepsilon_k \right) G(k, \omega) = 1 + \frac{\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U}{(\omega + \mu - U)} \quad (2.132)$$

$$\left( \frac{(\omega + \mu - \varepsilon_k)(\omega + \mu - U) - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U \varepsilon_k}{(\omega + \mu - U)} \right) G(k, \omega) = \frac{(\omega + \mu - U) + \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U}{(\omega + \mu - U)} \quad (2.133)$$

$$G(k, \omega) = \frac{(\omega + \mu) - U (1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle)}{(\omega + \mu - \varepsilon_k)(\omega + \mu - U) - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U \varepsilon_k}. \quad (2.134)$$

Denominando o denominador de  $G(k, \omega)$  de  $D(k, \omega)$

$$D(\omega, k) = (\omega + \mu - \varepsilon_k)(\omega + \mu - U) - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U \varepsilon_k, \quad (2.135)$$

quando  $D(\omega, k) = 0$ , temos

$$(\omega + \mu)^2 - U(\omega + \mu) - \varepsilon_k(\omega + \mu) + U\varepsilon_k - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle U \varepsilon_k = 0 \quad (2.136)$$

$$\omega^2 + (\mu)^2 + 2\omega(\mu) - U\omega + U\mu - \varepsilon_k\omega + \varepsilon_k\mu + U\varepsilon_k(1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle) = 0 \quad (2.137)$$

$$\omega^2 + \mu^2 - 2\omega(-\mu) - \omega(U + \varepsilon_k) + (U + \varepsilon_k)(-\mu) + U\varepsilon_k(1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle) = 0 \quad (2.138)$$

$$\omega^2 - \omega(U + \varepsilon_k + 2(-\mu)) + (-\mu)(-\mu + U + \varepsilon_k) + U\varepsilon_k(1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle) = 0. \quad (2.139)$$

Assim  $D(k, \omega)$  é um polinômio de grau 2 em  $\omega$ , cujo as raízes são

$$\omega^\pm = \frac{U + \varepsilon_k + 2(-\mu) \pm \sqrt{(U + \varepsilon_k + 2(-\mu))^2 - 4[-\mu(-\mu + U + \varepsilon_k) + U\varepsilon_k(1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle)]}}{2} \quad (2.140)$$

ou, em uma forma mais simplificada

$$\omega^\pm = \frac{(U + \varepsilon_k - 2\mu) \pm \sqrt{(U - \varepsilon_k)^2 + 4U\varepsilon_k \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}}{2}. \quad (2.141)$$

As quantidades  $\omega^+$  e  $\omega^-$  são bandas de energia interagentes.

### 2.1.8 Potencial químico

A função Green  $G(k, \omega)$  foi usada para calcular o potencial químico, onde está função de correlação está relacionada ao número de ocupação  $\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle$ . Para obtermos  $\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle$  a partir da função de Green  $G(k, \omega)$ , a equação 2.134 precisa ser reescrita na seguinte maneira

$$G(k, \omega) = \frac{(\omega + \mu) - U(1 - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle)}{(\omega - \omega^+)(\omega - \omega^-)}, \quad (2.142)$$

onde  $\omega^\pm$  são as raízes do polinômio definidas na equação 2.141.

Reescrevendo  $G(k, \omega)$  na forma de frações parciais

$$G(k, \omega) = \frac{Z_1}{(\omega - \omega^+)} + \frac{Z_2}{(\omega - \omega^-)}, \quad (2.143)$$

onde os pesos espectrais são dados por

$$Z_2 = \frac{1}{2} + \frac{U(1 - 2\hat{n}_{-\sigma}) - \varepsilon_k}{2X_k}, \quad (2.144)$$

e

$$Z_1 = 1 - Z_2 = \frac{1}{2} - \frac{U(1 - 2\hat{n}_{-\sigma}) - \varepsilon_k}{2X_k}, \quad (2.145)$$

com

$$X_k = \sqrt{(U - \varepsilon_k)^2 + 4U\varepsilon_k \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle}. \quad (2.146)$$

O número de ocupação é calculado usando a relação

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \frac{1}{2\pi i} \oint f(\omega) G_{\vec{k},\sigma}(\omega) d\omega, \quad (2.147)$$

onde a função Fermi é dada por

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1}. \quad (2.148)$$

Assim,

$$\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \langle n_{k-\sigma} \rangle = \frac{1}{2\pi i N} \sum_k \oint f(\omega) G_{\vec{k},\sigma}(\omega) d\omega \quad (2.149)$$

A equação acima depende do potencial químico  $\mu$  através das bandas renormalizadas  $\omega^\pm$ . A expressão para  $\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle$  pode ser reescrita em termos da densidade de estados como:

$$\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \rho(\omega) d\omega \quad (2.150)$$

onde

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \sum_{i=1}^2 Z_{i,k\sigma} \delta(\omega - E_{i,\vec{k},\sigma}) \quad (2.151)$$

é a DOS com os pesos espectrais  $Z_{i,k\sigma}$  definidos nas equações 2.144 e 2.145. Também  $E_{i,\vec{k},\sigma} = \omega^\pm$ , onde  $i = 1$  corresponde ao sinal (-) e  $i = 2$  ao sinal (+), na definição de  $\omega^\pm$  da equação 2.141.

### 2.1.9 Cálculo da função espectral

A função de Green permite também definir a função espectral  $A_\sigma(k, \omega)$  através da relação

$$A_\sigma(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{k,\sigma}(\omega). \quad (2.152)$$

Impondo a condição  $A_\sigma(k, \omega = 0)$ , poderemos definir também a superfície de Fermi para o modelo proposto.

### 2.1.10 Energia interna por partícula

O calor específico a volume constante  $C_V$  é uma quantidade termodinâmica de grande interesse experimental e teórico. Descontinuidades no comportamento do calor específico em função da temperatura indicam possíveis transições de fase do sistema. Nos supercondutores cupratos o  $C_V$  pode fornecer informações sobre a presença de um pseudogap que surge na superfície de Fermi (LORAM et al., 2001); (CALEGARI et al., 2013), na região de baixas dopagens. Na abordagem deste trabalho, para obter uma expressão analítica para o calor específico  $C_V$ , primeiro é necessário calcular a energia por partícula  $E$  do sistema, uma vez que

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right). \quad (2.153)$$

O cálculo da energia é feito seguindo o formalismo apresentado por Kishore e Joshi (KISHORE; JOSHI, 1971). Lembrando que o sistema é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} - \mu \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \quad (2.154)$$

e que a derivada em relação ao tempo  $t$  de um operador na representação de Heisenberg é dada por:

$$i \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \left[ \hat{A}(t), \hat{H} \right]_- \quad (2.155)$$

Se

$$\hat{A}(t) = \hat{C}_{i,\sigma}(t) \quad (2.156)$$

então:

$$i \frac{d}{dt} \hat{C}_{i,\sigma}(t) = \left[ \hat{C}_{i,\sigma}(t), \hat{H} \right]_- \quad (2.157)$$

onde, seguindo as relações definidas nas equações 2.109 temos:

$$\left[ \hat{C}_{i,\sigma}(t), \hat{H} \right]_- = \sum_j (t_{ij} - \mu \delta_{i,j}) \hat{C}_{j,\sigma} + U \hat{C}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}. \quad (2.158)$$

Agora, multiplicado ambos os lados da equação acima por  $\hat{C}_{i,\sigma}^\dagger$  e somando sobre  $\sigma$  e  $i$ , tem-se:

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) = \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} - \mu \delta_{i,j}) \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} + U \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}. \quad (2.159)$$



Lembrando que  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}$ , e tomando a média termodinâmica da equação acima, obtém-se:

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \left( \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle \right) = \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} - \mu \delta_{i,j}) \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle + U \langle \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle. \quad (2.160)$$

Podemos eliminar o termo que envolve a interação Coulombiana  $U$  se consideramos a média termodinâmica do modelo  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu \hat{N}$  com  $\hat{H}$  definido na equação 2.141. Assim,

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle. \quad (2.161)$$

Isolando o último termo

$$U \sum_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle = 2 \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - 2 \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle \quad (2.162)$$

e substituindo o resultado na equação 2.160 temos:

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \left( \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle \right) = \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} - \mu \delta_{i,j}) \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle + 2 \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - 2 \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle \quad (2.163)$$

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \left( \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle \right) = \underbrace{\sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle}_{(2.164)} - \sum_{i,j,\sigma} \mu \delta_{i,j} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle + 2 \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - \underbrace{2 \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle}_{(2.164)}$$

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \left( \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle \right) = 2 \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} + \mu \delta_{i,j}) \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle. \quad (2.165)$$

Em termos de uma função de Green, uma função de correlação pode ser expressa como:

$$\langle \hat{B}(0) \hat{A}(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) e^{-i\omega t}}{e^{\beta\omega} + \eta} d\omega \quad (2.166)$$

onde  $\Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) = G_{i,j,\sigma}(\omega + i\epsilon) - G_{i,j,\sigma}(\omega - i\epsilon)$ . Para a função de correlação que aparece no lado esquerdo da igualdade na equação 2.165 tem-se:

$$\langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) e^{-i\omega t}}{e^{\beta\omega} + 1} d\omega. \quad (2.167)$$

Multiplicando ambos os lados da equação 2.167 por  $i$  e derivando em relação a  $t$ , obtém-se:

$$i \frac{d}{dt} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle = i^2 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon)}{e^{\beta\omega} + 1} \left( \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} \right) d\omega \quad (2.168)$$

ou

$$i \frac{d}{dt} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) \omega e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.169)$$

Somando em  $\sigma$  e em  $i$ , a equação torna-se:

$$i \sum_{i,\sigma} \frac{d}{dt} \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma}(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) \omega e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.170)$$

Combinando a equação 2.170 e a equação 2.165, temos

$$i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) \omega e^{-i\omega t} d\omega = 2 \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} + \mu \delta_{i,j}) \langle \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{j,\sigma} \rangle. \quad (2.171)$$

Usando a relação 2.166, a equação acima pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle &= \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} + \mu \delta_{i,j}) \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ &+ \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Para o caso em que  $t \rightarrow 0$ , tem-se

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} + \mu \delta_{i,j}) \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) d\omega + \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \Gamma_{i,j,\sigma}(\omega \pm i\epsilon) f(\omega) d\omega. \quad (2.173)$$

Fazendo a transformada espacial de Fourier

$$E = \frac{\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}{N} = \frac{i}{2N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\vec{k},\sigma} (\epsilon_k + \mu + \omega) \left[ G_\sigma(\vec{k}, \omega + i\epsilon) - G_\sigma(\vec{k}, \omega - i\epsilon) \right] f(\omega) d\omega \quad (2.174)$$

onde  $E$  é a energia por partícula e  $G_\sigma(k, \omega)$  é a função de Green definida na equação 2.141.

### 2.1.11 Calor específico

Com a energia por partícula da equação 2.174, é possível obter o calor específico  $C_V$  através da expressão:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right). \quad (2.175)$$

Usando a identidade

$$\frac{1}{E - \omega \pm i\epsilon} = P \frac{1}{E - \omega} \mp i\pi\delta(E - \omega) \quad (2.176)$$

e a função de Green da equação 2.143, a energia da equação 2.174 pode-se reescrita na forma

$$E = \frac{1}{2L} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\vec{k}, \sigma} \sum_{i=1}^2 Z_{i, \vec{k}, \sigma} (\epsilon_k + \mu + \omega) f(\omega) \delta(\omega - E_{i, \vec{k}, \sigma}) d\omega, \quad (2.177)$$

com os pesos espectrais  $Z_{i, k\sigma}$  definidos nas equações 2.144 e 2.145. Também  $E_{i, \vec{k}, \sigma} = \omega^\pm$ , onde  $i = 1$  corresponde ao sinal (-) e  $i = 2$  ao sinal (+), na definição de  $\omega^\pm$  da equação 2.141.

Agora, o  $C_V$  pode ser reescrito como:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{2L} \sum_{\vec{k}, \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{\partial \bar{Z}_{i, \vec{k}, \sigma}(\omega)}{\partial T} f(\omega) + \bar{Z}_{i, \vec{k}, \sigma} \frac{\partial f(\omega)}{\partial T} \right] \delta(\omega - E_{i, \vec{k}, \sigma}) d\omega \quad (2.178)$$

com

$$\bar{Z}_{i, \vec{k}, \sigma}(\omega) = Z_{i, \vec{k}, \sigma} (\epsilon_k + \mu + \omega). \quad (2.179)$$

Derivando a função de Fermi em relação a temperatura  $T$  obtém-se

$$f'(\omega) = \frac{\partial f(\omega)}{\partial T} = \frac{e^{\beta\omega}}{(k_B T)^2 (e^{\beta\omega} + 1)^2} \left[ k_B \omega - k_B T \frac{\partial \omega}{\partial T} \right]. \quad (2.180)$$

Neste trabalho, assumiremos que as bandas  $E_i$  e os pesos espectrais  $Z_i$  não dependem da temperatura, logo, a dependência na temperatura está somente da função de

Fermi. Assim,

$$C_V = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) d\omega \quad (2.181)$$

sendo

$$F(\omega) = g(\omega) f'(\omega) \quad (2.182)$$

onde  $f'(\omega)$  é a derivada da função de Fermi em relação à temperatura e  $g(\omega)$  é definida como:

$$g(\omega) = \frac{1}{2L} \sum_{\vec{k}, \sigma} \sum_{i=1}^2 \bar{Z}_{i, \vec{k}, \sigma}(\omega) \delta(\omega - E_{i, \vec{k}, \sigma}). \quad (2.183)$$

### 3 RESULTADOS

Neste trabalho, considerou-se o composto  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  com estrutura ortorrômbica (grupo espacial FMMM), com parâmetros de rede ( $a = 5,3630\text{Å}$ ;  $b = 5,4090\text{Å}$ ;  $c = 13,1700\text{Å}$ ), que faz parte da família dos cupratos (LONGO; RACCAH, 1973).

