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

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E MAGNETISMO NO MODELO DE HUBBARD

Marcelo Ferreira da Silva

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Física Básica

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira*
CO-ORIENTADOR: *Dr. Klaus Werner Capelle*

USP/IFSC/SBI
8-2-001470

SÃO CARLOS

2002

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Silva, Marcelo Ferreira da.

Teoria do Funcional da Densidade e Magnetismo no Modelo de Hubbard/Marcelo Ferreira da Silva. São Carlos, 2002.

182 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2002.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Magnetismo não Colinear. 3. Modelo de Hubbard. I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELO FERREIRA DA SILVA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16-8-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Adalberto Fazzio – IF-USP

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto – IF-USP

Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Júnior – IFSC-USP

Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz – UFSCar

Aos meus pais Tiago e Petronilha e aos meus irmãos Ivan, Gisele, Vera e Vaneide.

Agradecimentos

- Agradeço à Deus, sempre presente em minha vida.
- Ao Prof. Luiz Nunes de Oliveira meu profundo agradecimento, não só por sua eficiente orientação mas também pela paciência e confiança que depositou em mim novamente.
- Ao meu co-orientador e amigo Klaus Werner Capelle, sem o qual grande parte deste trabalho não seria possível.
- Ao colaborador Neemias Alves de Lima.
- A Profa. Sônia Frota-Pessôa pela valiosa contribuição dada no cálculo das equações básicas do LMTO-ASA para o formalismo aqui estudado.
- Aos professores membros da comissão julgadora: Lidério Ioriati Citrângulo Júnior, Wilson Wires Ortiz, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto pelas sugestões e críticas feitas ao trabalho.
- Ao Prof. Valter Luiz Líbero pela amizade que cultivamos nestes últimos anos em São Carlos.
- Ao amigo e irmão em Cristo Elton Fireman Casado cuja amizade durará para sempre.
- Ao amigo Vivaldo Leiria Campo Júnior, por toda a ajuda dada durante o mestrado e doutorado.
- À secretária do grupo de pesquisa e amiga Maria Cristina Vieira Ligo da Silva (Cris), à Wladerez Aparecida Gounella Caiado, a nossa querida Wlá, do serviço de Pós-graduação e à toda equipe do Serviço de Biblioteca e Informação pela simpatia e prestatividade.
- A todos os amigos que fiz em São Carlos.
- Aos funcionários do IFSC por toda a assistência fornecida durante está pesquisa.
- Aos professores do IFSC que contribuíram para minha formação. Em especial aos professores Luiz Antônio Nunes de Oliveira, Tomaz Catunda, Vanderlei Bagnato e Luiz Carlos de Menzes Egues.
- E finalmente, e não menos importante, a minha querida esposa Rosângela (a minha Rô). Todas as palavras do mundo seriam poucas para expressar o amor que sinto por ela. Agradeço à Deus por me presentear com uma pessoa tão maravilhosa.

Este trabalho foi financiado pela ***FAPESP, CNPq, CAPES*** *e* ***FINEP****.*

Sumário

Lista de Figuras v

Lista de Tabelas x

Resumo xi

Abstract xii

1 Introdução 1

1.1 Introdução 1

1.2 Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não-colinear e o Modelo de Hubbard 3

1.3 Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não-colinear e o Método Linear *Muffin Tin* Orbital 4

1.4 Principais Resultados 4

1.4.1 Prova do Teorema Fundamental da Teoria do Funcional da Densidade . . 4

1.4.2 Instabilidade 5

1.4.3 Funcional de Troca e Correlação para o Sistema de Kohn e Sham 6

1.4.4 Cálculo *Tight-Binding* para o Hamiltoniano de Kohn e Sham 8

1.5 Organização Geral do Trabalho 11

2 Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não colinear 13

2.1 Um Breve Histórico da Teoria do Funcional de Hohenberg, Kohn e Sham 13

2.2 Novo Procedimento para Magnetismo Não Colinear 17

2.2.1 Introdução 17

2.2.2 Densidade *Staggered* 18

2.2.3 Teorema de Hohenberg e Kohn Generalizado 20

2.2.4 Equações de Kohn e Sham Generalizadas 24
2.2.5 Expressão para a Energia Total 26
2.2.6 Funcional de Troca e Correlação $E_{\mathrm{XC}}[n]$ 27
2.2.7 Ciclo Autoconsistente 30

3 O Modelo de Hubbard e Métodos Numéricos **32**
3.1 O Modelo de Hubbard 33
3.1.1 Definição do Modelo de Hubbard 33
3.2 Métodos Numéricos 36
3.3 Força Bruta com Implementação de Simetrias 36
3.3.1 A Base 37
3.3.2 Ordenamento dos Operadores 37
3.3.3 Simetrias 39
Conservação da Carga Total 40
Conservação do Spin Total 40
Conservação do Pseudospin 41
Invariância Translacional 41
3.3.4 Um exemplo prático 42
3.4 O Algoritmo de Lanczos 45
3.4.1 Descrição do Algoritmo 47
3.5 Armazenamento esparso de Matrizes 50
3.6 Diagonalização Iterativa 51

4 Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Hubbard **58**
4.1 Equações de Kohn e Sham 59
4.2 Funcional de Troca e Correlação 60
4.2.1 Solução Exata do Modelo de Hubbard: Equações de Lieb e Wu 61
4.2.2 Aproximação Bethe *Ansatz* - LDA para $E_{\mathrm{XC}}[n]$ 63
4.3 Aplicações 68
4.3.1 Sistema homogêneo 68
4.3.2 Impureza no Modelo de Hubbard 70
4.3.3 Potencial Binário 73
4.3.4 Potencial Degrau 73
4.3.5 BA-LDA *versus* Aproximação de Schönhammer-Gunnarsson 74

4.3.6 Super-Redes de Hubbard 76

5 Teoria do Funcional da Densidade - Ondas de Densidade de Spin no Modelo de Hubbard **80**

5.1 DFT-SDW para o Modelo de Hubbard 81

5.2 Definição das Densidades 82

5.3 Teorema de Hohenberg e Kohn Generalizado 83

5.4 Equações de Kohn e Sham Generalizadas 85

5.5 Expressão para a Energia Total 87

5.6 Instabilidade da SDW - Diagonalização Exata 89

5.6.1 Campo *Staggered* com fase uniforme 90

5.6.2 Campo *Staggered* com fase não uniforme 94

5.7 Resultados do Cálculo Kohn-Sham 95

5.7.1 Aproximações Uα e BA-LDA 95

5.7.2 Susceptibilidade *Staggered* 96

6 Generalizado Linear Orbital *Muffin-Tin* - Aproximação Esfera Atômica para Magnetismo Não Colinear **99**

6.1 Introdução 99

6.2 Métodos de Cálculos de Estrutura Eletrônicas 100

6.3 Métodos Lineares 102

6.3.1 Aproximação da Esfera Atômica 103

6.3.2 Orbital *Muffin-tin* 107

6.3.3 Linearização da Energia 109

6.4 Generalizado Linear Orbital *Muffin-Tin*-ASA na Base Canônica 111

6.4.1 Determinação dos Parâmetros o^0 e h^0 113

6.4.2 Parâmetros de Potencial 115

6.4.3 O Hamiltoniano H^0 e a Matriz de Sobreposição O^0 115

6.4.4 Caso Tradicional 119

7 Conclusões e Perspectivas **120**

7.1 Conclusões 120

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 121

A Analogia entre DFT para Supercondutividade e DFT para Magnetismo não Colinear **134**

B Detalhes da Obtenção das Equações de Kohn-Sham **136**

C Detalhes da Obtenção dos Potenciais Efetivos **139**

D O Operador Translação **142**

D.1 Mudança de Base 145

D.2 Aplicações Sucessivas de $\mathcal{T}$ 146

D.3 O Coeficiente de Normalização $\mathcal{W}_\varphi$ 147

E Verificação de algumas relações utilizadas no método LMTO-ASA **149**

E.1 Determinação da matriz h^0 149

E.2 Determinação das matrizes o^0 151

E.3 Determinação das matrizes H^0 e O^0 153

Lista de Figuras

1-1 Energia do estado fundamental para o modelo de Hubbard de L-sítios em $1D$ em função do campo *staggered* para $U/t = 3$ e $n = N/L = 1$. O gráfico principal mostra resultados para L ímpar ($L = N = 5$ e 7). A sequência horizontal de pontos mostra que a energia do estado fundamental, medida de seu valor $\mathcal{S} = 0$, é proporcional ao campo *staggered*. O gráfico menor mostra os resultados para L par ($L = 6$ e 4). Aqui, a sequência horizontal mostra que a energia, medida do valor de $\mathcal{S} = 0$, diminui quadraticamente com o campo *staggered*. [26] 7

1-2 Figura principal: Energia total calculada da BA-LDA (círculos azuis) e diagonalização exata (círculos pretos) *versus* o tamanho do sistema para o modelo de Hubbard, com condições periódicas de contorno e preenchimento $n = N/L = 1/2$. Menor: Energia total do modelo de Hubbard infinito como função de n para diversos valores do parâmetro de interação U. As linha cheias representam a nossa parametrizaç ão e os símbolos são os valores obtido da solução numérica das equações de Lieb-Wu. Para $U = 0$ ou $U = \infty$ a parametrização é exata. 9

1-3 Figura principal: Densidade eletrônica *versus* o sítio i para um L fixo e três valores de U ($U = 0$ preto, $U = 0.5$ vermelho e $U = 10$ azul). Para $U = 0$ a densidade é $n = 0.6$ em todos os sítios. Quando ligamos a repulsão eletrônica, a densidade nos sítios com U ($i = 15$ e $i = 35$) diminui e nos outros sítios oscila em torno de $n = 0.6$. Para $U \to \infty$, $n \approx 0.3$ uma vez que agora a dupla ocupação é proibida. No gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com $L = 1000$ sítios, ilustrando a potencialidade da DFT em atingir um número muito grande de sítios. 10

1-4 Cálculo KS de uma cadeia unidimensional de L sítios *versus* diagonalização exata com condições periódicas de contorno. Os resultados mostram a eficiência das aproximações usadas para o funcional de XC. Os valores dos parâmetros foram: $n = 1$, $U/t = 3$, $v/t = 0$, $S/t = 0.001$ e $\alpha = 0.2$. Figura principal: BA-LDA. Figura menor: BA-LDA+Uα. 11

2-1 Aumento no número de trabalhos publicados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (azul) em comparação com a Teoria de Hartree-Fock (vermelho). Esse aumento drástico torna-se mais acentuado a medida que a tecnologia aumenta a capacidade de armazenamento de memória dos computadores. 15

3-1 Diagrama esquemático que explica a filosofia da descrição *tight-binding*. Em (a) temos um átomo multieletrônico com diferentes orbitais. Em (b) temos um sólido que nada mais é que uma justaposição de átomos. Nele os elétrons nos orbitais mais externos (preto) tornam-se itinerantes, enquanto que os elétrons nos órbitais mais internos (vermelhos) permanecem mais localizados no sítio atômico. Em (c) consideramos os elétrons nas orbitas intermediárias (azul), que assumimos desempenhar papel essencial na determinação de vários aspectos da física de baixa energia do sistema. Já em (d), se as órbitas azuis são não-degeneradas, temos um modelo de rede em que os elétrons podem permanecer no sítio ou saltar de um sítio ao outro da rede [54]. 34

3-2 Ilustração pictórica da separação da matriz em blocos diagonais. 39

3-3 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard para uma cadeia linear de três sítios e três elétrons como função da repulsão eletrônica U. 46

3-4 Representação pictórica da construção dos subespaços na diagonaliza ção iterativa. O conjunto dos possíveis subespaços de mesmo j e s é formado, para a itera ção $N+1$, a partir dos subespaços a N, S, L e O que correspondem à iteração N. 55

4-1 Resultados da diagonaliza ção numérica da equação integral de Lieb e Wu (pontos) comparada com os resultados obtidos pela parametrização (linhas cont ínuas), dada na Eq.(4.16), para alguns valores t ípicos de U/t. Para $\beta = 1$ ($U/t = 0$), a energia é dada por -$\frac{4}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2}n\right)$ enquanto que $\frac{E}{tL} = \frac{2}{\pi}\sin(\pi n)$ para $\beta = 2$ ($U/t = \infty$). 64

4-2 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard submetido a um potencial binário, para $\delta = 2$, $L = 7$ e $t = 1$, em função da energia de correlação U. Os círculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata e os círculos azul são resultados do cálculo KS. Note que a partir de um determinado valor de U, chamado de U_C, o cálculo KS não apresenta solução numérica. Para valores de U menores que U_C vemos uma boa concordância entre as curvas. 66

4-3 Energia de correla ção U para o modelo de Hubbard em fun ção da não homogeneidade δ do sistema. Nesse diagrama podemos observar duas regiões bem distintas. A primeira situada abaixo da curva, $U < U_C$, indica a região na qual o sistema KS apresenta solu ção numérica. A segunda fica acima da curva e representa a situa ção em que o cálculo KS não converge. Note que a curva representa a situação que $n_i \to 1$, ou seja $U \to U_C$. 68

4-4 Comparação dos resultados obtidos para a energia do estado fundamental via diagonalização exata (símbolos pretos) com os obtidos do sistema Kohn e Sham (símbolos vermelhos) para o modelo de Hubbard com $\frac{N}{L} = 1$. Figura principal: $U/t = 6$. Figura menor: $U/t = 3$. 69

4-5 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard em função de L. Figura principal: condições periódicas de contorno, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$ e $t = 1$. Os círculos vermelhos são resultados do cálculo KS e os círculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata. Para o sistema homgêneo a BA-LDA é essencialmente exata, como podemos verificar dos resultados numéricos. Figura menor: mesmo que figura principal, porém com condições de contorno aberta. 70

4-6 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com uma impureza, para $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $v_{\text{imp}} = -5$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos azuis são os resultados utilizando condições de contorno abertas e os círculos vermelhos utilizando condições de contorno periódicas. Note que a convergência ocorre para cadeias maiores que 1000 sítios. 71

4-7 Densidade eletrônica do modelo de Hubbard com uma impureza em função de L, para $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 5$, $v_{\text{imp}} = -1$, $t = 1$ com condições de contorno aberta e condições de contorno periódica (ccp). A linha contínua é apenas um guia para os olhos. Podemos observar oscilações de Friedel devido a impureza e devido a superfície. Note que para ccp não temos as oscilações devido a superfície, as únicas oscilações que aparecem são devido a impureza. 72

4-8 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com potencial binário, para ccp, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $\delta = -2$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos vermelhos são resultados numéricos utilizando a BA-LDA, os círculos verdes utilizando a GS-LDA, Eq.(4.6). Os c írculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata. Os resultados mostram que a BA-LDA concorda bem com a diagonalização num érica e que torna-se melhor à medida que aumentamos o número de sítios da rede. Também podemos observar que seus resultados são melhores que os da GS-LDA. 74

4-9 Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com um potencial degrau, para condi ções de contorno periódica, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $|v_1| = |v_2| = 1$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos vermelhos são resultados do cálculo KS e os círculos pretos são resultados da diagonalização exata. Note que já para poucos sítios os resultados são praticamente exatos. 75

4-10 Comparação entre o tradicional funcional de troca e correlação *ad hoc* de SG e o proposto pela Eq.(4.23) para dois típicos valores da correlação. Figura principal: $U/t = 6$. Figura menor: $U/t = 3$. Podemos observar qualitativamente que o nosso funcional é melhor. 76

4-11 Uma super-rede de $L = 12$ sítios e $L_U = 2$ e $L_0 = 1$: Os c írculos brancos representam os sítios livres ($U_i = 0$) e os azuis os sítios repulsivos ($U_i > 0$) [85]. 77

4-12 Figura principal: Densidade eletrônica *versus* o sítio i para um L fixo e três valores de U ($U = 0$ preto, $U = 0.5$ vermelho e $U = 10$ azul). Para $U = 0$ a densidade é $n = 0.6$ em todos os sítios. Quando ligamos a repulsão eletrônica, a densidade nos sítios com U ($i = 15$ e $i = 35$) diminui e nos outros sítios oscila em torno de $n = 0.6$. Para $U \to \infty$, $n \approx 0.3$ uma vez que agora a dupla ocupação é proibida. No gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com $L = 1000$ sítios, ilustrando a potencialidade da DFT em atingir um número muito grande de sítios. As linha contínuas são apenas um guia para os olhos. 78

4-13 Densidade eletrônica n_i em função do sítio i, para uma super-rede com $L = 160$, $N = 120$, $L_U = 2$, $L_0 = 6$ e $U/t = 6$. As linha pretas são os resultados do cálculo DMRG e as linhas vermelhas do cálculo Kohn e Sham. Podemos observar que a concordância é muito boa. 79

5-1 Energia do estado fundamental para o modelo de Hubbard de L-sítios em $1D$ em função do campo *staggered* para $U/t = 3$, $v/t = 0$ e $n = N/L = 1$. O gráfico principal mostra resultados para L ímpar ($L = N = 5$ e 7). A sequência horizontal de pontos mostra que a energia do estado fundamental, medida de seu valor $\mathcal{S} = 0$, é proporcional ao campo *staggered*. O gráfico menor mostra os resultados para L par ($L = 6$ e 4). Aqui, a sequência horizontal mostra que a energia, medida do valor de $\mathcal{S} = 0$, diminui quadraticamente com o campo *staggered*. 92

5-2 Comportamento do modelo de Hubbard na presença de uma pequena perturbação *staggered* e sujeito a cpc. Em (a) temos um número par de sítios e conforme o argumento dado no texto o sistema permanece nesta situação, pois esta é a configuração de mais baixa energia. Para o caso (b) temos um número ímpar de sítios e quando impomos as condições de contorno periódicas, o sistema tende a encontrar uma configuração energeticamente mais favorável, que no caso é a SDW colinear. 93

5-3 Energia do estado fundamental do modelo como função do campo *staggered* com fase não uniforme. Para $L = 7$ a dependência com a fase é mais acentuada do que para $L = 8$. Os parâmetros utilizados foram: $U/t = 5$, $v/t = 0$ e $t = 1$, $n = 1$. 94

5-4 Cálculo KS de uma cadeia unidimensional de L sítios *verus* diagonalização exata. Os resultados mostram a eficiência das aproximações usadas para o funcional de XC. Os valores dos parâmetros foram: $U/t = 3$, $v/t = 0$, $S/t = 0.001$ e $\alpha = 1$. Figura principal: BA-LDA. Figura menor: BA-LDA + $U\alpha$. 97

5-5 Energia total do 1DHM com $U = 5$ e $n = 0.5$ na presença de um campo *staggered* $S = 0.5$. Os círculos pretos são os resultados da diagonalização exata e os círculos vermelhos da aproximação BA-LDA+Uα com $\alpha = -0.02$. 98

6-1 O potencial Muffin-Tin (isolado) $V(r)$[97] 104

6-2 Representação da fun ção de base $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}$. A parte desta função que penetra na esfera atômica de raio R chamamos de 'cabeça' e a parte que fica situada fora da esfera chamamos de 'cauda'. Tal função é contínua em todo espaço. 107

6-3 Para as outras esferas do cristal substituímos a parte da 'cauda' que entra nas esferas por combinações lineares de ondas parcias e suas derivadas nessas esferas, obtendo assim a função de base χ^0_{RL} modificada ortogonal a todas as esferas do cristal. 108

6-4 Representação da função envelope na base can ônica. A linha tracejada representa a solução irregular da equa ção de Laplace (cauda) e a linha contínua representa o orbital Muffin-Tin. Observe que possuem o mesmo comportamento no contorno. . . . 112

Lista de Tabelas

3.1 Ilustração de como a dimensão do espaço de Hilbert diminui à medida que as simetrias vão sendo aplicadas. Na Tabela temos $L = N$. 42

3.2 Todos os estados possíveis j para o sistema contendo $L = N = 3$. Mostramos também, em negrito, os estados que conservam os número de elétrons *up* e *down* ($N_\uparrow = 2$ e $N_\downarrow = 1$) 43

Resumo

Neste trabalho estudamos o magnetismo no modelo de Hubbard em uma dimensão (1DMH) via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Dentro desse contexto, abordamos três tópicos: (*i*) Baseados numa recente proposta de generalização da DFT para magnetismo não colinear, estudamos numericamente por meio de diagonalização exata o comportamento magnético do 1DMH adaptado para o caso não colinear. (*ii*) Desenvolvemos e aplicamos o formalismo da DFT para magnetismo não colinear no espaço discreto e comparamos os resultados do cálculo do sistema Kohn-Sham (KS) com os obtidos no passo (*i*) através da diagonalização exata. Aqui testamos uma proposta de aproximação para o funcional de troca e correlação no estado de onda de densidade de spin (SDW). (*iii*) Construímos e testamos uma aproximação da densidade local (LDA) para o funcional de troca e correlação baseados na solução exata do modelo de Hubbard homogêneo, dada pelo *Ansatz* de Bethe (BA). Comparamos os resultados do cálculo numérico oriundos da BA-LDA com os provenientes da diagonalização exata, obtendo resultados satisfatórios tanto para o estado SDW como para vários sistemas não homogêneos (impurezas, super-redes, potencial binário e potencial degrau). O bom acordo entre a diagonalização exata e a DFT mostra que esta última pode ser aplicada com sucesso nos casos em que a diagonalização exata é inviável.

Paralelamente, adapatamos o formalismo da DFT-SDW, usado no passo (*i*) para aplicação em cálculos *ab initio* de estrutura de bandas na aproximação *Muffin-Tin*. Objetivando, nesse último contexto, desenvolver as equações matemáticas necessárias para a implementação numérica desse método, fornecendo assim o formalismo necessário para futuros cálculos *ab initio*.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Abstract

In this work we study the magnetism of the Hubbard Model in one dimension (1DMH) via the Density Functional Theory (DFT). In this context, we considered three different physical context topics: (*i*) based on a recent generalization proposed to DFT for non-collinear magnetism, we performed an exact numerical diagonalization in order to study the magnetic behavior of the 1DMH; (*ii*) we developed and applied the DFT formalism, using the Kohn-Sham (KS) scheme, for non-collinear magnetism in the discreet space and we compared the results with those obtained in the step (*i*) through exact diagonalization. In that approach we tested an approximation for exchange and correlation functional in the framework of the spin density wave state (SDW); (*iii*) finally, we built and tested a local density approximation (LDA) for the functional of exchange and correlation based on the exact solution of the homogeneous Hubbard model, given by the Bethe Ansatz (BA). We compared the results of BA-LDA obtained from the numerical calculation using the exact diagonalization, yielding satisfactory results for the SDW state, as well as several inhomogeneous systems (impurity, super-lattice, binary and step potential). The good agreement between exact diagonalization and DFT shows that this last can be applied with success in the cases the diagonalization exact is not viable.

We also adapted the DFT-SDW formalism, used in the step (*i*), for applications in ab initio calculations of band structure in the Muffin-Tin approximation. Our goal, in this last context, is to develop the necessary mathematical equations for the numerical implementation of this method, thus provinding the necessary formalism for future ab initio calculations.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

Nesta tese nos dedicamos ao primeiros testes numéricos de uma recente extensão da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) que trata do magnetismo não-colinear. A DFT tradicional reduz o problema de se calcular o estado fundamental de um sistema eletrônico interagente à solução de um conjunto de equações de partículas independentes, conhecidas como Equações de Kohn e Sham. Combinada com a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA) a DFT fornece um ponto de partida para se calcularem as propriedades do estado fundamental de sistemas eletrônicos não-homogêneos. Praticamente quase todos os cálculos de estruturas de banda, em particular, se apóiam nesse procedimento. A teoria foi originalmente desenvolvida para tratar sistemas eletrônicos normais e diamagnéticos, mas ela foi mais tarde generalizada. Sistemas para- e ferromagnéticos, por exemplo, exigiram uma generalização que considera como variável fundamental, além da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, a magnetização $m(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})$ [1]. Uma outra generalização, mais recentemente, expressou as energias como funcionais da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e da densidade de corrente $j(\mathbf{r})$ para levar em conta campos magnéticos externos [2].

Recentemente, mais uma generalização, desenvolvida em nosso grupo de pesquisa, considerou (além da densidade eletrônica) uma outra densidade, a densidade *staggered*, como variável

fundamental para descrever antiferromagnetismo (*Antiferromagnetism* - AFM) [3, 4]. Em materiais com antiferromagnetismo itinerante, a interação de troca dá origem a Ondas de Densidade de Spin (*Spin Density Wave* - SDW) [5]. Tais materiais não apresentam magnetização externa, mas a ordem magnética pode ser comprovada por uma variedade de métodos experimentais [6, 7]. Nas últimas décadas uma grande variedade de trabalhos, tanto experimentais como teóricos, contribuíram para o entendimento das propriedades do antiferromagnetismo itinerante, caracterizado por SDW's. As SDW's são estados fundamentais de metais em que a interação elétron-elétron reduz tanto a simetria rotacional como a translacional do sistema. O estado fundamental é caracterizado por uma modulação periódica da densidade de spin, determinada por um vetor de onda da ordem de $2k_F$, onde k_F é o momento de Fermi. Esse tipo de estrutura foi primeiramente proposto por Overhauser [5] para o gás de elétrons homogêneo. O mais conhecido sistema não-homogêneo que apresenta este tipo de comportamento é o Cromo, cujas propriedades magnéticas têm sido alvo de muitas investigações baseadas no estudo das SDW's, nas últimas décadas. Não obstante, várias propriedades do metal puro e de suas ligas ainda permanecem obscuras [6, 8, 9]. O magnetismo não-colinear ocorre também na SDW helicoidal no Fe *fcc* [10], em diversos compostos de terras raras [11, 12], em pontos quânticos [13], em supercondutores orgânicos [7, 14] e em $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ [15].

Tradicionalmente calcula-se a estrutura de banda de tais sistemas com a DFT generalizada para incluir a densidade de magnetização (*Spin* DFT - SDFT). No entanto, a SDFT padrão não descreve a SDW não-colinear e também não considera correlações AFM não-locais. Estudos recentes têm mostrado que para o caso da SDW em Cr, o formalismo padrão encontra graves dificuldades [16]. A SDFT foi generalizada por Kübler [17] e Sandratskii [12] para descrever tais situações não-colineares, porém só funciona quando combinada com a LDA comum e não leva em conta correlações não-locais. Neste trabalho implementamos e testamos um procedimento alternativo [3, 4] que leva em conta além da densidade de partículas $n(\mathbf{r})$ a chamada densidade

staggered $\rho_S(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ definida em termos dos operadores de campo como,

$$\rho_S(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle \widehat{\Psi}^\dagger_\uparrow(\mathbf{r})\widehat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{r}')\rangle, \tag{1.1}$$

em que $\langle\ \ \rangle$ denota o valor esperado. Esta variável permite incluir os graus de liberdade não-colineares no formalismo, e ao mesmo tempo facilita o tratamento de correlações não-locais.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não-colinear e o Modelo de Hubbard

A fim de realizar os primeiros testes para esse novo procedimento da DFT, utilizamos um dos mais interessantes modelos para sistemas fortemente correlacionados - o modelo de Hubbard unidimensional (1D),

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij\sigma}\left(t_{ij}c^\dagger_{i\sigma}c_{j\sigma} + h.c.\right) + U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}, \tag{1.2}$$

em que, como usual, $c^\dagger_{i\sigma}(c_{i\sigma})$ refere-se ao operador de criação (aniquilação) de um elétron no sítio i com spin σ e $n_{i\sigma} = c^\dagger_{i\sigma}c_{i\sigma}$ é o operador número. $\sigma \in \{\uparrow,\downarrow\}$ denota as duas orientações de spin e a sigla $h.c.$ significa hermitiano conjugado. O primeiro termo representa a contribuição devida a energia cinética e o último a contribuição devida as correlações eletrônicas. Esse modelo possue solução analítica no caso homogêneo ou, no caso de não-homogeneidades, pode ser diagonalizado numericamente, servindo como um 'laboratório' teórico no qual podemos estudar aspectos fundamentais da DFT. O tratamento do modelo de Hubbard unidimensional pela DFT permitiu que obtivéssemos resultados para a energia do estado fundamental que além de interessantes por si mesmos, dão margem a uma comparação instrutiva entre os resultados exatos e os obtidos por diferentes aproximações para a energia de troca e correlação (*exchange* and *correlation* - XC) [18, 19]. Nesse contexto, desenvolvemos e aplicamos, juntamente com

Lima [20], Capelle e Oliveira, um funcional XC que mostrou-se robusto para diversas não-homogeneidades [21, 22]. Assim, transformamos a análise do modelo de Hubbard, com todas as ramificações que comporta, no prato principal desta tese.

1.3 Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não-colinear e o Método Linear *Muffin Tin* Orbital

Paralelamente, desenvolvemos o formalismo da nova abordagem da DFT para aplicar em cálculos *ab initio* de estrutura de bandas na aproximação *Muffin-Tin*-Aproximação da Esfera Atômica (*Atomic Sphere Approximation* - ASA) [23]. Nosso objetivo, nesse último contexto, foi desenvolver as equações matemáticas necessárias para a implementação numérica desse método, sem no entanto concretizar essa aplicação.

1.4 Principais Resultados

Nesta seção apresentamos os principais resultados encontrados. Mais detalhes serão dados nos capítulos seguintes.

1.4.1 Prova do Teorema Fundamental da Teoria do Funcional da Densidade

Conforme mencionado na Seção(1.1), incluímos interações AFM em nossos cálculos. Assim, na construção do teorema da DFT para o Hamiltoniano de Hubbard, Eq.(1.2), adicionamos um termo que descreve essas interações AFM,

$$\mathcal{H}_S = \sum_{ij} \left(\mathcal{S}_{ij} c^\dagger_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + h.c. \right), \tag{1.3}$$

sendo $\mathcal{S}_{ij}$ o campo *staggered*. Esse termo adicional é semelhante ao que integra a construção da DFT a partir de primeiros princípios, que será discutido no Capítulo 2. O método de prova

não segue a prescrição tradicional de Hohenberg e Kohn [18] mas a dada por Levy na década de 70 [24]. Como resultado:

1. Provamos o teorema de Hohenberg-Kohn [18] para este Hamiltoniano.

2. Obtivemos a equação de Kohn-Sham [19] para este Hamiltoniano.

3. Obtivemos (i) a expressão explícita para a energia total e (ii) os potenciais efetivos de partícula independente para este Hamiltoniano.

A diferença essencial entre este trabalho e o desenvolvido por Capelle e Oliveira [3, 4] é que aqui estamos trabalhando com sítios discretos, enquanto aquela análise se volta para um espaço contínuo. Convém também notar que nossa abordagem difere das tradicionalmente empregadas na análise do modelo de Hubbard [25, 32].

1.4.2 Instabilidade

Por meio de diagonalização exata, estudamos também a instabilidade do modelo frente ao termo adicional aplicado (denominado de campo *staggered* $\mathcal{S}$). Na Fig.(1-1) ilustramos o comportamento da energia total exata como função do campo *staggered* infinitesimal. Observamos que para um número de sítios (L) ímpar - com condições de contorno periódicas e banda semi-preenchida ($n = \frac{N}{L} = 1$, sendo N o número total de partículas) - o modelo acomoda uma SDW, pois quando tomamos $\mathcal{S} \to 0$, encontramos para o estado fundamental uma densidade *staggered*. Tal SDW pode ser entendida em termos de frustrações AFM [26]. Já para L par, em constraste, nenhuma SDW é formada. Como mostra o gráfico menor, a energia do estado fundamental diminui quadraticamente com o campo *staggered*. A densidade *staggered*, vai a zero no limite $\mathcal{S} \to 0$. A energia do sistema pode ser representada por uma expansão de Taylor da forma,

$$E[\mathcal{S}] = E^{(0)} + E^{(1)}\mathcal{S}^1 + E^{(2)}\mathcal{S}^2 + E^{(3)}\mathcal{S}^3 + \dots . \tag{1.4}$$

No estudo da estabilidade temos que,

$$\frac{\partial E[\mathcal{S}]}{\partial \mathcal{S}} = E^{(1)} + 2E^{(2)}\mathcal{S} + 3E^{(3)}\mathcal{S}^2 + \dots . \tag{1.5}$$

Quando temos L ímpar o sistema é frustrado e

$$\left.\frac{\partial E[\mathcal{S}]}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathcal{S}=0} = E^{(1)} < 0, \tag{1.6}$$

como efeito, uma suscetibilidade *staggered* é formada. Para L par obtemos

$$\left.\frac{\partial E[\mathcal{S}]}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathcal{S}=0} = 0, \tag{1.7}$$

sem a formação de uma SDW.

1.4.3 Funcional de Troca e Correlação para o Sistema de Kohn e Sham

O sucesso dos cálculos da DFT se deve em grande parte à aproximação usada para a energia de XC. Nesse sentido desenvolvemos e aplicamos uma LDA, baseada na solução *ansatz* de Bethe (BA) exata do modelo [33]. A BA-LDA mostrou-se muito eficiente quando comparada com a única LDA existente na literatura, desenvolvida por Gunnarsson e Schönhammer (GS-LDA), para a DFT- Hubbard [29]. Igualmente satisfatória foi a comparação com os resultados exatos para os mais diversos sistemas que podemos estudar com o modelo de Hubbard, tais como: impurezas, potencial binário, potencial degrau, super-redes, etc... Aspectos físicos fundamentais como o problema do gap de energia [34], localização de Anderson, spin *glass* e interação RKKY, também podem ser estudados via DFT-Hubbard. Como a BA-LDA foi definida a partir da solução no limite termodinâmico, ela torna-se melhor à medida que o tamanho do sistema aumenta. Aqui encontra-se a grande vantagem da DFT: podemos atingir cadeias bem superiores ($L \sim 3000$ ou mais) às de qualquer outro método.

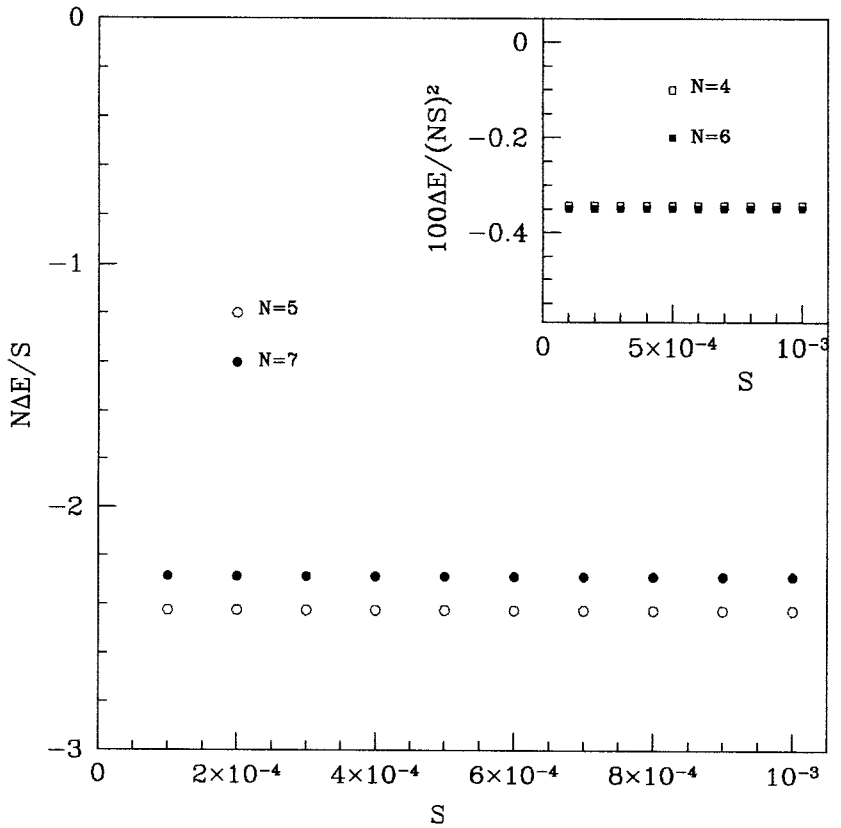

Figura 1-1: Energia do estado fundamental para o modelo de Hubbard de L-sítios em $1D$ em função do campo *staggered* para $U/t = 3$ e $n = N/L = 1$. O gráfico principal mostra resultados para L ímpar ($L = N = 5$ e 7). A sequência horizontal de pontos mostra que a energia do estado fundamental, medida de seu valor $\mathcal{S} = 0$, é proporcional ao campo *staggered*. O gráfico menor mostra os resultados para L par ($L = 6$ e 4). Aqui, a sequência horizontal mostra que a energia, medida do valor de $\mathcal{S} = 0$, diminui quadraticamente com o campo *staggered*. [26]

Na construção da BA-LDA utilizamos uma parametrização para a energia total do modelo (ver Capítulo 4) definida por,

$$\varepsilon_{\text{tot}}^{\text{BA}}(n, U) = -\frac{2\beta(U)}{\pi} \sin\left[\frac{\pi n}{\beta(U)}\right], \tag{1.8}$$

sendo $\beta(U)$ uma função a ser resolvida e $n = \frac{N}{L}$ a densidade de partículas. Na Fig.(1-2) mostramos, no gráfico menor, a nossa parametrização para a energia total (Eq.(1.8)) em comparação com a solução numérica das equações integrais de Lieb-Wu [35]. No gráfico principal fazemos uma comparação entre a nossa BA-LDA e a GS-LDA [29] com relação à diagonalização

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

exata do modelo. Esses bons resultados, nos deixaram confortáveis com relação à aplicabilidade da DFT no modelo de Hubbard.

1.4.4 Cálculo *Tight-Binding* para o Hamiltoniano de Kohn e Sham

Realizamos aqui dois tipos de cálculos *tight-binding* para o sistema de Kohn e Sham (KS):

- **DFT - tradicional**

Aqui aplicamos o funcional de XC para alguns sistemas importantes (e interessantes), como mencionado na seção anterior. Do ponto de vista contemporâneo, destacamos as super-redes de Hubbard[1] cujo interesse têm crescido enormemente nos últimos anos devido ao avanço da nanotecnologia. Espera-se que tal sistema possa dar contribuições significativas para o entendimento dessa nova área da física. Uma das questões que precisam ser respondidas é qual o comportamento da densidade na interface entre as células, e a dificuldade encontrada pelos métodos tradicionais refere-se ao número de células que se pode utilizar.

É conhecido que as super-redes necessitam de um número significativo de células[2] para atingir o limite termodinâmico, e isso a DFT pode fornecer uma vez que resolvemos um sistemas de partículas independentes no cálculo autoconsistente. Do ponto de vista do nosso trabalho, podemos realizar tais redes sem nenhum problema significativo, tanto numérico como teórico. Na Fig.(1-3) apresentamos os resultados da densidade em função dos sítios da rede para uma super-rede com $L = 50$, $N = 30$ e três valores de U : $U = 0$ (linha preta), $U = 0.5$ (linha vermelha) e $U = 10$ (linha azul). No gráfico principal podemos observar que nos sítios onde existe repulsão coulombiana ($i = 15$ e $i = 35$) os elétrons tendem a ser expulsos para sítios afastados e a densidade oscila em torno do valor de $n = \frac{N}{L} = \frac{30}{50} = 0.6$. À medida que aumentamos o valor de U, a densidade eletrônica nesses sítios diminui e no limite de $U \to \infty$ cai aproximadamente para a metade ($n \approx 0.3$), uma vez que a dupla ocupação agora é inviável.

[1] A definição e uma descrição detalhada são dadas na Seção(4.3.6) do Capítulo 4.
[2] Célula aqui é o menor tamanho do sistema em que podemos repetí-lo periodicamente.

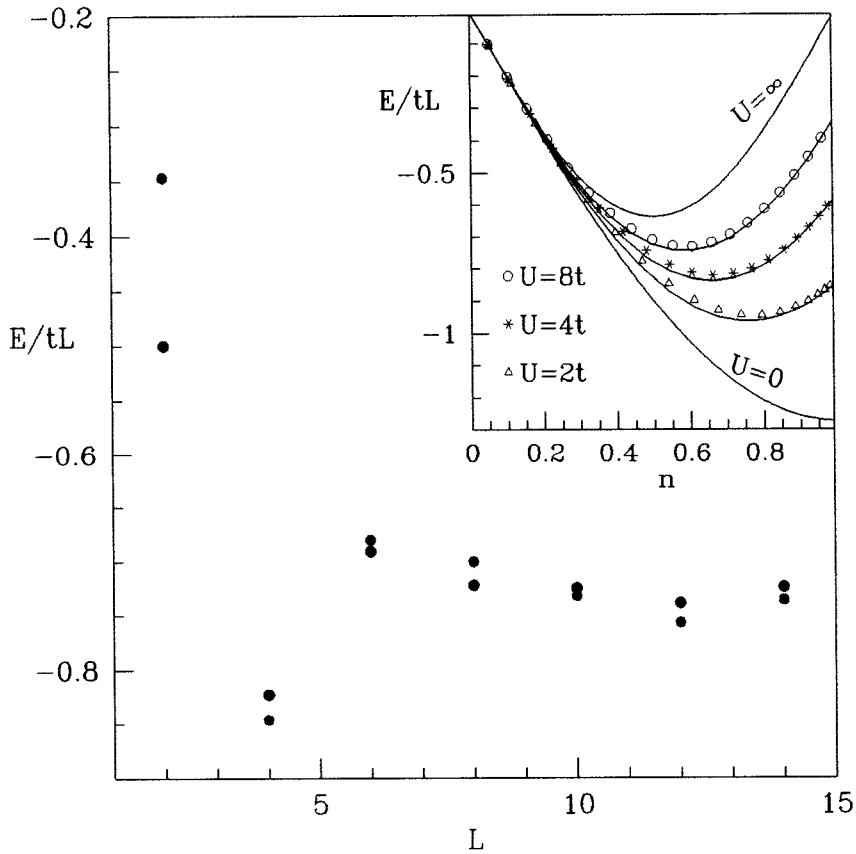

Figura 1-2: Figura principal: Energia total calculada da BA-LDA (círculos azuis) e diagonalização exata (círculos pretos) *versus* o tamanho do sistema para o modelo de Hubbard, com condições periódicas de contorno e preenchimento $n = N/L = 1/2$. Menor: Energia total do modelo de Hubbard infinito como função de n para diversos valores do parâmetro de interação U. As linha cheias representam a nossa parametrizaç ão e os símbolos são os valores obtido da solução numérica das equações de Lieb-Wu. Para $U = 0$ ou $U = \infty$ a parametrização é exata.

Esse comportamento é consistente com o nosso resultado. Como exemplo da potencialidade da DFT em atingir cadeias bem maiores, no gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com 1000 sítios.

- **DFT - SDW**

Aqui trabalhamos com uma base de spinores, pois a densidade *staggered* acopla as componentes *up* e *down* do spin. Testamos uma outra aproximação, denominada de $U\alpha$ [4], para o funcional de troca dependente apenas da densidade *staggered*, conforme descrita nos capítulos precedentes. Na Fig.(1-4) apresentamos os resultados do cálculo KS para a energia do estado

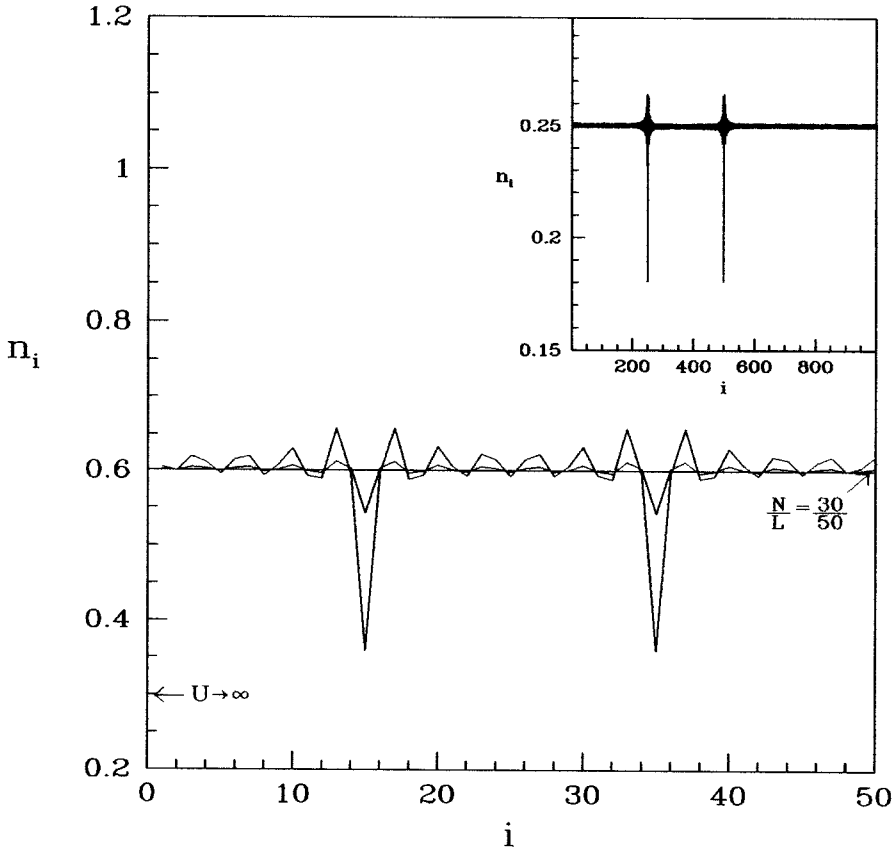

Figura 1-3: Figura principal: Densidade eletrônica *versus* o sítio i para um L fixo e três valores de U ($U = 0$ preto, $U = 0.5$ vermelho e $U = 10$ azul). Para $U = 0$ a densidade é $n = 0.6$ em todos os sítios. Quando ligamos a repulsão eletrônica, a densidade nos sítios com U ($i = 15$ e $i = 35$) diminui e nos outros sítios oscila em torno de $n = 0.6$. Para $U \rightarrow \infty$, $n \approx 0.3$ uma vez que agora a dupla ocupação é proibida. No gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com $L = 1000$ sítios, ilustrando a potencialidade da DFT em atingir um número muito grande de sítios.

fundamental em função do tamanho da rede de spins. Os círculos vermelhos representam a solução exata do modelo e os azuis resultados oriundos do sistema KS. Podemos observar uma concordância razoável. Na figura menor ilustramos o mesmo cálculo incluindo, além da BA-LDA, a aproximação $U\alpha$. Com a inclusão dessa nova aproximação podemos observar que os valores da energia para os sítios ímpares melhoram e para sítios pares permanecem inalterados, consistente com a análise da instabilidade descrita na Seção(1.4.2).

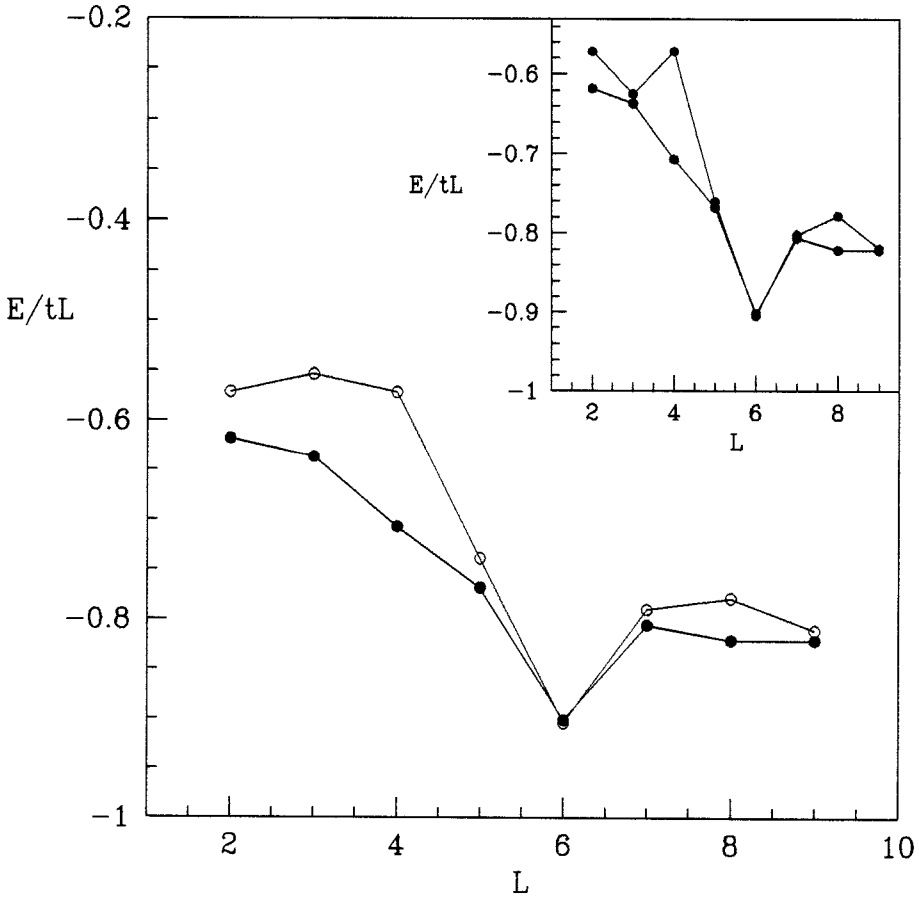

Figura 1-4: Cálculo KS de uma cadeia unidimensional de L sítios *versus* diagonalização exata com condições periódicas de contorno. Os resultados mostram a eficiência das aproximações usadas para o funcional de XC. Os valores dos parâmetros foram: $n = 1$, $U/t = 3$, $v/t = 0$, $S/t = 0.001$ e $\alpha = 0.2$. Figura principal: BA-LDA. Figura menor: BA-LDA+Uα.

1.5 Organização Geral do Trabalho

Este capítulo fez uma introdução geral aos problemas que abordamos e alguns conceitos que introduzimos serão discutidos com mais detalhes nos capítulos seguintes. Apresentamos de uma forma sucinta os principais resultados encontrados durante o desenvolvimento desta pesquisa. Feito isso, descrevemos a seguir a estrutura desta tese.

O Capítulo 2 traz um breve histórico da DFT, originalmente desenvolvida por Hohenberg, Sham e Kohn, e em seguida descreve detalhadamente o novo procedimento do funcional da densidade *staggered*. Aqui mencionamos a nossa contribuição para a expressão da energia total.

No Capítulo 3 apresentamos o modelo de Hubbard e toda a ferramenta numérica utilizada (e necessária) para sua diagonalização exata. Particularmente, essa etapa consumiu a maior parte do tempo, visto que não tinhamos nenhuma experiência em diagonalizar sistemas quânticos no espaço real. A parte principal da tese encontra-se nos Capítulos 4 e 5. Como na teoria do funcional da densidade pecisamos de um funcional para a energia de troca e correlação para resolver as equações de Kohn e Sham, apresentamos no Capítulo 4 um funcional deduzido a partir da solução exata do modelo para este fim. Depois aplicamo-lo a vários sistemas interessantes. O Capítulo 5 apresenta os resultados para o modelo com o termo *staggered* para dois casos específicos: (i) um campo com fase uniforme e (ii) um campo com uma fase não uniforme. O resultado principal está na Seção(5.7.2), em que descrevemos a qualidade das aproximações utilizadas para o funcional de troca e correlação. O Capítulo 6 descreve as equações básicas do método Linear *Muffin Tin* -ASA, adaptado para magnetismo não-colinear e a densidade *staggered*. Para finalizar, o Capítulo 7 traz as conclusões gerais, bem como apresenta sugestões para trabalhos complementares aos resultados obtidos neste trabalho. Nos Apêndices mostramos alguns detalhes importantes da pesquisa, mas que não se justificam incorporá-los ao corpo principal desta tese.

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade para Magnetismo não colinear

Neste Capítulo fazemos um histórico qualitativo da Teoria do Funcional da Densidade, originalmente formulada por Hohenberg, Kohn e Sham, e em seguida apresentamos a nova proposta de generalização da DFT para incluir antiferromagnetismo itinerante. Embora tal proposta foi desenvolvida por Capelle e Oliveira, concomitantemente a nossa pesquisa, faremos aqui uma descrição detalhada do procedimento, visto que esta será à primeira tese escrita sobre o assunto. Também demos uma pequena contribuição na correção da expressão para a energia total, descrita na Seção(5.5).

2.1 Um Breve Histórico da Teoria do Funcional de Hohenberg, Kohn e Sham

A equação básica para qualquer cálculo de sistemas de muitos elétrons é a equação de Schrödinger. Sua forma é muito simples, porém resolvê-la exatamente é impossível, pois, trata-se de um sistema de elétrons itinerantes. Portanto, como o movimento de um elétron é acoplado ao movimento de todos os outros elétrons, para estudar tais sistemas usam-se métodos aproximativos. Aqui encontra-se um dos principais desafios da física da matéria condensada: encon-

trar uma aproximação boa e viável que contenha a física essencial envolvida num problema e obter a solução mais precisa possível.

O procedimento mais utilizado é assumir que cada elétron move-se em orbitais independentes, determinados por um potencial de campo médio - potencial efetivo - que modela o efeito de todas as outras partículas do sistema, bem como de qualquer outro potencial externo atuando no sistema. A função de onda total é então escrita como um produto anti-simetrizado de orbitais de partículas independentes e a equação de Schrödinger é separada em muitas equações de um elétron. Com essas funções de onda de partículas independentes podemos calcular o potencial efetivo e resolver para um novo conjunto de funções de onda num processo iterativo. Este é o método desenvolvido separadamente na década de 30 por Douglas Hartree, Vladimir Fock e John Slater; e é a base conceitual do hoje bem conhecido método de Hartree-Fock [36]. Significativas inovações foram feitas no método e ele foi o mais utilizado até a última década. Na Figura(2-1) fazemos uma comparação ilustrativa desta afirmação. A pesquisa foi feita no banco de dados INSPEC. O aumento observado no uso da DFT (em azul) é devido a vários fatores, dentre os quais destacamos: (i) resultados encontrados utilizando a DFT são mais precisos e (ii) aumento na capacidade de armazenamento de memória dos computadores.

Em 1964 Walter Kohn e Pierre Hohenberg, trabalhando na Ecole Normale Supérieure de Paris, formularam um teorema no qual provaram que o efeito de um potencial externo sobre a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes pode ser expresso inteiramente em termos da densidade eletrônica [18][1]. Assim toda a informação a respeito da estrutura eletrônica estaria contida na densidade e não se precisaria conhecer a função de onda de muitos corpos. Isto é uma grande simplificação pois, pode-se trabalhar melhor com três variáveis $(n(\mathbf{r}), \mathbf{r} = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ do que um conjunto enorme de variáveis $(\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N))$ necessário para descrever uma grande quantidade de elétrons. Além do mais, a densidade eletrônica pode ser encontrada usando o princípio variacional, graças à existência de um funcional[2] (uma função

[1] Esta Seção segue os passos da Ref. [37].

[2] Enquanto uma função é uma regra que atribui um número $f(x)$ para um número x, um funcional é uma

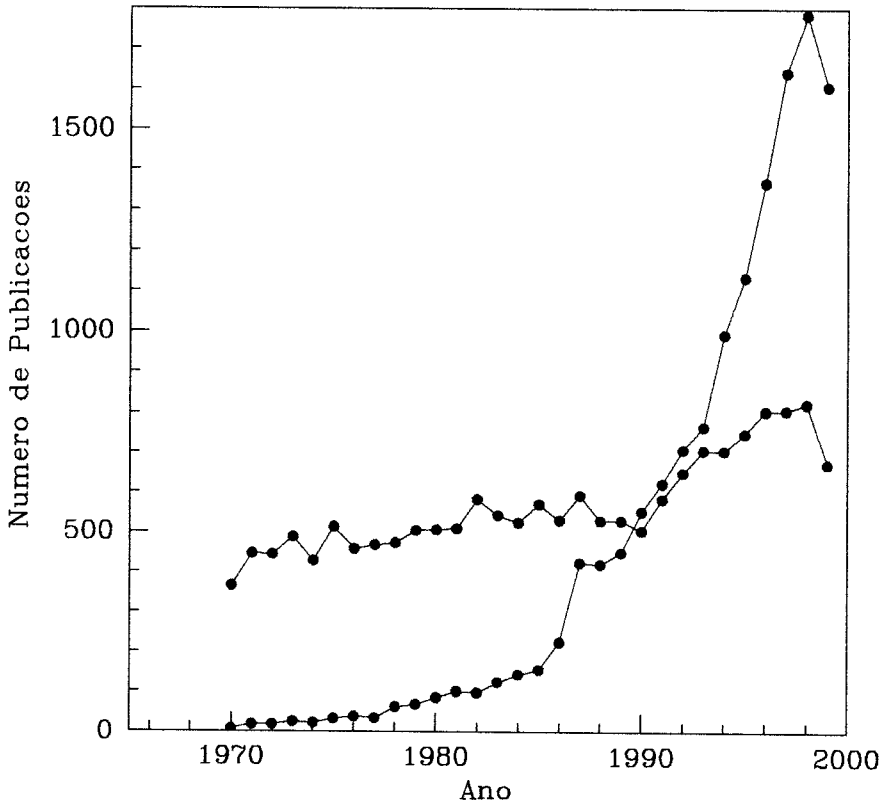

Figura 2-1: Aumento no número de trabalhos publicados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (azul) em comparação com a Teoria de Hartree-Fock (vermelho). Esse aumento drástico torna-se mais acentuado a medida que a tecnologia aumenta a capacidade de armazenamento de memória dos computadores.

de uma função) da densidade cujo mínimo é a energia exata do estado fundamental. Anos antes, Llewllyn Thomas e Enrico Fermi desenvolveram uma idéia similar de representar o problema atômico em termos da densidade eletrônica. O trabalho de Kohn e Hohenberg coloca essa idéia numa base matemática mais rigorosa. Embora potencialmente poderoso, o teorema original de Hohenberg e Kohn não fornecia uma receita simples para se calcular a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes. Tal aplicação da teoria se tornou possível somente um ano depois.

Quando Kohn retornou da França, envolveu seu pós-doutorando, Lu Sham, no mesmo pro-

regra que atribui um número $F[f]$ a uma função f. Por exemplo, $h[\Psi] = \left\langle \Psi \middle| \widehat{H} \middle| \Psi \right\rangle$ é um funcional da função de onda Ψ, dado o Hamiltoniano $\widehat{H}$.

blema. Juntos formularam um esquema computacional, conhecido como equações de Kohn e Sham (KS), para resolver numericamente o problema formulado em termos dos funcionais da densidade [19]. Este esquema reduz o problema de muitos corpos à solução autoconsistente de um conjunto de equações de um corpo. Embora essa transformação seja formalmente exata, a sua implementação exige aproximações, pois, as equações de KS envolvem derivadas funcionais não conhecidas da energia de interação, expressa em termos da energia de troca e correlação $E_{\mathrm{XC}}[n]$. Nesse processo mostraram também que a aproximação do funcional da densidade é equivalente ao procedimento de Hartree, mas com uma importante melhoria: a interação de troca e correlação, que são ignoradas por Hartree, são incluídas no esquema de KS. Aqueles dois artigos de Kohn - um com Hohenberg e o outro com Sham - mostraram uma nova direção para os cálculos de estruturas eletrônicas.

Contudo, precisar-se-ía agora especificar o funcional de troca e correlação. Basicamente substituiu-se um problema insolúvel por outro. Porém, pelo fato de focalizar a densidade eletrônica, a aproximação do funcional da densidade teve profundo impacto na solução de problemas físicos e químicos, conduzindo não somente a simplificações computacionais mas também a uma melhor compreensão conceitual. Um exemplo disso é a aproximação da densidade local introduzida nesse formalismo por Kohn e Sham, que trata a interação de troca e correlação como se a densidade fosse constante dentro de uma pequena região local. A LDA tem sido muito útil aos físicos da matéria condensada nestes quase 40 anos. Hoje a DFT é usada para calcular propriedades estáticas, dinâmicas e termodinâmicas não somente de cristais mas também de muitas outras classes de materias tais como, sólidos amorfos, líquidos e biomoléculas [38, 39, 40]. Existe na literatura uma grande variedade de trabalhos sobre DFT-tradicional. Uma excelente revisão pode ser encontrada nas referências [41] e [42]. Vale a pena mencionar aqui que Walter Kohn foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1998, pelo desenvolvimento da DFT.

2.2 Novo Procedimento para Magnetismo Não Colinear

2.2.1 Introdução

O comportamento de estruturas magnéticas não colineares foi primeiramente descoberto experimentalmente [11, 43]. Estudos teóricos deste fenômeno foram quase que completamente realizados no quadro de modelos de Hamiltonianos, assumindo momentos atômicos localizados [43]. Em contraste, magnetos colineares foram intensamente estudados usando cálculos de primeiros princípios [18, 19, 17, 44]. Isto talvez seja porque a ordem magnética não colinear pareceu ser um tanto exótica e rara. No entanto, atraiu muito interesse no final dos anos 70 e início dos anos 80 quando tornou-se claro que a teoria de Stoner[3], que explica as propriedades do estado fundamental muito bem, falha ao descrever o comportamento de magnetos itinerantes para temperaturas maiores que zero. Uma diferença essencial entre magnetos colineares e não colineares é esta ausência, no caso não colinear, de eixo de quantização de spin comum para todo o cristal. Como resultado, cada estado de um elétron no magneto não colinear deve ser tratado como um spinor.

Uma melhor compreensão do magnetismo não colinear do tipo de ondas de densidade de spin estimulou diversos esforços nestes últimos 40 anos. Recentemente, o interesse tem aumentado devido à descoberta desse tipo de ordenamento em compostos orgânicos e supercondutores de alta temperatura crítica. Na natureza, o único elemento que apresenta uma SDW (incomensurável) é o Cromo (Cr) puro[4] tornando-se assim um protótipo ideal para estudos sobre SDW. A introdução de pequenas quantidades de impurezas no Cr tem levado a uma melhor compreensão do estado SDW, porém também tem levantado novas questões, que na sua maioria ainda não

[3] O critério de Stoner do magnetismo, $N(\varepsilon_F)I \geq 1$ em que $N(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados local por spin e I é o parâmetro de Stoner, descreve a condição de instabilidade do estado não magnético com relação a um estado ferromagnético. O critério acima não garante que o estado não magnético se mantém para $N(\varepsilon_F)I < 1$, pois podem existir outros tipos de instabilidades. Um exemplo típico é o caso do Cromo bcc que não satisfaz o critério de Stoner, porém apresenta um momento local espontâneo com um arranjo SDW.

[4] O Cr metálico é um antiferromagneto itinerante, descrito por uma SDW incomensurável com a rede recíproca, caracterizado por um vetor de onda $Q = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1 \pm \delta)$, no qual a é o espaçamento da rede e δ é o parâmetro de incomensurabilidade.

estão completamente resolvidas. Caminhando nesse sentido, descrevemos nessa seção a nova abordagem da DFT para estudar tais sistemas magnéticos. A natureza não local das correlações antiferromagnéticas e possíveis não colineariedades no espaço de spin são incorporadas via uma nova variável fundamental, a densidade *staggered*, que juntamente com a densidade de partículas suplementa a teoria do funcional da densidade.