Para o estudo desse sistema, inicialmente obteve-se a estrutura de bandas através da teoria do Funcional da Densidade (DFT) (KOHN, 1999), conforme implementada no código computacional Crystal 17 (DOVESI et al., 2018). Utilizamos os parâmetros de rede e posições atômicas conforme obtidas via difração de raios-X (LONGO; RACCAH, 1973). O cálculo eletrônico auto-consistente para a determinação da estrutura de bandas utilizou um funcional de troca e correlação híbrido, ou seja, o funcional de troca e correlação calculado via DFT é corrigido introduzindo-se um termo de troca calculado via método de Hartree-Fock, da seguinte maneira

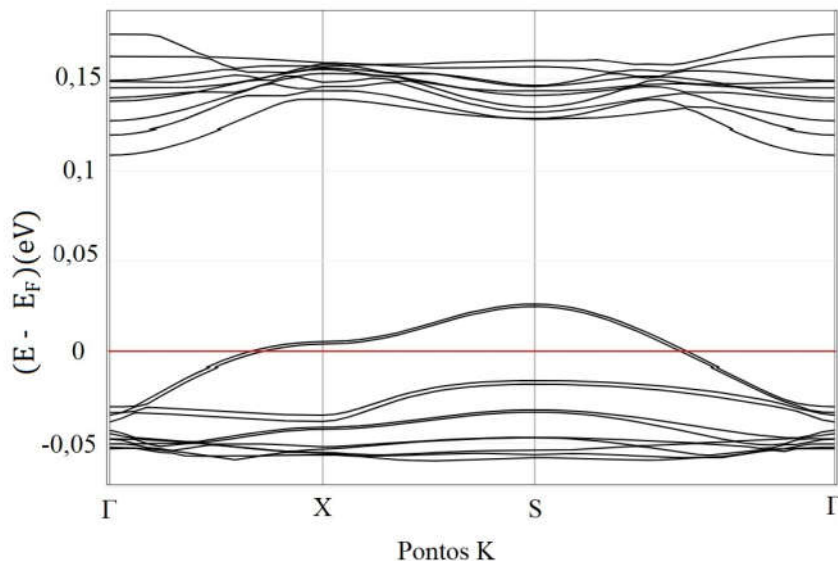
$$E_{XC}^{Hyb} = (1 - A) \times E_X^{DFT} + A \times E_X^{HF} + E_C^{DFT} \quad (3.1)$$

onde  $E_{XC}^{Hyb}$  é o valor da energia de troca e correlação obtida via funcional híbrido,  $E_X^{DFT}$  e  $E_C^{DFT}$  são as energias de troca e de correlação, respectivamente, obtidas (neste trabalho) via o funcional semilocal denominado PBEsol (PERDEW et al., 2008) e  $E_X^{HF}$  é a energia de troca obtida através do método de Hartree-Fock.

O código Crystal 17 descreve as funções de Bloch dos estados eletrônicos do sistema cristalino através de uma combinação linear de orbitais atômicos gaussianos. Os conjuntos de funções de base utilizados em nossos cálculos são os seguintes: para os átomos de oxigênio (O) e cobre (Cu) usamos os conjuntos de base gaussianos para todos os elétrons de qualidade triplo zeta incrementadas com funções de polarização em sua valência (PEINTINGER; OLIVEIRA; BREDOW, 2013), enquanto para os átomos de lantânio (La), foi usada uma base gaussiana de qualidade 311G (DOLG et al., 1989), da qual foram retiradas as funções de polarização com menores expoentes para as funções de valência tipo  $p$  e tipo  $d$ . O potencial atrativo do núcleo atômico do La, conjuntamente com o potencial repulsivo dos elétrons das camadas ocupadas (do caroço eletrônico) são substituídos por um potencial atrativo mais suave, agindo sobre os elétrons de valência (DOLG et al., 1989). Este potencial efetivo (núcleo + elétrons do caroço) formam o que se costuma chamar de potencial efetivo de caroço, ou ainda de pseudopotencial. As quantidades extensivas do cristal, como sua energia total, foram calculadas utilizando-se médias ponderadas sobre um conjunto finito de pontos dentro da Zona de Brillouin, utilizando uma grade de pontos de densidade  $4 \times 4 \times 4$  segundo o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

Considerando que nos supercondutores cupratos a supercondutividade ocorre principalmente nos planos de  $\text{CuO}_2$  (DAGOTTO, 1994), iremos estar particularmente interes-

Figura 3.1 – Bandas de energia construídas a partir do código computacional Crystal 17.



Fonte: : Elaborada pelo Autor.

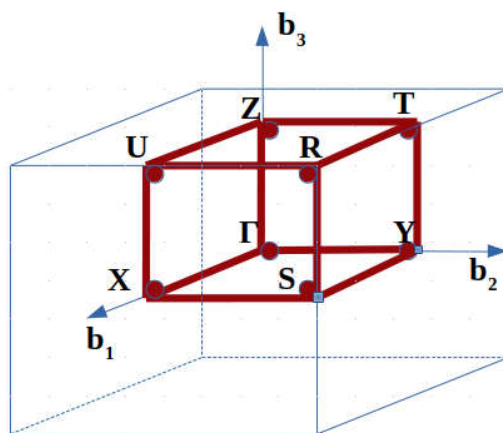
sados nas bandas associadas à esses planos. A figura 3.1 mostra um conjunto de bandas obtidas com o programa Crystal 17, o qual utiliza DFT. A reta horizontal traçada na Energia de valor zero mostra a posição do nível de Fermi. Para as bandas da figura 3.1, foram consideradas as seguintes direções ( $\Gamma - X - S - \Gamma$ ), conforme mostrado na Figura 3.2. Na figura 3.1, observa-se que o nível de Fermi intercepta apenas duas bandas, as quais possuem um comportamento muito parecido entre si, principalmente próximo ao nível de Fermi. No presente estudo, utilizaremos, por simplicidade, um modelo de Hubbard de uma banda para incluir correlações no sistema. Assim, optou-se por escolher a banda que apresenta a região plana no ponto X, o mais próximo possível do nível Fermi. Essa região plana em X, está associada à uma alta densidade de estados, portanto, quando essa região está próxima do nível de Fermi, ela favorece o estado superconductor devido ao grande número de elétrons disponíveis para formar pares de elétrons responsáveis pela supercondutividade.

Para fins de comparação, os resultados com a banda DFT serão comparados aos resultados utilizando uma banda *Tight-Binding* de uma rede quadrada dada por

$$\varepsilon_k = -2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)], \quad (3.2)$$

onde  $t$  é a amplitude do salto entre primeiros vizinhos e  $a$  é o parâmetro de rede. Considerou-se  $a = 1$  para todos os resultados apresentados neste capítulo. Para facilitar a comparação

Figura 3.2 – Esquema mostrando os pontos associados às direções de altas simetrias no espaço recíproco para a estrutura ortorrômbica do composto  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .



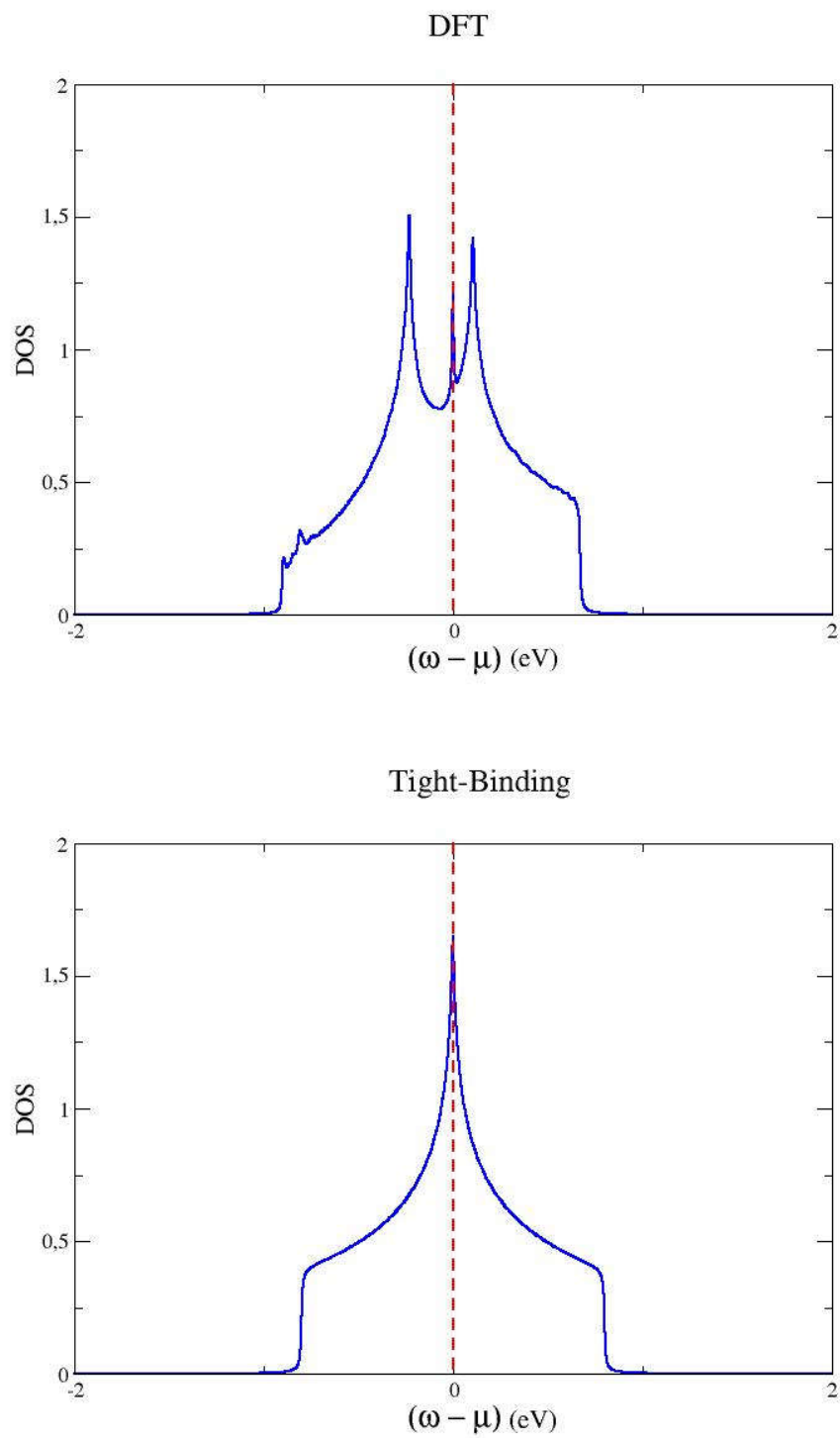
Fonte: Elaborada pelo Autor.

com os resultados de DFT, fixou-se  $t = 0,2$  eV, de modo a reproduzir a largura de banda obtida via DFT. Desse modo, ambas as bandas não correlacionadas ficam com a mesma largura.

As densidades de estados para a banda DFT não correlacionada e para a banda TB (ver equação 3.2), são mostradas na figura 3.3. O resultado foi obtido para o meio preenchimento, ou seja,  $n_T = 1$ , sendo  $n_T = n_\sigma + n_{-\sigma}$ . No resultado TB, o potencial químico encontra-se exatamente sobre a singularidade de van Hove (MARKIEWICZ, 1997), como é esperado para uma rede quadrada. No caso DFT, surgem duas singularidades de van Hove e o potencial químico  $\mu$  encontra-se entre as duas singularidades. No entanto, essa diferença nas DOS não está relacionada diretamente aos métodos mas sim aos detalhes das redes consideradas em cada método. Esse assunto será abordado novamente na discussão das bandas correlacionadas da figura 3.4.

### 3.1 ESTRUTURA DE BANDAS CORRELACIONADAS

O objetivo principal deste trabalho é propor uma metodologia que combine resultados de DFT com o método das funções de Green, o qual permite incluir correlações no sistema através de um hamiltoniano apropriado. O modelo escolhido foi o modelo de Hubbard de uma banda. No estado normal desse modelo, a banda não interagente  $\varepsilon_k$  se divide em duas bandas devido à interação coulombiana  $U$ . Para ocupações  $n_T$  menores do que 1, ou seja  $n_T < 1$ , o potencial químico encontra-se na banda de Hubbard inferior (BHI).

Figura 3.3 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para  $U = 0(\text{eV})$  e  $n_T = 1, 0$ .

Fonte: Elaborada pelo Autor.

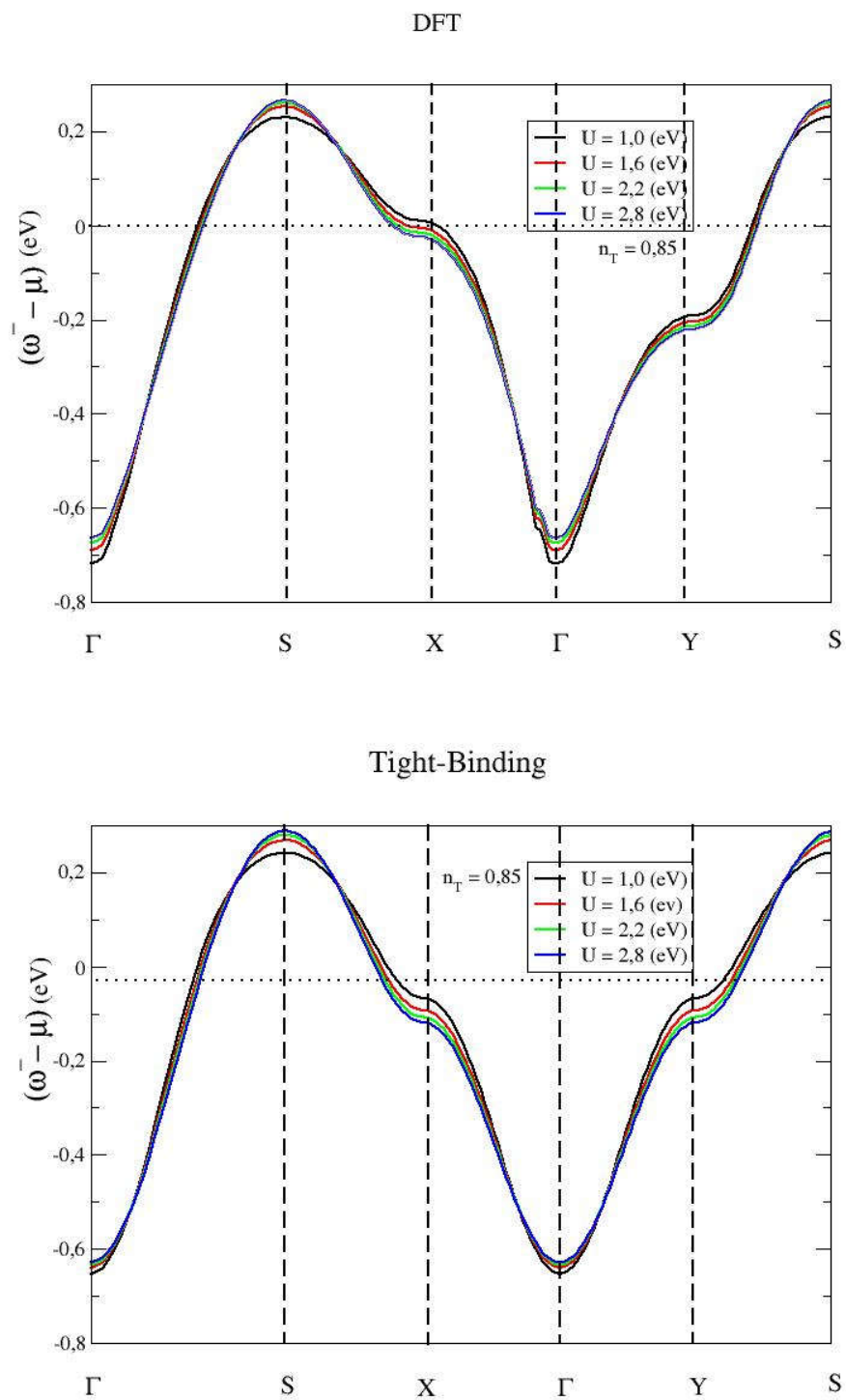


Nesse caso, dizemos que o sistema é dopado por buracos, como é o caso do cuprato  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Assim, apresentaremos resultados apenas para a BHI.

Na figura 3.4, são apresentados os resultados com correlações para a banda DFT e para a banda *Tight-Binding* (ver equação 3.2). No sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , as correlações são afetadas pela ocupação dos orbitais d dos átomos de Cu. Definimos a ocupação total média por sítio da rede como  $n_T = n_\sigma + n_{-\sigma}$ , sendo  $n_\sigma$  a ocupação por sítio, por spin  $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ . Quando maior  $n_T$ , mais correlacionado é o sistema. Em uma situação onde  $U$  e  $n_T$  são grandes, o sistema encontra-se em um regime fortemente correlacionado (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998). Para investigar os efeitos das correlações nas bandas, obtivemos as bandas correlacionadas para diferentes valores de  $U$  e  $n_T$ . Na Figura 3.4, por exemplo, pode-se observar a BHI  $\omega^-$  (ver equação 2.140) tanto para as bandas obtidas via DFT como via *Tight-Binding* ao longo das direções  $(\Gamma - S - X) - (\Gamma - Y - S)$ , na primeira zona de Brillouin, para diferentes valores de  $U$ . A linha pontilhada em zero, marca a posição do potencial químico. O painel superior da figura 3.4, mostra resultados para as bandas DFT com  $n_T = 0,85$  e diferentes valores de  $U$ . Observa-se que o aumento do  $U$  desloca as bandas para energias mais baixas nos pontos  $X$  e  $Y$  e para energias mais altas nas regiões dos pontos  $\Gamma$  e  $S$ . O painel inferior da figura 3.4 mostra o resultado para a banda *Tight-Binding*. O efeito da interação coulombiana na banda  $\omega^-$  é similar ao caso DFT. No entanto, para a banda TB, percebe-se que a banda  $\omega^-$  possui um comportamento simétrico nos pontos  $X$  e  $Y$ , em relação ao ponto  $\Gamma$ , enquanto que no caso DFT a região do ponto  $Y$  encontra-se com energia em torno de 0,2 eV abaixo da energia da banda no ponto  $X$ . Isso ocorre devido à estrutura retangular da base da célula ortorrômbica considerada no cálculo de DFT. No cálculo *Tight-Binding*, considerou-se uma rede quadrada, o que força um comportamento simétrico entre os pontos-k  $X$  e  $Y$  da banda *Tight - Binding*.

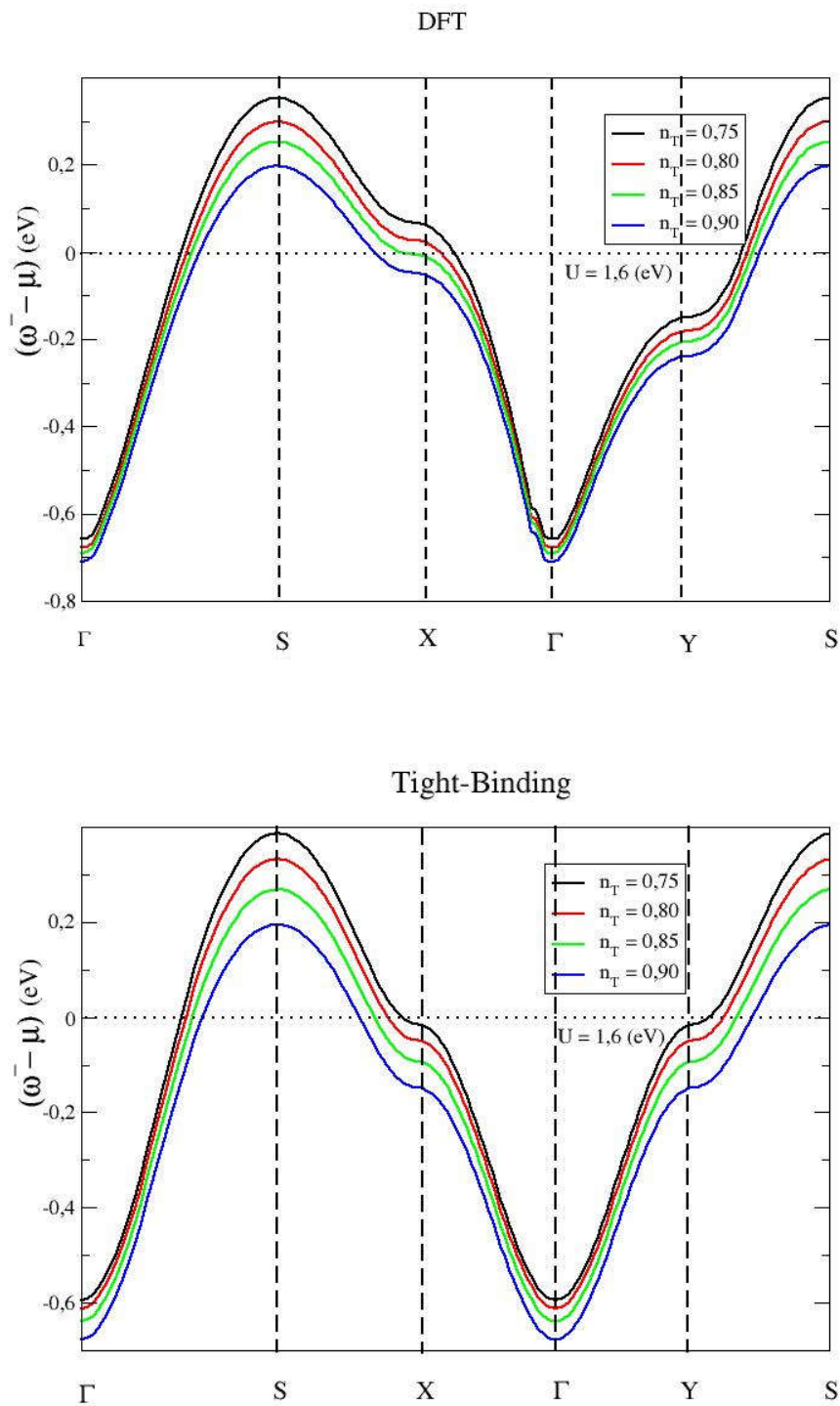
O efeito da ocupação total  $n_T$  nas bandas correlacionadas é mostrado na figura 3.5. O aumento da ocupação  $n_T$  gera um estreitamento da banda  $\omega^-$  tanto para o caso DFT quanto para o caso *Tight-Binding*. Além disso, nota-se que conforme  $n_T$  aumenta, as bandas são deslocadas para energias mais baixas devido ao aumento do potencial químico  $\mu$ . Em geral, o efeito do aumento de  $n_T$  nas bandas, nos dois casos considerados, é bastante semelhante.

Figura 3.4 – Banda renormalizada  $\omega^-$  para diferentes valores de  $U$  (eV) e para a ocupação  $n_T = 0,85$ . Esses resultados foram obtidos considerando a temperatura  $T = 0^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.5 – Banda renormalizada  $\omega^-$  para diferentes números de ocupação  $n_T$  e  $U = 1,6(eV)$ . Resultados obtidos para a temperatura  $T = 0^\circ C$ .



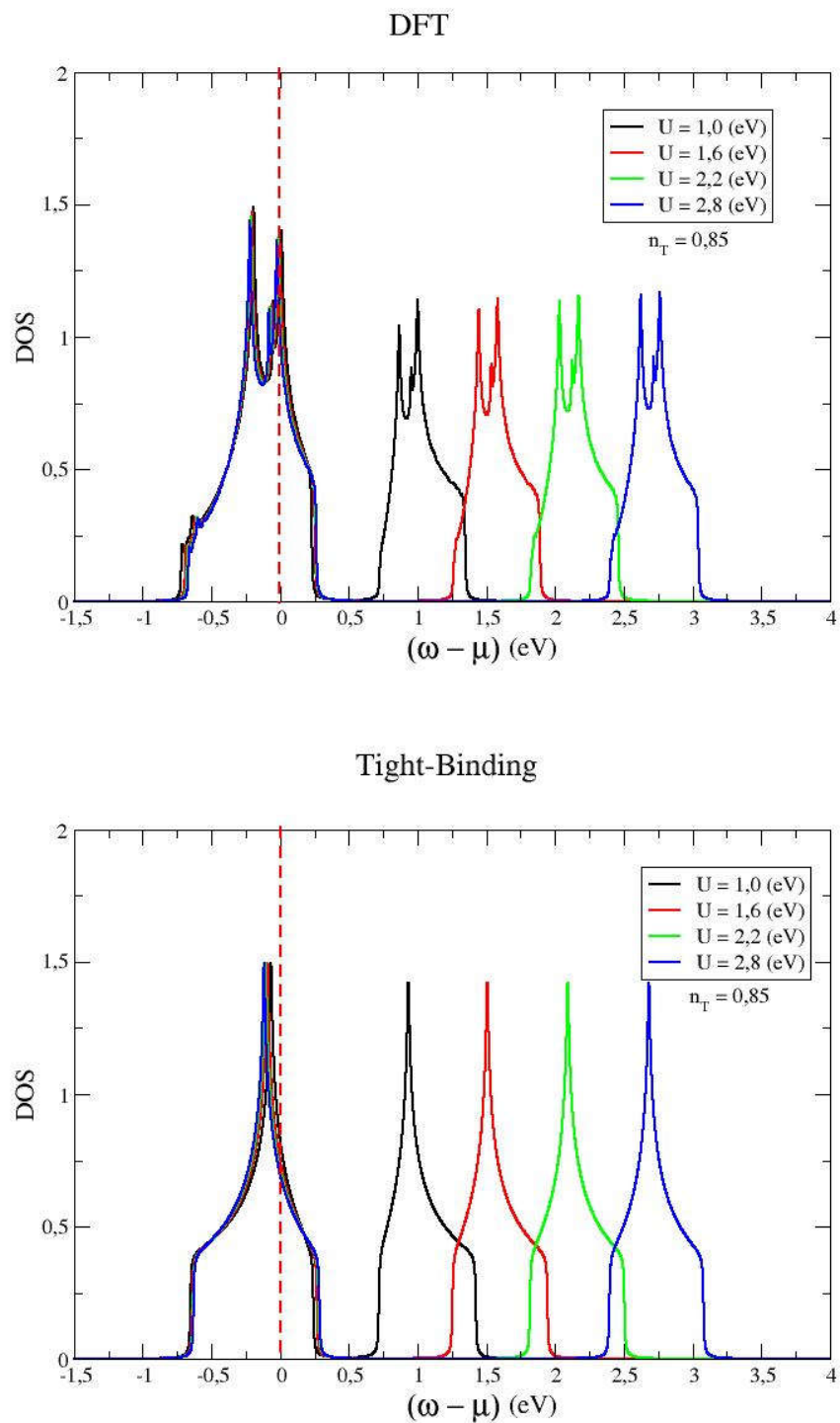
Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 3.1.1 Densidade de Estados

O cálculo da densidade de estados (DOS) fornece informações adicionais em relação aos níveis de energia apresentados nas figuras anteriores. A Figura 3.6 apresenta as densidades de estados para os cálculos DFT e *Tight-Binding*, tomando o número de ocupação  $n_T = 0,85$  e diferentes valores de  $U$ . No caso DFT, observa-se que a DOS está separada em duas partes. Essa separação tem origem na interação coulombiana que separa a banda não interagente em duas sub-bandas, a banda de Hubbard inferior (BHI) e a banda de Hubbard superior (BHS). A banda superior será acessada pelo elétron somente se ele possuir energia  $\varepsilon_k + U$ . Isso deve ocorrer quando o sistema atinge certas temperaturas ou quando  $n_T > 1$ , ou seja, na região de dopagem por elétrons. O sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  é um exemplo de cuprato dopado por buracos, logo  $n_T < 1$ , assim, em média, apenas a BHI estará parcialmente ocupada. O painel inferior da figura 3.6 mostra a DOS para a banda *Tight-Binding*. A principal diferença entre a DOS obtida a partir dos cálculos DFT e a obtida via *Tight-Binding* são os dois picos presentes em cada uma das partes da DOS no caso DFT, e apenas um pico na DOS *Tight-Binding*. Os dois picos na DOS DFT estão diretamente relacionados à estrutura ortorrômbica onde os pontos  $X$  e  $Y$  encontram-se em energias diferentes, conforme pode ser visto na estrutura de bandas DFT, na figura 3.4. O pico que ocorre em energia menor na DOS DFT, está associado à região do ponto  $Y$  enquanto que o segundo pico, próximo ao nível de Fermi, está relacionado à região do ponto  $X$ . Em ambos os casos, DFT e *Tight-Binding*, o centro da BHI e o centro da BHS, estão separados por uma energia na ordem de  $U$ .

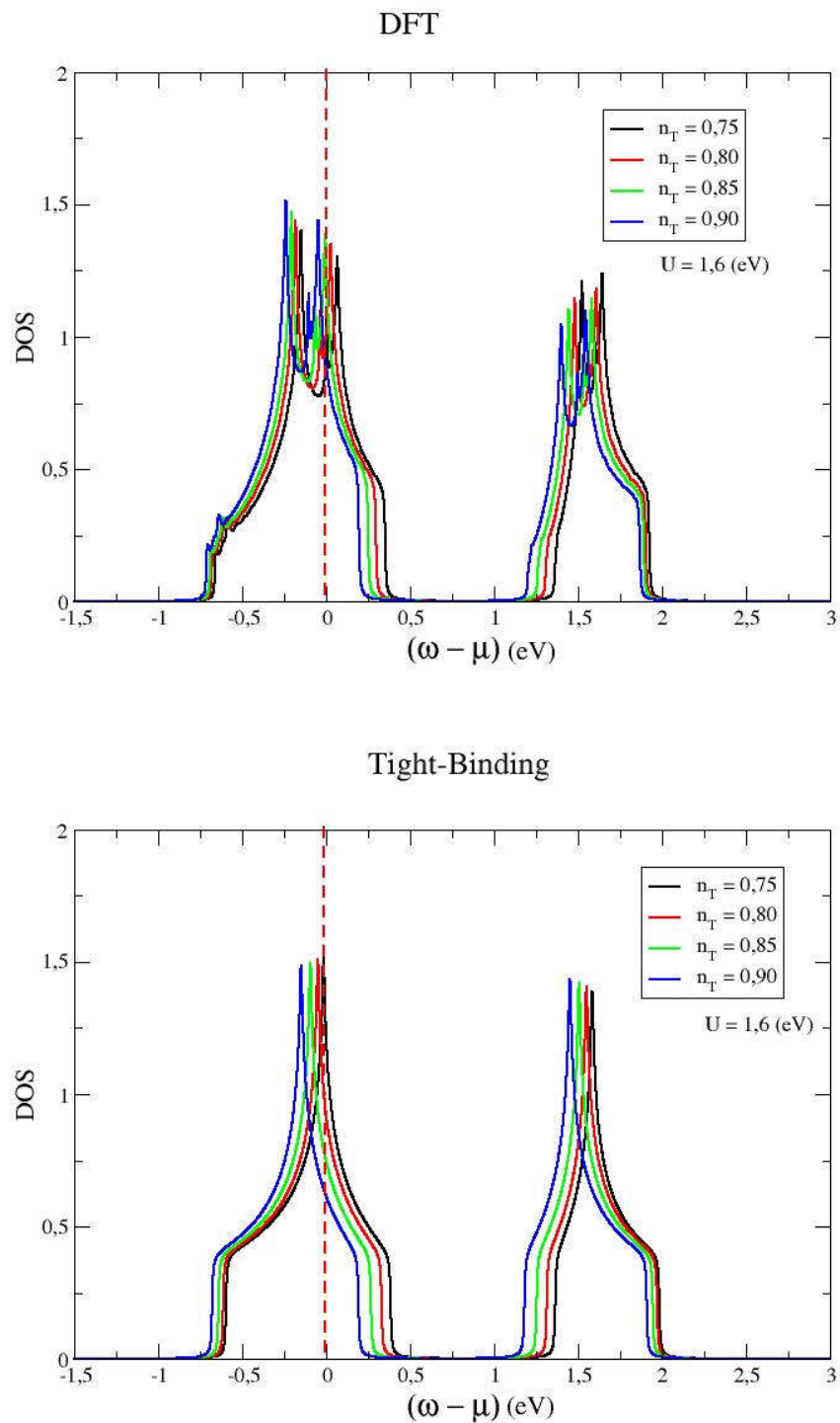
A figura 3.7 mostra as densidades de estados DFT e TB para  $U = 1,6$  eV e diferentes valores de ocupação  $n_T$ . Em ambos os casos, DFT e TB, o aumento da ocupação provoca um estreitamento da BHI e um alargamento da BHS. Além disso, o potencial químico move-se em direção à extremidade adjacente ao gap, conforme  $n_T$  aumenta. Isso ocorre para que o sistema possa dar conta do aumento no número de elétrons (aumento de  $n_T$ ).