2.2.2 Densidade *Staggered*

A motivação principal para a escolha desta nova variável advém da teoria para o estado SDW desenvolvida primeiramente por Overhauser em 1960 [5]. Overhauser mostrou que o estado paramagnético de um gás de elétrons homogêneo era instável, quando tratado na aproximação Hartree-Fock (HF), possibilitando a formação de uma SDW helicoidal estacionária. Tal estado SDW possui uma energia total menor que a do estado paramagnético. Rigorosamente falando, o resultado de Overhauser está relacionado com a escolha dos orbitais de partícula independentes HF como sendo spinores, ao invês de simples produtos das partes espaciais e de spin, como na aproximação de HF padrão [36]. Essa escolha, cohecida como método generalizado Hartree-Fock (*Generalized Hartree-Fock Aproximation* - GHF), permite que os auto-estados do sistema não sejam autofunções simultâneas do spin, sendo capazes de descrever configurações de spin não colineares, conduzindo geralmente a uma diminuição da energia total. Tais orbitais são também a base das modernas aproximações para mangetismo não colinear [12]. Dentro do GHF a energia de troca é definida por,

$$E_{\mathrm{X}} = -\frac{1}{2}\int dr \int dr' \sum_{\sigma\sigma'} \frac{|\gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{2.1}$$

em que,

$$\gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{i}^{N} \Psi_i(\mathbf{r}',\sigma')\Psi_i(\mathbf{r},\sigma), \tag{2.2}$$

é a matriz densidade, sendo N o número de partículas total do sistema. Reescrevendo a Eq.(2.1) numa parte diagonal no spin e uma não diagonal temos,

$$E_{\mathrm{X}} = -\frac{1}{2}\int dr \int dr' \left[\sum_{\sigma} \frac{|\gamma_{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{|\gamma_{\sigma\overline{\sigma}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right], \tag{2.3}$$

em que $\overline{\sigma}$ denota spin oposto de σ.

Definindo, neste contexto, a densidade *staggered* ou magnetização *staggered* $\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ por,

$$\begin{aligned} \gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') &\equiv \gamma_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}',\mathbf{r}), \\ \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= \sum_{i}^{N} \Psi_i(\mathbf{r}',\uparrow)\Psi_i(\mathbf{r},\downarrow). \end{aligned} \tag{2.4}$$

Assim, substituindo a Eq.(2.4) na Eq.(2.3) encontramos que,

$$E_{\mathrm{X}} = -\int dr \int dr' \left[\sum_{\sigma} \frac{1}{2}\frac{|\gamma_{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{|\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right]. \tag{2.5}$$

O primeiro termo da equação acima é a conhecida energia de troca paramagnética do formalismo HF padrão. Já o segundo termo, expresso em termos de $\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, é de agora em diante chamado de Hartree *Staggered* e denotado por $U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}]$. Observe que sua contribuição para E_{X} é negativa, resultando também numa contribuição que reduz a energia total. No caso do gás de elétrons homogêneo ele conduz ao mecanismo para a transição para o estado SDW. Assim, a inclusão desta variável permite tratar exatamente uma importante parte da energia de troca e correlação que tende a estabilizar a SDW. Portanto, espera-se que a densidade *staggered* seja mais natural para descrever estados não colineares, uma vez que o mesmo leva em conta explicitamente correlações não locais dependentes de spin entre partículas nos sítios $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$.

Uma motivação independente para se introduzir esta densidade é fornecida por uma analogia com supercondutividade [46]: da mesma forma que um estado com valor médio $\widehat{\Psi}^{\dagger}_{\uparrow}(\mathbf{r})\widehat{\Psi}^{\dagger}_{\downarrow}(\mathbf{r}')$ diferente de zero diminui a energia com relação a um estado paramagnético pela formação

de um estado singleto de elétrons (resultando num estado fundamental BCS[5]), um estado com valor médio $\widehat{\Psi}^{\dagger}_{\uparrow}(\mathbf{r})\widehat{\Psi}_{\downarrow}(\mathbf{r}')$ diferente de zero diminui a energia do estado fundamental por emparelhamento de elétrons-buracos num estado tripleto que é característico dos estados AFM e SDW [6, 7]. No Apêndice(A) fazemos uma comparação entre o presente formalismo e o da DFT para supercondutores.

Em suma, para escrevermos uma generalização da DFT para tratar AFM não colinear devemos considerar que:

(i) os orbitais de partículas independentes sejam spinores e não simplesmente um produto das partes espacial e de spin;

(ii) tenha a densidade *staggered* como uma das densidades básicas e

(iii) seja capaz de descrever correlações antiferromagnéticas não colineares e dependentes de spin.

2.2.3 Teorema de Hohenberg e Kohn Generalizado

O Hamiltoniano para a qual a DFT foi originalmente desenvolvida é dado por,

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}, \tag{2.6}$$

em que,

$$\widehat{T} = \sum_{\sigma} \int dr \Psi^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \tag{2.7}$$

é a energia cinética e,

$$\widehat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int dr \int dr' \Psi^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi^{\dagger}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \tag{2.8}$$

[5] Na realidade $\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ está relacionada com o parâmetro de ordem BCS via uma transformação partícula-buraco.

é a interação Coulombiana. Finalmente,

$$\widehat{V} = \sum_{\sigma} \int dr[v_{\sigma}(\mathbf{r}) - \mu]\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \tag{2.9}$$

sendo $v_{\sigma}(\mathbf{r})$ e μ os potenciais externo e químico, respectivamente.

A fim de construir uma generalização da DFT e satisfazer as três condições da seção anterior, introduzimos no Hamiltoniano a matriz densidade (Eq.(2.2)). Assim, substituindo na Eq.(2.9) $\widehat{V}$ por,

$$\widehat{V'} = \sum_{\sigma\sigma'} \int dr \int dr' v_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}'), \tag{2.10}$$

podemos separar $v_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ em partes diagonal e não diagonal no espaço de spin e assumir que a parte diagonal é local na posição do espaço,

$$v_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv (v_{\sigma}(\mathbf{r}) - \mu)\delta_{\sigma\sigma'}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \mathcal{S}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta_{\overline{\sigma}\sigma'}. \tag{2.11a}$$

Comparando com a Eq.(2.9), identificamos $v_{\sigma}(\mathbf{r})$ como o potencial externo, sendo $\mathcal{S}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ uma característica da presente aproximação, chamado de potencial *staggered*. Substituindo na Eq.(2.11a) a Eq.(2.10) temos,

$$\begin{aligned}\widehat{V'} &= \sum_{\sigma} \int dr v_{\sigma}(\mathbf{r})\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) + \int dr \int \mathbf{dr}'\mathcal{S}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') \\ &+ \int dr \int \mathbf{dr}'\mathcal{S}_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}',\mathbf{r})\Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}').\end{aligned} \tag{2.12}$$

Com as definições,

$$\widehat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \tag{2.13}$$

$$\widehat{\rho}_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}'), \tag{2.14}$$

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) \equiv \mathcal{S}_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) \tag{2.15}$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

e a propriedade de simetria[6],

$$\mathcal{S}_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r},\mathbf{r}')^* = \mathcal{S}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}',\mathbf{r}), \tag{2.16}$$

podemos escrever (2.12) como,

$$\widehat{V'} = \int dr v(\mathbf{r})\widehat{n}(\mathbf{r}) + \int dr \int \mathbf{dr}' \left[\mathcal{S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\widehat{\rho}_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + h.c.\right], \tag{2.17}$$

em que $h.c.$ denota o hermitiano conjugado. O primeiro termo descreve o acoplamento da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ com o potencial externo $v(\mathbf{r})$ e o potencial químico μ. De uma forma similar, o último termo da equação acima, descreve o acoplamento da densidade *staggered* com um potencial *staggered* externo $\mathcal{S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$.

Portanto, escrevemos o Hamiltoniano de muitos corpos SDW como,

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} + \widehat{\mathcal{S}} + \widehat{\mathcal{S}}^{\dagger}, \tag{2.18}$$

em que o primeiro termo é dado pela Eq.(2.7), o segundo pela Eq.(2.8) e os três últimos pela Eq.(A.1) do Apêndice A.

A inclusão deste potencial permite escrever explicitamente o Hamiltoniano em termos da densidade *staggered*. Portanto, agora é simples adaptar (ou melhor, generalizar) a prova original do teorema de HK - que se baseia na redução a um absurdo - para a Eq.(2.18). Assim escrevemos,

$$\widehat{H}\left|\psi^{GS}\right\rangle = E^{GS}\left|\psi^{GS}\right\rangle, \tag{2.19}$$

em que ψ^{GS} se refere à função de onda do estado fundamental (*ground state* - GS). A solução desta equação mostra que ψ^{GS} é um funcional dos campos externos $\{v_\sigma(\mathbf{r}), S(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}$. As correspondentes densidades do estado fundamental são dadas pelo conjunto $\{n^{GS}, \rho_s^{GS}\}$.

Agora consideramos um estado fundamental $\psi'^{GS} \neq \psi^{GS}$, produzido pelos campos externos

[6] A hermiticidade do Hamiltoniano exige que $\mathcal{S}_{\sigma'\sigma}(\mathbf{r}',\mathbf{r})^* = \mathcal{S}_{\sigma'\sigma}(\mathbf{r}',\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})^* = v(\mathbf{r})$.

$\{v'_\sigma(\mathbf{r}), S'(\mathbf{r},\mathbf{r}')\} \neq \{v_\sigma(\mathbf{r}), S(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}$. Este estado conduz às densidades $\{n'^{GS}, \rho_s'^{GS}\}$. O Hamiltoniano que contém $\{v'_\sigma(\mathbf{r}), S'(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}$ é denotado por $\widehat{H}'$. Aplicando o princípio variacional para o Hamiltoniano $\widehat{H}$ temos,

$$\begin{aligned} E^{GS} &= \langle\psi^{GS}|\,\widehat{H}\,|\psi^{GS}\rangle < \langle\psi'^{GS}|\,\widehat{H}\,|\psi'^{GS}\rangle\,, \\ &= \langle\psi'^{GS}|\,\widehat{H}'\,|\psi'^{GS}\rangle + \langle\psi'^{GS}|\,\widehat{H}-\widehat{H}'\,|\psi'^{GS}\rangle\,, \\ &= E'^{GS} + \langle\psi'^{GS}|\,\widehat{H}-\widehat{H}'\,|\psi'^{GS}\rangle\,, \end{aligned} \tag{2.20}$$

e de forma análoga para o Hamiltoniano $\widehat{H}'$,

$$\begin{aligned} E'^{GS} &= \langle\psi'^{GS}|\,\widehat{H}'\,|\psi'^{GS}\rangle < \langle\psi^{GS}|\,\widehat{H}'\,|\psi^{GS}\rangle\,, \\ &= \langle\psi^{GS}|\,\widehat{H}\,|\psi^{GS}\rangle + \langle\psi^{GS}|\,\widehat{H}'-\widehat{H}\,|\psi^{GS}\rangle\,, \\ &= E^{GS} + \langle\psi^{GS}|\,\widehat{H}'-\widehat{H}\,|\psi^{GS}\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.21}$$

Somandos as Eqs.(2.20) e (2.21), subtraindo $E^{GS} + E'^{GS}$ e calculando os valores esperados das densidades obtemos,

$$\int dr\,\left(n^{GS}[v-v'] + n'^{GS}[v'-v]\right) < \int dr \int dr'\,\left(\rho'_s[S-S'] + \rho'_s[S'-S]\right) + h.c., \tag{2.22}$$

em que todos os argumentos foram suprimidos para facilitar a notação.

Assumindo que $\left(n^{GS}, \rho_s^{GS}\right) \equiv \left(n'^{GS}, \rho_s'^{GS}\right)$ temos uma contradição, $0 < 0$, mostrando que a suposição, $\psi'^{GS} \neq \psi^{GS}$, é incorreta. Isto significa que ψ^{GS} é um funcional das densidades do estado fundamental. Consequentemente estas densidades contém uma completa informação sobre o estado fundamental do sistema. Uma vez que as mesmas são, por construção, funções de ψ^{GS}, se estabelece um mapeamento entre elas e as funções de ondas para o estado fundamental. Portanto, concluimos que:

(i) A função de onda do estado fundamental é um funcional do conjunto das densidades

$\{n^{GS}, \rho_s^{GS}\}$, isto é, $\psi^{GS} = \psi^{GS}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_s]$.

(*ii*) A energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_s] = E_v + E_S + F_{HK}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_s], \tag{2.23}$$

em que o funcional de Hohenberg e Kohn F_{HK} é definido como o valor esperado no estado fundamental

$$F_{HK} = \langle \psi^{GS} | \widehat{T} - \widehat{U} | {}^{GS}\psi \rangle , \tag{2.24}$$

e E_v e E_S são os valores esperados de $\widehat{V}$ e $\widehat{S} + \widehat{S}^\dagger$, respectivamente. O funcional F_{HK} é universal no sentido de que independe dos potenciais externos $\{v_\sigma, S\}$.

(*iii*) O funcional da energia do estado fundamental é minimizado pelas densidades $\{n^{GS}, \rho_s^{GS}\}$.

Estas três afirmações finalizam a prova do teorema de HK generalizado para a DFT-SDW.

2.2.4 Equações de Kohn e Sham Generalizadas

Para obter a equação de partículas independentes, que permite tratar exatamente o funcional da energia cinética T_s em termos dos orbitais de partículas independentes, introduzimos um sistema auxiliar que permite mapear o sistema interagente por escolha adequada dos potenciais efetivos $v_{\text{eff}\sigma}(\mathbf{r})$ e $S_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. O Hamiltoniano deste sistema é descrito por,

$$\widehat{H}_{\text{eff}} = \widehat{T}_{\text{s}} + \widehat{V}_{\text{eff}} + \widehat{\mathcal{S}}_{\text{eff}} + \widehat{\mathcal{S}}^\dagger_{\text{eff}}, \tag{2.25}$$

em que $\widehat{T}_{\text{s}}$ é definido na Eq.(2.7) e os três últimos termos são definidos na Eq.(A.1) do Apêndice A com $v_{\text{eff}\sigma}(\mathbf{r})$ e $\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ substituindo $v_\sigma(\mathbf{r})$ e $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Como consequência dos termos $\widehat{\Psi}^\dagger_\uparrow(\mathbf{r})\widehat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{r}')$ e $\widehat{\Psi}^\dagger_\downarrow(\mathbf{r})\widehat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{r}')$ que aparecem via $\widehat{\mathcal{S}}_{\text{eff}}$ e $\widehat{\mathcal{S}}^\dagger_{\text{eff}}$, o Hamiltoniano da Eq.(2.25) não é diagonal no espaço de spin. Assim, para diagonalizá-lo fazemos uma transformação canônica dos operadores de campo $\widehat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r})$ para novos operadores

de quasi-partículas γ_n,

$$\widehat{\Psi}_\tau(\mathbf{r}) = \sum_n \varphi_{\tau n}\gamma_n, \tag{2.26}$$

onde os coeficientes $\varphi_{\tau n}$ precisam ser determinados e em que $n = k\sigma$ é um conjunto completo de números quânticos. Esta transformação acopla spin up e spin down do mesmo modo que a transformação de Bogolubov acopla partícula e buraco na supercondutividade [48].

A transformação (2.26) diagonaliza a Eq.(2.25) se os coeficientes satisfizerem,

$$\begin{pmatrix} \widehat{h}_{\text{eff}\uparrow} & \int dr' \ldots \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ \int dr' \ldots \mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) & \widehat{h}_{\text{eff}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{n\uparrow} \\ \varphi_{n\downarrow} \end{pmatrix} = \epsilon_n \begin{pmatrix} \varphi_{n\uparrow} \\ \varphi_{n\downarrow} \end{pmatrix}, \tag{2.27}$$

em que,

$$\widehat{h}_{\text{eff}\sigma} = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff}\sigma}(\mathbf{r}) - \mu\right). \tag{2.28}$$

Estas são as desejadas equações de Kohn e Sham -SDW. Os potenciais efetivos são determinados por,

$$v_{\text{eff}\sigma}(\mathbf{r}) = v_\sigma(\mathbf{r}) + \int dr' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E^{\text{red}}_{\text{XC}}[n,\rho_{\text{S}}]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.29}$$

e

$$\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathcal{S}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \frac{\rho^*_{\text{s}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E^{\text{red}}_{\text{XC}}[n,\rho_{\text{S}}]}{\delta \rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}, \tag{2.30}$$

em que $E^{\text{red}}_{\text{XC}}[n,\rho_{\text{S}}]$ é o funcional de troca e correlação reduzido e é definido por,

$$F[n,\rho_{\text{S}}] \equiv T_s[n,\rho_{\text{S}}] + \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int dr \int dr' \frac{\rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho^*_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E^{\text{red}}_{\text{XC}}[n,\rho_{\text{S}}]. \tag{2.31}$$

As densidades são expressas em termos das autofunções da Eq.(B.13) por,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n\sigma} \varphi^*_{n\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{n\sigma}(\mathbf{r}) \tag{2.32}$$

e

$$\rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_n \varphi^*_{n\uparrow}(\mathbf{r})\varphi_{n\downarrow}(\mathbf{r}'), \tag{2.33}$$

em que a soma é estendida a todos os orbitais acupados. Essas equações são resolvidas de maneira autoconsistente juntamente com as Eqs.(B.13). Para finalizar esta seção, nos Apêndices (B) e (C) obtemos detalhadamente a equação de KS e as expressões para os potenciais efetivos, respectivamente.

2.2.5 Expressão para a Energia Total

O teorema de Hohenberg e Kohn generalizado garante que a energia total do sistema de elétrons interagentes é um funcional exato das densidades $(n, \rho_{\rm S})$. Portanto a energia total pode ser calculada por,

$$E[n, \rho_{\rm S}] = T[n, \rho_{\rm S}] + V_{\rm ext}[n] + U[n, \rho_{\rm S}] + (\mathcal{S}_{\rm ext}[\rho_{\rm S}] + c.c.). \tag{2.34}$$

O problema agora é encontrar o funcional da energia total. Kohn e Sham resolveram este problema extraíndo da equação acima (sem o termo *staggered*) todos os funcionais conhecidos [19]. Procedendo de maneira análoga obtemos,

$$E[n, \rho_{\rm S}] = T_{\rm S}[n, \rho_{\rm S}] + V_{\rm ext}[n] + U_{\rm H}[n] + U_{\rm X}[\rho_{\rm S}] + (\mathcal{S}_{\rm ext}[\rho_{\rm S}] + c.c) + E_{\rm XC}[n, \rho_{\rm S}], \tag{2.35}$$

em que $T_{\rm S}[n, \rho_{\rm S}]$ é o termo de energia cinética não interagente, $U_{\rm H}[n]$ e $U_{\rm X}[\rho_{\rm S}]$ são os termos Hartree e Hartree *Staggered* (ver Apêndice C) e, todas as contribuições da energia de troca e correlação não conhecidas são colocadas no funcional $E_{\rm XC}[n, \rho_{\rm S}]$. Agora somando e subtraindo os campos Hartree e troca e correlação,

$$\begin{aligned} E[n, \rho_{\rm S}] &= T_{\rm S}[n, \rho_{\rm S}] + \int dr n(\mathbf{r})(v_{\rm ext}(\mathbf{r}) - \mu) + \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int dr \int dr' \frac{|\rho_{\rm S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm ext}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + c.c.\right] \pm \int dr n(\mathbf{r}) v_{\rm H}(\mathbf{r}) \pm \int dr n(\mathbf{r}) v_{\rm XC}(\mathbf{r}) \\ &\pm \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + c.c.\right] \pm \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + c.c.\right] \\ &+ E_{\rm XC}[n, \rho_{\rm S}]. \end{aligned} \tag{2.36}$$

Usando as Eq.(C.8) e (C.9) do Apêndice C para os potenciais efetivos e após um pouco de álgebra encontramos,

$$\begin{aligned} E[n,\rho_{\rm S}] &= \overbrace{T_{\rm S}[n,\rho_{\rm S}] + \int dr n(\mathbf{r})(v_{\rm eff}(\mathbf{r}) - \mu) + \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + c.c.\right]}^{E_{\rm S}} \\ &- \int dr n(\mathbf{r}) v_{\rm XC}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm XC}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right. \\ &\left. + c.c.\right] + \int dr \int dr' \frac{|\rho_{\rm S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]. \end{aligned} \tag{2.37}$$

Para finalizar, observemos que a energia do estado fundamental do sistema não interagente é simplesmente a soma das energias dos orbitais ocupados. Assim,

$$\begin{aligned} E[n,\rho_{\rm S}] &= \sum_{n,\rm ocup} \varepsilon_n - \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int dr n(\mathbf{r}) v_{\rm XC}(\mathbf{r}) + \int dr \int dr' \frac{|\rho_{\rm S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &- \int dr \int dr' \left[\rho_{\rm S}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathcal{S}_{\rm XC}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + c.c.\right] + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]. \end{aligned} \tag{2.38}$$

Portanto, uma vez resolvida a equação de KS para uma dada aproximação do funcional de troca e correlação, a equação acima pode ser imediatamente resolvida. Note que se $\mathcal{S}_{\rm XC} \equiv \rho_{\rm S} \equiv 0$ a Eq.(2.38) se reduz a bem conhecida expressão para energia total da DFT padrão.

2.2.6 Funcional de Troca e Correlação $E_{\rm XC}[n]$

Uma das principais tarefas na DFT é encontrar uma aproximação boa e viável para o funcional de troca e correlação $E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]$. Tradicionalmente utilizamos a famosa LDA em que a energia de troca e correlação é tratada como se a densidade fosse constante dentro de uma pequena região local, sendo igual à densidade do gás de elétrons com densidade $n^{\rm hom} \equiv n(\mathbf{r})$,

$$E_{\rm XC}[n] \approx E_{\rm XC}^{\rm LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{\rm XC}^{\rm hom} dr \tag{2.39}$$

e consequentemente,

$$v_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) \approx v_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}} + n(\mathbf{r})\frac{d\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}}{dn}, \tag{2.40}$$

em que $\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}} \equiv \varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}(n)$ é a energia de troca e correlação por elétron, do gás de elétrons homôgeneo com densidade n, que é conhecido precisamente da teoria de muito corpos. $v_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação.

Como incluímos uma variável que leva em conta possíveis não colineariedades do sistema, não podemos de imediato aplicar a LDA, uma vez que a mesma foi formulada dentro da DFT tradicional não incorporando assim a densidade *staggered*. Portanto, precisamos de uma aproximação para considerar os efeitos das correlações *staggered*. Dentre as várias propostas para a dependência de ρ_{S} apresentadas por Capelle e Oliveira, utilizamos em nosso estudo do modelo de Hubbard a aproximação $U\alpha$ [3]. Os motivos que nos levaram a optar por tal aproximação foram: (i) sua simplicidade e (ii) seu sucesso na aplicação a dois modelos simples [3] (o gás de elétrons em uma dimensão com interação de curto alcançe e o gás de elétrons com interações de Coulomb).

Primeiramente vamos reescrever a Eq.(2.31) definindo alguns termos,

$$F[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}] \equiv T_{\mathrm{s}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}] + U_{\mathrm{H}}[n_\uparrow, n_\downarrow] - U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] + E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{red}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}], \tag{2.41}$$

em que,

$$U_{\mathrm{H}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{2.42}$$

é a repulsão eletrostática padrão (termo Hartree) e

$$U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] = \int dr \int dr' \frac{\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho_{\mathrm{S}}^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{2.43}$$

chamamos de termo Hartree *staggered* em analogia à Eq.(2.42). Este termo resulta da parte não diagonal da energia de troca do método Hartree-Fock generalizado [3].

Podemos observar que o termo Hartree *staggered* não foi incluído no $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{red}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}]$, Eq.(2.31),

mas tratado de forma análoga ao termo Hartree padrão. Desta maneira, definimos o funcional de troca e correlação por,

$$E_{\mathrm{XC}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}] := -U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] + E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{red}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}]. \tag{2.44}$$

Uma primeira aproximação que pode de imediato ser feita é considerar que o primeiro termo da equação acima representa a contribuição mais importante para as correlações *staggered* não locais. Desta forma, o segundo termo do lado direito da equação acima pode ser aproximado pela tradicional LDA em termos somente de n. Assim,

$$E_{\mathrm{XC}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}] \approx -U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] + E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow], \tag{2.45}$$

em que $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ é a aproximação da densidade local.

Contudo, com o uso direto do termo $U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}]$ juntamente com a LDA podemos superestimar as correlações *staggered*. Como a dependência dessas correlações foram desprezadas no funcional $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ e, do gás de elétrons, sabemos que $U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}]$ induz uma SDW [3], a maneira mais simples em contornar isto é modificar o primeiro termo do lado direito da Eq.(2.45) de tal forma que a dependência de ρ_{S} no segundo termo seja aproximadamente levada em conta. Assim, no mesmo espírito da popular aproximação $X\alpha$ temos,

$$E_{\mathrm{XC}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \rho_{\mathrm{S}}] \approx -\alpha U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] + E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow], \tag{2.46}$$

em que α é um parâmetro ajustável[7]. Esta é a aproximação $U\alpha$.

[7]Diversos critérios para ajuste do parâmetro α podem ser propostos. Um exemplo é a comparação com o *Ansatz* de Bethe para o sistema uniforme.

2.2.7 Ciclo Autoconsistente

Descrevemos aqui os passos necessários para se obter a autoconsistência no sistema Kohn-Sham.

1. Escolhemos uma aproximação para o funcional de troca e correlação $E_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}]$ e calculamos a derivada funcional $v_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}](\mathbf{r})$ e $\mathcal{S}_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, a partir das Eqs. (C.3) e (C.5) do Apêndice C.5.

2. "Chutamos" algum valor inicial para as densidades $n_0(\mathbf{r})$ e $\rho_{\mathrm{S},0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

3. Calculamos $v_{\mathrm{eff}}[n, \rho_{\mathrm{S}}](\mathbf{r})$ e $S_{\mathrm{eff}}[n, \rho_{\mathrm{S}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ das Eqs.(C.8) e (C.9) do Apêndice C.5, respectivamente.

4. Resolvemos a Eq.(B.13) do Apêndice B para estes potenciais.

5. Usamos as Eqs.(2.32) e (2.33) para construir as novas densidades, $n_1(\mathbf{r})$ e $\rho_{\mathrm{S},1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ dos orbitais resultantes.

6. O critério de convergência foi encontrado? (convergência na energia total)

   (a) **Sim**: vai para o passo 7

   (b) **Não**: usamos a nova densidade para iniciar o cilco a partir do passo 3.

7. Calcula-se as quantidades primárias resultante da convergência

   (a) Densidade do estado fundamental $n^0(\mathbf{r})$.

   (b) Densidade *staggered* do estado fundamental $\rho_{\mathrm{S}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

8. Calcula-se várias quantidades secundárias, tais como

   (a) Energia do estado fundamental E^{GS}(da Eq.(5.5))

   (b) Estrutura de banda Kohn-Sham.

(c) Constante de rede, etc.

(d) Parâmetro de ordem AFM e vetor de onda da SDW.

Capítulo 3

O Modelo de Hubbard e Métodos Numéricos

Neste Capítulo apresentamos (i) o modelo de Hubbard, que foi o modelo escolhido para fazer os primeiros testes do novo procedimento da DFT para magnetismo não-colinear e (ii) todo aparato numérico utilizado na diagonalização exata do mesmo, a fim de comparações com resultados numéricos advindos do sistema Kohn-Sham. A organização do Capítulo é a seguinte: Na Seção(3.1) apresentamos o modelo de Hubbard. Na Seção(3.3) damos uma breve descrição do método de força bruta, destacando aqui a implementação numérica da invariância translacional, uma descrição qualitativa sobre o operador translacional é dada no Apêndice D. Na Seção(3.4) descrevemos o algoritmo de Lanczos. Na Seção(3.5) descrevemos o armazenamento esparso de matrizes, que foi de suma importância dentro de todo o processo numérico e, por fim, na Seção(3.6) descrevemos a diagonalização iterativa que foi considerada como um cálculo auxiliar para verificarmos os resultados numéricos das seções anteriores. Posteriormente pretendemos aplicá-la no formalismo do Grupo de Renormalização da Matriz Densidade, que é uma das técnicas numéricas mais poderosas para estudar sistemas eletrônicos fortemente correlacionados.

3.1 O Modelo de Hubbard

Consideramos um modelo que é simples o suficiente para permitir uma solução exata ou, pelo menos, muito precisa do problema de muitos corpos e que ao mesmo tempo contenha suficiente complexidade para ser capaz de esclarecer a física do sistema real. O mais popular, e provavelmente o modelo físico mais simples para descrever elétrons itinerantes correlacionados sobre uma rede, é dado pelo bem conhecido Modelo de Hubbard.

O modelo de Hubbard é um dos mais interessantes na área de sistemas fortemente correlacionados por ser aplicável em diversos fenômenos físicos tais como: ferromagnetismo [49], ferrimagnetismo [50], líquido de Tomonaga-Luttinger [51], antiferromagnetismo [52], supercondutividade [53] etc. Esse modelo pode ser resolvido exatamente em uma dimensão por *Ansatz* de Bethe ou, no caso de inomogeneidade, para pequenos *clusters* permitindo assim explorar alguns aspectos fundamentais da DFT.

3.1.1 Definição do Modelo de Hubbard

Consideremos que um cristal real possa ser representado por uma rede de tamanho L, formada por um conjunto de sítios $i, j, \ldots$, e que cada sítios dessa rede represente um dado sítio atômico do cristal. No modelo de Hubbard padrão esta situação é consideravelmente simplificada assumindo que cada átomo possui apenas um orbital eletrônico e que o correspondente estado orbital é não-degenerado [54]. A idéia por trás dessa hipótese é que os elétrons em outros estados não desempenham papel importante para a física de baixas energias que estamos interessados e podem ser desconsiderados em uma primeira aproximação, conforme ilustrado na Fig.(3-1).

O Hamiltoniano de Hubbard é definido, em linguagem de segunda quantização, pela soma [55],

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij\sigma} \left(t_{ij} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + h.c. \right) + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \tag{3.1}$$

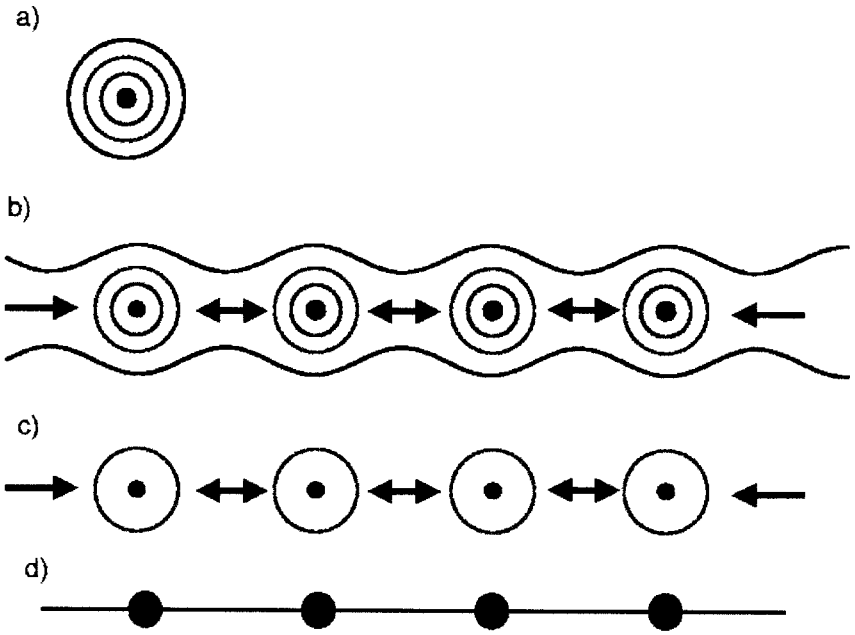

Figura 3-1: Diagrama esquemático que explica a filosofia da descrição *tight-binding*. Em (a) temos um átomo multieletrônico com diferentes orbitais. Em (b) temos um sólido que nada mais é que uma justaposição de átomos. Nele os elétrons nos orbitais mais externos (preto) tornam-se itinerantes, enquanto que os elétrons nos órbitais mais internos (vermelhos) permanecem mais localizados no sítio atômico. Em (c) consideramos os elétrons nas orbitas intermediárias (azul), que assumimos desempenhar papel essencial na determinação de vários aspectos da física de baixa energia do sistema. Já em (d), se as órbitas azuis são não-degeneradas, temos um modelo de rede em que os elétrons podem permanecer no sítio ou saltar de um sítio ao outro da rede [54].

em que, como usual, $c^\dagger_{i\sigma}(c_{i\sigma})$ refere-se ao operador de criação (aniquilação) de um elétron no sítio i com spin σ e $n_{i\sigma} = c^\dagger_{i\sigma}c_{i\sigma}$ é o operador número. $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ denota as duas orientações de spin. Os operadores $c^\dagger_{i\sigma}$e $c_{i\sigma}$ obedecem às relações de anticomutação,

$$\left\{c^\dagger_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\right\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{3.2}$$

e

$$\left\{c^\dagger_{i\sigma}, c^\dagger_{j\sigma'}\right\} = \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} = 0, \tag{3.3}$$

sendo $\{A, B\} = AB + BA$.