Figura 3.6 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para diferentes valores de  $U$  (eV), e  $n_T = 0,85$ .



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.7 – Densidades de estados (DFT e Tight-Binding) para diferentes números de ocupação  $n_T$  e  $U = 1,6$  (eV).



Fonte: Elaborada pelo Autor.

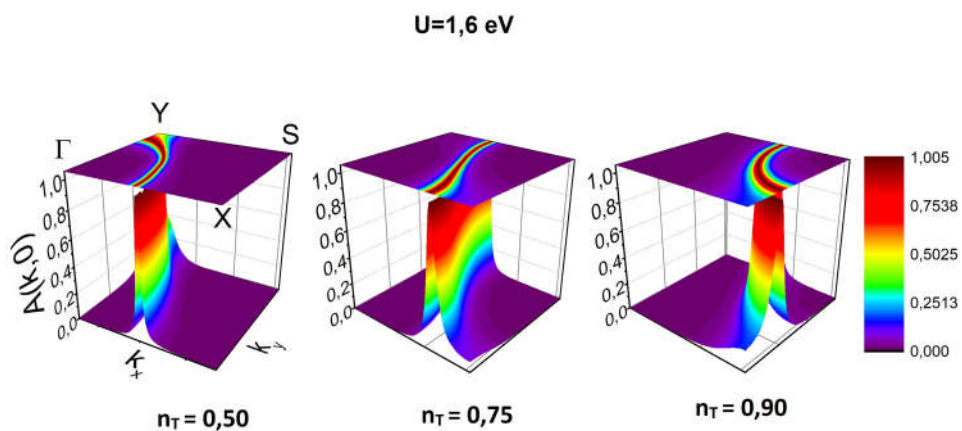
### 3.1.2 Função Espectral

A função espectral calculada em  $\omega = 0$ , permite analisar o comportamento da superfície de Fermi.

Como podemos ver na figura 3.8, para o caso DFT, a função espectral  $A(k, 0)$  é bem definida no plano  $k_x, k_y$ , para  $U = 1, 6$  e diferentes números de ocupação  $n_T = 0, 50$ ,  $n_T = 0, 75$  e  $n_T = 0, 90$ . Podemos ver que quando  $n_T = 0, 50$ , a superfície de Fermi (SF) está mais próxima do ponto gama  $\Gamma$ , portanto, se diz que é do tipo elétron. Por outro lado, quando o número de ocupação é  $n_T = 0, 90$ , a SF está mais próxima do ponto  $S$ , e podemos afirmar que a superfície de Fermi é do tipo buraco. A superfície de Fermi abrange os estados ocupados pelos elétrons, portanto, quanto maior o número de ocupação, maior será a área da superfície de Fermi. É importante ressaltar que a área de superfície de Fermi é aquela mais próxima ao ponto  $\Gamma$  que do ponto  $S$ . Para  $n_T = 0, 75$ , temos um caso intermediário onde a SF divide a primeira zona de Brillouin em duas regiões simétricas. Isso ocorre quando o potencial químico encontra-se abaixo da região plana da banda (BHI) no ponto  $X$  e acima da região plana da banda (BHI) no ponto  $Y$  (ver painel superior da figura 3.5).

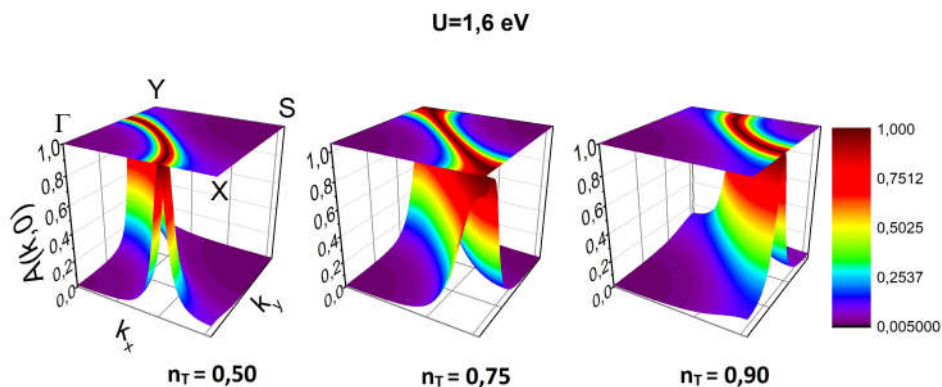
A função espectral para o caso TB, é mostrada na figura 3.9 para os mesmos parâmetros do caso DFT da figura 3.8. Observa-se novamente que para  $n_T = 0, 50$ , a SF é do tipo elétron (centrada no ponto  $\Gamma$ ) e para  $n_T = 0, 90$  a SF é do tipo buraco (centrada no ponto  $S$ ). Portanto, existe uma mudança na topologia da superfície de Fermi. Essa mudança na topologia da SF indica uma transição de Lifshitz (CHEN et al., 2012). O valor de  $n_T$  onde a transição ocorre é  $n_T = 0, 75$ , nesse caso, a SF divide a primeira zona de Brillouin em duas partes simétricas, com aproximadamente a mesma área.

Figura 3.8 – Função espectral para o caso DFT para  $U = 1,6(eV)$  e diferentes números de ocupação  $n_T$ .



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.9 – Função espectral para o caso Tight-Binding para  $U = 1,6(eV)$  e diferentes números de ocupação  $n_T$ .



Fonte: Elaborada pelo Autor.



### 3.1.3 Calor Específico Eletrônico

O comportamento do calor específico eletrônico pode apresentar informações importantes a respeito dos efeitos das correlações (DUFFY; MOREO, 1997), (TALLON et al., 2000). Neste trabalho, um cálculo do calor específico eletrônico foi desenvolvido para o modelo de Hubbard de uma banda.

No painel superior da figura 3.10, o calor específico eletrônico  $C_V$  é apresentado em função de  $k_B T$ , para o caso DFT. Vemos que a curva do  $C_V$  tem dois máximos e um mínimo. Conforme a interação coulombiana  $U$  aumenta, a separação entre os máximos também aumenta deixando bem clara a estrutura de dois picos do  $C_V$ .

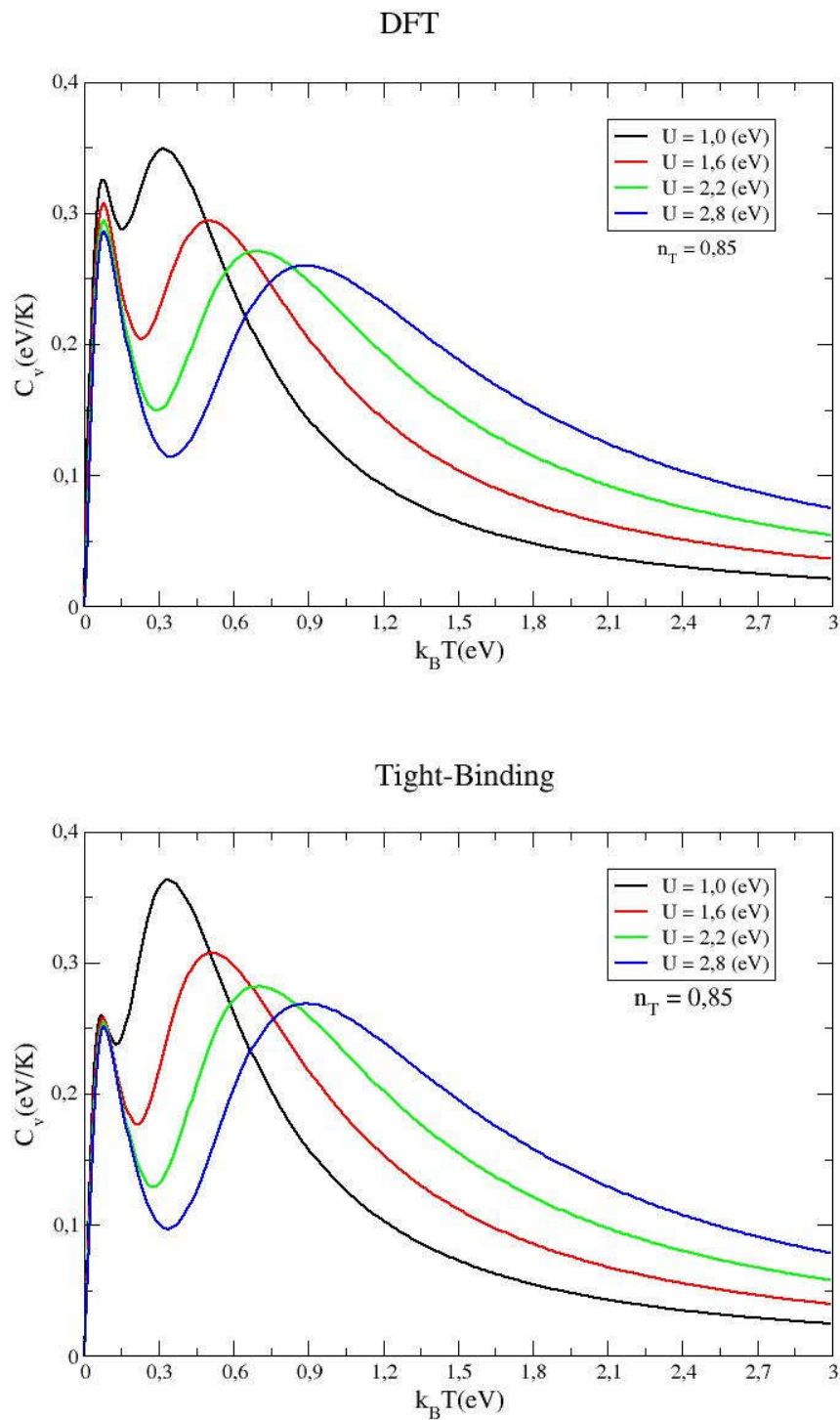
O pico que ocorre em temperaturas mais baixas é chamado de pico de spin e se desenvolve devido às flutuações de spin associadas à interação de curto alcance (DUFFY; MOREO, 1997). O pico de spin aparece no regime de correlações moderadas e fortes e é conhecido como anomalia de Schottky (XIE; SU; LI, 2012). Além do pico devido às flutuações de spin, o calor específico eletrônico para o modelo de Hubbard é caracterizado também pela presença de um pico devido às flutuações de carga, esse último, localizado em temperaturas mais altas. Além disso, como pode ser verificado na figura 3.10, a posição do segundo pico no eixo  $k_B T$ , se move para temperaturas mais altas, conforme  $U$  aumenta. Isso ocorre porque a banda de Hubbard superior (BHS), se move para energias mais altas, na medida em que  $U$  aumenta. Consequentemente, a densidade de estados associada com a banda de Hubbard superior, também se move para energias mais altas e os elétrons só conseguem acessá-la, se  $T$  for alta o suficiente.

A Tabela 3.1 mostra as posições dos picos e dos mínimos no eixo da temperatura para os dois casos, DFT e TB. Fica evidente que a posição do pico de spin (máximo 1) é robusta aos efeitos de  $U$ , em ambos os casos. Por outro lado, o pico de carga é diretamente afetado por  $U$ . De fato, verificou-se que a relação entre a posição do pico de alta temperatura e  $U$  é  $k_B T \approx U/3$ .

O comportamento do calor específico  $C_V$  para o caso TB é mostrado no painel inferior da figura 3.10. De forma geral, observa-se a mesma estrutura de dois picos já observada nos resultados DFT. A diferença principal entre os dois casos, é que no caso TB, o pico de spin é menos afetado pelo  $U$ , do que no caso DFT. Essa diferença surge devido à presença de duas singularidades de van Hove na DOS DFT. Esse assunto será discutido com mais detalhes mais adiante.

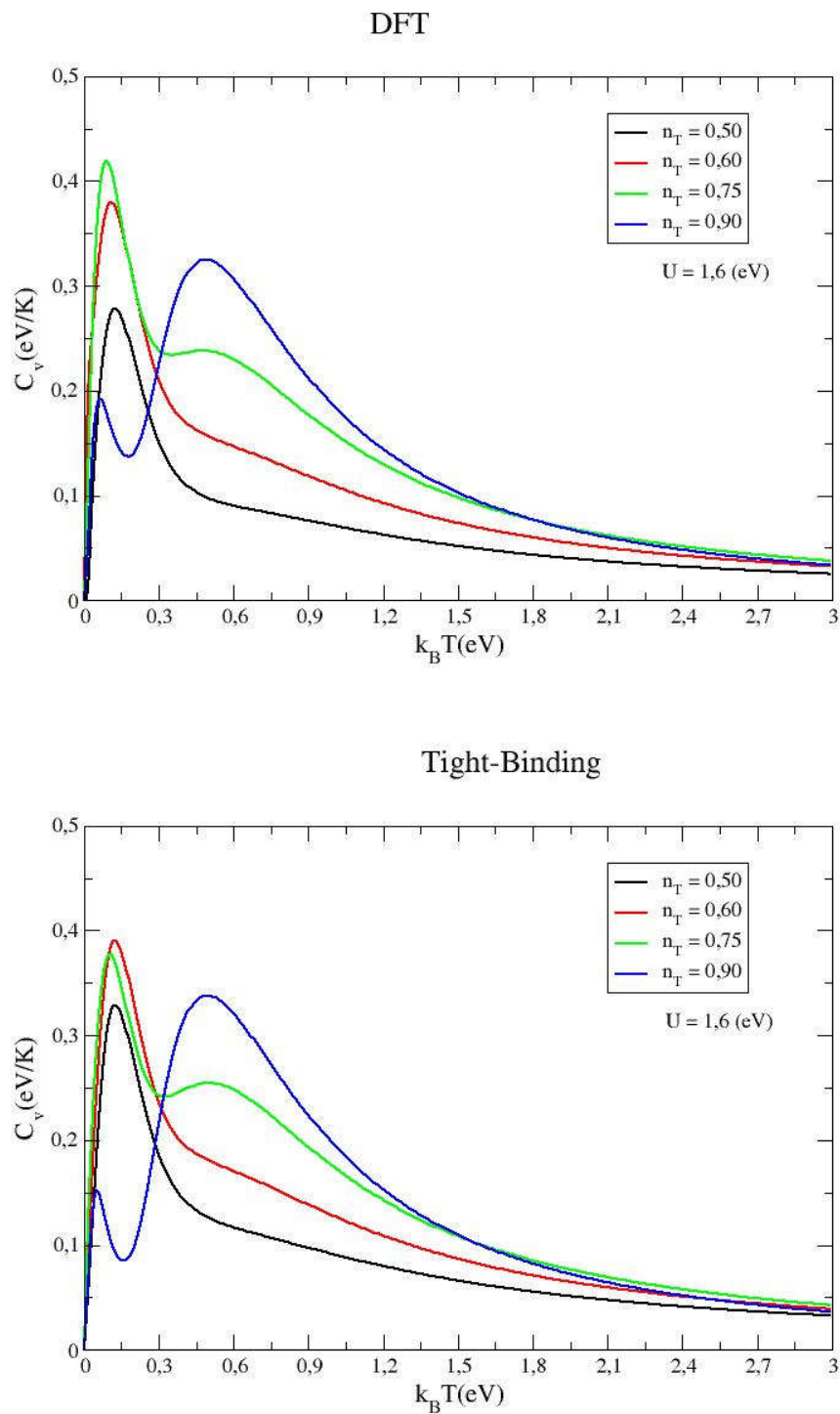
O painel superior da figura 3.11 mostra o calor específico  $C_V$  como uma função de  $k_B T$  para diferentes ocupações, para o caso DFT. Nota-se que em baixas ocupações, o  $C_V$  é caracterizado por apenas um pico. Por outro lado, quando  $n_T$  aumenta, um segundo pico aparece em altas temperaturas. Para valores pequenos de  $n_T$ , a maioria dos elétrons não possuem energia suficiente para alcançar a banda de Hubbard superior, portanto, o pico de alta temperatura no  $C_V$ , é insignificante. Além disso, quanto maior for a interação coulombiana  $U$ , mais improvável será de que os elétrons consigam acessar a BHS. O

Figura 3.10 – O painel superior mostra os resultados obtidos para o  $C_V$  no caso DFT, para  $n_T = 0,85$  e diferentes valores de  $U$  (eV). O painel inferior mostra o  $C_V$  para o caso Tight Binding.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.11 – O painel superior mostra os resultados obtidos para  $C_V$  no caso DFT, para  $U = 1,6(eV)$  e diferentes valores de  $n_T$ . O painel inferior mostra  $C_V$  para o caso Tight Binding.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Tabela 3.1 – Tabela de valores de temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos no calor específico da figura 3.10.

	DFT				Tight-Binding			
$U(eV)$	1,0	1,6	2,2	2,8	1,0	1,6	2,2	2,8
Máximos 1	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08
Mínimo	0,16	0,23	0,29	0,35	0,13	0,21	0,28	0,34
Máximos 2	0,32	0,50	0,70	0,89	0,34	0,51	0,70	0,90

painel inferior da figura 3.11 mostra o  $C_V$  para o caso TB. Em geral, o  $C_V$  possui a mesma evolução da estrutura dos picos observada no caso DFT (painel superior). No entanto, existe diferença em relação às intensidades dos picos, principalmente dos picos de baixas temperaturas. Para baixas ocupações, o pico de baixas temperaturas no caso TB, possui intensidade maior do que no caso DFT. No entanto, para  $n_T = 0,75$  e  $n_T = 0,90$ , a situação se inverte, com o pico de baixa temperatura sendo mais intenso no caso DFT. Novamente, esse comportamento ocorre devido à presença de dois picos na densidade de estados DFT e de um pico no caso TB.

Tabela 3.2 – Tabela de valores de temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos no calor específico da figura 3.11.

	DFT				Tight-Binding			
$n_T$	0,5	0,6	0,75	0,90	0,5	0,6	0,75	0,90
Máximos 1	0,13	0,11	0,09	0,06	0,13	0,13	0,12	0,05
Mínimo			0,35	0,18			0,33	0,16
Máximos 2			0,48	0,49			0,50	0,50

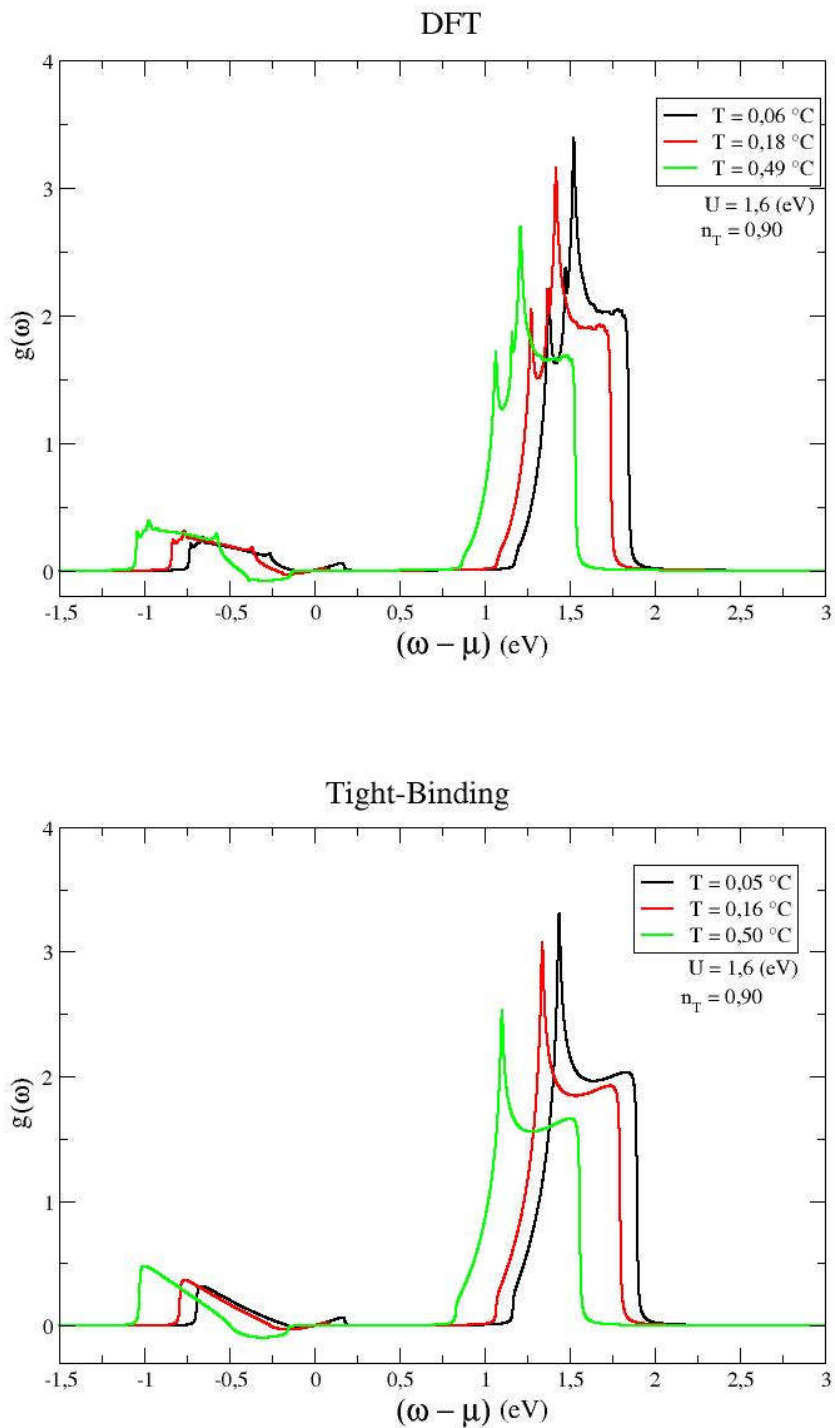
A tabela 3.2 mostra os valores de temperatura em que os máximos e mínimos aparecem no calor específico  $C_V$  da figura 3.11. Ao contrário do efeito do  $U$  nas posições dos picos, as posições de ambos os picos são afetadas pelo aumento da ocupação. Para ocupações mais baixas, o pico de spin (máximo 1) domina a ponto de não ser possível identificar o pico de carga. No entanto, com o aumento da ocupação, elétrons passam a ocupar também a BHS em altas temperaturas e o pico de carga (máximo 2) se torna identificável.

Para entendermos melhor a presença de dois picos no calor específico do modelo de Hubbard, vamos analisar as funções  $g(\omega)$ ,  $f'(\omega)$  e  $F(\omega)$  (ver equações 2.183, 2.180 e 2.182, respectivamente), para as temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos no  $C_V$  (ver tabelas 3.1 e 3.2). No painel superior da figura 3.12 é apresentada  $g(\omega)$  para o caso DFT onde  $U = 1, 6$ ,  $n_T = 0, 90$  e as respectivas temperaturas presentes na tabela 3.2. Observa-se que conforme a temperatura  $T$  aumenta, as duas regiões não nulas de  $g(\omega)$  são deslocadas no sentido de energias menores, no eixo da energia. Esse deslocamento acontece devido ao aumento do potencial químico com o aumento da temperatura. Para o caso TB, verifica-se o mesmo comportamento observado no caso DFT.

A figura 3.13 mostra o comportamento da derivada do função de Fermi para os mesmos parâmetros do modelo e mesmas temperaturas consideradas no painel superior da figura 3.12. Para temperaturas mais baixas, a  $f'(\omega)$  está concentrada na região de  $\omega = \mu$ . Conforme a temperatura aumenta,  $f'(\omega)$  abrange uma região de  $\omega$ , no entanto diminui sua intensidade. Esse comportamento é observado tanto para o caso DFT quanto para o caso TB mostrado no painel inferior da figura 3.12.

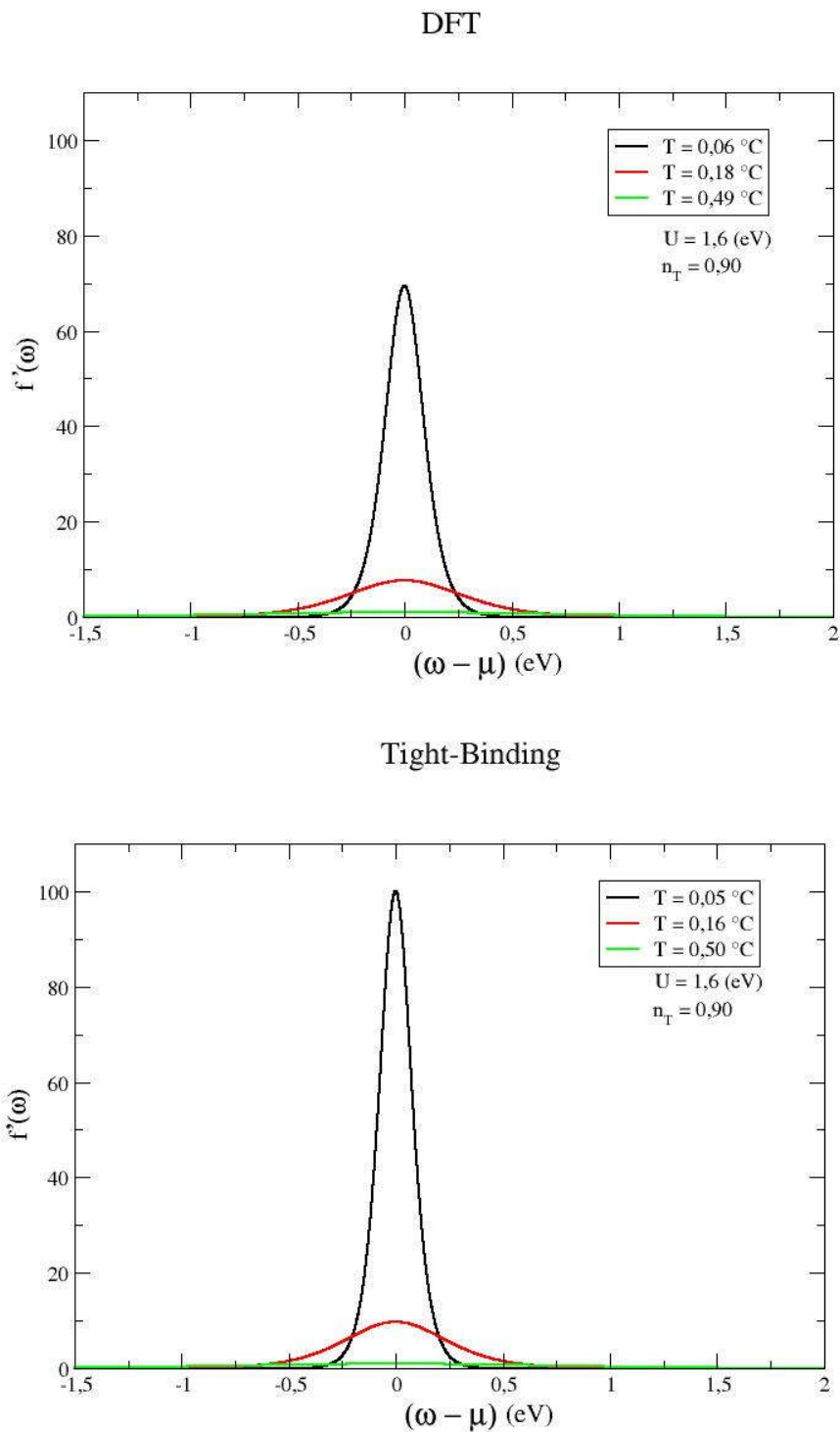
Conforme mostra a equação 2.181, o calor específico  $C_V$  é obtido através da integral em  $\omega$  da função  $F(\omega) = f'(\omega)g(\omega)$ . A função  $F(\omega)$  é mostrada na figura 3.14 para os mesmos parâmetros do modelo e temperaturas consideradas na figura 3.12. Para o caso DFT, em baixas temperaturas,  $T = 0, 06$ , apenas a região em torno do potencial químico é não nula. Isso ocorre porque em baixas temperaturas a  $f'(\omega)$  está concentrada na região do potencial químico (ver figura 3.13). Nesse caso, no calor específico, observa-se apenas o pico de spin, o qual ocorre em baixas temperaturas. Quando a temperatura aumenta, a  $f'(\omega)$  passa a se distribuir em uma região maior de  $\omega$ , fazendo com que estados associados à BHS comecem a contribuir para a função  $F(\omega)$ . No entanto,  $f'(\omega)$  diminui de intensidade, diminuindo também a intensidade de  $F(\omega)$  na região de  $\omega$  associada à BHI.

Figura 3.12 – Função  $g(\omega)$  (ver equação 2.183) (DFT e Tight-Binding) para  $U = 1,6(eV)$ ,  $n_T = 0,90$  e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1.