Neste modelo a dinâmica dos elétrons de valência é estabelecida pela competição de dois

termos simples. O primeiro termo representa a contribuição devido a energia cinética e é responsável pelo *hopping* eletrônico entre os sítios. Quando $i = j$ temos $\sum_{i\sigma} t_{ii} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma}$, que representa o potencial externo. Os elementos de *hopping* t_{ij} são reais e satisfazem à condição de simetria $t_{ij} = t_{ji}$, e são dados por,

$$t_{ij} \equiv t(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) \right) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}, \tag{3.4}$$

no qual $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ são as funções de Wannier centradas na posição $\mathbf{R}_i$ do sistema estudado. Não é difícil mostrar que o espectro de energia do Hamiltoniano é invariante sob mudança de $t_{ij} \longrightarrow -t_{ji}$ [33].

A segunda contribuição no Hamiltoniano representa a repulsão de Coulomb local que atua entre dois elétrons que ocupam o mesmo sítio atômico. O parâmetro de interação U é real e $U > 0$. Seu valor é dado por,

$$U = \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{|\phi(\mathbf{r})|^2 |\phi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \tag{3.5}$$

A importância relativa entre energia cinética e a energia de Coulomb pode ser caracterizada pelo parâmetro adimensional U/t.

Apesar de sua simplicidade, este Hamiltoniano tem desempenhado um papel importante no entendimento de propriedades de muitos corpos de metais e, particularmente, de sistemas magnéticos em uma e três dimensões. A literatura sobre o modelo de Hubbard é muito extensa e diversificada. Do ponto de vista de *cluster* físicos e em conexão com o presente trabalho, as referências [25],[27] e [28] são particularmente relevantes. Gunnarsson e Schönhammer utilizaram o modelo de Hubbard no estudo do problema do gap [29, 30] e subsequentemente para comparar a superfície de Fermi-Kohn-Sham com a superfície de Fermi exata [31, 32]. Miguel *at al.* utilizaram esse modelo para estudar o magnetismo não colinear via aproximação não restrita de Hartree Fock [56]. Neste trabalho utilizamos o modelo de Hubbard para testar a

proposta de generalização da DFT [3, 4], descrita no Capítulo 2, e estudar, consequentemente, a formação de onda de densidade de spin colinear e não colinear.

3.2 Métodos Numéricos

Com métodos numéricos podemos diagonalizar o Hamiltoniano e calcular seus autovalores, possibilitando comparações com resultados obtidos analiticamente ou uma análise da solução do problema. Para tanto escrevemos o Hamiltoniano do sistema em uma base apropriada; a partir desse ponto, a diagonalização é feita de forma direta, obtendo-se todos os autovalores e autovetores. Esta abordagem, por ser direta, é conhecida como força bruta. A desvantagem deste processo é que a matriz do Hamiltoniano cresce exponencialmente com o tamanho da rede L; portanto, mesmo para cadeias ainda pequenas temos matrizes de grande dimensão, o que torna a sua diagonalização impraticável. Por exemplo, para banda semi-preenchida, ou seja $n = \frac{N}{L} = 1$ e S_z mínimo, a dimensão do espaço de Hilbert $D = \begin{pmatrix} N \\ N_\uparrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N \\ N_\downarrow \end{pmatrix}$ é $D = 853776$, 2944656 e 11778624 para $N = 12{,}13$ e 14 respectivamente. N denota o número de elétrons da rede e N_σ o número de elétrons com spins σ. Consegue-se por métodos diretos diagonalizar matrizes de dimensões máximas aproximadamente entre 4000 e 4800. Para estudarmos cadeias maiores, usamos o método proposto por Lanczos [57], onde calculamos os autovalores mais baixos e alguns estados excitados.

3.3 Força Bruta com Implementação de Simetrias

A idéia principal foi construir um programa que diagonalizasse o Hamiltoniano do modelo de Hubbard sem usar métodos numéricos mais sofisticados, utilizando apenas parte das simetrias do modelo. Neste método, recorremos aos seguintes recursos matemáticos e físicos:

3.3.1 A Base

O primeiro passo é escrever a nossa base adequadamente. Consideremos uma cadeia com L sítios; cada sítio pode ter quatro diferentes configurações que são representadas por números inteiros entre 0 e 3, da seguinte forma

$\emptyset$	$\Leftrightarrow$	0
$\uparrow$	$\Leftrightarrow$	1
$\downarrow$	$\Leftrightarrow$	2
$\uparrow\downarrow$	$\Leftrightarrow$	3

,

ou seja, vazio (0), um elétron com spin *up* (1), um elétron com spin *down* (2) e dois elétrons (3).

Cada sítio pode ter quatro configurações e como temos L sítios, o número total de estados é 4^L. Para representar todos os estados, vamos utilizar o intervalo de números inteiros entre 0 e $4^L - 1$. Qualquer número inteiro nesse intervalo é escrito na base 4 na forma,

$$n = a_0 4^0 + a_1 4^1 + \ldots + a_{L-1} 4^{L-1}, \tag{3.6}$$

em que a_j são números inteiros entre 0 e 3. Para calcularmos a_0 devemos dividir o número n por 4, e o resto da divisão é o coeficiente a_0, com o resultado da divisão podemos calcular a_1, dividimos este resultado por 4, e o seu resto é o a_1, seguimos pegando cada resultado e dividindo novamente por 4 e a cada resto da $j+1$ divisão fornecerá o valor de a_j. Escrita a base dessa maneira, cada valor a_j vai representar a configuração do sítio $j+1$.

3.3.2 Ordenamento dos Operadores

Uma questão importante que surge ao trabalhar com cadeias quânticas é a maneira como iremos ordenar os estados [59]. Esta questão é irrelevante em Hamiltonianos bosônicos, pois os operadores associados ao modelo obedecem às relações de comutação, já operadores associados

a férmions obedecem à relações de anticomutação e devemos ter uma atenção maior nesses casos. Para entender a razão disto, vejamos o exemplo:

$$|\uparrow\downarrow, \emptyset, \emptyset\rangle ,$$

em que $|\emptyset\rangle$ representa o vácuo, pode ser descrito

$$c^\dagger_{1\uparrow}c^\dagger_{1\downarrow}c^\dagger_{3\downarrow}\,|\emptyset\rangle \;\; , \; c^\dagger_{3\downarrow}c^\dagger_{1\downarrow}c^\dagger_{1\uparrow}\,|\emptyset\rangle \;\; \text{ou} \; c^\dagger_{1\downarrow}c^\dagger_{3\downarrow}c^\dagger_{1\uparrow}\,|\emptyset\rangle ,$$

que diferem apenas por um sinal. Desta forma devemos escolher um ordenamento (seja ela qual for) para representação do espaço de Fock. Escolhemos, por convenção nossa e a partir de agora, que os operadores de criação atuam com prioridade nos sítios de índices mais baixos e com elétrons com spin *up*, conforme ilustrado abaixo,

Sítio i	$c^\dagger_{i\sigma}\,\|\emptyset\rangle$
$\|\emptyset\rangle$	$\|\emptyset\rangle$
$\|\uparrow\rangle$	$c^\dagger_{i\uparrow}\,\|\emptyset\rangle$
$\|\downarrow\rangle$	$c^\dagger_{i\downarrow}\,\|\emptyset\rangle$
$\|\downarrow\uparrow\rangle$	$c^\dagger_{i\uparrow}c^\dagger_{i\downarrow}\,\|\emptyset\rangle$

.

Esta ordem é importante para se calcular os elementos não diagonais do Hamiltoniano que, no modelo de Hubbard, terão valor $+t$ ou $-t$. Na base que escolhemos - espaço de ocupação dos elétrons - o termo de interação é diagonal e não gera nenhum novo estado quando aplicamos, por exemplo,

$$U\sum_{i=1}^{5} c^\dagger_{i\uparrow}c_{i\uparrow}c^\dagger_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\,|\uparrow\downarrow, \emptyset, \downarrow, \emptyset, \uparrow\downarrow\rangle = 2U\,|\uparrow\downarrow, \emptyset, \downarrow, \emptyset, \uparrow\downarrow\rangle .$$

Já o termo de *hopping* produzirá vários termos. O número de termos produzidos depende do particular estado em que se está fazendo a aplicação. Cada elétron com spin σ ($\uparrow$ ou $\downarrow$) mover-se-á ao sítio vizinho se este não estiver ocupado por um elétron de mesmo spin σ.

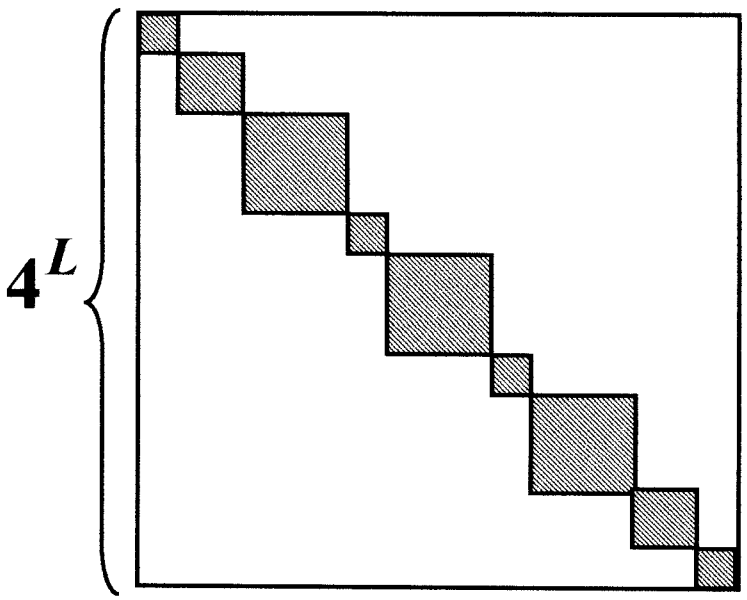

Figura 3-2: Ilustração pictórica da separação da matriz em blocos diagonais.

3.3.3 Simetrias

Como a dimensão da matriz a ser diagonalizada cresce exponencialmente com o tamanho da rede (4^L), já com poucos sítios ($L \sim 6$) estaremos ultrapassando a capacidade de memória dos computadores convencionais. Assim para estudarmos cadeias maiores é imprescindível utilizarmos as simetrias envolvidas no hamiltoniano, tais como *conservação do número total de partículas* N, *conservação da componente* S_z *do spin*, *conservação do número de pares*, *conservação do spin total* S, *conservação da carga axial* J e etc.

Além dessas simetrias, que como convém lembrar cada hamiltoniano possui as suas, temos também as simetrias associadas a geometria das cadeias quânticas em si, tais como *simetria por reflexão* e *simetria translacional*. Portanto precisamos conhecer de maneira qualitativa as simetrias envolvidas no Hamiltoniano que se quer diagonalizar.

Cada simetria possui um determinado operador $\mathcal{O}$ que comuta com o hamiltoniano $\mathcal{H}$, ou seja,

$$[\mathcal{H}, \mathcal{O}] = 0. \tag{3.7}$$

Estas simetrias separam o Hamiltoniano em subespaços identificados por autovalores de $\mathcal{O}$, resultando uma forma bloco diagonal para $\mathcal{H}$, conforme ilustrado na Fig.(3-2). Se várias simetrias estão presentes no modelo estudado e seus operadores $\mathcal{O}$ comutam entre si, podemos combiná-las de forma a reduzir ainda mais a dimensão de cada bloco-diagonal. Desta forma é possível atingir cadeias um pouco maiores. Dentre as muitas simetrias que podemos utilizar, vamos descrever a seguir as utilizadas neste trabalho:

Conservação da Carga Total

O modelo de Hubbard conserva o número de elétrons com spin *up* e spin *down* (conservação da componente S^z do spin). Com a introdução do campo *staggered* perdemos esta conservação, porém, o número de partículas total continua a ser conservado. Assim,

$$\left[\mathcal{H}, \widehat{N}\right] = 0, \tag{3.8}$$

sendo $\widehat{N} = \sum_{i\sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma}$ o operador número de partícula.

Conservação do Spin Total

Podemos implementar ainda a conservação do spin total, o que será feito na Seção(3.6) ao discutirmos a diagonalização iterativa. O spin total em termos dos operadores de destruição e criação é dado por,

$$\widehat{S}^2 = \sum_{ij} \overrightarrow{S}_i \cdot \overrightarrow{S}_j = \sum_{ij} \left[\frac{1}{2}\left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+\right) + S_i^z S_j^z\right], \tag{3.9}$$

em que,

$$\begin{aligned} S_i^+ &= c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{i\downarrow}, \\ S_i^- &= c^{\dagger}_{i\downarrow} c_{i\uparrow}, \\ S_i^z &= \frac{1}{2}\left(c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{i\uparrow} - c^{\dagger}_{i\downarrow} c_{i\downarrow}\right). \end{aligned} \tag{3.10}$$

Conservação do Pseudospin

Esta conservação se deve à simetria partícula buraco (*particle-hole* - ph), o que implica que um nível duplamente ocupado tem a mesma energia que um nível vazio. Ela pode ser gerada por uma transformação ph que envolva somente um tipo de spin, isto é $c_{i\downarrow} \longrightarrow (-1)^i c^\dagger_{i\downarrow}$ [60, 63]. O operador carga possui as mesmas relações de comutação do spin definidos por,

$$\begin{aligned} J_i^+ &= \sum_i (-1)^i c^\dagger_{i\uparrow} c^\dagger_{i\downarrow}, \\ J_i^- &= \sum_i (-1)^i c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}, \\ J_i^z &= \frac{1}{2}\sum_i \left(c^\dagger_{i\uparrow} c_{i\uparrow} + c^\dagger_{i\downarrow} c_{i\downarrow} - 1 \right), \end{aligned} \tag{3.11}$$

em que J^z faz a distinção entre os níveis vazio e duplamente ocupado. De forma análoga ao spin total, também a implementamos na Seção(3.6).

Invariância Translacional

Com a conservação de carga acima mencionada, reduzimos a dimensão das matrizes que queremos diagonalizar no espaço de Hilbert associado a $\mathcal{H}$. Este setor ainda pode ser separado em subsetores para cada valor do momentum total k. A separação por setores de momento só pode ser feita quando o valor de k do sistema é conservado, isto é, o sistema seja invariante por translação. Como k pode assumir valores, sob condições de contorno periódicas,

$$k = \frac{2\pi\ell}{L}, \tag{3.12}$$

sendo ℓ um inteiro entre 0 e $L-1$, o resultado será uma separação adicional em L novos setores disjuntos. Chamamos de **representativo** o estado a partir do qual geramos todos os outros pela aplicação do operador translação. Para escolhermos o representativo, separamos um dos números n que representa cada estado, conforme a Eq.(3.6). Geralmente, o representativo escolhido é o menor ou maior número. No nosso caso, escolhemos o menor, e a partir deste

L	4^L	N	S_z	$\mathcal{T}(k=0)$
2	16	6	4	2
3	64	20	9	3
4	256	70	36	10
5	1024	252	100	20
6	4096	924	400	68
7	16384	3432	1225	175
8	65536	12870	4900	618

Tabela 3.1: Ilustração de como a dimensão do espaço de Hilbert diminui à medida que as simetrias vão sendo aplicadas. Na Tabela temos $L = N$.

escrevemos a nova base que é autoestado do operador translação $\mathcal{T}$. Com os representativos de cada conjunto de invariantes, escrevemos os auto-estados de $\mathcal{T}$, e nesta base, $\mathcal{H}$ tem a forma bloco diagonal. Separada adequadamente a nossa base, calculamos os elementos de matriz de $\mathcal{H}$, e diagonalizamos então $\mathcal{H}$ por setor de momento. Na Tabela (3.1) ilustramos o efeito de aplicarmos a simetria de translação juntamente com a conservação do número total de partículas e conservação da componente S_z do spin para vários sítios e podemos observar como a dimensão do espaço de Hilbert diminui significativamente ao aplicarmos estas simetrias. No Apêndice D descrevemos de uma maneira mais elaborada as relações para o operador translação.

Em resumo, escrevemos o Hamiltoniano que pretendemos estudar em uma base apropriada que explore as simetrias do problema e, a partir deste ponto, a diagonalização do mesmo é feita de forma direta, obtendo-se todos os autovalores e autovetores. Esta abordagem, por ser direta, é bem conhecida como diagonalização por força bruta com simetrias.

3.3.4 Um exemplo prático

Com a finalidade de aplicar o procedimento a um exemplo simples e interessante, vamos diagonalizar uma cadeia linear de três sítios e três elétrons. Este exemplo ilustra bem a importância de utilizar as simetrias existentes no sistema e consequentemente explorar algumas propriedades físicas deste pequeno *cluster*. Utilizando apenas a conservação do número total de partículas temos uma matriz 20×20 para ser diagonalizada. Isto numericamente é simples, mas

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

i	Base 4	i	Base 4
1	$\|\mathbf{023}\rangle$	11	$\|103\rangle$
2	$\|\mathbf{013}\rangle$	12	$\|\mathbf{122}\rangle$
3	$\|032\rangle$	13	$\|121\rangle$
4	$\|031\rangle$	14	$\|112\rangle$
5	$\|\mathbf{203}\rangle$	15	$\|111\rangle$
6	$\|222\rangle$	16	$\|130\rangle$
7	$\|\mathbf{221}\rangle$	17	$\|\mathbf{302}\rangle$
8	$\|\mathbf{212}\rangle$	18	$\|301\rangle$
9	$\|211\rangle$	19	$\|\mathbf{320}\rangle$
10	$\|\mathbf{230}\rangle$	20	$\|310\rangle$

Tabela 3.2: Todos os estados possíveis j para o sistema contendo $L = N = 3$. Mostramos também, em negrito, os estados que conservam os número de elétrons *up* e *down* ($N_\uparrow = 2$ e $N_\downarrow = 1$)

a medida em que aumentamos o número de sítios, torna-se computacionalmente impraticável. Vamos mostrar que explorando as simetrias do modelo podemos diagonalizá-lo mais facilmente, já que o espaço de Hilbert no setor desejado é menor.

O Hamiltoniano em questão conserva o número de elétrons *up* e *down* ($N_\sigma = \sum_i c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}$)

$$[\mathcal{H}, N_\sigma] = 0, \tag{3.13}$$

com isso a dimensão da matriz diminui para 9. Na Tabela(3.2) mostramos os 20 estados na representação da base 4. Destes estados destacamos os que conservam o número de spin para cima e para baixo, que consideramos como $N_\uparrow = 2$ e $N_\downarrow = 1$.

Aplicando agora o operador translação a esses estados, vemos que,

$$\overbrace{|023\rangle}^{1} \xrightarrow{\mathcal{T}} \overbrace{|230\rangle}^{10} \xrightarrow{\mathcal{T}^2} \overbrace{|302\rangle}^{17} \xrightarrow{\mathcal{T}^3} \overbrace{|023\rangle}^{1},$$
$$\overbrace{|203\rangle}^{5} \xrightarrow{\mathcal{T}} \overbrace{|032\rangle}^{3} \xrightarrow{\mathcal{T}^2} \overbrace{|320\rangle}^{19} \xrightarrow{\mathcal{T}^3} \overbrace{|203\rangle}^{5},$$
$$\overbrace{|221\rangle}^{7} \xrightarrow{\mathcal{T}} \overbrace{|212\rangle}^{8} \xrightarrow{\mathcal{T}^2} \overbrace{|122\rangle}^{12} \xrightarrow{\mathcal{T}^3} \overbrace{|221\rangle}^{7}.$$

Desta forma quebramos a matriz a ser diagonalizada, em três submatrizes 3×3. A base é

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[1 + \omega^k \mathcal{T} + \omega^{2k}\mathcal{T}^2\right]|023\rangle, \tag{3.14}$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[1 + \omega^k \mathcal{T} + \omega^{2k}\mathcal{T}^2\right]|032\rangle, \tag{3.15}$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[1 + \omega^k \mathcal{T} + \omega^{2k}\mathcal{T}^2\right]|221\rangle, \tag{3.16}$$

com ω^k dado pela Eq.(D.19) do Apêndice D. Vamos calcular o bloco em cada setor do momento. Primeiramente precisamos calcular todos os elementos de matriz, assim

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}|\Psi_1\rangle &= t|\Psi_3\rangle - t\omega^{-k}|\Psi_3\rangle + U|\Psi_1\rangle, \\
\mathcal{H}|\Psi_2\rangle &= -t|\Psi_1\rangle + t\omega^{-2k}|\Psi_1\rangle + U|\Psi_2\rangle, \\
\mathcal{H}|\Psi_3\rangle &= -t\omega^{-2k}|\Psi_2\rangle + t\omega^{-k}|\Psi_2\rangle.
\end{aligned}$$

Desta forma temos uma matriz bloco-diagonal em setores do momento, dada por

$$\mathcal{H}_k = \begin{pmatrix} U & t(\omega^k - 1) & t(\omega^{2k} - 1) \\ t(\omega^{-k} - 1) & U & t(1 - \omega^k) \\ t(\omega^{-2k} - 1) & t(1 - \omega^{-k}) & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.17}$$

Para ilustrar, vamos considerar $t = 1.0$ e $U = 2.0$. Portanto temos,

- $k = 0$;

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} 2.0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.18}$$

cujos autovalores são,

$$E_0 = 0.0, 2.0, 2.0 \tag{3.19}$$

- $k = 1$;

$$\mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} 2.0 & 1.0(\omega^1 - 1) & 1.0(\omega^2 - 1) \\ 1.0(\omega^{-1} - 1) & 2.0 & 1.0(1 - \omega^1) \\ 1.0(\omega^{-2} - 1) & 1.0(1 - \omega^{-1}) & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.20}$$

cujos autovalores são,

$$E_1 = -1.91, 1.39, 4.52. \tag{3.21}$$

- $k = 2$;

$$\mathcal{H}_2 = \begin{pmatrix} 2.0 & 1.0(\omega^1 - 1) & 1.0(\omega^2 - 1) \\ 1.0(\omega^{-1} - 1) & 2.0 & 1.0(1 - \omega^1) \\ 1.0(\omega^{-2} - 1) & 1.0(1 - \omega^{-1}) & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.22}$$

cujos autovalores são,

$$E_2 = 1.91, 1.39, 4.52. \tag{3.23}$$

Chamamos a atenção novamente para o fato de que agora precisamos diagonalizar apenas três matrizes 3×3, ao inves de uma 20×20. Implementando a matriz da Eq.(3.17) num programa de manipulação simbólica, como por exemplo o Maple ou Matlab, podemos, plotar a energia do estado fundamental em função de U/t, conforme mostrado na Fig.(3-3). Da figura podemos observar que à medida que aumentamos a repulsão eletrônica, a energia do estado fundamental aumenta até uma valor limite. Como o Hamiltoniano é invariante por inversão de spin, o espectro de energia que encontramos para $N_\uparrow = 2$ e $N_\downarrow = 1$ é idêntico ao do $N_\uparrow = 1$ e $N_\downarrow = 2$. Para os estados com $N_\uparrow = 3$ e $N_\downarrow = 0$ ($N_\downarrow = 3$ e $N_\uparrow = 0$) temos energia igual a zero. Desta forma diagonalizamos toda a matriz 20×20.

3.4 O Algoritmo de Lanczos

Em muitos problemas físicos, não é necessário o conhecimento de todo o espectro mas apenas o estado fundamental e seus primeiros estados excitados. Nestes casos o método de Lanczos

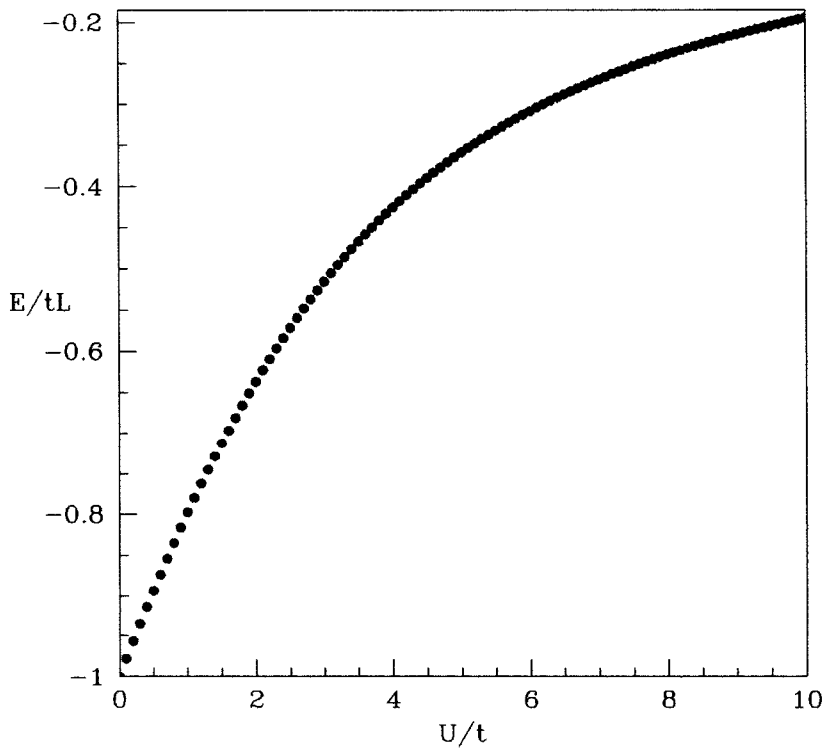

Figura 3-3: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard para uma cadeia linear de três sítios e três elétrons como função da repulsão eletrônica U.

[57] é muito útil, pois permite a obtenção destes valores sem precisar diagonalizar matrizes de dimensões grandes[1].

Em 1950 Cornelius Lanczos publicou um algoritmo para determinar alguns autovalores e autovetores de matrizes simétricas, por meio da construção de uma base de vetores ortogonais e uma submatriz tridiagonal [57]. Como erros de arredondamento o tornava numericamente instável, foi considerado na ocasião como mais um processo de tridiagonalização de matrizes [65, 67]. No entanto, devido ao trabalho de C. Paige em 1971, que demonstrou que o algoritmo de Lanczos com algum processo de reortogonalização é muito bom e muito rápido para diagonalizar matrizes esparsas e de grande dimensão [66], hoje ele muito utilizado e estudado. A grande aplicabilidade do algoritmo é que os primeiros autovalores são obtidos em poucos passos, quase

[1] Esse método consiste, basicamente, em achar, por construção, uma base na qual o Hamiltoniano tenha uma forma tridiagonal. Isso significa que ao invés de armazenar $q^L \times q^L$ elementos temos que guardar apenas $2q^L$, onde q é o número de estados por sítios. O restante desta seção segue a referência [58].

que independentemente da dimensão do problema.

3.4.1 Descrição do Algoritmo

O método foi formulado para resolver o problema de autovalores,

$$(\boldsymbol{A} - \lambda \boldsymbol{I})\boldsymbol{z} = \boldsymbol{o}, \tag{3.24}$$

em que $\boldsymbol{A}$ é uma matriz real e simétrica de dimensão $n \times n$, $\boldsymbol{I}$ é a matriz identidade de dimensão $n \times n$, λ é o autovalor, $\boldsymbol{z}$ é o correspondente autovetor e $\boldsymbol{o}$ é o vetor nulo.

O método determina uma base de vetores ortogonais $\boldsymbol{Q}$ que são construídos a partir de uma sequência de vetores muito especial,

$$(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{A}\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{A}^2\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{A}^3\boldsymbol{r}_0, \cdots, \boldsymbol{A}^{j-1}\boldsymbol{r}_0), \tag{3.25}$$

conhecida como sequência de Krylov, sendo $j < n$ justamente a dimensão da matriz tridimensional a ser diagonalizada. Observe que os vetores desta sequência são construídos a partir da matriz $\boldsymbol{A}$ e de um vetor aleatório $\boldsymbol{r}_0$. Ortogonalizando-se os vetores desta sequência obtém-se a base dos vetores ortogonais $\boldsymbol{Q}$ de dimensão $(n \times j)$,

$$(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{q}_3, \boldsymbol{q}_4, \cdots, \boldsymbol{q}_j). \tag{3.26}$$

Projetada nessa base, a matriz $\boldsymbol{A}$ é tridiagonal e tem dimensão $(j \times j)$, isto é,

$$\boldsymbol{T}_{j\times j} = \boldsymbol{Q}^t_{n\times j}\boldsymbol{A}_{n\times n}\boldsymbol{Q}_{n\times j}. \tag{3.27}$$

A construção desta submatriz é feita da sequinte forma:

(i) Determina-se os vetores $\boldsymbol{q}_{j+1}$ e $\boldsymbol{r}_j$ (vetores de Lanczos) e os elementos da matriz tridiagonal α_j e β_{j+1}. A cada passo incrementa-se a submatriz tridiagonal $\boldsymbol{T}_{j-1}$ obtida no passo

anterior uma linha e uma coluna,

$$\boldsymbol{T}_j = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \beta_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_4 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \beta_j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_j & \alpha_j \end{bmatrix};$$

(ii) E, ao mesmo tempo, incrementa-se de uma coluna, a matriz de vetores ortogonais,

$$\boldsymbol{Q}_j = \begin{bmatrix} q_1 & q_2 & q_3 & \cdots & q_{j-1} & q_j \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

Em cada passo j de Lanczos tem-se um novo problema de autovalores e autovetores de dimensão reduzida, na forma padrão

$$(\boldsymbol{T}_j - \theta \boldsymbol{I}_j)\, \boldsymbol{s} = \boldsymbol{o}, \tag{3.28}$$

em que $\boldsymbol{T}_j$ é real, simétrica e tridiagonal de dimensão $(j \times j)$, $\boldsymbol{I}_j$ é a matriz identidade de dimensão $(j \times j)$, θ é o autovalor e $\boldsymbol{s}$ é o correspondente autovetor. Assim podemos, ao final de cada passo, determinar aproximações para os autovalores e autovetores da Eq.(3.24) por meio dos autovalores e autovetores da Eq.(3.28). A matriz $\boldsymbol{T}_j$ é incrementada em cada passo, e conforme $j \to n$ os autovalores de $\boldsymbol{T}_j$ convergem para os autovalores de $\boldsymbol{A}$. A convergência dos autovalores λ é mais rápida para ambos os extremos do espectro de $\boldsymbol{A}$, isto é, a convergência é mais rápida para os menores e para os maiores autovalores da Eq.(3.24). Os autovetores de (3.24)

são determinados por uma combinação linear da base de vetores ortogonais $\boldsymbol{Q}$, incrementada no item (i), ou seja,

$$\boldsymbol{z} = \boldsymbol{Q}_j \boldsymbol{s}. \tag{3.29}$$

Na tabela abaixo apresentamos as equações que definem um passo do algoritmo de Lanczos para o problema de autovalores padrão, definido por Eq.(3.24).

O processo é iniciado com um vetor aleatório $\boldsymbol{r}_0$

1. Impõe-se

$$\boldsymbol{q}_0 = \boldsymbol{o}, \tag{3.30}$$

$$\beta_1 = \sqrt{\boldsymbol{r}_0^t \boldsymbol{r}_0}, \tag{3.31}$$

$$\boldsymbol{q}_1 = \frac{\boldsymbol{r}_0^t}{\beta_1}. \tag{3.32}$$

2. Para $j = 1, 2..$ repete-se

$$\overline{\boldsymbol{r}}_j = \boldsymbol{A}\boldsymbol{q}_j, \tag{3.33}$$

$$\alpha_j = \boldsymbol{q}_0^t \overline{\boldsymbol{r}}_j, \tag{3.34}$$

$$\boldsymbol{r}_j = \overline{\boldsymbol{r}}_j - \beta_j \boldsymbol{q}_{j-1} - \alpha_j \boldsymbol{q}_j, \tag{3.35}$$

$$\beta_1 = \sqrt{\boldsymbol{r}_0^t \boldsymbol{r}_0}, = \|\boldsymbol{r}_j\|, \tag{3.36}$$

$$\boldsymbol{q}_{j+1} = \frac{\boldsymbol{r}_j}{\beta_{j+1}}. \tag{3.37}$$

O método de Lanczos pode ser usado com ou sem aproveitamento das simetrias descritas nas seções anteriores. Geralmente o que define se utilizaremos o método de Lanczos é a dimensão da matriz a ser diagonalizada. Por exemplo $D \gtrapprox 1000$.