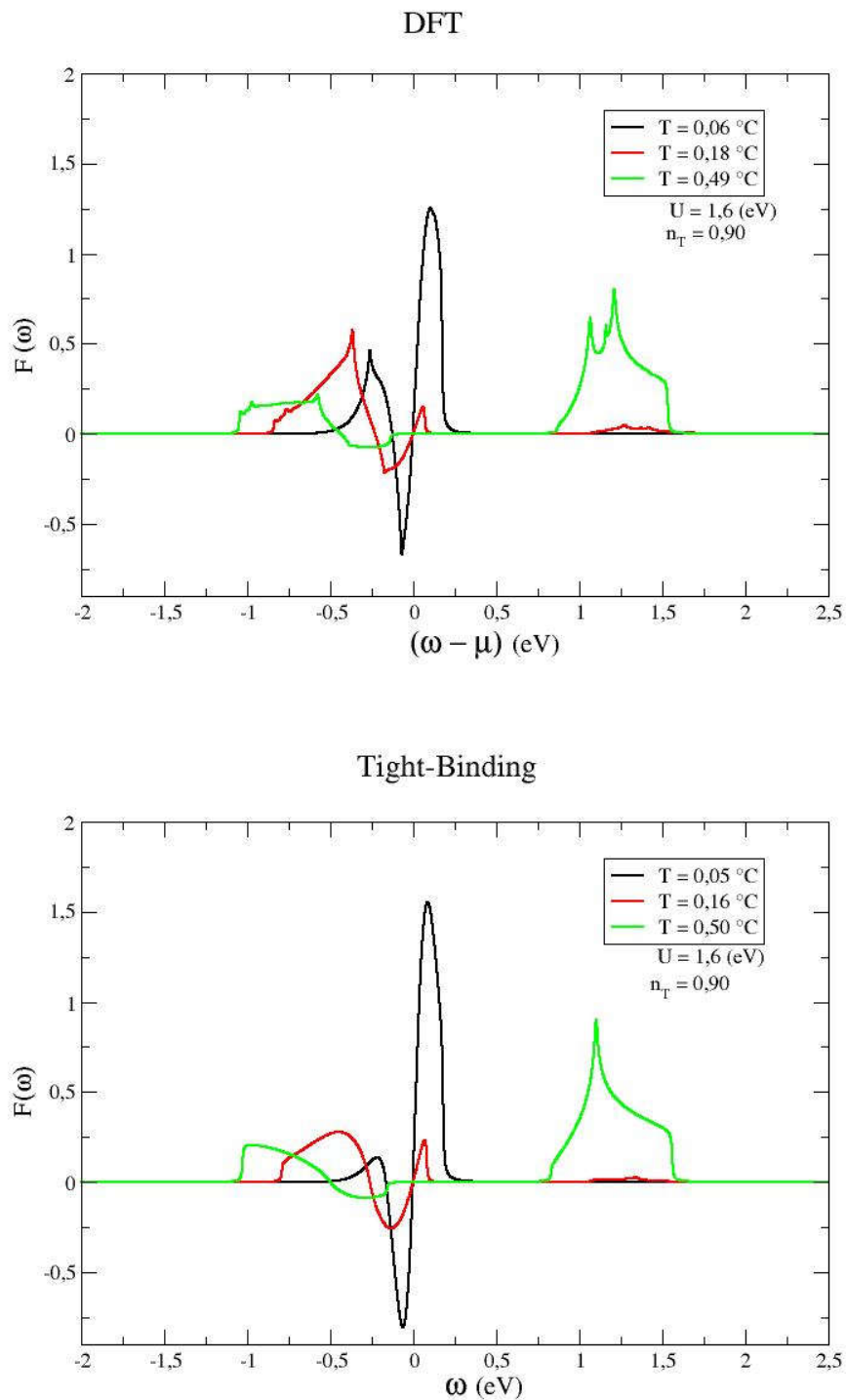
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.13 – Derivada da função de Fermi (DFT e Tight-Binding) para  $U = 1,6(eV)$ ,  $n_T = 0,90$  e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.14 – Função  $F(\omega)$  (ver equação 2.182) (DFT e Tight-Binding) para  $U = 1,6(eV)$ ,  $n_T = 0,90$  e os respectivos valores de temperaturas mostrados na tabela 3.1.



Fonte: Elaborada pelo Autor.



Como consequência, ocorre um mínimo no calor específico em função da temperatura. Aumentando ainda mais a temperatura, a  $f'(\omega)$  abrange uma região maior de  $\omega$  fazendo com que a região de  $g(\omega)$  associada à BHS aumente sua contribuição. Nesse caso, surge o pico de carga no calor específico. Para temperaturas ainda maiores,  $f'(\omega)$  continua diminuindo sua intensidade, logo o calor específico também diminui. Assim, o pico de carga está diretamente ligado à BHS que só é acessada em temperaturas mais altas, quando os elétrons adquirem energia suficiente para vencer o potencial coulombiano  $U$ .

Assim como na densidade de estados do caso DFT, a função  $g(\omega)$  também apresenta uma estrutura de duas singularidades de van Hove em cada sub-banda de Hubbard. Como consequência,  $F(\omega)$  apresenta uma área ligeiramente maior sob a curva, quando comparada com a do caso TB, resultando em um pico de spin mais intenso no caso DFT, como pode ser verificado na figura 3.11.

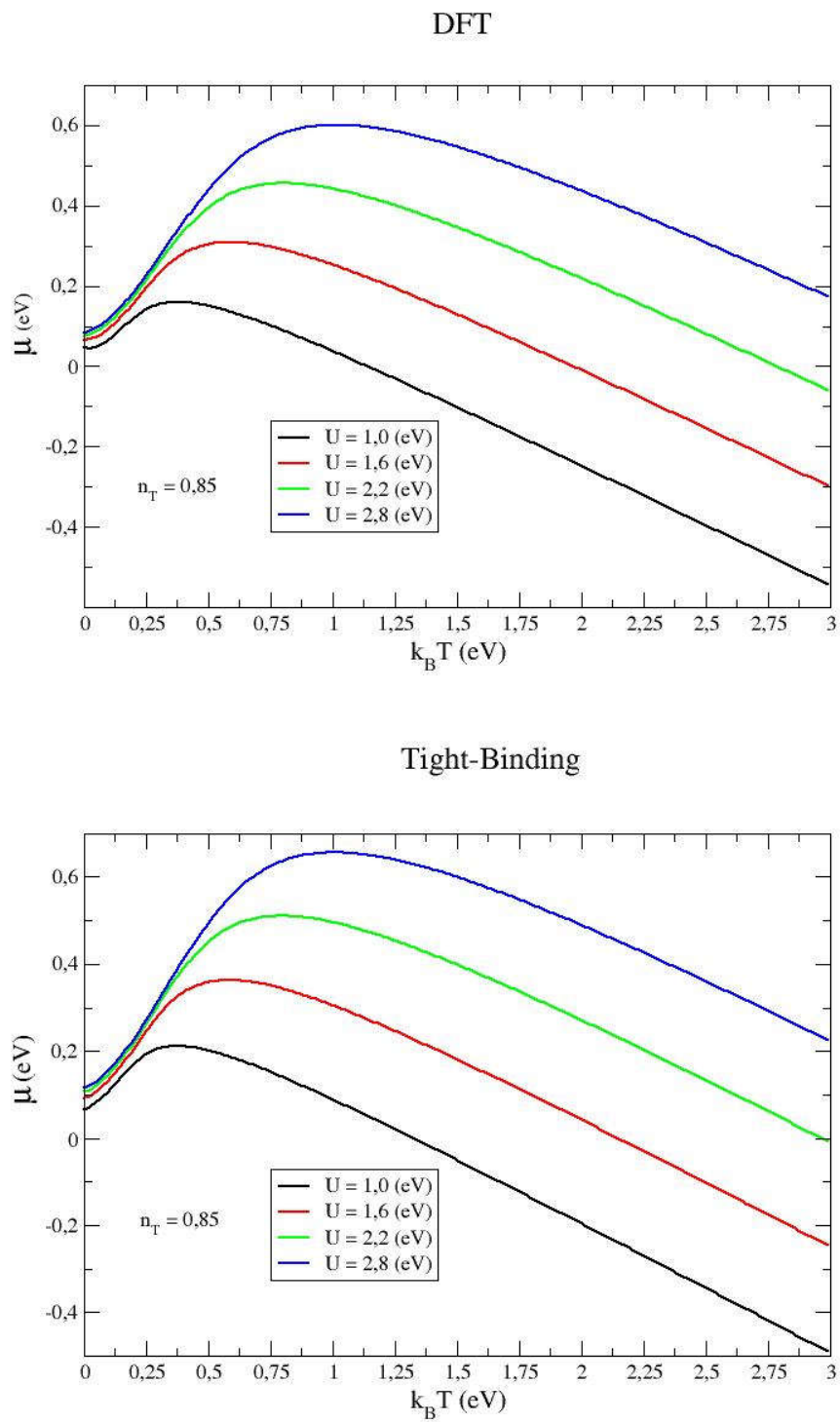
### 3.1.4 Potencial Químico

No ensemble grande canônico, o potencial químico controla o número de partículas de um sistema em contato com um reservatório de partículas. No sistema em questão, optou-se por manter fixo o número de partículas enquanto que o potencial químico pode variar devido a variação da temperatura ou de algum outro parâmetro do modelo.

Na figura 3.15, temos o potencial químico em função da temperatura para  $n_T = 0,85$  e diferentes valores de  $U$ , tanto para DFT quanto para Tight-Binding. Em baixas temperaturas, o potencial químico aumenta com a temperatura até atingir um máximo e então começa a decrescer. A temperatura na qual o máximo ocorre depende do valor de  $U$ . Em ambos os casos, DFT e TB, observa-se uma relação direta entre a temperatura onde o potencial químico é máximo e a temperatura onde o pico de carga (máximo 2), ocorre no calor específico (ver tabela 3.1 ).

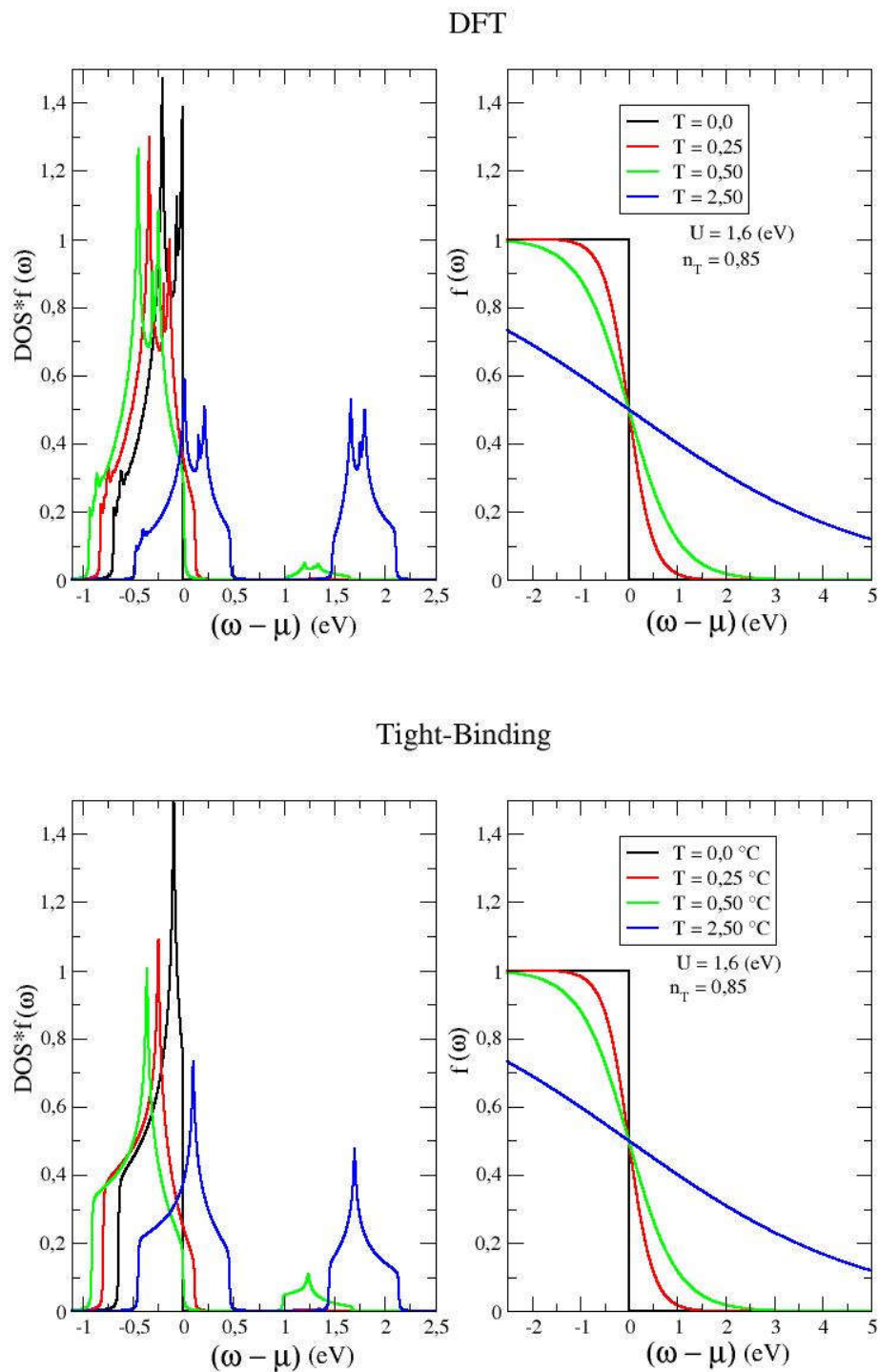
Para cada ocupação do sistema, o potencial químico deve satisfazer a equação 2.150, na qual a ocupação média por sítio da rede, por spin,  $\langle n_{-\sigma} \rangle$  é dada pela integral em  $\omega$  do produto da densidade de estados e da função de Fermi ( $\rho(\omega)f(\omega)$ ). A análise desse produto auxilia no entendimento do comportamento do potencial químico. A figura 3.16 mostra o produto  $\rho(\omega)f(\omega)$  para os mesmos parâmetros do modelo da figura 3.15 e alguns valores de temperatura. A função de Fermi para essas mesmas temperaturas é mostrada nos painéis no lado direito da figura. Em temperatura nula, a função de Fermi tem a forma de um degrau sendo  $f(\omega) = 1$  se  $\omega < \mu$  e  $f(\omega) = 0$  se  $\omega > \mu$ . Conforme a temperatura começa a aumentar, devido à energia térmica, elétrons podem ocupar estados com energia acima do potencial químico. Nesse caso, para manter a ocupação constante, o potencial químico também se move para energias mais altas. No entanto, acima de uma certa temperatura,  $k_B T \approx 0,50$ , a função de Fermi alcança a BHS a qual passa a contribuir para o número de ocupação  $n_T$ . Logo, para manter a ocupação constante, o potencial químico recua para energias menores. No painel esquerdo da figura 3.16, a contribuição da BHS fica evidente em altas temperaturas. O comportamento do produto  $\rho(\omega)f(\omega)$  em diferentes temperaturas é muito semelhante ao comportamento da função  $F(\omega)$  apresentado na figura 3.14. Esse é o motivo pelo qual o pico de carga observado no  $C_V$  e o máximo no potencial químico, ocorrem aproximadamente na mesma temperatura.