3.5 Armazenamento esparso de Matrizes

O armazenamento de uma matriz esparsa é uma questão intrigante em programação. Uma matriz esparsa é aquela em que nem todos os elementos estão realmente presentes ou são necessários. Sua utilização se faz necessária quando (i) as dimensões das matrizes são relativamente grandes (possivelmente excedendo a memória disponível), (ii) nem todos os elementos das matrizes são usados. Essas condições se devem ao fato que as matrizes podem consumir uma grande quantidade de memória, uma vez que o seu armazenamento está relacionado exponencialmente com seu tamanho. Por exemplo, uma matriz de 10×10 precisa de apenas 100 bytes de memória, uma matriz 100×100 necessita de 10000 bytes de memória, já uma matriz 1000×1000 necessita de 1000000 bytes de memória, claramente um número significante para a maioria dos computadores.

Existem vários esquemas de armazenamento para matrizes esparsas. O mais comumente usado é o chamado *Compressed Sparse Row* (CSR). Nesse esquema, os valores dos elementos não nulos de uma matriz esparsa $\mathcal{A}$ e seus índices de colunas são armazenados em dois vetores $\mathcal{VAL}$ e $\mathcal{COL}$, respectivamente. A dimensão de $\mathcal{VAL}$ e $\mathcal{COL}$ é igual ao número de elementos não nulos de $\mathcal{A}$. Um vetor linha, $\mathcal{ROWPNTR}$, de dimensão D[2] é usado para armazenar o número de elementos não nulos por linha. Assim, a posição de cada elemento da matriz esparsa é unicamente definida. Por exemplo, se temos uma mariz $\mathcal{A}$ de dimensão 5,

$$\mathcal{A} = \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 4 & 5 \\ 7 & 0 & 4 & 0 & 2 \\ 4 & 0 & 7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\ 9 & 7 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

[2] D é a dimensão da matriz

De acordo com o esquema CSR, $\mathcal{VAL}$ e $\mathcal{COL}$ são escritos como,

$$\begin{aligned}\mathcal{VAL} &= \begin{bmatrix} 3 & 4 & 5 & 7 & 4 & 2 & 4 & 7 & 8 & 9 & 7 \end{bmatrix}, \\ \mathcal{COL} &= \begin{bmatrix} 1 & 4 & 5 & 1 & 3 & 5 & 1 & 3 & 3 & 1 & 2 \end{bmatrix},\end{aligned}$$

e o vetor linha é armazenado na matriz,

$$\mathcal{ROWPNTR} = \begin{bmatrix} 3 & 6 & 8 & 9 & 11 \end{bmatrix}.$$

Note que o primeiro valor de $\mathcal{ROWPNTR}$ implica que depois de lermos três entradas de $\mathcal{VAL}$, passamos para a segunda linha de $\mathcal{A}$. Em seguida, após lermos seis entradas de $\mathcal{VAL}$ passamos para a terceira linha de $\mathcal{A}$ e assim sucessivamente, O último valor de $\mathcal{ROWPNTR}$ é sempre igual a dimensão do vetor $\mathcal{VAL}$.

3.6 Diagonalização Iterativa

Uma outra técnica numérica que implementamos em nossos estudos é a da diagonalização iterativa. Como pretendemos aumentar o tamanho L de nossa rede e atingirmos, na diagonalização exata, o maior número possível de sítios, necessitamos utilizar todas as simetrias disponíveis do nosso modelo(veja Seção(3.3)). Na forma como construímos o código de computador temos dificuldade em implementar as simetrias do spin total $\overrightarrow{S}$ e o pseudospin ou carga axial $\overrightarrow{J}$. Essas simetrias são, no entanto, facilmente implementáveis no método iterativo. Desta forma atacamos o problema por este caminho. Os cálculos foram feitos para o Modelo de Hubbard padrão, isto é, homogêneo e sem campo *staggered*. Mais detalhes do método podem serem obtidos na referência [70].

Na diagonalização iterativa usamos a seguinte relação de recorrência para o Hamiltoniano,

$$\mathcal{H}_{N+1} = \mathcal{H}_N + t\left(c^{\dagger}_{N\sigma}c_{(N+1)\sigma} + h.c.\right) + Un_{N\uparrow}n_{N\downarrow}, \tag{3.38}$$

sendo $\mathcal{H}_N$ dado por,

$$\mathcal{H}_N = t\sum_{i=1}^{N}\left(c_{i\sigma}^{\dagger}c_{(i+1)\sigma} + h.c.\right) + U\sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}. \tag{3.39}$$

Conhecendo os autovalores e autovetores de $\mathcal{H}_N$ encontramos os autovalores e autovetores de $\mathcal{H}_{N+1}$. Está é a idéia principal do processo iterativo.

O Hamiltoniano $\mathcal{H}_N$ possui simetrias que facilitam a diagonalização. Usaremos duas quantidades conservadas em $\mathcal{H}_N$ como discutidas na Seção(3.3): o spin e a carga axial. O spin, em termos dos c_n, é dado por [60, 63]

$$\begin{aligned} S_N^z &= \frac{1}{2}\sum_n\left(c_{n\uparrow}^{\dagger}c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^{\dagger}c_{n\downarrow}\right), \\ S_N^+ &= \sum_n c_{n\uparrow}^{\dagger}c_{n\downarrow}, \\ S_N^- &= \sum_n c_{n\downarrow}^{\dagger}c_{n\uparrow}. \end{aligned} \tag{3.40}$$

A carga axial é aqui definida por,

$$\begin{aligned} J_N^z &= \frac{1}{2}\sum_n\left(c_{n\uparrow}^{\dagger}c_{n\uparrow} + c_{n\downarrow}^{\dagger}c_{n\downarrow} - 1\right), \\ J_N^+ &= \sum_n(-1)^n c_{n\uparrow}^{\dagger}c_{n\downarrow}^{\dagger}, \\ J_N^- &= \sum_n(-1)^n c_{n\downarrow}c_{n\uparrow}. \end{aligned} \tag{3.41}$$

A carga axial possui as mesmas relações de comutação do spin. J_N^z fornece a carga do sítios n fato que justifica a denominação do operador $\widehat{J}^2$ de carga axial. A seguinte relação de comutação é obedecida

$$\left[\mathcal{H}, J^{\pm}\right] = \pm U J^{\pm}. \tag{3.42}$$

Porém, como $[\mathcal{H}, J^2] = [\mathcal{H}, J^z] = 0$ para qualquer valor de U, implica que a caracterização dos auto-estados de $\mathcal{H}$ em termos dos autovalores de J^2 e J^z é sempre possível. Além disso, o fato que $J^{\pm}$ são auto-operadores de $\mathcal{H}$ sempre nos permite obter energias dentro de um multipleto

com um dado J da relação [60, 63],

$$\mathcal{H}\,|J, J-n\rangle = \mathcal{H}(J^-)^n\,|J, J\rangle = (E_{JJ} - nU)\,|J, J-n\rangle\,, \tag{3.43}$$

em que $0 \leq 2 \leq J$ e E_{JJ} é a energia do estado de J_z mais alto.

Como $\mathcal{H}_N$ comuta com S^2, S_N^z, J_N^2 e J_N^z , seus estados serão denominados pelos números quânticos referentes a esses operadores. Como os subespaços com diferentes s, s_z, j, j_z são independentes podem ser diagonalizados em blocos.

Os auto-estados de $\mathcal{H}_N$ serão representados por,

$$|j, j_z, s, s_z, r, i\rangle_N\,, \tag{3.44}$$

em que r distingue os estados de base do mesmo subespaço e $i = 1, 2, 3$ e 4 indica a forma pela qual o estado foi construído. Os estados construídos são:

$$\begin{aligned}
|j, j_z, s, s_z, r\rangle_N &\equiv |j, j_z, s, s_z, r; 0\rangle_N\,,\\
c^\dagger_{N\uparrow}\,|j, j_z, s, s_z, r\rangle_N &\equiv |j, j_z, s, s_z, r; \uparrow\rangle_N\,,\\
c^\dagger_{N\downarrow}\,|j, j_z, s, s_z, r\rangle_N &\equiv |j, j_z, s, s_z, r; \downarrow\rangle_N\,,\\
c^\dagger_{N\uparrow}c^\dagger_{N\downarrow}\,|j, j_z, s, s_z, r\rangle_N &\equiv |j, j_z, s, s_z, r; \uparrow\downarrow\rangle_N\,.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

A base de estados de muitos corpos de $\mathcal{H}_{N+1}$ será obtida por meio dos autovetores de $\mathcal{H}_N$ da seguinte forma: a partir de um autoestado de $\mathcal{H}_N$, construímos quatro estados de base para $\mathcal{H}_{N+1}$ que serão combinações lineares dos estados acima cujos coeficientes são os coeficientes de Clebsh-Gordon para a soma de um spin qualquer com um spin 1/2 [71]. Na Fig.(3-4) ilustramos os vários subespaços dispostos em eixos coordenados. Se um dado ponto ($2J$,$2S$) representa um possível subespaço da iteração $N+1$, a sua base será formada pelos subespaço da iteração N representados pelos pontos a norte (**N**), sul (**S**), leste (**L**) e oeste (**O**) do mesmo. Procedendo assim obtemos estados com número quânticos bem definidos que são auto-estados de S^2, S_N^z,

J_N^2, J_N^z e $\mathcal{H}_N$, cujas combinações são

$$
\begin{aligned}
|j,j_z,s,s_z,r;1\rangle_{N+1} &= (-1)^{N+1}\left(\frac{j+j_z}{2j}\right)^{1/2}\left|j-\frac{1}{2},j_z-\frac{1}{2},s,s_z,r;\uparrow\downarrow\right\rangle_N \\
&+\left(\frac{j-j_z}{2j}\right)^{1/2}\left|j-\frac{1}{2},j_z+\frac{1}{2},s,s_z,r;0\right\rangle_N, \\
|j,j_z,s,s_z,r;2\rangle_{N+1} &= \left(\frac{s+s_z}{2s}\right)^{1/2}\left|j,j_z,s-\frac{1}{2},s_z-\frac{1}{2},r;\uparrow\right\rangle_N \\
&+\left(\frac{s-s_z}{2s}\right)^{1/2}\left|j,j_z,s-\frac{1}{2},s_z+\frac{1}{2},r;\downarrow\right\rangle_N, \\
|j,j_z,s,s_z,r;3\rangle_{N+1} &= -\left(\frac{s+s_z+1}{2s+2}\right)^{1/2}\left|j,j_z,s+\frac{1}{2},s_z-\frac{1}{2},r;\uparrow\right\rangle_N \\
&+\left(\frac{s-s_z+1}{2s+2}\right)^{1/2}\left|j,j_z,s+\frac{1}{2},s_z+\frac{1}{2},r;\downarrow\right\rangle_N, \\
|j,j_z,s,s_z,r;4\rangle_{N+1} &= -(-1)^{N+1}\left(\frac{j-j_z+1}{2j+2}\right)^{1/2}\left|j+\frac{1}{2},j_z-\frac{1}{2},s,s_z,r;\uparrow\downarrow\right\rangle_N \\
&+\left(\frac{j+j_z+1}{2j+2}\right)^{1/2}\left|j+\frac{1}{2},j_z+\frac{1}{2},s,s_z,r;\uparrow\downarrow\right\rangle_N.
\end{aligned}
$$

O Hamiltoniano $\mathcal{H}_N$ possui $2N$ estados que podem estar vazios ou ocupados dando 4^N autovetores. Os 4×4^N gerados pelo procedimento acima para a base de $\mathcal{H}_{N+1}$ também são autovetores de $\mathcal{H}_N$[3]. Uma vez construída a base, precisamos calcular os elementos de matriz de $\mathcal{H}_{N+1}$,

$$
\langle j',j_z',s',s_z',r'|\,\mathcal{O}'\mathcal{H}_{N+1}\mathcal{O}^\dagger\,|j,j_z,s,s_z,r\rangle\,, \tag{3.46}
$$

em que $\mathcal{O}$ denota qualquer um dos operadores $c^\dagger_{(N+1)\uparrow}$, $c^\dagger_{(N+1)\downarrow}$ ou $c^\dagger_{(N+1)\uparrow}c^\dagger_{(N+1)\downarrow}$. Substituindo a Eq.(3.38) temos a seguinte relação,

$$
\begin{aligned}
\langle\Omega'|\,\mathcal{O}'\mathcal{H}_{N+1}\mathcal{O}^\dagger\,|\Omega\rangle &= +E_N(\Omega)\delta_{\Omega\Omega'}\delta_{\mathcal{O}\mathcal{O}'}+t\,\langle\Omega'|\,c^\dagger_{N\sigma}\,|\Omega\rangle\,\langle\emptyset|\,\mathcal{O}'c_{(N+1)\sigma}\mathcal{O}^\dagger\,|\emptyset\rangle \\
&+t\,\langle\emptyset|\,\mathcal{O}'c^\dagger_{(N+1)\sigma}\mathcal{O}^\dagger\,|\emptyset\rangle\,\langle\Omega'|\,c_{N\sigma}\,|\Omega\rangle\,,
\end{aligned} \tag{3.47}
$$

[3]Deve-se observar que cada estado gerado já é, por construção, autoestado dos operadores S^2, S_N^z, J_N^2, J_N^z. Na realidade temos bem menos autovetores, pois estamos utilizando as simetrias do problema.

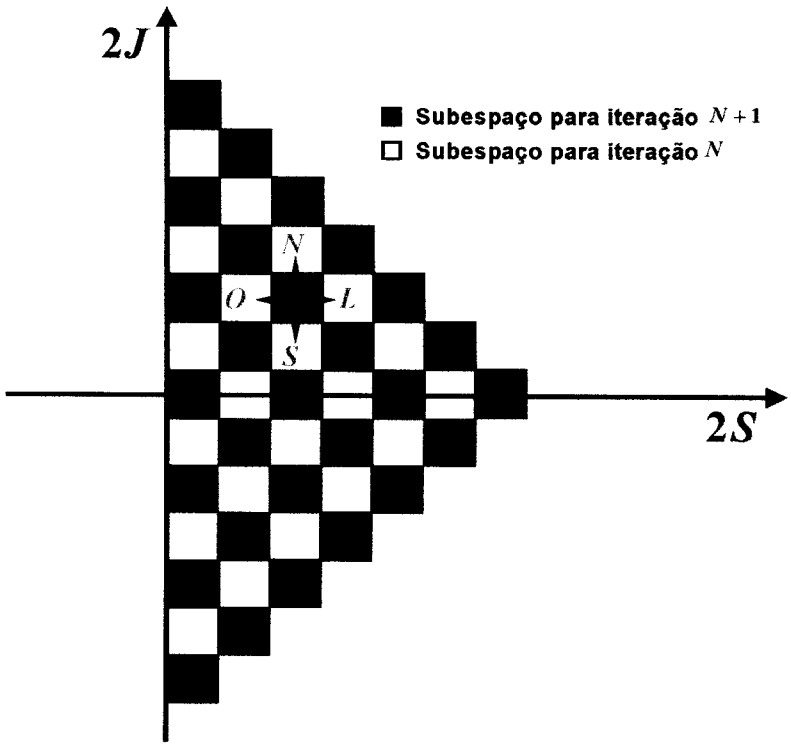

Figura 3-4: Representação pictórica da construção dos subespaços na diagonaliza ção iterativa. O conjunto dos possíveis subespaços de mesmo j e s é formado, para a itera ção $N+1$, a partir dos subespaços a N, S, L e O que correspondem à iteração N.

com $\Omega = j, j_z, s, s_z, r$ corresponde a um estado qualquer do Hamiltoniano $\mathcal{H}_N$. Desta forma, conhecendo os autovalores $E_N(\Omega)$ de $\mathcal{H}_N$ e os elementos de matriz $\langle\Omega'|\, c^\dagger_{N\sigma}\, |\Omega\rangle$ (ou $\langle\Omega'|\, c_{N\sigma}\, |\Omega\rangle$) determinamos $\mathcal{H}_{N+1}$. O próximo passo é diagonalizar $\mathcal{H}_{N+1}$ e passar para a iteração $N+2$, repetindo o mesmo procedimento. Na expressão acima temos que $\langle\emptyset|\, \mathcal{O}' c_{(N+1)\sigma} \mathcal{O}^\dagger\, |\emptyset\rangle$ ou $\langle\emptyset|\, \mathcal{O}' c^\dagger_{(N+1)\sigma} \mathcal{O}^\dagger\, |\emptyset\rangle$ vale 0 ou 1.

Os elementos diagonais são dados por,

$$
\begin{aligned}
{}_{N+1}\langle j, j_z, s, s_z, r; 1|\, \mathcal{H}_{N+1}\, |j, j_z, s, s_z, r; 1\rangle_{N+1} &= E_N\left(j - \frac{1}{2}, j_z, s, s_z, r\right), \\
{}_{N+1}\langle j, j_z, s, s_z, r; 2|\, \mathcal{H}_{N+1}\, |j, j_z, s, s_z, r; 2\rangle_{N+1} &= E_N\left(j, j_z, s - \frac{1}{2}, s_z, r\right) + U, \\
{}_{N+1}\langle j, j_z, s, s_z, r; 3|\, \mathcal{H}_{N+1}\, |j, j_z, s, s_z, r; 3\rangle_{N+1} &= E_N\left(j, j_z, s + \frac{1}{2}, s_z, r\right) + U, \\
{}_{N+1}\langle j, j_z, s, s_z, r; 4|\, \mathcal{H}_{N+1}\, |j, j_z, s, s_z, r; 4\rangle_{N+1} &= E_N\left(j + \frac{1}{2}, j_z, s, s_z, r\right) + 2U. \qquad (3.48)
\end{aligned}
$$

Para os elementos não diagonais (os dois primeiros últimos termos da Eq.(3.47)) o cálculo é um pouco mais trabalhoso. Pelo teorema de Wigner-Eckart[4] podemos explicitar a dependência da componente z em termos dos coeficientes de Clebsch-Gordon [71]. Assim, os termos não diagonais são expressos por,

$$\begin{aligned}
\langle j, j_z, s, s_z, r'; 1| \mathcal{H}_{N+1} |j, j_z, s, s_z, r; 2\rangle &= -\left(\frac{2j}{2j+1}\right)^{1/2} \left\langle j-\frac{1}{2}, s, r' \middle| |T_N| \middle| j, s-\frac{1}{2}, r \right\rangle, \\
\langle j, j_z, s, s_z, r'; 1| \mathcal{H}_{N+1} |j, j_z, s, s_z, r; 3\rangle &= -\left(\frac{2j}{2j+1}\right)^{1/2} \left\langle j-\frac{1}{2}, s, r' \middle| |T_N| \middle| j, s+\frac{1}{2}, r \right\rangle, \\
\langle j, j_z, s, s_z, r'; 2| \mathcal{H}_{N+1} |j, j_z, s, s_z, r; 4\rangle &= (-1)^{N+1} \left(\frac{2s}{2s+1}\right)^{1/2} \left\langle j, s-\frac{1}{2}, r' \middle| |T_N| \middle| j+\frac{1}{2}, s, r \right\rangle, \\
\langle j, j_z, s, s_z, r'; 3| \mathcal{H}_{N+1} |j, j_z, s, s_z, r; 4\rangle &= (-1)^{N} \left(\frac{2s+2}{2s+1}\right)^{1/2} \left\langle j, s+\frac{1}{2}, r' \middle| |T_N| \middle| j+\frac{1}{2}, s, r \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.49}$$

em que $\langle j', s', r'| |T_N| |j, s, r\rangle$ são os elementos de matriz invariantes da N-ésima iteração e os fatores multiplicativos seus respectivos coeficientes de Clebsch-Gordon. Com isso podemos diagonalizar $\mathcal{H}_{N+1}$, cujas energias são dadas por $E_{N+1}(j, s, \omega)$ e os auto-estados são, obviamente, combinações dos auto-estados de $\mathcal{H}_N$,

$$|j, s, \omega\rangle_{N+1} = \sum_{r,i} \mathcal{U}_{j,s}(\omega, r; i) \, |j, s, r, i\rangle \,, \tag{3.50}$$

em que ω faz a distinção entre os autovetores do subespaço (j,s) e $\mathcal{U}$ é uma matriz ortogonal. Da mesma forma, na $N+1$-ésima iteração precisamos calcular os elementos invariantes para a $N+2$-ésima iteração. Então o cálculo de $\langle j', s', \omega'| |T_{N+1}| |j, s, \omega\rangle$ leva ao cálculo, de acordo com a Eq.(3.50), dos elementos

$$\langle j', s', r'; i'| |T_{N+1}| |j, s, r; i\rangle \,. \tag{3.51}$$

No qual devemos ter $r = r'$; $j' = j \pm \frac{1}{2}$; $s' = s \pm \frac{1}{2}$ e i' e i devem ser $1 \Longleftrightarrow 2$, $1 \Longleftrightarrow 3$,

[4] O teorema de Wigner-Eckart é uma ferramenta importante, pois separa as propriedades puramente geométricas das propriedades físicas contidas no elemento de matriz invariante.

$2 \Longleftrightarrow 4$ e $3 \Longleftrightarrow 4$ para um resultado diferente de zero. Portanto temos os seguintes elementos invariantes,

$$\begin{aligned}
\langle j-1/21, s+1/2, r; 2| \, |T_{N+1}| \, |j, s, r; 1\rangle &= -\left(\frac{2j+1}{2j}\right)^{1/2}, \\
\langle j-1/2, s-1/2, r; 3| \, |T_{N+1}| \, |j, s, r; 1\rangle &= -\left(\frac{2j+1}{2j}\right)^{1/2}, \\
\langle j-1/2, s-1/2, r; 4| \, |T_{N+1}| \, |j, s, r; 2\rangle &= (-1)^{N+2}\left(\frac{2s+1}{2s}\right)^{1/2}, \\
\langle j-1/2, s+1/2, r; 4| \, |T_{N+1}| \, |j, s, r; 3\rangle &= (-1)^{N+1}\left(\frac{2s+1}{2s+2}\right)^{1/2}.
\end{aligned}$$

Uma vez $\mathcal{H}_{N+1}$ diagonalizada, teremos a matriz dos autovetores $\mathcal{U}_{j,s}$ e assim montamos os elementos de matriz invariantes para $\mathcal{H}_{N+2}$:

$$\begin{aligned}
\langle j', s', \omega'| \, |T_{N+1}| \, |j, s, \omega\rangle &= \sum_{r,i}\sum_{r',i'} \mathcal{U}_{j',s'}(\omega', r'; i')\mathcal{U}_{j,s}(\omega, r; i) \, \langle j', s', r'; i'| \, |T_{N+1}| \, |j, s, r; i\rangle \\
&= -\left(\frac{2j+1}{2j}\right)^{1/2} \sum_{r,i} \mathcal{U}_{j-\frac{1}{2},s'}(\omega', r; k)\mathcal{U}_{j,s}(\omega, r; 1) \quad \text{com} \begin{cases} k = 2 \text{ se } s' = s + \frac{1}{2} \\ k = 3 \text{ se } s' = s - \frac{1}{2} \end{cases} \\
&= -(-1)^{N+1}\left(\frac{2s+1}{2s'+1}\right)^{1/2} \sum_{r,i} \mathcal{U}_{j-\frac{1}{2},s'}(\omega', r; 4)\mathcal{U}_{j,s}(\omega, r; k) \quad \text{com} \begin{cases} k = 3 \text{ se } s' = s + \frac{1}{2} \\ k = 2 \text{ se } s' = s - \frac{1}{2} \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Então, coma as Eqs.(3.48), (3.49) e (3.52), podemos diagonalizar o modelo e obter os autovalores e autovetores de maneira iterativa. Veja que explorar as simetrias é importante. No entanto, esse método não compete com o primeiro procedimento, descrito na Seção(3.3), que consideramos nos cálculos aqui realizados.

Capítulo 4

Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Hubbard

Neste capítulo vamos apresentar um funcional de troca e correlação (*exchange and correlation* - XC), proposto para estudar o modelo de Hubbard unidimensional, e suas primeiras aplicações a alguns exemplos simples. Esse funcional foi desenvolvido por Lima [20], juntamente com Capelle, Oliveira e o autor. Concentramos esforços mais na parte numérica do cálculo enquanto que Lima investigou mais a parte analítica. Fizemos os primeiros testes comparando os resultados com os da solução numérica das equações de Lieb e Wu [33] para o modelo e, posteriormente, com os da diagonalização exata.

A organização deste capítulo é a seguinte: Na primeira seção fazemos uma breve exposição do formalismo da DFT para o caso discreto, deixando os detalhes para o próximo capítulo. Na Seção(4.2) apresentamos a proposta de um funcional de troca e correlação. Finalizando, na Seção(4.3) aplicamo-la ao modelo de Hubbard em três sistemas simples: (i) na presença de uma impureza, (ii) submetido a um potencial binário e (iii) submetido a um potencial degrau e (iv) super-redes. O objetivo com essas aplicações é testar a potencialidade de nossa aproximação para o funcional de XC. No futuro pretendemos estudar com mais detalhes esses sistemas para cadeias grandes, em geral bem maiores que as de qualquer outro método, tais como: Grupo de Renormalização da Matriz Densidade, Monte Carlo Quântico, Diagonalização Numérica e

etc. Isto se deve ao fato de que resolvemos um sistema 'fictício' de partículas independentes, denominado de sistema Kohn e Sham (KS). Nessas aplicações podemos explorar muita física interessante, porém como já dito, nosso objetivo, por enquanto, é apenas testar a aproximação. Cabe ressaltar que o desenvolvimento e implementação deste funcional se faz necessário pois, de acordo com a Eq.(2.46), precisamos de um aproximação para o funcional de XC que leve em conta apenas a densidade eletrônica.

4.1 Equações de Kohn e Sham

O teorema básico da DFT tradicional (sem densidade *staggered*) - teorema de Hohenberg e Kohn - diz que a energia total (e outras propriedades do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes) é um funcional universal da densidade eletrônica, que então substitui a função de onda como variável básica. No caso discreto o número de ocupação,

$$n_i = \sum_{\sigma} \langle \Psi | c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} | \Psi \rangle , \tag{4.1}$$

desempenha o mesmo papel que a densidade $n(\mathbf{r})$ no formalismo tradicional[1].

Apesar do teorema ser potencialmente poderoso, não fornece um procedimento para resolver a equação de Schrödinger para o sistema interagente. A simplificação essencial foi feita por Kohn e Sham, em que o cálculo do estado fundamental do sistema real de muitos elétrons interagentes é rigorosamente substituído por um sistema bem mais simples de elétrons não interagentes movendo-se em um potencial efetivo $v_{\text{eff}}(r)$. Desta forma a densidade do estado fundamental para o sistema real é dada pela densidade do sistema fictício não interagente e a energia total do estado fundamental por um funcional da densidade dada por,

$$\sum_i E[n_i] = \sum_i T_{\text{s}}[n_i] + \sum_i E_{\text{H}}[n_i] + \sum_i v_i n_i + \sum_i E_{\text{XC}}[n_i], \tag{4.2}$$

[1] De agora em diante o chamaremos simplesmente de densidade.

em que $\sum_i T_s[n_i]$ é a energia cinética do sistema não interagente, $\sum_i E_H[n_i]$ é a energia de Hartree e $\sum_i E_{XC}[n_i]$ é a energia de troca e correlação. A equação de Schrödinger correspondente ao sistema não interagente - sistema KS - é,

$$H_s = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma} + \sum_i v_i^{\text{eff}} c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}. \tag{4.3}$$

O potencial efetivo é dado por,

$$v_i^{\text{eff}}[n_i] = v_i[n_i] + v_i^{\text{H}}[n_i] + v_i^{\text{XC}}[n_i], \tag{4.4}$$

sendo que $v_i[n_i]$ é o potencial externo, $v_i^{\text{H}}[n_i]$ é o potencial Hartree e

$$v_i^{\text{XC}}[n_i] = \frac{\partial E_{\text{XC}}[n_i]}{\partial n_i}, \tag{4.5}$$

o potencial de troca e correlação. As duas principais complicações do sistema KS são que o potencial efetivo: (i) é um funcional da densidade, desta maneira as equações devem ser resolvidas de maneira autoconsistente e (ii) deve, na prática, ser aproximado, uma vez que não conhecemos o funcional de XC. A primeira complicação é um problema técnico que pode ser resolvido para qualquer grau de precisão desejado; a segunda, um problema tanto técnico como conceitual. Tradicionalmente utilizamos uma aproximação formulada por Kohn e Sham conhecida como LDA, conforme descrita na Seção (2.2.6) do Capítulo 2.

4.2 Funcional de Troca e Correlação

Na DFT toda a correlação que não conhecemos é descrita por um funcional XC. O sucesso nos cálculos de DFT depende, obviamente, da aproximação utilizada para este funcional. Dentre as aproximações mais conhecidas temos LDA [41] com suas extensões para sistemas com spin polarizados [1] e incluindo gradientes [72]. Para o caso discreto, os pioneiros em apresentar

semelhante funcional foram Schönhammer e Gunnarsson (SG) [29] . A LDA de SG é dada por,

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n] = -\mathcal{C}U \sum_i n_i^{4/3}. \tag{4.6}$$

Observe que esta aproximação envolve o expoente $\frac{4}{3}$, típico da aproximação local para troca. A constante $\mathcal{C}$ é determinada pelo caso de banda totalmente preenchida, isto é, $N = 2L$.

A aproximação apresentada aqui muda o paradigma em se construir tais funcionais. A maioria das aproximações para o funcional de XC foram feitas, de certa forma, baseadas no gás de elétrons homogêneo. Porém existem outros sistemas físicos, igualmente interessantes, que possuem soluções analíticas exatas ou pelo menos uma solução numérica muito precisa. Essas soluções podem ser usadas para se construir funcionais do tipo LDA e aplicadas para estudar estes modelos em situações não homogêneas. A seguir apresentamos a proposta.

4.2.1 Solução Exata do Modelo de Hubbard: Equações de Lieb e Wu

O *Ansatz* de Bethe (BA) considera que a função de onda pode ser escrita com uma superposição de ondas planas. As ondas planas são escritas em função de certos parâmetros que são interpretados como pseudomomentos. Esse formalismo fornece uma solução exata para várias quantidades físicas dentro do modelo de Hubbard em uma dimensão [33, 35, 75, 76, 77]. Lieb e Wu resolveram exatamente o modelo para uma magnetização fixa. De acordo com eles, o estado fundamental é descrito pelas equações acopladas de funções de distribuição, $\sigma(\Lambda)$ e $\rho(k)$,

$$\int_{-B}^{B} \frac{8u\sigma(\Lambda)d\Lambda}{u^2 + 16\left(\sin k - \Lambda\right)^2} = 2\pi\rho(k) + \int_{-B}^{B} \frac{4u\sigma(\Lambda')d\Lambda'}{u^2 + 4\left(\Lambda - \Lambda'\right)^2}, \tag{4.7}$$

$$2\pi\rho(k) = 1 + \cos k \int_{-B}^{B} \frac{8u\sigma(\Lambda)d\Lambda}{u^2 + 16\left(\sin k - \Lambda\right)^2}, \tag{4.8}$$

em que o $u = U/t$ e os parâmetros B e Q são determinados pelos vínculos,

$$\int_{-Q}^{Q} dk\rho(k) = \frac{N}{L} \tag{4.9}$$

e

$$\int_{-B}^{B} dv\sigma(\Lambda) = \frac{N_{\downarrow}}{L}. \tag{4.10}$$

Pela transformada de Fourier de $\sigma(\Lambda)$ e usando o teorema de Lieb e Mattis[2] desacoplamos estas equações e encontramos

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{2\pi}\cos k \int_{-Q}^{Q} dk'\rho(k') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{i\omega(\sin k - \sin k')}}{e^{|\omega|u^2/2} + 1}. \tag{4.11}$$

Resolvemos numericamente esta equação integral e para obter a energia usamos a fórmula,

$$\frac{E}{tL} = -2\cos k \int_{-Q}^{Q} dk\rho(k). \tag{4.12}$$

Para o modelo, basicamente temos três casos limites:

(i) Sistema não correlacionado ($U/t = 0$) cuja energia é dada por,

$$\frac{E}{tL} = -\frac{4}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2}n\right), \tag{4.13}$$

em que $n = \frac{N}{L}$.

(ii) Sistema infinitamente correlacionado ($U/t \to \infty$) cuja energia é dada por,

$$\frac{E}{tL} = -\frac{2}{\pi}\sin(\pi n). \tag{4.14}$$

(iii) Banda semi-preenchida, isto é $n = 1$, e qualquer que seja o valor da correlação U a solução

[2] O teorema diz que o estado fundamental do sistema é um singleto, ou seja, $\frac{N_{\downarrow}}{L} = \frac{1}{2}$, o que corresponde a $B = \infty$. [50]

é [78],

$$\frac{E}{tL} = -4\int_0^\infty d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega\left(1+e^{\omega u/2}\right)}, \tag{4.15}$$

em que $J_0(\omega)$ e $J_1(\omega)$ são as funções de Bessel de zero e primeira ordem, respectivamente.

4.2.2 Aproximação Bethe *Ansatz* - LDA para $E_{\mathrm{XC}}[n]$

Na construção da aproximação BA-LDA utilizamos os limites dados na seção anterior para parametrizar a energia total por sítio, como uma função de U e n. Essa parametrização tem a forma,

$$\varepsilon_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{BA}}(n,U) = -\frac{2\beta(U)}{\pi}\sin\left[\frac{\pi n}{\beta(U)}\right], \tag{4.16}$$

em que $\beta(U)$ é determinado por,

$$\beta\sin\left(\frac{\pi}{\beta}\right) = 2\pi\int_0^\infty d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega\left(1+e^{\omega u/2}\right)}, \tag{4.17}$$

de forma que para $n = 1$ a Eq.(4.16) torna-se exata. Chamamos a atenção para o fato de que $\beta(U)$ é determinado uma única vez para um dado valor de U, isto é, a determinação de β é feita fora do ciclo autoconsistente da DFT. Podemos observar também que para $\beta = 1$ e $\beta = 2$ a expressão é exatamente igual as Eqs.(4.14) e (4.13) respectivamente. De fato estes são os mesmos valores de β calculados, para os itens (i) e (ii), pelas Eqs.(4.16) e (4.15). Para os valores intermediários, resolvemos a equação integral de Lieb e Wu e comparamos com o resultado obtidos pela parametrização. Os resultados são muito satisfatórios, conforme podemos observar na Fig.(4-1).

Para determinarmos a energia de troca e correlação por sítio $\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{BA}}(n,U)$ da expressão para a energia total (4.16), utilizamos a Eq.(4.2) de forma que,

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{BA}}[n;U] = E[n,U] - T_{\mathrm{s}}[n,U] - E_{\mathrm{H}}[n,U], \tag{4.18}$$

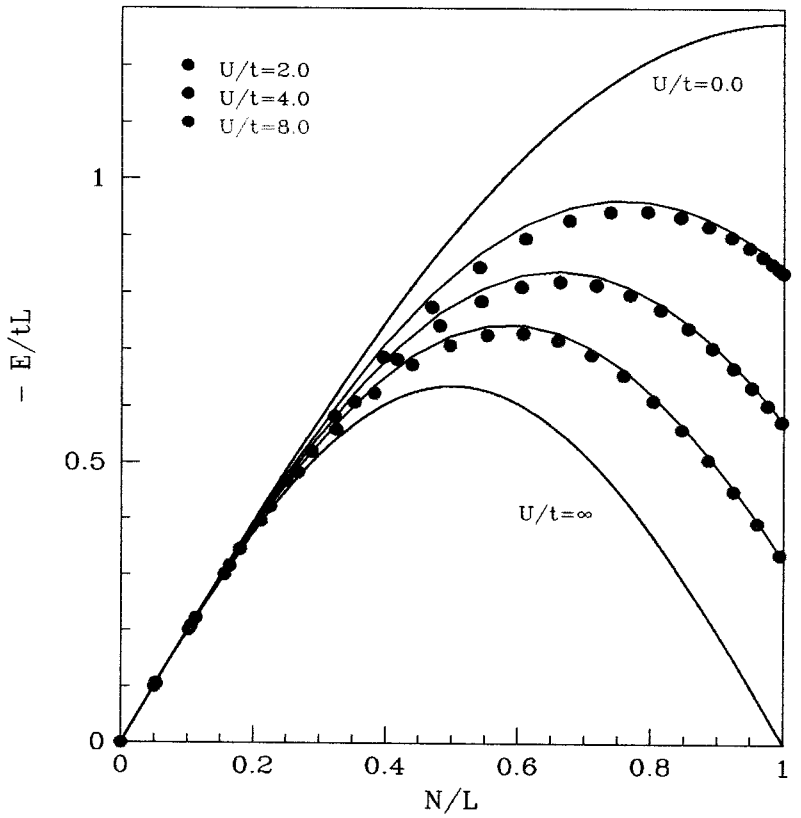

Figura 4-1: Resultados da diagonaliza ção numérica da equação integral de Lieb e Wu (pontos) comparada com os resultados obtidos pela parametrização (linhas cont ínuas), dada na Eq.(4.16), para alguns valores t ípicos de U/t. Para $\beta = 1$ ($U/t = 0$), a energia é dada por -$\frac{4}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2}n\right)$ enquanto que $\frac{E}{tL} = \frac{2}{\pi}\sin(\pi n)$ para $\beta = 2$ ($U/t = \infty$).

Como o termo Hartree é dado por,

$$\frac{E_{\mathrm{H}}[n,U]}{L} = \frac{U}{4}n^2, \tag{4.19}$$

a energia total por,

$$\frac{E[n,U]}{L} = -2t\frac{1}{\beta}\sin(n\beta) \tag{4.20}$$

e a energia cinética do sistema não interagente por,

$$\frac{T_{\mathrm{s}}[n,U=0]}{L} = -\frac{4}{\pi}t\sin\left(\frac{\pi}{2}n\right) \tag{4.21}$$

obtemos que a Eq.(4.18) pode ser escrita na forma

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{BA}}[n;U] = -2t\frac{1}{\beta}\sin(\beta n) + \frac{4}{\pi}t\sin\left(\frac{\pi}{2}n\right) - \frac{U}{4}n^2. \tag{4.22}$$

Para finalizar, na mesma filosofia da LDA para o gás de elétrons homogêneo, construímos uma aproximação tipo LDA para o modelo como,

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{BA\text{-}LDA}}[n_i;U] = \sum_i \varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{BA}}[n;U]\big|_{n\to n_i} . \tag{4.23}$$

Com esta expressão para o funcional de XC, as propriedades do estado fundamental de modelos tipo Hubbard sujeito a diferentes não-homogeneidades podem ser calculadas da DFT, conforme apresentamos na Seção(4.3). Um ponto interessante para se destacar é que um funcional com esta forma já havia sido antecipado por Schönhammer, Gunnarsson e Noack em seus estudos em semicondutores [29]. Contudo, esses autores não forneceram um expressão analítica conforme a Eq.(4.16). A BA-LDA, Eq.(4.23), que é muito precisa para o caso homogêneo, mostrou-se robusta para o sistema não homogêneo. No entanto a mesma não contempla densidades maiores que a unidade, pois foi definida para o intervalo $0 \leq n_i \leq 1$. É portanto necessário considerar $n_i > 1$. Para isso, fazemos uma transformação partícula buraco ($c_{i\sigma} \to (-1)^i c_{i\sigma}^\dagger$) no Hamiltoniano, que leva $n_i \to (2-n_i)$. Assim, a BA-LDA para o intervalo $1 < n_i \leq 2$ fica,

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n] = \sum_{i=1}^{L}\left[-\frac{2}{\beta}t\sin\left[\beta\left(2-n_i\right)\right] + \frac{4}{\pi}t\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(2-n_i\right)\right] - \frac{U}{4}(2-n_i)^2\right]. \tag{4.24}$$

Uma dificuldade que surge no cálculo KS é a questão da descontinuidade do potencial de troca e correlação, quando $n_i = 1$. Essa descontinuidade já foi discutida exaustivamente na literatura [29, 30, 31]. Na Figura (4-2) mostramos o comportamento da energia do estado fundamental para o modelo de Hubbard não homogêneo em função da energia de correlação com não homogeneidade δ fixa. Note que acima de um determinado valor de U, denominado de U_{C} (crítico), o cálculo KS não converge, sendo incapaz de reproduzir tanto a energia como

a densidade do estado fundamental do modelo. Essa situação ocorre quando $n_i \to 1$. Desta forma o potencial efetivo $v_i^{\text{eff}}[n_i]$ não reproduz a densidade do sistema interagente.

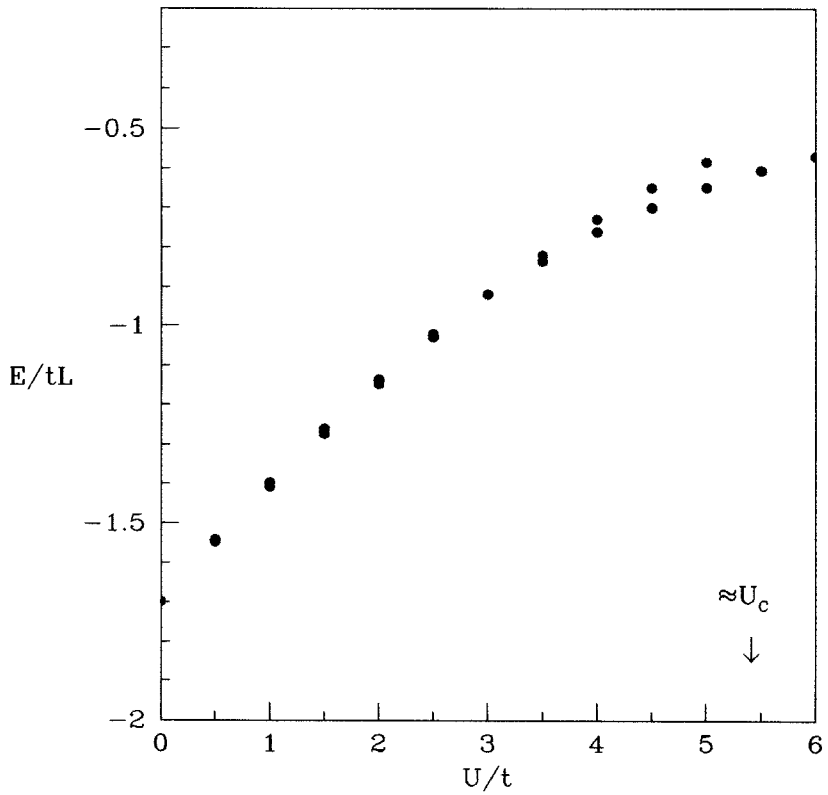

Figura 4-2: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard submetido a um potencial binário, para $\delta = 2$, $L = 7$ e $t = 1$, em função da energia de correlação U. Os círculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata e os círculos azul são resultados do cálculo KS. Note que a partir de um determinado valor de U, chamado de U_C, o cálculo KS não apresenta solução numérica. Para valores de U menores que U_C vemos uma boa concordância entre as curvas.

Para exemplificar, consideremos o caso que o potencial externo v_{i+1} é maior que o potencial externo v_i. De acordo com a definição de v_i^{eff}, Eq.(4.4), temos,

$$v_{i+1}^{\text{eff}} - v_i^{\text{eff}} = (v_{i+1} - v_i) + \frac{U}{2}(n_{i+1} - n_i) + \left(v_{i+1}^{\text{XC}} - v_i^{\text{XC}}\right). \tag{4.25}$$

Definindo $\delta = \frac{v_{i+1} - v_i}{2}$ obtemos,

$$\delta^{\text{eff}} = \delta + \frac{U}{4}(n_{i+1} - n_i) + \frac{1}{2}\left(v_{i+1}^{\text{XC}} - v_i^{\text{XC}}\right), \tag{4.26}$$

com $\delta^{\text{eff}} > 0$ e $n_{i+1} < n_i$. Para valores de U acima de U_{C} ocorre que $\delta^{\text{eff}} < 0$ implicando em $n_{i+1} > n_i$, que é fisicamente inaceitável, o potencial mais repulsivo deve possuir uma densidade menor que o potencial menos repulsivo.

Para o caso de banda semi-preenchida temos uma expressão explícita para U_{C}. Quando $U \to U_{\text{C}}$ temos $\delta^{\text{eff}} \to 0$, com $n_{i+1} \to 1^-$ e $n_i \to 1^+$. Desta forma, a Eq.(4.26) fica,

$$0 = \delta + \frac{1}{2}\left(\lim_{n_{i+1}\to 1^-} v_{i+1}^{\text{XC}} - \lim_{n_i \to 1^+} v_i^{\text{XC}}\right). \tag{4.27}$$

A diferença do potencial de troca e correlação, $v_i^{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}}{\partial n_i}$, é dada por,

$$\begin{aligned} v_{i+1}^{\text{XC}} - v_i^{\text{XC}} &= -2t\cos\left[\beta\left(U\right)n_{i+1}\right] + 2t\cos\left(\frac{\pi}{2}n_{i+1}\right) - \frac{U}{2}n_{i+1} \\ &\quad -2t\cos\left[\beta\left(U\right)\left(2-n_i\right)\right] + 2t\cos\left[\frac{\pi}{2}\left(2-n_i\right)\right] - \frac{U}{2}\left(2-n_i\right). \end{aligned} \tag{4.28}$$

Como $n_{i+1} \to 1^-$ e $n_i \to 1^+$ concluímos que,

$$\lim_{n_{i+1}\to 1^-} v_{i+1}^{\text{XC}} - \lim_{n_i \to 1^+} v_i^{\text{XC}} = -4t\cos\left[\beta\left(U_{\text{C}}\right)\right] - U_{\text{C}}. \tag{4.29}$$

Substituindo a Eq.(4.29) na Eq.(4.27) chegamos a expressão,

$$\delta = \frac{U_{\text{C}}}{2} + 2t\cos\left[\beta\left(U_{\text{C}}\right)\right], \tag{4.30}$$

que determina o U_{C} em função do parâmetro δ. Essa equação está plotada na Figura (4-3). Nela observamos que (i) existe uma região para qual o sistema KS apresenta solução física ($U < U_{\text{C}}$), (ii) temos uma região na qual o sistema KS não converge ($U > U_{\text{C}}$) e (iii) a curva representa a situação que $n_i = 1$ ou, $U = U_{\text{C}}$, contextualizado desta forma o problema apresentado pela BA-LDA. Nesse contexto estamos elaborando uma proposta para solucionar o problema. Cabe mencionar aqui que todos os diagramas apresentados a seguir foram calculados na região com $U < U_{\text{C}}$.

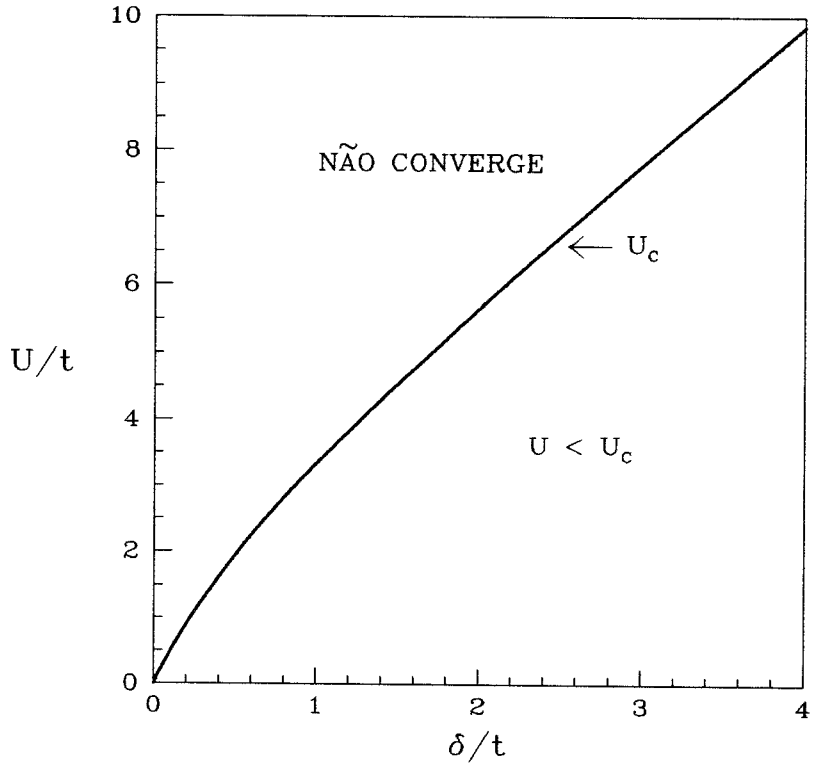

Figura 4-3: Energia de correla ção U para o modelo de Hubbard em fun ção da não homogeneidade δ do sistema. Nesse diagrama podemos observar duas regiões bem distintas. A primeira situada abaixo da curva, $U < U_C$, indica a região na qual o sistema KS apresenta solu ção numérica. A segunda fica acima da curva e representa a situa ção em que o cálculo KS não converge. Note que a curva representa a situação que $n_i \to 1$, ou seja $U \to U_C$.

4.3 Aplicações

4.3.1 Sistema homogêneo

Uma vez que a parametrização, Eq.(4.16), é muito boa quando comparada com a solução de Lieb e Wu, conforme mostramos na Fig.(4-1), o próximo passo seria aplicar a Eq.(4.23) ao cálculo do sistema KS de uma cadeia linear homogênea de L sítios.

Na Fig.(4-4) mostramos os resultados obtidos do sistema KS em comparação com os da diagonalização exata (DE). Eles concordam razoavelmente bem, e conforme aumentamos o número de sítios tornam-se mais precisos. Este comportamento era esperado para valores de L muito maiores uma vez que a parametrização foi obtida do resultado exato, que foi deduzido no

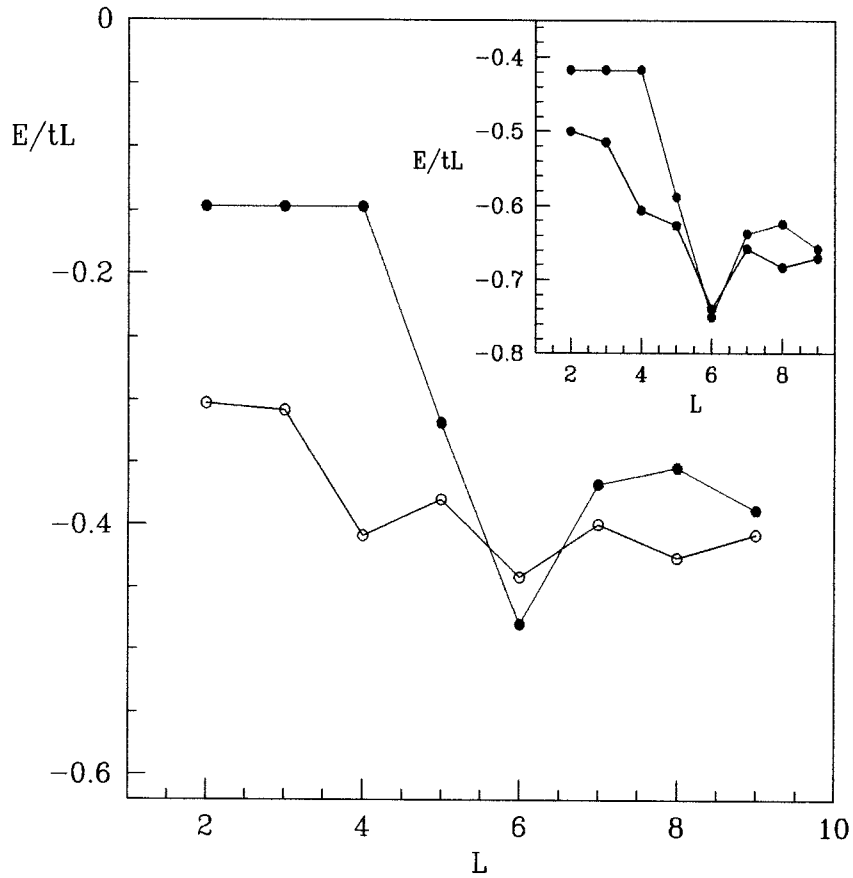

Figura 4-4: Comparação dos resultados obtidos para a energia do estado fundamental via diagonalização exata (símbolos pretos) com os obtidos do sistema Kohn e Sham (símbolos vermelhos) para o modelo de Hubbard com $\frac{N}{L} = 1$. Figura principal: $U/t = 6$. Figura menor: $U/t = 3$.

limite $L \to \infty$. No entanto para cadeias pequenas ($L > 5$) o resultado já é surpreendente. Com a diagonalização exata não podemos nos aproximar deste número ($L \to \infty$), por mais simetrias que possamos utilizar. Porém, e este é o ponto principal, temos o sistema KS que a princípio fazemos tão grande quanto desejarmos. Por exemplo para $L \to \infty$, $U/t = 5$ e $n = 1$ obtemos da solução numérica das equações de BA o valor $-10 * E_{L\to\infty} = 4.8643$ enquanto que para o sistema KS e $L = 2000$ sítios o valor $-10 * E_{L=2000} = 4.8632$, que é impressionante. Já na Fig.(4-5) mostramos os resultados para $U/t = 6$ e $n = \frac{1}{2}$, com condições de contorno periódicas (figura maior) e condições de contorno aberta (figura menor).

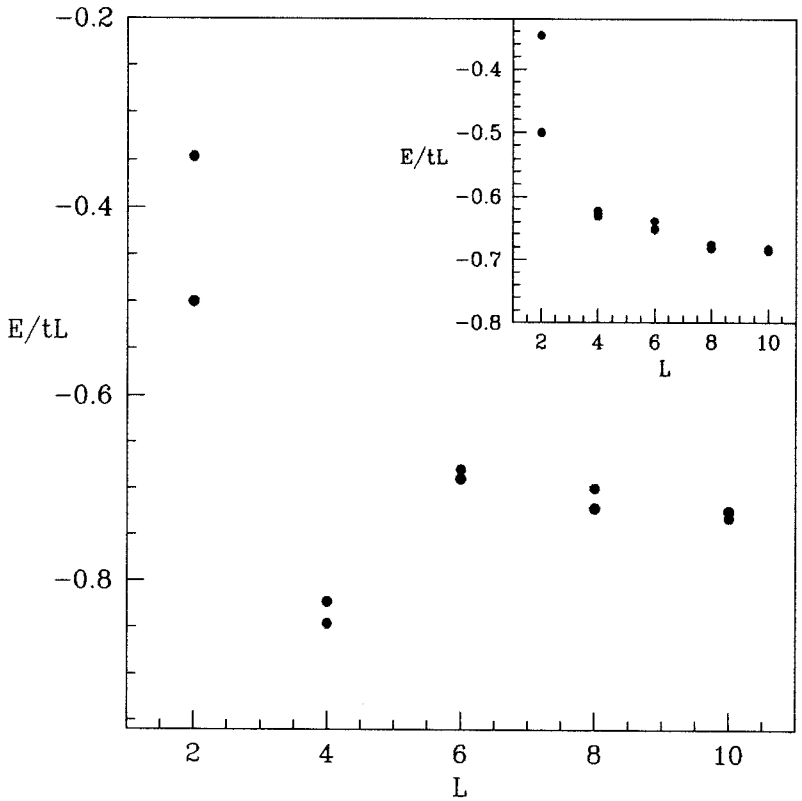

Figura 4-5: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard em função de L. Figura principal: condições periódicas de contorno, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$ e $t = 1$. Os círculos vermelhos são resultados do cálculo KS e os círculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata. Para o sistema homgêneo a BA-LDA é essencialmente exata, como podemos verificar dos resultados numéricos. Figura menor: mesmo que figura principal, porém com condições de contorno aberta.

4.3.2 Impureza no Modelo de Hubbard

Impurezas desempenham um papel importante em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, em particular em uma dimensão, onde uma pequena quantidade de defeitos no metal pode mudar drasticamente suas propriedades. Nestes sistemas, o problema com impurezas está relacionado ao potencial de espalhamento [81] e também, recentemente, a experimentos de poços quânticos [82]. Várias técnicas, tais como bosonização, grupo de renormalização, teoria de campo conforme tem sido utilizadas para estudar os efeitos das interações dos elétrons de condução com a impureza [83]. Uma dificuldade encontrada com este tipo de problema é a

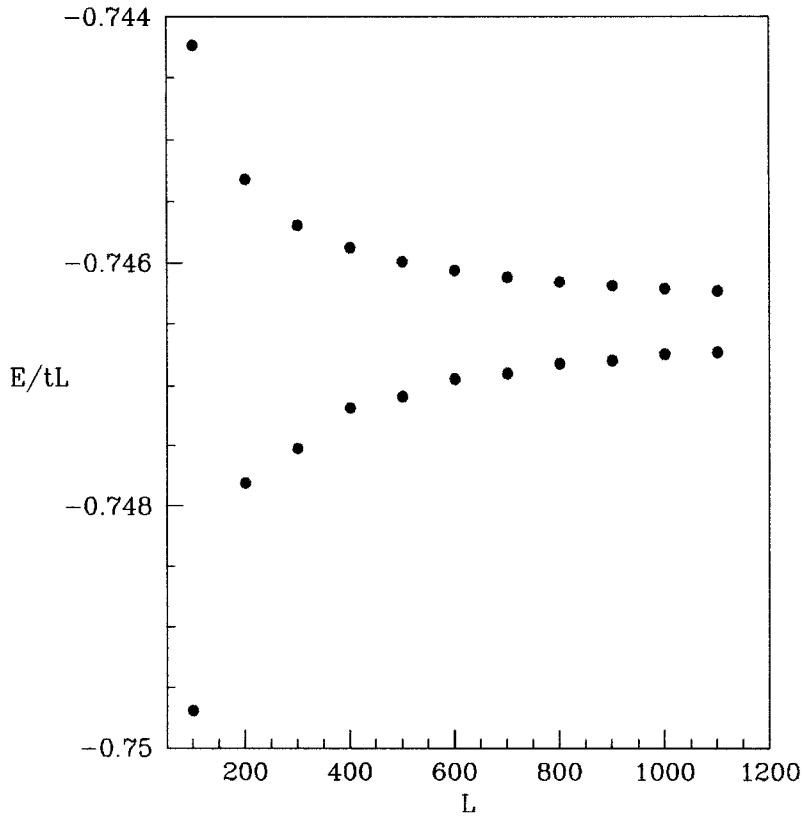

Figura 4-6: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com uma impureza, para $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $v_{\text{imp}} = -5$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos azuis são os resultados utilizando condições de contorno abertas e os círculos vermelhos utilizando condições de contorno periódicas. Note que a convergência ocorre para cadeias maiores que 1000 sítios.

lenta convergência para o limite termodinâmico. Para incluir impurezas no Hamiltoniano de Hubbard introduzimos o termo,

$$H_{\text{imp}} = v_{\text{imp}} \sum_{\sigma} c^{\dagger}_{L/2\sigma} c_{L/2\sigma}, \tag{4.31}$$

que representa a contribuição de uma impureza para o sistema. v_{imp} é o potencial da impureza e, para tornar os gráficos simétricos, inserimos tal impureza no meio da cadeia de tamanho L.

Na Figura (4-6) mostramos a convergência para o limite termodinâmico do sistema. Observe que precisamos de um número expressivo de sítios para haver a convergência na energia em três casas decimais. A figura ilustra resultados para cadeia aberta e cadeia periódica.

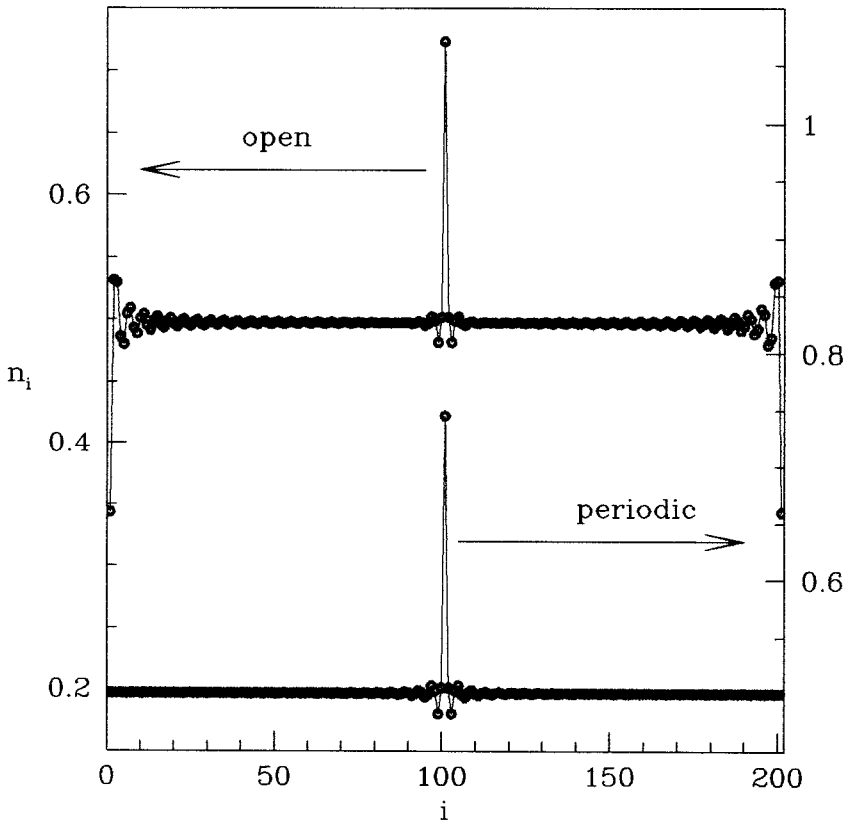

Figura 4-7: Densidade eletrônica do modelo de Hubbard com uma impureza em função de L, para $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 5$, $v_{\text{imp}} = -1$, $t = 1$ com condições de contorno aberta e condições de contorno periódica (ccp). A linha contínua é apenas um guia para os olhos. Podemos observar oscilações de Friedel devido a impureza e devido a superfície. Note que para ccp não temos as oscilações devido a superfície, as únicas oscilações que aparecem são devido a impureza.

A distribuição da densidade para 201 sítios está mostrada na Fig.(4-7). Três aspectos são interessantes: (i) o primeiro é, como devíamos esperar, um pico acentuado no sítio da impureza, (ii) o segundo são as oscilações de Friedel [84], acentuadas pelos efeitos da superfície. Vê-se que ocorre uma blindagem na impureza, que desloca cargas superficiais e esse deslocamento de cargas causa as oscilações. Essas oscilações ficam reduzidas, conforme ilustrado na Figura (4-7b), quando utilizamos condições de contorno periódicas, uma vez que não temos mais superfície e (iii) o terceiro são as oscilações de Friedel devidas à impureza.Um outro aspecto interessante é podemos simular o efeito da impureza no modelo, quando tratamos com condições de contorno aberta, considerando a superfície como impureza.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

O problema da impureza ilustra bem uma área em que a BA-LDA pode ser útil, uma vez que sistemas do tamanho exigido para atingir o limite termodinâmico são difíceis de estudar com métodos tradicionais, em particular para condições de contorno periódicas.

4.3.3 Potencial Binário

Neste caso, acoplamos no Hamiltoniano de Hubbard, Eq.(3.1), o termo binário

$$H_{\text{bin}} = \frac{\delta}{2} \sum_{i\sigma} (-1)^i c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}, \tag{4.32}$$

em que δ é o grau de não homogeneidade do sistema.