Figura 3.15 – Potencial químico em função de  $k_B T$  para os casos DFT e Tight-Binding, para os mesmos parâmetros da figura 3.10.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.16 – Os painéis da esquerda mostram o produto  $\rho(\omega)f(\omega)$  para  $n_T = 0,85$ ,  $U = 1,6(eV)$  e diferentes temperaturas. Os painéis da direita mostram o comportamento da função de Fermi  $f(\omega)$ .

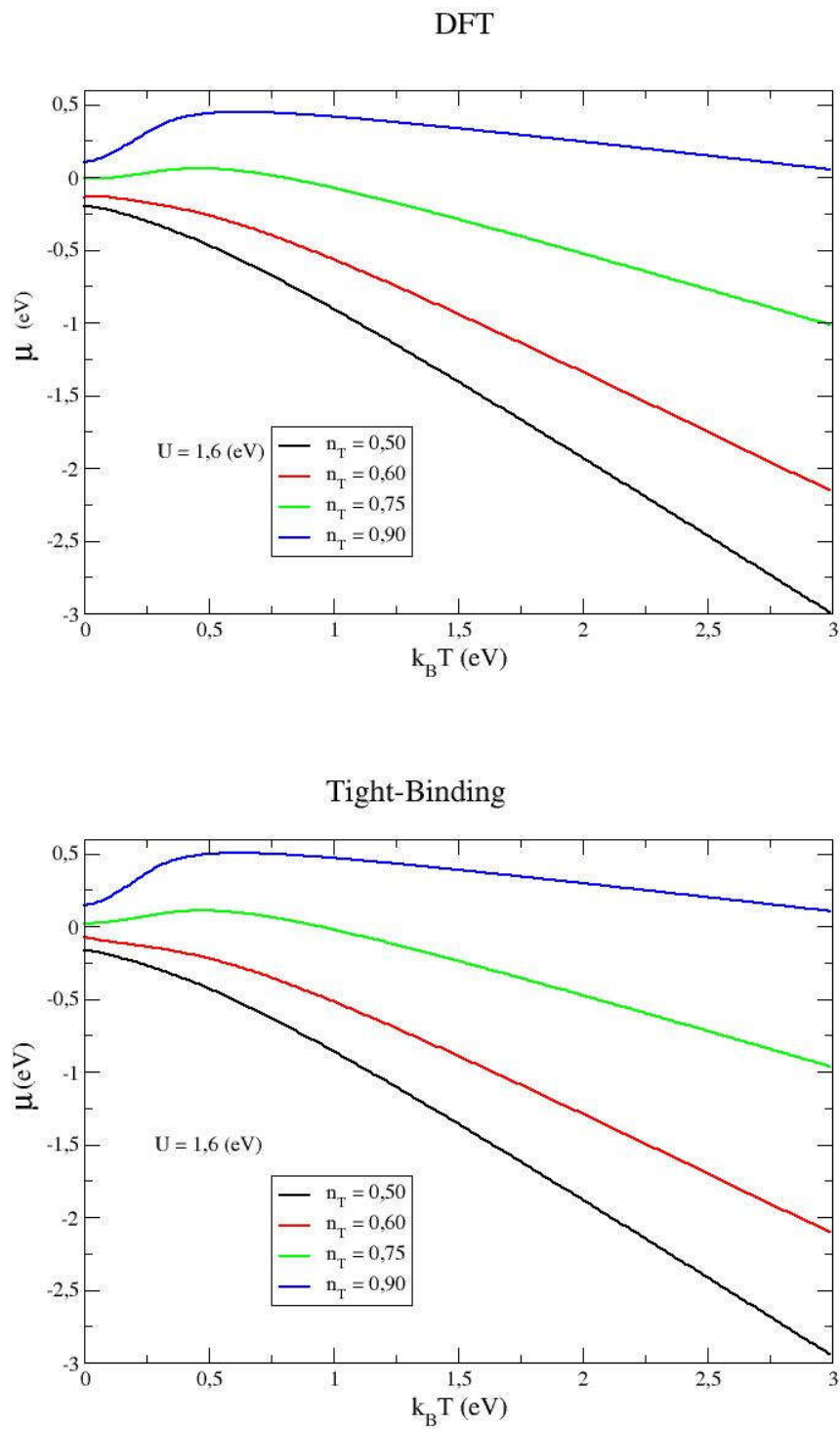


Fonte: Elaborada pelo Autor.

A figura 3.17 mostra o potencial químico em função da temperatura para os mesmos valores de ocupação considerados nos resultados de calor específico mostrados na figura 3.11. Para as ocupações 0,75 e 0,90, é possível notar que o potencial químico atinge um valor máximo em torno de  $k_B T = 0,5$ . No entanto, para as ocupações 0,50 e 0,60, o potencial químico sempre decresce com a temperatura. Novamente percebe-se uma conexão direta entre a presença do máximo no potencial químico e a presença do pico de carga no calor específico, ou seja, o pico de carga só existe quando o máximo se manifesta no potencial químico.

A figura 3.18 mostra o produto  $\rho(\omega)f(\omega)$  para  $n_T = 0,60$  e três temperaturas diferentes. Para baixas ocupações como é o caso de  $n_T = 0,60$ , em baixas temperaturas, o potencial químico encontra-se no lado esquerdo da DOS associada à BHI. Com o aumento da temperatura, o lado direito da DOS associada à BHI passa a contribuir para a ocupação, logo, para manter a ocupação constante, o potencial químico precisa recuar, conforme podemos ver na figura 3.17. Aumentando ainda mais a temperatura, a DOS associada à BHS também começa contribuir e portanto o potencial químico continua recuando conforme a temperatura aumenta. Para ocupações maiores, o potencial químico está posicionado no lado direito da DOS associada à BHI, portanto, o potencial químico só vai decrescer quando a DOS associada à BHS começar contribuir.

Figura 3.17 – Potencial químico em função de  $k_B T$  para os casos DFT e Tight-Binding, para os mesmos parâmetros da figura 3.11.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 3.18 – Os painéis da esquerda mostram o produto  $\rho(\omega)f(\omega)$  para  $n_T = 0,60$ ,  $U = 1,6(eV)$  e diferentes temperaturas. Os painéis da direita mostram o comportamento da função de Fermi  $f(\omega)$ .

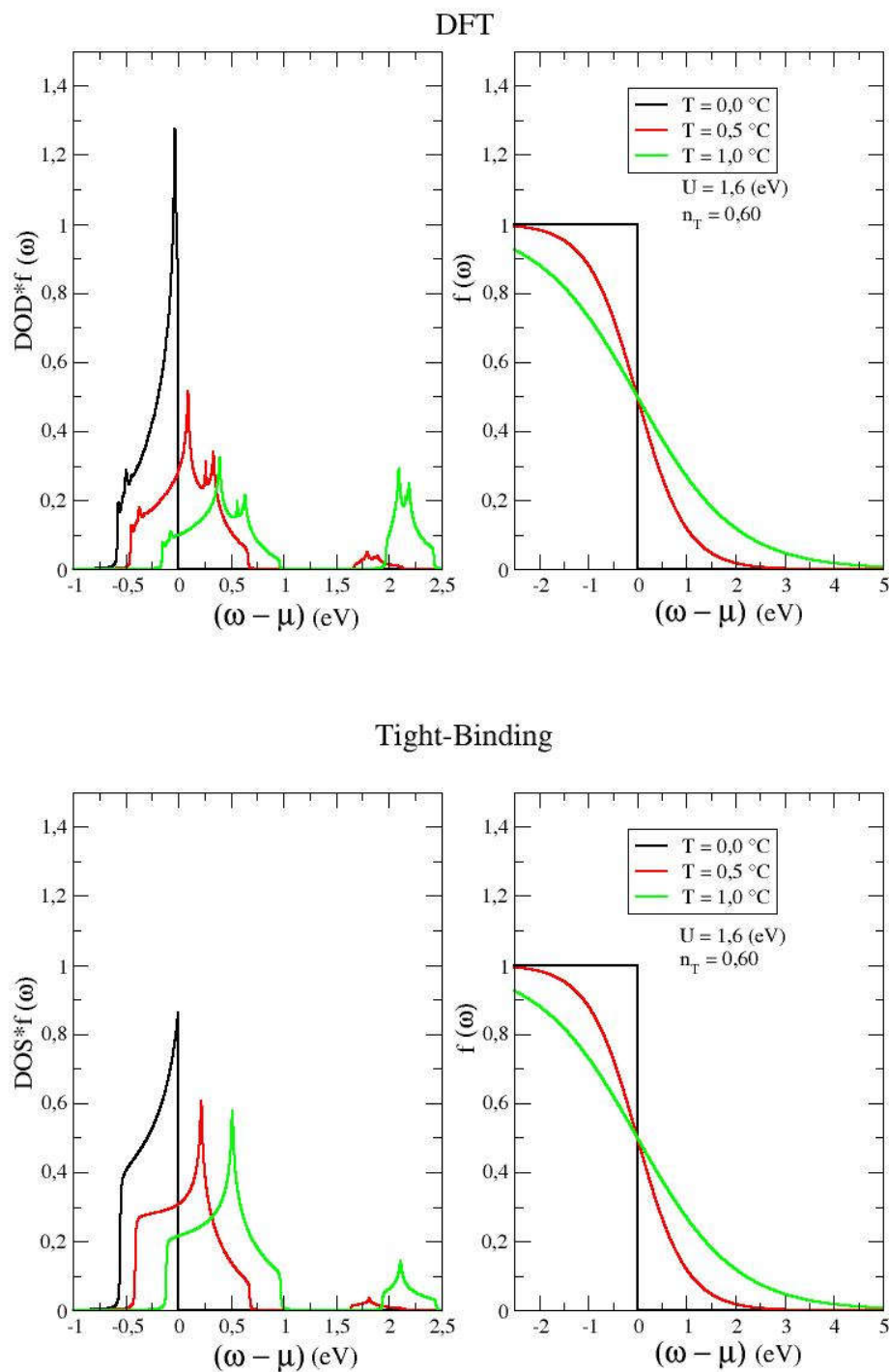
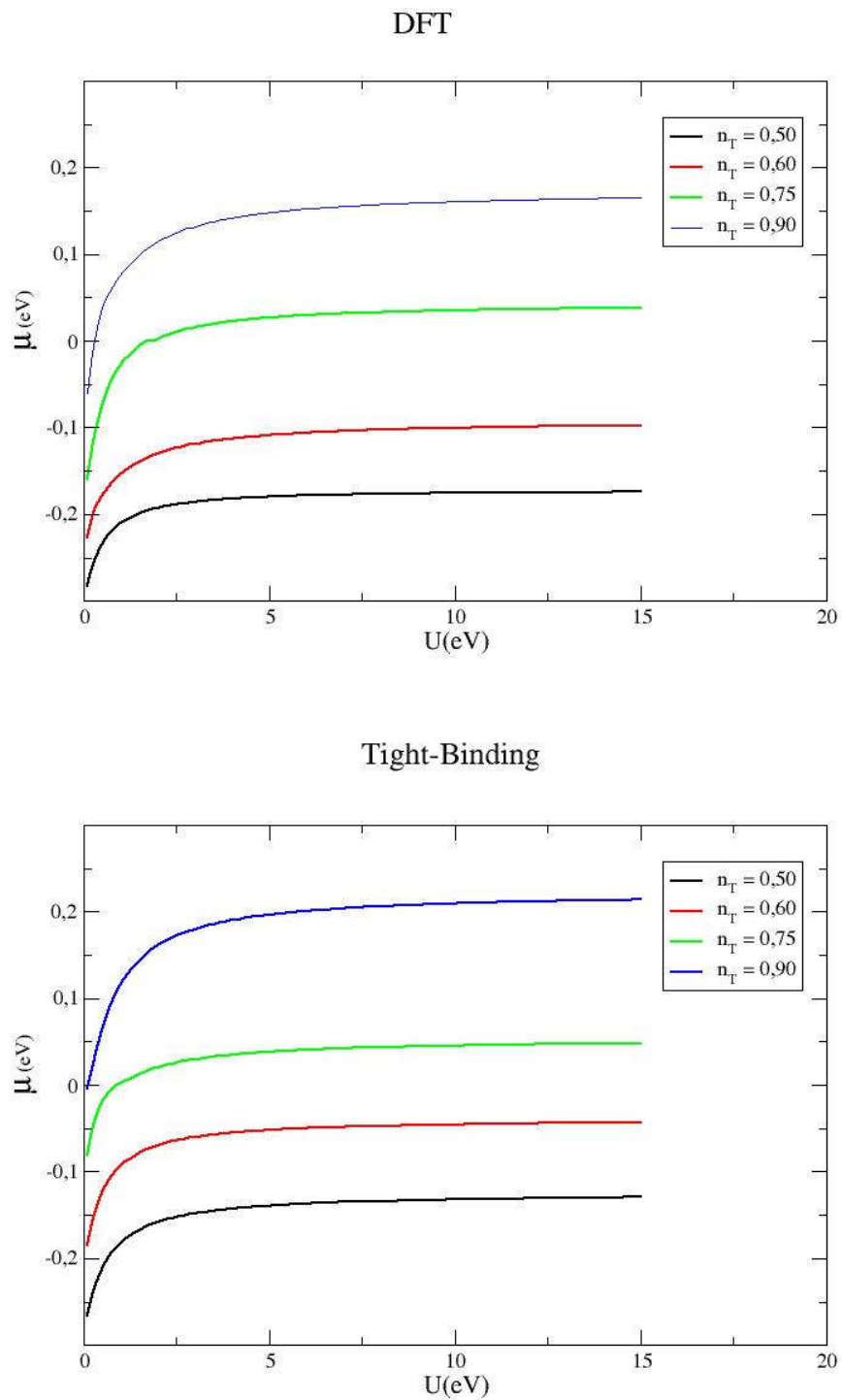


Figura 3.19 – Potencial químico em função da interação  $U(eV)$  para os casos DFT e Tight-Binding, em  $T = 0^\circ\text{C}$  e diferentes ocupações.