Gunnarsson e Schönhammer também analisaram esse tipo de potencial nos seus estudos sobre a DFT em cadeias quânticas e discutiram uma LDA numericamente exata para o sistema homogêneo [28]. Os resultados para o potencial binário com $\delta = 2$, são mostrados e comparados com a diagonalização exata na Fig.(4-8). Das Figs.(4-4) e (4-8) podemos concluir que (i) a BA-LDA é rasoavelmente precisa para sistemas pequenos, porém, (ii) torna-se melhor para sistemas grandes. Note que a conclusão (ii) implica que a BA-DFT é a única entre os métodos que podem ser aplicados ao modelo de Hubbard que torna-se melhor com o aumento do tamanho do sistema, que é o oposto do observado em métodos tradicionais.

4.3.4 Potencial Degrau

Um outro exemplo interessante são os efeitos de superfície no metal. Introduzindo no Hamiltoniano um termo da forma,

$$H_{\text{step}} = v_{\text{step}} \sum_{i\sigma} c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}, \tag{4.33}$$

em que,

$$v_{\text{step}} = \begin{cases} 0 & \text{para} \quad i \leq L/2 \\ v & \text{para} \quad i > L/2 \end{cases}, \tag{4.34}$$

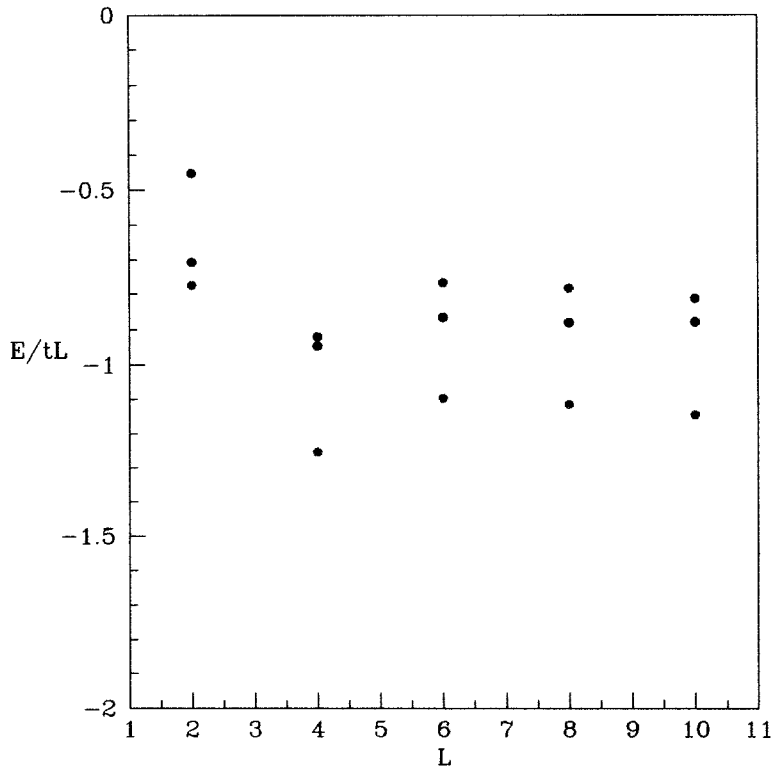

Figura 4-8: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com potencial binário, para ccp, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $\delta = -2$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos vermelhos são resultados numéricos utilizando a BA-LDA, os círculos verdes utilizando a GS-LDA, Eq.(4.6). Os c írculos pretos são resultados da diagonaliza ção exata. Os resultados mostram que a BA-LDA concorda bem com a diagonalização num érica e que torna-se melhor à medida que aumentamos o número de sítios da rede. Também podemos observar que seus resultados são melhores que os da GS-LDA.

podemos extrair, dentro do modelo de Hubbard, algumas características da superfície do material que, no caso está localizada no ponto $\frac{L}{2}$ que é a região delimitada pelo vácuo e o metal. Na Figura(4-9) comparamos as energias do estado fundamental do sistema KS com as energias da diagonalização exata. Os resultados estão em excelente concordância, consequência direta da qualidade da BA-LDA.

4.3.5 BA-LDA *versus* Aproximação de Schönhammer-Gunnarsson

Verificada a eficiência do funcional para os sistemas homgêneo e não homogêneo, fizemos uma comparação com o funcional proposto na década de 80 por Schönhammer-Gunnarsson [28],

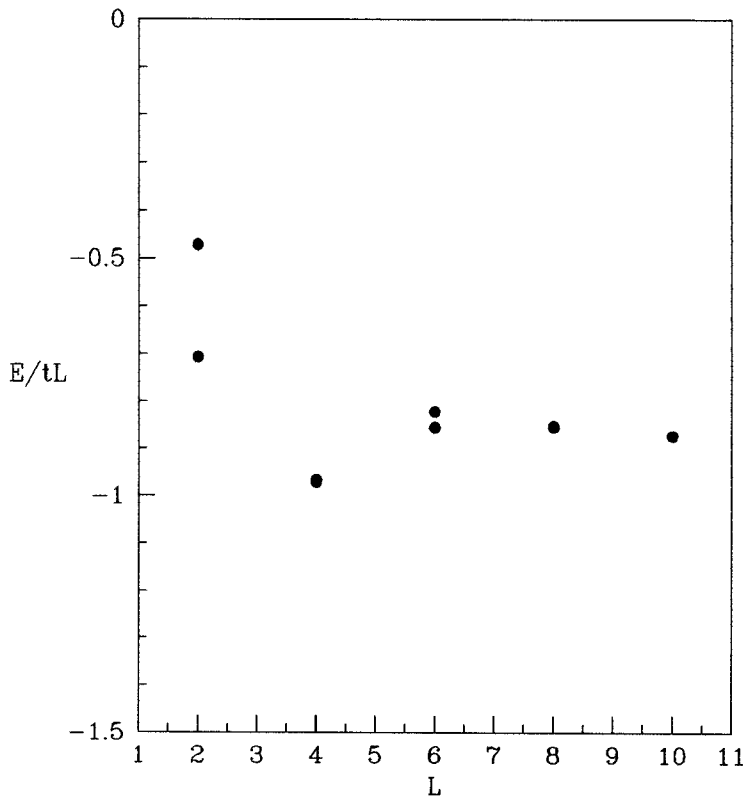

Figura 4-9: Energia do estado fundamental do modelo de Hubbard com um potencial degrau, para condi ções de contorno periódica, $\frac{N}{L} = \frac{1}{2}$, $U = 6$, $|v_1| = |v_2| = 1$ e $t = 1$ em função de L. Os círculos vermelhos são resultados do cálculo KS e os círculos pretos são resultados da diagonalização exata. Note que já para poucos sítios os resultados são praticamente exatos.

conforme dado pela Eq.(4.6). Esse funcional tipo LDA que eles propuseram tem frequentemente conduzido, na prática, a resultados decepcionantes [73] e foi criticado por não ser uma LDA propriamente dita, uma vez que não foi baseada na solução exata do sistema homogêneo de referência [74]. A comparação está ilustrada na Fig.(4-10), onde observamos é que o nosso funcional, dado pela Eq.(4.23), é melhor que o de Schönhammer-Gunnarsson. No gráfico menor mudamos o valor da correlação U.

Com estas aplicações fizemos um bom teste para a BA-LDA. No próximo capítulo vamos apresentar os resultados obtidos utilizando o funcional BA-LDA juntamente com a aproximação $U\alpha$ para o funcional de XC dependente da densidade *staggered*.

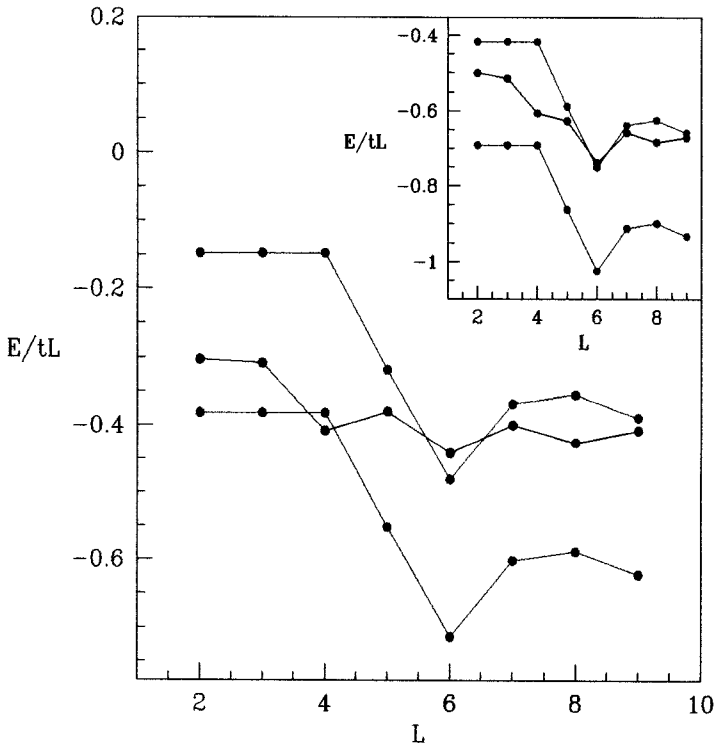

Figura 4-10: Comparação entre o tradicional funcional de troca e correlação *ad hoc* de SG e o proposto pela Eq.(4.23) para dois típicos valores da correlação. Figura principal: $U/t = 6$. Figura menor: $U/t = 3$. Podemos observar qualitativamente que o nosso funcional é melhor.

4.3.6 Super-Redes de Hubbard

Nas últimas duas décadas o estudo de multicamadas magnéticas tem atraído muito interesse, principalmente com o desenvolvimento de novos materiais por técnicas de deposição mais precisas. Um dos aspectos estudados é saber como se dá o comportamento entre camadas adjacentes de tais materiais. No modelo de Hubbard podemos simular essas camadas por repetições periódicas de células com diferentes correlações eletrônicas [85]. O modelo para a super-rede consiste de uma arranjo periódico de L_U sítios ('camadas') com acoplamento repulsivo U e L_0 sítios livres ($U = 0$), conforme ilustrado na Fig.(4-11). A maioria dos métodos utilizados na resolução dessas super-redes limitam-se a cadeias relativamente pequenas e tais estruturas necessitam de um número relativamente grande de células para atingir o limite termodinâmi-

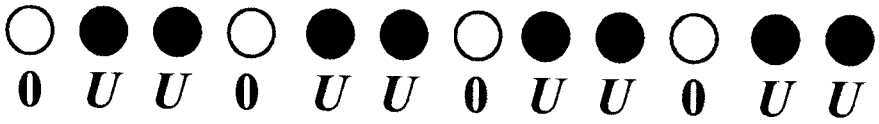

Figura 4-11: Uma super-rede de $L = 12$ sítios e $L_U = 2$ e $L_0 = 1$: Os c írculos brancos representam os sítios livres ($U_i = 0$) e os azuis os sítios repulsivos ($U_i > 0$) [85].

co[3]. O cálculo KS atinge esse limite sem nenhum problema significativo. Como um exemplo, mostramos na Fig.(4-12) os resultados da densidade em função do sítio i para uma super-rede com $L = 50$, $N = 30$ e três valores de U (figura principal) e $L = 1000$, $N = 250$, $U = 10$ (figura menor). No gráfico principal podemos observar que nos sítios onde existe repulsão coulombiana ($i = 15$ e $i = 35$) os elétrons tendem a ser expulsos para sítios afastados e a densidade oscila em torno do valor de $n = \frac{N}{L} = \frac{30}{50} = 0.6$. A medida que aumentamos o valor de U, a densidade eletrônica nesses sítios diminui e no limite de $U \rightarrow \infty$ cai aproximadamente para a metade ($n \approx 0.3$), uma vez que a dupla ocupação agora é inviável. Esse comportamento é consistente com o nosso resultado. Como exemplo da potencialidade da DFT em atingir cadeias bem maiores, no gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com 1000 sítios. Já na Fig.(4-13) fazemos uma comparação com os resultados exatos do DMRG[4] para a super-rede com $L_U = 2$ e $L_0 = 6$. Os parâmetros utilizados foram: $U/t = 6$, $N = 120$, $L = 160$ e condições de contorno aberta. Observe que os resultados da BA-LDA concordam muito bem os resultados do DMRG, evidênciando novamente a qualidade de nossa parametrização.

Com esse último exemplo, finalizamos as nossas aplicações, esperando ter feito um bom teste para a BA-LDA. No próximo capítulo iremos utilizá-lo, juntamente com a aproximação $U\alpha$, para o modelo de Hubbard - SDW.

[3]Dependendo do tamanho da célula que pretendemos repetir periodicamente, o DMRG encontra dificuldades para atingir redes grandes.

[4]Agradecemos o Prof. Dr. André Luiz Malvezzi por ter fornecido os dados numéricos do DMRG.

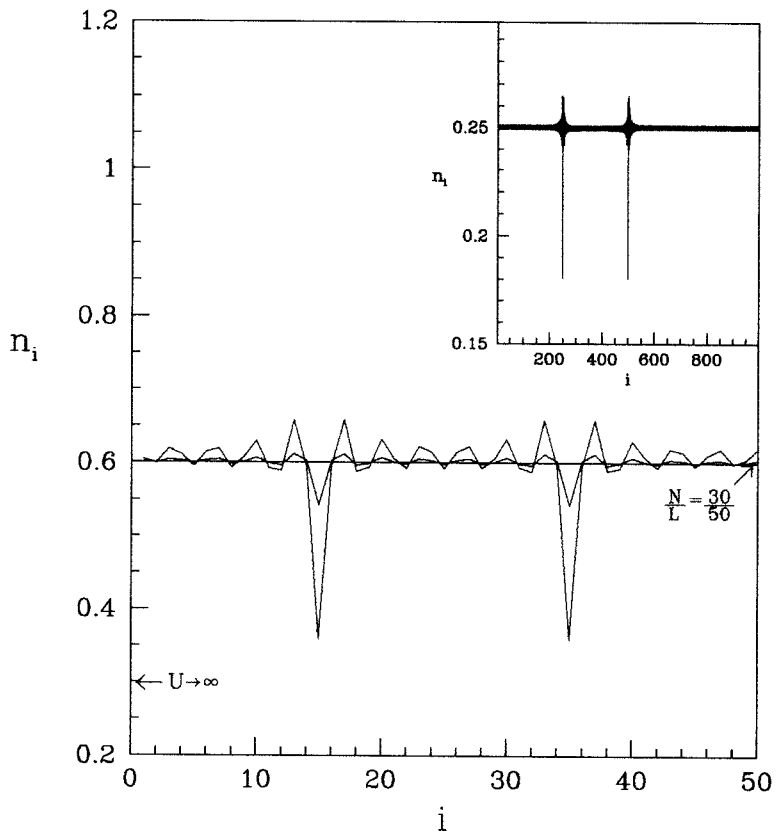

Figura 4-12: Figura principal: Densidade eletrônica *versus* o sítio i para um L fixo e três valores de U ($U = 0$ preto, $U = 0.5$ vermelho e $U = 10$ azul). Para $U = 0$ a densidade é $n = 0.6$ em todos os sítios. Quando ligamos a repulsão eletrônica, a densidade nos sítios com U ($i = 15$ e $i = 35$) diminui e nos outros sítios oscila em torno de $n = 0.6$. Para $U \to \infty$, $n \approx 0.3$ uma vez que agora a dupla ocupação é proibida. No gráfico menor ilustramos o mesmo cálculo para uma rede com $L = 1000$ sítios, ilustrando a potencialidade da DFT em atingir um número muito grande de sítios. As linha contínuas são apenas um guia para os olhos.

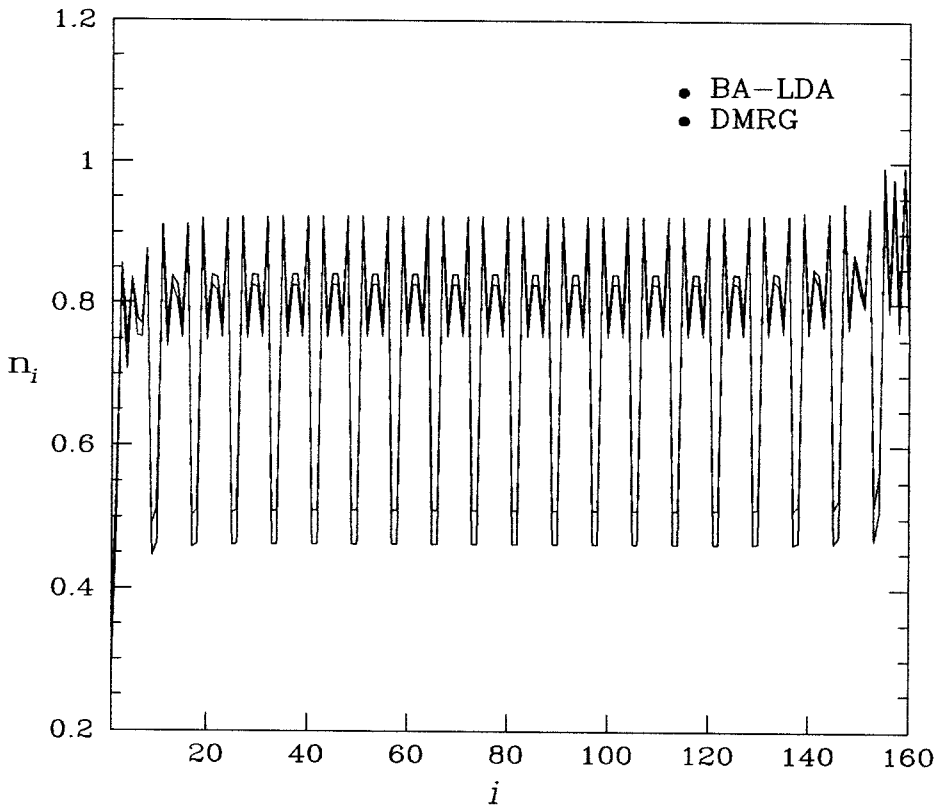

Figura 4-13: Densidade eletrônica n_i em função do sítio i, para uma super-rede com $L = 160$, $N = 120$, $L_U = 2$, $L_0 = 6$ e $U/t = 6$. As linha pretas são os resultados do cálculo DMRG e as linhas vermelhas do cálculo Kohn e Sham. Podemos observar que a concordância é muito boa.

Capítulo 5

Teoria do Funcional da Densidade - Ondas de Densidade de Spin no Modelo de Hubbard

Este capítulo descreve uma das primeiras aplicações, não *ab initio*, do novo procedimento da DFT-SDW para magnetismo não colinear. A idéia foi estender a formulação contínua da DFT-SDW para o caso discreto e aplicá-lo ao modelo de Hubbard. A estrutura do capítulo é a seguinte:

Na Seção(5.1) apresentamos o modelo de Hubbard adicionado a um campo *staggered*, definindo o sistema utilizado para tal aplicação, demonstramos na Seção(5.3) o teorema de Hohenberg e Kohn e na Seção(5.4) encontramos as equações de Kohn e Sham para o Hamiltoniano do sistema em estudo. Na Seção(5.5) deduzimos a expressão para a energia total do sistema. Finalizando o capítulo, nas Seções(5.6) e (5.7) estudamos a instabilidade da SDW por meio de diagonalização exata e aplicamos o sistema Kohn-Sham-SDW, respectivamente.

5.1 DFT-SDW para o Modelo de Hubbard

Para representar um sistema em que a quebra espontânea de simetria resulta em uma densidade *staggered*, adicionamos um campo artificial no Hamiltoniano da Eq.(3.1). Tal campo acopla as componentes *up* e *down* do spin, permitindo assim a formação de densidade *staggered*. O Hamiltoniano utilizado é dado por,

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij\rangle\sigma} t_{ij} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} v_i c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{ij} \left(S_{ij} c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + h.c. \right), \tag{5.1}$$

em que $\langle ij\rangle$ indica uma soma sobre todos os vizinhos próximos, v_i denota o potencial externo e $t_{ij} = t^*_{ij} = -t$. O último termo representa o campo *staggered* o qual pode ser representado por,

$$S_{\ell j} = S^0_{\ell j} \exp\left(i\theta_{\ell j}\right), \tag{5.2}$$

sendo $S^0_{\ell j}$ sua intensidade e $\theta_{\ell j}$ uma fase não uniforme.

Físicamente um acoplamento deste tipo corresponde a uma das seguintes situações: (i) Um estado fundamental não colinear, tal como a SDW helicoidal no Fe *fcc*. (ii) Excitações fora do estado não colinear, como sólitons em ferromagnetos ou magnons em antiferromagnetos. (iii) Um estado colinear com eixo de quatização de spin diferente do eixo de polarização (exemplo, um ferromagneto polarizado ao longo do eixo x, mas com z sendo o eixo de quantização de spin). Para este trabalho, desenvolvemos e testamos a DFT para o modelo dado na Eq.(5.1) no caso (i), que é o mais interessante no momento. Primeiramente estudamos por meio de diagonalização exata, a instabilidade do sistema submetido a este termo adicional, que no caso foi tratado como um termo infinitesimal. Os resultados desse estudo mostram que o mecanismo da frustração gera o aparecimento de uma SDW, que reduz a energia do estado fundamental. Em seguida aplicamos o esquema de Kohn e Sham, juntamente com as aproximações BA-LDA e $U\alpha$, para testar o novo procedimento da DFT-SDW e subsequentemente comparamos com os resultados obtidos por meio de diagonalização exata. Quando mencionarmos o procedimento

da DFT-SDW para o modelo, estaremos nos referindo ao Hamiltoniano da forma (5.1) sem especificar dimensionalidade ou configuração do sistema.

5.2 Definição das Densidades

É essencial, como pré-requisito da teoria, definir as densidades de uma forma clara [25]. No espaço de Hilbert é conveniente usar os operadores de campo em segunda quantização, que enfatiza a anti-simetria de todos os estados. O operador de campo $\widehat{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ cria uma partícula localizada na posição $\mathbf{r}$ em um estado de spin σ,

$$\langle \mathbf{r}', \sigma' | \, \widehat{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \, | \text{vácuo} \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{5.3}$$

Podemos expandir os operadores em termos de qualquer base ortonormal $\{\phi\}$,

$$\widehat{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) c_{i\sigma}^\dagger, \tag{5.4}$$

em que $c^\dagger$ e c são os operadores de criação e destruição respectivamente. Os operadores de campo obedecem a relação de anticomutação,

$$\left\{ \widehat{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \widehat{\Psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \right\} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{5.5}$$

Assim densidades correspondentes a um estado $|\Psi\rangle$ são da forma:

(i) Densidade eletrônica

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \, \widehat{n}(\mathbf{r}) \, | \Psi \rangle = \sum_i n_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}), \tag{5.6}$$

sendo,

$$n_i = \sum_\sigma \langle \Psi | \, c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \, | \Psi \rangle \, . \tag{5.7}$$

O operador densidade local é definido por, em segunda quantização por,

$$\begin{aligned}\widehat{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} \widehat{\Psi}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{r}), \widehat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i,i'} \sum_{\sigma} \phi^{*}_{i}(\mathbf{r})\phi_{i'}(\mathbf{r}) c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i'\sigma} \qquad \text{com } i = i'. \end{aligned} \tag{5.8}$$

(ii) Densidade *staggered*

$$\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle \Psi | \widehat{\rho}_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') | \Psi \rangle = \sum_{ij} \rho_{ij} \phi^{*}_{i}(\mathbf{r}) \phi_{j}(\mathbf{r}'), \tag{5.9}$$

em que,

$$\rho_{ij} = \langle \Psi | c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{j\downarrow} | \Psi \rangle . \tag{5.10}$$

O operador densidade *staggered* é definido como,

$$\widehat{\rho}_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{ij} \phi^{*}_{i}(\mathbf{r}) \phi_{j}(\mathbf{r}') c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{j\downarrow}. \tag{5.11}$$

A dependência da energia total, no caso discreto, sobre os coeficientes das densidades é uma função e não um funcional, porém consistente com a terminologia usual, continuaremos sempre empregando o termo funcional e todas as densidades consideradas são da forma (5.7) e (5.10). Na próxima seção demostramos o teorema generalizado de Hohenberg e Kohn. A prova original do teorema, conforme demonstrada no Capítulo (2), baseia-se no *reductio ad absurdum.* No entanto, seguiremos aqui uma prova mais 'elegante' dada por Mel Levy em 1979 que consiste na *constraint search* [24], ou seja, uma procura restrita.

5.3 Teorema de Hohenberg e Kohn Generalizado

O teorema de Hohenberg e Kohn Generalizado (HKG) para este formalismo afirma que:

(i) O valor esperado de qualquer observável $\widehat{O}$ é um funcional apenas das densidades eletrôni-

ca n^0 e *staggered* ρ_S^0 do estado fundamental,

$$\langle \Psi[n^0, \rho_S^0] | \widehat{O} | \Psi[n^0, \rho_S^0] \rangle = O[n^0, \rho_S^0] \tag{5.12}$$

em que o subscrito significa estado fundamental.

(*ii*) As densidades do estado fundamental, n^0 e ρ_S^0, minimizam o funcional da energia total $E[n, \rho_S]$.

(*iii*) O funcional da energia total pode ser escrito na forma

$$E[n, \rho_S] = \mathcal{F}[n, \rho_S] + \sum_i v_i n_i + \sum_{ij} \left(S_{ij} \rho_{ij} + c.c. \right), \tag{5.13}$$

em que $\mathcal{F}[n, \rho_S]$ é uma função universal da densidade.

Usamos basicamente o princípio de energia mínima para o estado fundamental. Este princípio - ou melhor método de Rayleigh-Ritz - garante que a energia do estado fundamental é encontrada por minimização do valor esperado do Hamiltoniano. Assim,

$$E[n, \rho_S] := \min_{|\Psi\rangle \to n, \rho_S} \langle \Psi | \widehat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle . \tag{5.14}$$

Desta forma, primeiramente especificamos todas as densidades e então procuramos a energia mínima sobre todas as funções de onda de muitos corpos que conduzem a estas densidades. Fixamos os campos externos durante todo processo.

Usando a forma explícita do Hamiltoniano, Eq.(5.1), e a definição dos coeficientes das densidades, Eqs.(5.7) e (5.10), a Eq.(5.14) resulta em,

$$E[n, \rho_S] = \min_{|\Psi\rangle \to n, \rho_S} \langle \Psi | -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow} | \Psi \rangle + \sum_i v_i n_i + \sum_{ij} \left(S_{ij} \rho_{ij} + c.c. \right) . \tag{5.15}$$

Podemos agora definir o observável $\widehat{\mathcal{F}}$ por,

$$\widehat{\mathcal{F}} := -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_{i} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow}, \tag{5.16}$$

obtendo assim a forma (5.13). $\mathcal{F}[n, \rho_{\mathrm{S}}]$ é universal no sentido que independe dos potenciais externos. Isto completa a prova do teorema de HKG para o modelo.

5.4 Equações de Kohn e Sham Generalizadas

O teorema de HK sugere que, se conhecida a forma analítica exata de $E[n, \rho_{\mathrm{S}}]$, podemos encontrar a energia do estado fundamental pelo princípio variacional. Tal princípio minimiza o funcional sob a restrição de conservar o número de partículas. Todavia não fornece um procedimento para isso.

A simplificação essencial é obtida pelo esquema de Kohn e Sham (KS), que supõe que a densidade do estado fundamental do sistema interagente pode ser gerada alternativamente pelo estado fundamental de um sistema fictício de elétrons não interagentes movendo-se num potencial efetivo. Tal sistema equivalente pode ser usado para calcular a energia exata do estado fundamental e a simplificação reduz o problema a um problema efetivo de um corpo. Este Hamiltoniano de partículas independentes é dado por,

$$\mathcal{H}_{\mathrm{s}} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} v_i^{\mathrm{eff}} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + \sum_{ij} \left(S_{ij}^{\mathrm{eff}} c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{j\downarrow} + h.c. \right). \tag{5.17}$$

O estado fundamental do sistema de muitos corpos é suposto não degenerado, mas o formalismo da DFT-SDW pode ser estendido para incluir estados degenerados [3, 4].

Neste contexto, os coeficientes das densidades são,

$$n_i = \sum_{\gamma=1}^{N} \sum_{\sigma} \langle \varphi_\gamma | \, c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \, | \varphi_\gamma \rangle \tag{5.18}$$

e

$$\rho_{ij} = \sum_{\gamma=1}^{N} \langle \varphi_\gamma | c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{j\downarrow} | \varphi_\gamma \rangle , \tag{5.19}$$

em termos das funções de onda de partículas independentes (φ_γ) que correspondem aos N menores autovalores ε_γ de $\mathcal{H}_s$. A energia do estado fundamental do sistema não interagente é um funcional de n_i e ρ_{ij} e pode ser escrita como,

$$E_{\mathrm{s}}[n, \rho_{\mathrm{S}}] = \sum_{\gamma=1}^{N} \varepsilon_\gamma = -t \sum_{\langle ij \rangle} n_{ij} + \sum_i v_i^{\mathrm{eff}} n_i + \sum_{ij} \left(S_{ij}^{\mathrm{eff}} \rho_{ij} + c.c. \right) , \tag{5.20}$$

sendo $n_{ij} = \sum_{\gamma=1}^{N} \sum_\sigma \langle \varphi_\gamma | c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} | \varphi_\gamma \rangle$ a densidade de *hopping*. Devido ao teorema de HKG, este funcional deve ser estacionário sob variação infinitesimal (δn_i e $\delta \rho_{ij}$) das densidades. Portanto,

$$\frac{\partial E_{\mathrm{s}}[n, \rho_{\mathrm{S}}]}{\partial n_{\ell m}} = -t \frac{\partial}{\partial n_{\ell m}} \left[\sum_{\langle ij \rangle} n_{ij} \right] + v_\ell^{\mathrm{eff}} \delta_{\ell m} = 0 \tag{5.21}$$

e

$$\frac{\partial E_{\mathrm{s}}[n, \rho_{\mathrm{S}}]}{\partial \rho_{\ell m}} = -t \frac{\partial}{\partial \rho_{\ell m}} \left[\sum_{\langle ij \rangle} n_{ij} \right] + S_{\ell m}^{\mathrm{eff}} = 0. \tag{5.22}$$

Desejamos 'mapear' o sistema interagente neste sistema não interagente. Para tanto, primeiramente, separamos o termo de (i) energia cinética não interagente, (ii) a energia de Hartree e o (iii) termo de Hartree *staggered*, do funcional da energia interagente, Eq.(5.14). Assim,

$$E[n, \rho_{\mathrm{S}}] = -t \sum_{\langle ij \rangle} n_{ij} + \frac{U}{4} \sum_i n_i^2 - U \sum_i |\rho_i|^2 + \sum_i v_i n_i + \sum_{ij} \left(S_{ij} \rho_{ij} + c.c. \right) + E_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}], \tag{5.23}$$

em que o funcional $E_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}]$ incorpora todos os efeitos de troca e correlação não incluídos nos termos de Hartree e é formalmente definido por,

$$E_{\mathrm{XC}}[n, \rho_{\mathrm{S}}] := \mathcal{F}[n, \rho_{\mathrm{S}}] - t \sum_{\langle ij \rangle} n_{ij} - \frac{U}{4} \sum_i n_i^2 + U \sum_i |\rho_i|^2. \tag{5.24}$$

Novamente $E[n, \rho_{\mathrm{S}}]$ deve ser estacionário sob variação infinitesimal δn^0 e $\delta \rho_{\mathrm{S}}^0$. Desta forma,

obtemos,

$$\frac{\partial E[n,\rho_{\rm S}]}{\partial n_\ell} = -t\frac{\partial}{\partial n_\ell}\left[\sum_{\langle ij\rangle} n_{ij}\right] + v_\ell\delta_{\ell m} + Un_\ell\delta_{\ell m} + \overbrace{\frac{\partial E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]}{\partial n_{\ell m}}}^{:=v_i^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]}\Bigg|_{n=n^0_{\ell m}} = 0 \tag{5.25}$$

e

$$\frac{\partial E[n,\rho_{\rm S}]}{\partial \rho_{\ell m}} = -t\frac{\partial}{\partial \rho_{\ell m}}\left[\sum_{\langle ij\rangle} n_{ij}\right] - U\rho^*_{\ell m} + S_{\ell m} + \overbrace{\frac{\partial E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]}{\partial \rho_{\ell m}}}^{:=S_{ij}^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]}\Bigg|_{\rho_{\rm S}=\rho^0_{\ell m}} = 0, \tag{5.26}$$

em que $v_i^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]$ e $S_{ij}^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]$ denotam os potenciais de troca e correlação das respectivas densidades.