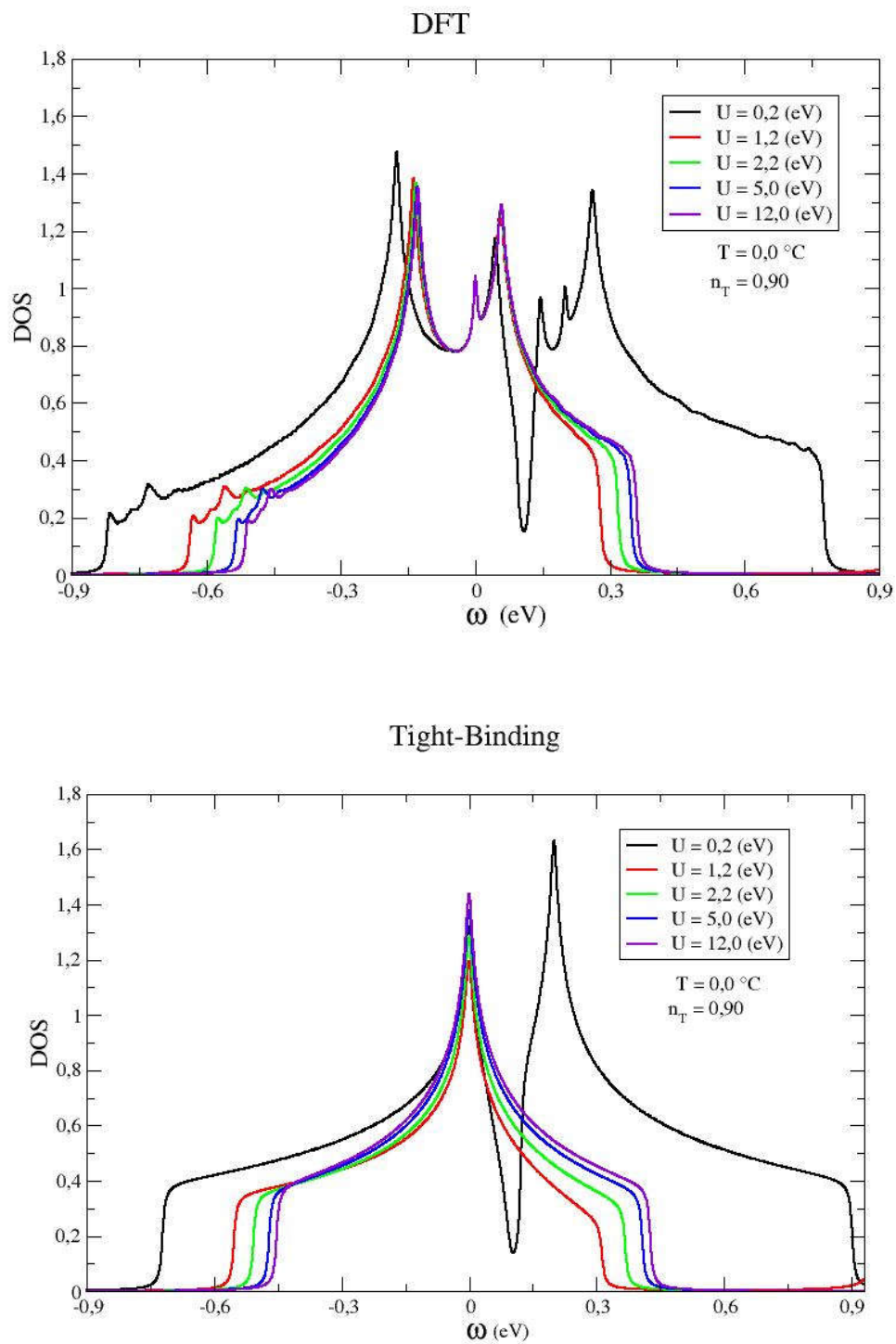
Fonte: Elaborada pelo Autor.



O comportamento do potencial químico em função da interação coulombiana  $U$  é mostrado na figura 3.19 para  $T = 0$  e diferentes ocupações. Em geral, observa-se que quanto maior é a ocupação, maior é o potencial químico, independente do valor de  $U$ . Esse comportamento está associado ao fato de que, com o aumento da ocupação, o potencial químico move-se para energias mais altas para que a BHI possa acomodar o aumento no número de elétrons. Nota-se também que o potencial químico aumenta rapidamente com  $U$  na região de  $U$  relativamente pequeno mas, o mesmo estabiliza na região de  $U$  grande.

Para entendermos melhor o comportamento do potencial químico em função da interação  $U$ , vamos analisar os resultados da figura 3.20, a qual mostra a densidade de estados para  $n_T = 0, 90$  e alguns valores específicos de  $U$ . O resultado para o caso DFT é mostrado no painel superior onde podemos ver que para  $U = 0, 2$ , o gap que separa a banda em duas sub-bandas, a BHI e a BHS, começa aparecer. A partir de  $U = 1, 2$ , apenas a BHI é mostrada e percebe-se que a mesma é deslocada para energias maiores conforme  $U$  aumenta. Esse comportamento da DOS faz com que o potencial químico também se desloque para energias mais altas, para manter a ocupação constante. No entanto, nota-se também que quanto maior é o valor de  $U$ , menor é o deslocamento da DOS associada a BHI. Como consequência, o potencial químico também diminui seu deslocamento para energias mais altas, conforme  $U$  aumenta. É importante ressaltar que as DOS mostradas na figura 3.20, não estão deslocadas pelo potencial químico no eixo da energia, justamente para permitir a análise apresentada acima. Para o caso TB, as DOS apresentam o mesmo comportamento com o aumento de  $U$ , permitindo, portanto, realizar a mesma análise e chegar na mesma conclusão.

Figura 3.20 – Densidade de estados para  $n_T = 0,90$ ,  $T = 0^\circ\text{C}$  e diferentes valores de  $U(\text{eV})$ .



Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto um método "híbrido" para estudar sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Bandas não interagentes ( $U = 0$ ) foram obtidas utilizando o código computacional CRYSTAL17, através do qual se pode obter a estrutura eletrônica auto-consistente de primeiros princípios de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para incluir as correlações, considerou-se um modelo de Hubbard de uma banda tratado através da técnica das funções de Green (ZUBAREV, 1960). O conjunto de equações de movimento das funções de Green gerado para o modelo, foi desacoplado utilizando a aproximação de Hubbard I (HUBBARD, 1963). A banda não interagente  $\varepsilon_k$  do estado normal se divide em duas sub-bandas devido à interação coulombiana  $U$ , isto é, a banda de Hubbard inferior (BHI) e a banda de Hubbard superior (BHS).

Para efetuarmos uma primeira aferição e os possíveis ganhos obtidos através da metodologia proposta, os resultados DFT foram comparados com resultados utilizando uma banda Tight-Binding (TB) para uma rede quadrada. Para facilitar a comparação com os resultados de DFT, fixou-se  $t = 0,2\text{eV}$  para a banda TB não interagente, assim, ambas as bandas não correlacionadas ficam aproximadamente com a mesma largura. As bandas correlacionadas foram obtidas para diferentes valores de  $U$  e  $n_T$ .

As densidades de estados DFT e TB também foram calculadas para diferentes valores de ocupação  $n_T$  e de interação coulombiana. Devido às características da banda não correlacionada da estrutura ortorrômbica, a densidade de estados DFT apresenta duas singularidades de van Hove enquanto que no caso TB, a densidade de estados apresenta apenas uma em cada sub-banda.

O estudo da superfície de Fermi (SF) foi conduzido através da análise da função espectral  $A(\omega = 0, k)$  calculada para diferentes números de ocupação. Com o aumento da ocupação, a área da SF também aumenta e provoca uma mudança na topologia da SF, passando do tipo elétron em altas dopagens (baixa ocupação), para o tipo buraco em baixas dopagens (alta ocupação). No caso TB a mudança na topologia da SF é bem clara e é caracterizada como uma transição de Lifshitz. No caso da estrutura ortorrômbica, existem duas singularidades de van Hove, logo a transição de Lifshitz não é bem definida.

O comportamento do calor específico a volume constante  $C_V$  em função da temperatura também foi investigado para diferentes combinações dos parâmetros  $U$  e  $n_T$ . Em geral, observou-se que no regime de correlações intermediárias ( $U$  ou  $n_T$ , grande) e fortes ( $U$  e  $n_T$  grandes), a curva do  $C_V$  apresenta dois máximos e um mínimo. Conforme a interação coulombiana  $U$  aumenta, a separação entre os máximos também aumenta deixando bem clara a estrutura de dois picos do  $C_V$ . O pico que ocorre em temperaturas mais baixas é chamado de pico de spin e se desenvolve devido à flutuações de spin associadas à interação de curto alcance (DUFFY; MOREO, 1997). O segundo máximo é conhecido

como pico de carga, e ocorre em temperaturas mais altas. Além disso, a posição do pico de carga se move para temperaturas mais altas, conforme  $U$  aumenta. A estrutura de dois picos no calor específico é observada em ambos os casos, DFT e TB. Uma análise da função espectral associada ao  $C_V$  mostrou que em temperaturas mais altas a BHS passa a ser acessada pelos elétrons contribuindo para a formação do pico de carga.

Para finalizar o estudo, mostrou-se que o pico de carga está diretamente associado ao comportamento do potencial químico  $\mu$  o qual apresenta um máximo aproximadamente na mesma temperatura na qual o pico de carga ocorre no  $C_V$ . A existência do máximo no potencial químico pode ser entendida através da análise da densidade de estados e da função de Fermi em diferentes temperaturas. O máximo no potencial químico surge quando a função de Fermi alcança a BHS e o potencial químico precisa recuar para manter a ocupação constante.

De forma geral, os resultados obtidos para a banda DFT concordam muito bem com os resultados para a banda TB. Embora a banda DFT apresente duas singularidades de van Hove separadas uma da outra, as propriedades associadas à interação coulombiana e à ocupação se mostraram muito consistentes com os resultados para a banda TB. Logo, podemos concluir que essa metodologia para tratar sistemas fortemente correlacionados é viável e nos estimula a dar continuação no aprimoramento do método. Essa metodologia passa a fazer parte de um grupo de métodos que combinam cálculos de primeiros princípios (PP) e modelos de Hubbard (MH). Em sistemas fortemente correlacionados, existe um grupo bem definido de bandas, separadas das outras bandas e localizadas perto do nível de Fermi, que são responsáveis por determinar o estado fundamental desses sistemas. O Hamiltoniano de Hubbard deve levar em conta esse subconjunto de bandas as quais são obtidas via cálculos de primeiros princípios. O Hamiltoniano de Hubbard, pode então, ser resolvido por técnicas como DMFT (*Dynamical Mean Field Theory*), Monte Carlo Variacional (MCV) e grupo de renormalização (HARIKI; UOZUMI; KUNEŠ, 2017; FLESCHE; PAVARINI, 2013). Essa metodologia que combina PP e MH, é considerada no momento, a forma mais adequada para tratar esses sistemas fortemente correlacionados. Portanto, a abordagem proposta neste trabalho passa a fazer parte desse conjunto seleto de metodologias avançadas utilizadas no estudo de sistemas de elétrons fortemente correlacionados.

Como continuação deste trabalho, pretende-se utilizar um modelo de Hubbard multibandas o qual permite incluir mais bandas DFT e portanto deve capturar melhor as propriedades da estrutura cristalina do composto a ser estudado. Além disso, o uso de uma aproximação mais avançada para tratar as equações de movimento das funções de Green, como por exemplo uma aproximação de n-polos (ROTH, 1969; BEENEN; EDWARDS, 1995), permitirá obter resultados mais precisos para o composto estudado neste trabalho. Essa metodologia pode ser utilizada também para investigar o estado superconductor dos compostos cupratos, ou outras fases como *charge density wave* e *spin density wave*. No entanto, o método não se restringe apenas a supercondutores cupratos, ele pode ser

aplicado a qualquer sistema correlacionado que necessite de uma descrição mais realista das propriedades eletrônicas do sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIKOSOV, A. A.; GORKOV, L.; DZIALOSHINSKII, I. E. *Methods of quantum field theory in statistical physics*. NJ, Prentice-Hall, 1975.

BARDEEN, J. Cooper In and schrieffer jr. **Phys. Rev**, v. 108, p. 1175, 1957.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.

BEENEN, J.; EDWARDS, D. Superconductivity in the two-dimensional hubbard model. **Physical Review B**, APS, v. 52, n. 18, p. 13636, 1995.

CALEGARI, E. et al. Pseudogap and the specific heat of high  $T_c$  superconductors. **Solid state communications**, Elsevier, v. 158, p. 20–24, 2013.

CALEGARI, E. J. et al. **Supercondutividade em um Modelo de Hubbard d- p, em Duas Dimensoes**. 2006. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2006.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

CHEN, K.-S. et al. Lifshitz transition in the two-dimensional hubbard model. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 16, p. 165136, 2012.

CHIGO-ANOTA, E.; SILVA, J. F. R. Correlación electrónica fuerte: sistemas con electrones 4f y 5f. **Revista de la Sociedad Química de México**, Sociedad Química de México AC, v. 47, n. 3, p. 221–226, 2003.

DAGOTTO. Complexity in strongly correlated electronic systems. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 309, n. 5732, p. 257–262, 2005.

DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 66, n. 3, p. 763, 1994.

DEUTSCHER, G. Andreev–saint-james reflections: A probe of cuprate superconductors. **Reviews of modern physics**, APS, v. 77, n. 1, p. 109, 2005.

DOLG, M. et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 75, n. 3, p. 173–194, 1989.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with crystal. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 8, n. 4, p. e1360, 2018.

DUFFY, D.; MOREO, A. Specific heat of the two-dimensional hubbard model. **Physical Review B**, APS, v. 55, n. 19, p. 12918, 1997.

FAZEKAS, P. **Lecture notes on electron correlation and magnetism**. [S.I.]: World scientific, 1999. v. 5.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.

FLESCH, A. R.; PAVARINI, E. **Electronic structure of strongly correlated materials**. 2013. Tese (Doutorado) — Hochschulbibliothek der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2013.

GONZÁLEZ, J. et al. **Quantum electron liquids and high-Tc superconductivity**. [S.l.]: Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. v. 38.

HARIKI, A.; UOZUMI, T.; KUNEŠ, J. Lda+ dmft approach to core-level spectroscopy: Application to 3 d transition metal compounds. **Physical Review B**, APS, v. 96, n. 4, p. 045111, 2017.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.

IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. **Reviews of modern physics**, APS, v. 70, n. 4, p. 1039, 1998.

KEIMER, B. et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 518, n. 7538, p. 179–186, 2015.

KISHORE, R.; JOSHI, S. Metal-nonmetal transition in magnetic systems. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 4, n. 16, p. 2475, 1971.

KOHN, W. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

LEE, P. A.; NAGAOSA, N.; WEN, X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. **Reviews of modern physics**, APS, v. 78, n. 1, p. 17, 2006.

LONGO, J.; RACCAH, P. The structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaSrVO}_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 6, n. 4, p. 526–531, 1973.

LORAM, J. et al. Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 62, n. 1-2, p. 59–64, 2001.

MARKIEWICZ, R. A survey of the van hove scenario for high-tc superconductivity with special emphasis on pseudogaps and striped phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 58, n. 8, p. 1179–1310, 1997.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

MOTT, N. The transition to the metallic state. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 6, n. 62, p. 287–309, 1961.

NAZARENO, H. N. **Mecânica estatística e funções de Green**. [S.l.]: Ed. da Universidade de Brasília, 1986.

PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 34, n. 6, p. 451–459, 2013.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical review letters**, APS, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.

ROTH, L. M. Electron correlation in narrow energy bands. i. the two-pole approximation in a narrow s band. **Physical Review**, APS, v. 184, n. 2, p. 451, 1969.

SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry**. [S.l.]: Dover Publications, Inc., Mineola, NY, 1996.

TALLON, J. et al. Heat capacity and transport studies of the ferromagnetic superconductor  $\text{Rb}_2\text{ZrCu}_2\text{O}_8$ . **Physical Review B**, APS, v. 61, n. 10, p. R6471, 2000.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. **Editora Livraria da Física, São Paulo**, 2004.

VOLLHARDT, D. Dynamical mean-field theory for correlated electrons. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 524, n. 1, p. 1–19, 2012.

XIE, L.; SU, T.; LI, X. Magnetic field dependence of schottky anomaly in the specific heats of stripe-ordered superconductors  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCuO}_4$ . **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 480, p. 14–18, 2012.

ZUBAREV, D. Double-time green functions in statistical physics. **Soviet Physics Uspekhi**, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 320, 1960.