Comparando as Eqs.(5.21) e (5.22) com as Eqs.(5.25) e (5.26) respectivamente, definimos os potenciais efetivos por,

$$v_i^{\rm eff} = v_i + v_i^{\rm H} + v_i^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}] \tag{5.27}$$

e

$$S_{ij}^{\rm eff} = S_{ij} - U\rho^*_{ij} + S_{ij}^{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}], \tag{5.28}$$

em que $v_i^{\rm H} := \frac{U}{2}n_i$ e $S_{ij}^{\rm H} = U\rho^*_{ij}$. Estas expressões para os potenciais efetivos podem ser usadas para calcular as densidades, Eqs.(5.18) e (5.19), de forma autoconsistente.

5.5 Expressão para a Energia Total

Uma das mais importantes propriedades do sistema de muitos corpos é a energia do estado fundamental. O teorema de HKG garante que essa energia é um funcional das densidades. Entretanto não fornece uma expressão explícita nem diz como determinar esse funcional. Isso é um problema típico em DFT: Se conhece que certa quantidade é um funcional das densidades, mas não se conhece como é a forma desta dependência. Felizmente no caso do estado fundamental podemos encontrar uma expressão relativamente fácil.

O valor esperado do Hamiltoniano de muitos corpos conduz a seguinte expressão,

$$E[n,\rho_{\rm S}] = T[n,\rho_{\rm S}] + v_{\rm ext}[n] + U[n,\rho_{\rm S}] + (S_{\rm ext}[\rho_{\rm S}] + c.c.). \tag{5.29}$$

O funcional da densidade exato $T[n,\rho_{\rm S}]$ não é conhecido. Um caminho para contornar este problema é introduzir no lugar dele o funcional $T_{\rm s}[n,\rho_{\rm S}]$ e incluir a diferença $T[n,\rho_{\rm S}]-T_{\rm s}[n,\rho_{\rm S}]$ no funcional $E_{\rm XC}$ como já feito na Eq.(5.24). A definição (5.24) do funcional de troca e correlação permite reescrever a expressão acima como,

$$E[n,\rho_{\rm S}] = T_{\rm s}[n,\rho_{\rm S}] + v_{\rm ext}[n] + U_{\rm H}[n] + U_{\rm X}[\rho_{\rm S}] + (S_{\rm ext}[\rho_{\rm S}] + c.c.) + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]. \tag{5.30}$$

No formalismo de KS podemos escrever esta expressão em termos dos potenciais efetivos. Para este fim, reescrevemos a Eq.(5.30) adicionando e subtraíndo os campos Hartree e troca e correlação,

$$\begin{aligned} E[n,\rho_{\rm S}] &= -t\sum_{\langle ij\rangle} n_{ij} + \sum_i v_i n_i + \frac{U}{4}\sum_i n_i^2 - U\sum_i |\rho_i|^2 + \sum_{ij}(S_{ij}\rho_{ij} + c.c.) \pm \sum_i v_i^{\rm H} n_i \\ &\mp \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm H}\rho_{ij} + c.c.) \pm \sum_i v_i^{\rm XC} n_i \mp \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm XC}\rho_{ij} + c.c.) + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}], \end{aligned} \tag{5.31}$$

tal que,

$$\begin{aligned} E[n,\rho_{\rm S}] &= -t\sum_{\langle ij\rangle} n_{ij} + \sum_i (v_i + v_i^{\rm H} + v_i^{\rm XC}) n_i + \frac{U}{4}\sum_i n_i^2 - \sum_i v_i^{\rm H} n_i - \sum_i v_i^{\rm XC} n_i \\ &+ \sum_{ij}\left[(S_{ij} - S_{ij}^{\rm H} + S_{ij}^{\rm XC})\rho_{ij} + c.c.\right] - U\sum_i |\rho_i|^2 + \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm H}\rho_{ij} + c.c.) \\ &- \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm XC}\rho_{ij} + c.c.) + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]. \end{aligned} \tag{5.32}$$

Utilizando as expressões (5.27) e (5.28) para os potenciais efetivos e realizando algumas sim-

plificações algébricas obtemos,

$$E[n,\rho_{\rm S}] = \overbrace{-t\sum_{\langle ij\rangle} n_{ij} + \sum_i v_i^{\rm eff} n_i + \sum_{ij} S_{ij}^{\rm eff}\rho_{ij}}^{E_{\rm s}} - \sum_i v_i^{\rm XC} n_i - \frac{U}{4}\sum_i n_i^2 + U\sum_i |\rho_i|^2$$
$$- \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm XC}\rho_{ij} + c.c.) + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}]. \tag{5.33}$$

Finalmente note que a energia do estado fundamental do sistema não interagente, $E_{\rm s}$, é simplesmente a soma das energias dos estados ocupados. Assim,

$$E[n,\rho_{\rm S}] = \sum_{n,{\rm occ}} \varepsilon_n - U_{\rm H} - U_{\rm X} - \sum_i v_i^{\rm XC} n_i - \sum_{ij}(S_{ij}^{\rm XC}\rho_{ij} + c.c.) + E_{\rm XC}[n,\rho_{\rm S}], \tag{5.34}$$

em que,

$$U_{\rm H} := \frac{U}{4}\sum_i n_i^2 \tag{5.35}$$

e

$$U_{\rm X} := -U\sum_i |\rho_i|^2. \tag{5.36}$$

Desta forma, dado uma aproximação para $E_{\rm XC}$, a Eq.(5.34) pode ser imediatamente calculada, uma vez resolvido as Equações de Kohn e Sham. Portanto, uma aproximação boa e viável para o funcional de troca e correlação é fundamental para o sucesso dos cálculos de DFT, justificando assim o Capítulo 4 dedicado a tal aproximação. Para $S_{\rm XC} \equiv \rho_{\rm S} = 0$ esta equação se reduz a expressão bem conhecida para a energia total da DFT tradicional [38].

5.6 Instabilidade da SDW - Diagonalização Exata

Para estudar o comportamento do modelo de Hubbard na eventualidade de uma quebra espontânea de simetria, gerando uma densidade *staggered*, diagonalizamos exatamente o Hamiltoniano generalizado dado pela Eq.(5.1). O modelo diagonalizado é a versão unidimensional com condição periódica de contorno (cpc), onde consideramos, em uma primeira aproximação, um campo *staggered* atuando apenas entre os vizinhos próximos. Para esta etapa, utilizamos

os recursos numéricos descritos detalhadamente no Capítulo 3.

5.6.1 Campo *Staggered* com fase uniforme

Preliminarmente consideramos uma fase uniforme para o campo *staggered*. O Hamiltoniano estudado é dado por,

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left(c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + h.c. \right) + v \sum_{i,\sigma} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle} \left(S c^{\dagger}_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + h.c. \right) + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \tag{5.37}$$

com a condição de tomarmos o limite de $S \to 0$ no final da diagonalização exata. Neste contexto, podemos eliminar a fase do campo *staggered* por uma transformação de *gauge*. Assim para um campo $S = |S_0| e^{i\varphi}$, supomos uma transformação da forma,

$$\begin{aligned} a_{i\uparrow} &= e^{i\varphi_\uparrow} c_{i\uparrow}; \qquad a^{\dagger}_{i\uparrow} = e^{-i\varphi_\uparrow} c^{\dagger}_{i\uparrow}, \\ a_{i\downarrow} &= e^{i\varphi_\downarrow} c_{i\downarrow}; \qquad a^{\dagger}_{i\downarrow} = e^{-i\varphi_\downarrow} c^{\dagger}_{i\downarrow}, \end{aligned}$$

em que impomos $\varphi_\uparrow - \varphi_\downarrow = \varphi$. Substituindo no Hamiltoniano acima encontramos,

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left(a^{\dagger}_{i\sigma} a_{j\sigma} + h.c. \right) + v \sum_{i\sigma} a^{\dagger}_{i\sigma} a_{i\sigma} + |S_0| \sum_{\langle ij \rangle} \left(a^{\dagger}_{i\uparrow} a_{j\downarrow} + h.c \right) + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \tag{5.38}$$

em que $n_{i\sigma} = a^{\dagger}_{i\sigma} a_{i\sigma}$.

A interpretação disso é simples: uma fase uniforme equivale a um campo magnético uniforme, apontando em direção do plano xy. A transformação de *gauge* equivale a uma rotação dos eixos nesse plano. Por isso, assumimos, como um primeiro passo, um potencial real[1] conforme dado pela Eq.(5.38).

A questão investigada na diagonalização exata foi: para um campo *staggered* pequeno temos uma densidade *staggered*? Isto é, perturbando o sistema podemos encontrar um estado com energia menor que o estado fundamental do sistema não-perturbado?

[1] Isto não é possível, entretanto, no caso de um campo com fase não uniforme.

A resposta depende de ser par ou ímpar o número de sítios. Para um número par de sítios não se encontra densidade *staggered* no limite de $S_0 \to 0$. Assim a energia para $S_0 = 0$ é essencialmente igual[2] à energia para $S_0 = 10^{-7}$. No gráfico menor da Fig.(5-1), a energia do estado fundamental diminui quadraticamente com o campo *staggered*. A densidade vai a zero no limite de $S_0 \to 0$. Para confirmar essa observação, nada melhor do que examinar função de onda. Assim, para $L = N = 2$, $U/t = 5$ e $v = 0$ temos:

(a) $S_0 = 0$

$$\Psi = \sum_i \alpha_i \varphi_i = 0.37\,|\emptyset, \uparrow\downarrow\rangle + 0.60\,|\uparrow, \downarrow\rangle - 0.60\,|\downarrow, \uparrow\rangle + 0.37\,|\uparrow\downarrow, \emptyset\rangle\,. \tag{5.39}$$

(b) $S_0 = 10^{-7}$

$$\Psi = \sum_i \alpha_i \varphi_i = -0.37\,|\emptyset, \uparrow\downarrow\rangle - 0.60\,|\uparrow, \downarrow\rangle + 0.60\,|\downarrow, \uparrow\rangle - 0.37\,|\uparrow\downarrow, \emptyset\rangle\,. \tag{5.40}$$

O coeficiente da densidade *staggered* é dado por

$$\rho_{ij} = \langle\Psi|\, c^\dagger_{i\uparrow} c_{j\downarrow}\, |\Psi\rangle = \sum_{\ell m} \alpha_\ell \alpha_m \langle\varphi_\ell|\, c^\dagger_{i\uparrow} c_{j\downarrow}\, |\varphi_m\rangle\,. \tag{5.41}$$

Portanto encontramos que,

$$\rho_{12} = \rho_{21} = \begin{cases} 0 & S_0 = 0 \\ 0 & S_0 = 10^{-7}. \end{cases} \tag{5.42}$$

Desta forma a perturbação com o campo não gera nenhuma densidade *staggered*. À medida que aumentamos o valor de S_0 surge uma densidade *staggered* que não deve ser interpretada como espontânea, mas sim como uma resposta artificial do sistema induzida por um campo *staggered* artificial, que agora é da ordem dos outros parâmetros do Hamiltoniano.

[2] A diferença é essencialmente da ordem de $S^2 = 10^{-14}$.

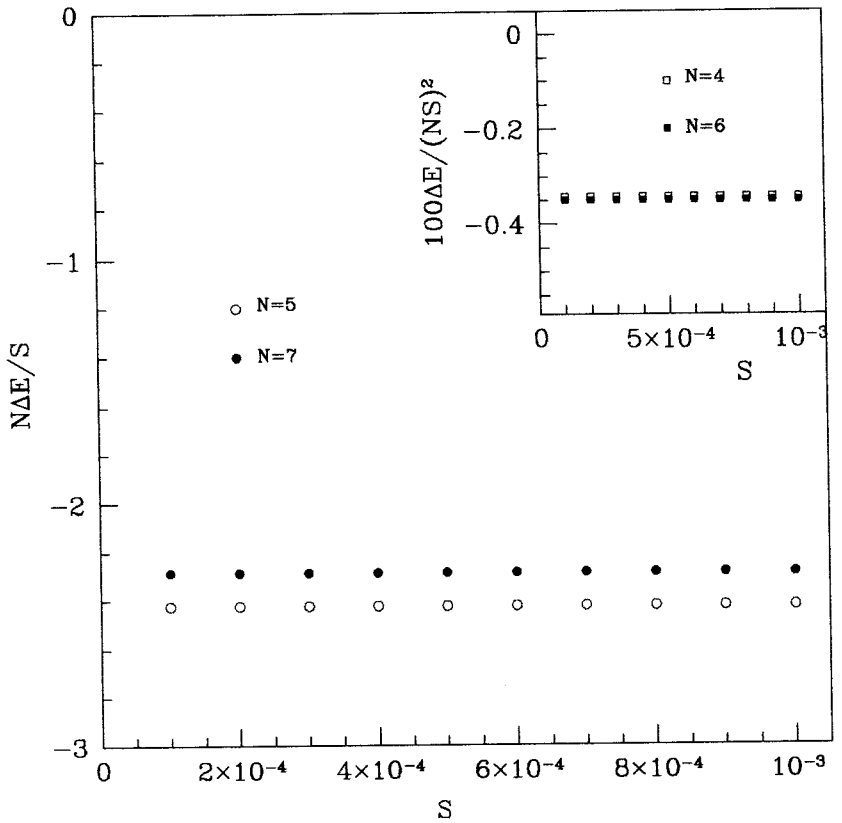

Figura 5-1: Energia do estado fundamental para o modelo de Hubbard de L-sítios em $1D$ em função do campo *staggered* para $U/t = 3$, $v/t = 0$ e $n = N/L = 1$. O gráfico principal mostra resultados para L ímpar ($L = N = 5$ e 7). A sequência horizontal de pontos mostra que a energia do estado fundamental, medida de seu valor $\mathcal{S} = 0$, é proporcional ao campo *staggered*. O gráfico menor mostra os resultados para L par ($L = 6$ e 4). Aqui, a sequência horizontal mostra que a energia, medida do valor de $\mathcal{S} = 0$, diminui quadraticamente com o campo *staggered*.

Para um número ímpar de sítios e condições de contorno periódicas aparece frustação antiferromagnética, como mostra a Fig.(5-2). No caso simples que estamos considerando, nem é necessário invocar esse conceito. De fato, para um número ímpar de sítios o spin do estado fundamental é maior que 1 e é degenerado [26]. Assim quando $S_0 = 0$ o sistema permanece em seu estado fundamental, uma vez que este é o estado mais estável. Já para uma pequena perturbação ($S_0 = 10^{-7}$) o sistema gera espontâneamente um estado de mais baixa energia que no caso é o estado SDW colinear. Podemos também verificar este comportamento na Fig.(5-1) onde vemos que para L ímpar a energia do estado fundamental diminui linearmente

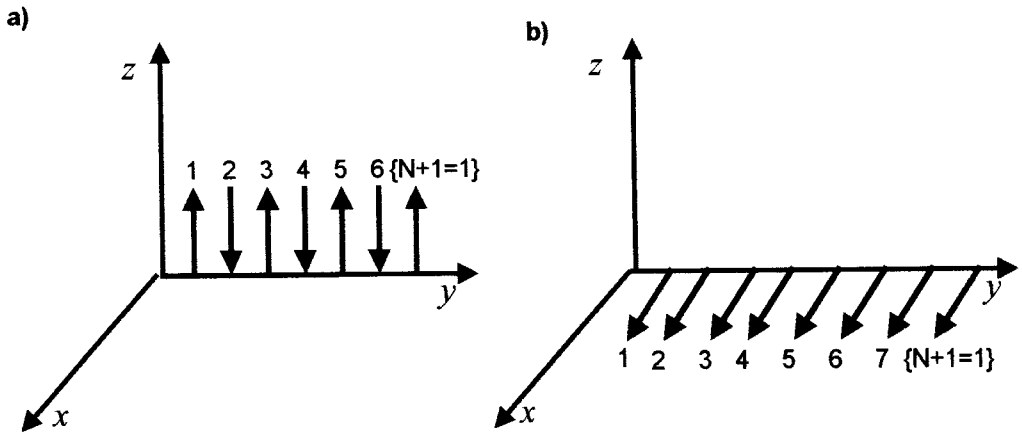

Figura 5-2: Comportamento do modelo de Hubbard na presença de uma pequena perturbação *staggered* e sujeito a cpc. Em (a) temos um número par de sítios e conforme o argumento dado no texto o sistema permanece nesta situação, pois esta é a configuração de mais baixa energia. Para o caso (b) temos um número ímpar de sítios e quando impomos as condições de contorno periódicas, o sistema tende a encontrar uma configuração energeticamente mais favorável, que no caso é a SDW colinear.

com o campo S_0. Como $S_0 \to 0$, a densidade *staggered* $\rho_{i,i+1} \sim \frac{dE}{dS_0}$ permanece diferente de zero. Para interpretar esta instabilidade primeiramente notemos que para L ímpar o modelo tem, como já dissemos, estado fundamental de spin degenerado, uma degenerescência que é devido a uma competição frustada entre interações antiferromagnéticas. Para $S_0 = 0$, os dois estados degenerados podem ser classificados por sua componente S_z. O campo *staggered* acopla estes dois estados e quebra a degenerescência. O autoestado resultante possui uma densidade *staggered*.

Para confirmar analisamos também a sua função de onda. Para $L = N = 3$, $U/t = 5$ e $v = 0$ encontramos,

$$\rho_{ij} = \begin{cases} 0 & S_0 = 0 \\ \left.\begin{array}{l} \rho_{12} = -0.11 \\ \rho_{23} = -0.13 \\ \rho_{31} = -0.12 \end{array}\right\} & S_0 = 10^{-7}. \end{cases} \tag{5.43}$$

A questão que agora precisamos enfrentar é se essa instabilidade para $L = N$ ímpar se mantém quando a fase de S_0 varia de sítio para sítio.

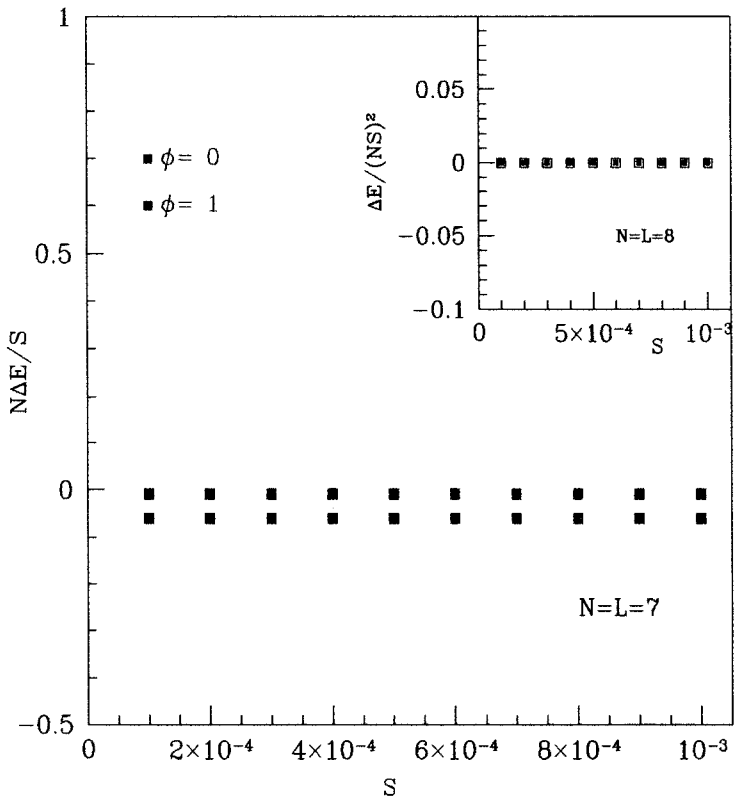

Figura 5-3: Energia do estado fundamental do modelo como função do campo *staggered* com fase não uniforme. Para $L = 7$ a dependência com a fase é mais acentuada do que para $L = 8$. Os parâmetros utilizados foram: $U/t = 5$, $v/t = 0$ e $t = 1$, $n = 1$.

5.6.2 Campo *Staggered* com fase não uniforme

Para o campo complexo com fase não uniforme, acoplamos o termo,

$$\mathcal{H}_{\mathrm{S}} = \sum_{\langle \ell j \rangle} \left(S_\ell c^\dagger_{\ell\uparrow} c_{j\downarrow} + h.c. \right), \tag{5.44}$$

em que consideramos a dependência de S_ℓ da forma,

$$S_\ell = \exp\left(i \frac{2\pi m}{L-1} \ell \right), \tag{5.45}$$

sendo $m = 0, 1, .., L-1$.

Um campo desta natureza permite, ao contrário do caso anterior, a formação de uma SDW

não colinear. Na Fig.(5-3) mostramos a dependência da energia em função do campo *staggered*, para dois valores de m ($m = 0$ e $m = 1$). Os cálculos foram realizados para $L = 7$ e 8 sítios, $U/t = 5$ e banda semi-preenchida. Novamente o comportamento para L par e L ímpar são os mesmos da Fig.(5-1). Observa-se também uma dependência da energia com a fase do campo, evidenciando a formação da uma SDW não colinear.

5.7 Resultados do Cálculo Kohn-Sham

Nesta seção, descrevemos os resultados do sistema KS para a DFT-SDW. Testamos também mais uma aplicação para a aproximação BA-LDA e a primeira aplicação para a versão discreta do funcional de troca, dado pelo primeiro termo do lado direito da Eq.(2.46).

5.7.1 Aproximações Uα e BA-LDA

Para resolver as Eqs.(5.18), (5.19), (5.27) e (5.28) precisamos de uma aproximação para o funcional de XC. Com a introdução da densidade ρ_S e do termo Hartree *Staggered*, levamos em conta não colineariedade e não localidade de uma forma mais direta do que na DFT tradicional. Em contrapartida, agora o funcional de XC depende, além de n, de ρ_S. Uma primeira aproximação, embora grosseira, é substituir $E_{XC}[n, \rho_S]$ por uma expressão que depende somente de n e multiplicar U_X por uma parâmetro ajustável α, para compensar subsequentes erros. Embora essa aproximação $U\alpha$ é similar, filosoficamente falando, ao método semi-empírico $X\alpha$, as correlações de Coulomb são incluídas com mais detalhes, uma vez que a parte que depende de n no funcional E_{XC} , pode ser, como exemplo, a LDA. Asim, em nossos cálculos consideramos,

$$E_{XC}[n, \rho_S] \approx E_X[\rho_S] + E_{XC}^{LDA}[n], \tag{5.46}$$

sendo que para $E_{XC}^{LDA}[n]$ utilizamos a aproximação descrita na Seção(4.2).

A versão discreta para a aproximação $U\alpha$ fica,

$$E_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] = \alpha U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}], \tag{5.47}$$

com a energia Hartree *staggered*,

$$U_{\mathrm{X}}[\rho_{\mathrm{S}}] = -\frac{U}{2}\sum_i |\rho_i|^2. \tag{5.48}$$

O coeficiente α é um parâmetro ajustável da mesma forma como na aproximação $X\alpha$ de uma cálculo DFT *ab initio*. Em particular, o valor de $\alpha = \frac{2}{3}$, que no convencional método $X\alpha$ corresponde somente a energia de troca, não tem qualquer significado especial aqui.

5.7.2 Susceptibilidade *Staggered*

A Fig.(5-4) mostra o comportamento do sistema KS para uma rede unidimensional de L sítios em comparação com a diagonalização exata (com condições de contorno periódicas). Primeiramente podemos observar que os resultados utilizando tanto a aproximação $U\alpha$ como a BA-LDA concordam razoavelmente bem com os da diagonalização exata já para $L > 5$. Os resultados para L ímpar são quantitativamente melhores. Isto se deve ao fato que para esse caso o sistema acomoda uma SDW. Na Fig.(5-5) mostramos a energia do estado do 1DHM com $U = 5$ e um número par de sítios na rede, sujeito a um campo de intensidade $S = 0.5$ e $L = 12$. Na presença deste campo, a componente S_z do spin total não se conserva, resultando num esforço computacional maior na diagonalização exata. Vemos que um valor de α negativo fornece a melhor concordância entre os resultados aproximados e os exatos. O fator α corrige o termo Hartree *Staggered* levando em conta aproximadamente correlações não incluídas explicitamente no funcional da densidade. Esse valor negativo significa que o sistema não quer acomodar uma SDW forçada pelo campo externo aplicado, sendo a densidade *staggered* do sistema na Fig.(5-5) devida inteiramente ao campo externo $\mathcal{S}$.

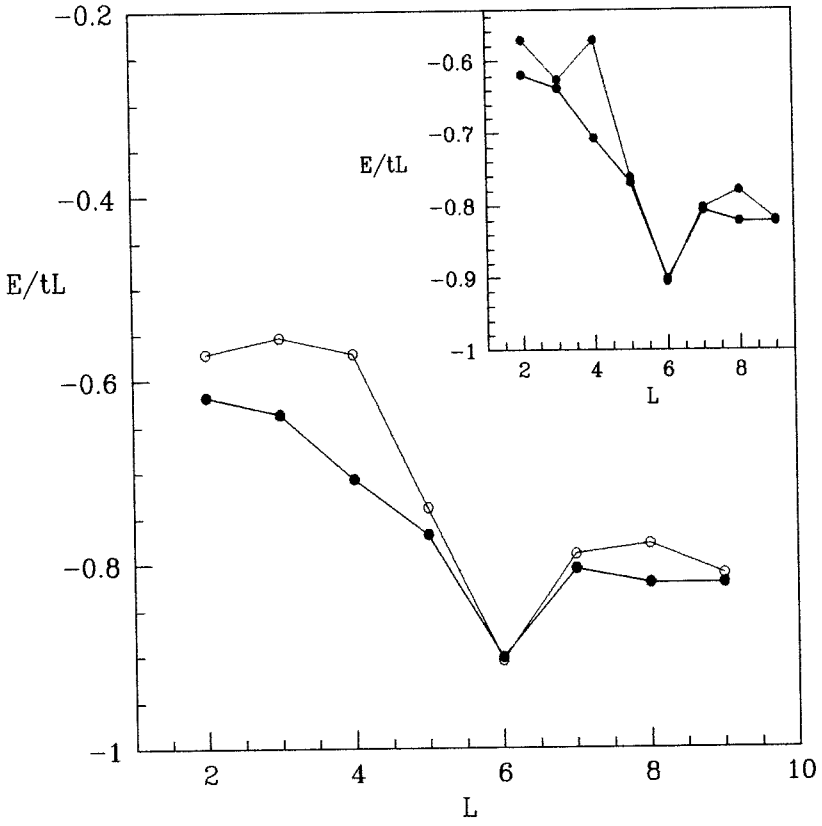

Figura 5-4: Cálculo KS de uma cadeia unidimensional de L sítios *verus* diagonalização exata. Os resultados mostram a eficiência das aproximações usadas para o funcional de XC. Os valores dos parâmetros foram: $U/t = 3$, $v/t = 0$, $S/t = 0.001$ e $\alpha = 1$. Figura principal: BA-LDA. Figura menor: BA-LDA + $U\alpha$.

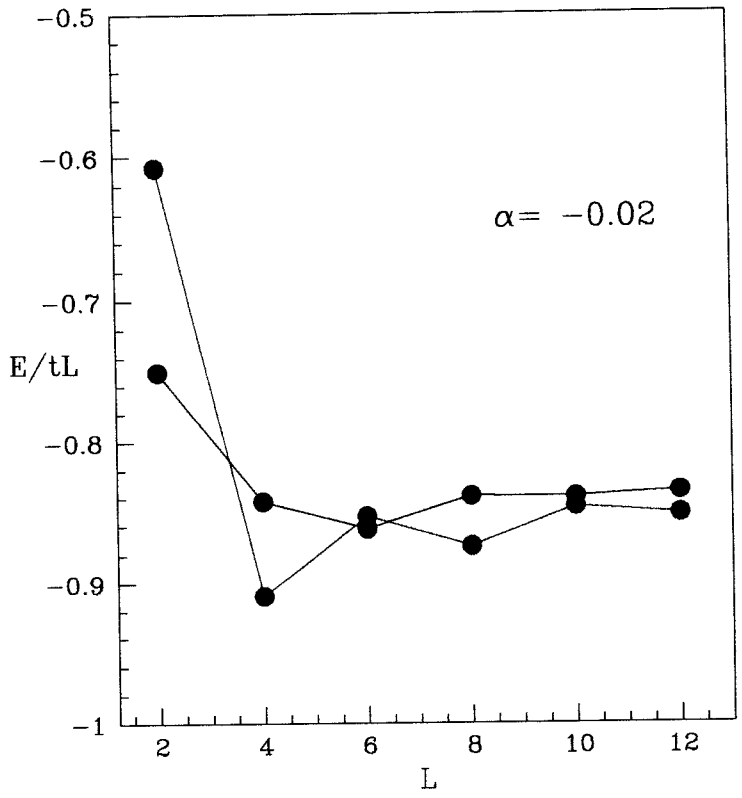

Figura 5-5: Energia total do 1DHM com $U = 5$ e $n = 0.5$ na presença de um campo *staggered* $S = 0.5$. Os círculos pretos são os resultados da diagonalização exata e os círculos vermelhos da aproximação BA-LDA+Uα com $\alpha = -0.02$.

Cabe mencionar que a aproximação $U\alpha$ para a dependência de ρ_S no funcional (5.46) é menos sofisticada que a BA-LDA para a dependência de n. Entretanto, a quantitativa concordância entre os valores aproximados e os exatos, adicionado ao sinal fisicamente o correto para o valor de α, mostra que a primeira fornece um razoável ponto de partida para futuros aperfeiçoamentos. Já a segunda, podemos concluir que permanece computacionalmente viável também em situações na qual a inomogeneidade ocorre no espaço de spin.

Capítulo 6

Generalizado Linear Orbital *Muffin-Tin* - Aproximação Esfera Atômica para Magnetismo Não Colinear

6.1 Introdução

Este capítulo está relacionado apenas com o Capítulo 2, e refere-se à uma possível generalização do método Linear *Muffin-Tin* Orbital na Aproximação da Esfera Atômica (LMTO-ASA) para tratar cristais com estruturas magnéticas não colineares em cálculos de primeiros princípios. O objetivo deste capítulo é fornecer as equações básicas do LMTO-ASA adaptado a DFT-SDW e densidade *staggered*, a fim de uma futura implementação numérica. A generalização do LMTO-ASA foi baseada na recente proposta da DFT para magnetismo não colinear [3, 4]. Não colineariedade em geral conduz a uma redução da simetria translacional do cristal. No caso incomensurável, ela destroí essa simetria. Aqui porém, estamos interessados em ondas de densidade de spin comensurável de forma a manter a aplicabilidade do teorema de Bloch.

Na Seção(6.2) apresentamos a equação de Kohn e Sham generalizada para tais estruturas.

Na Seção(6.3) fazemos uma descrição dos métodos linerares e na Seção(6.4) obtemos a equação secular e o Hamiltoniano do método LMTO-ASA.

6.2 Métodos de Cálculos de Estrutura Eletrônicas

Em cálculos de estrutura de bandas queremos resolver a Equação de Schrödinger, tipicamente aproximada por uma equação monoeletrônica. Na DFT, essa equação é chamada de Equação de Kohn-Sham. Na nova proposta para DFT e magnetismo não colinear resolvemos a equação de KS generalizada para levar em conta correlações antiferromagnéticas. Portanto, em DFT - SDW resolvemos a equação,

$$\begin{pmatrix} H_\uparrow & \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) & H_\downarrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{i\uparrow} \\ \psi_{i\downarrow} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} \psi_{i\uparrow} \\ \psi_{i\downarrow} \end{pmatrix}, \tag{6.1}$$

em que $H_\sigma = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\sigma\text{eff}} - \mu\right)$, com $\sigma = \uparrow\downarrow$ denotando o spin. $\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ é o chamado campo *staggered*.

Supondo que o arranjo do núcleo é periódico e que os potenciais efetivos obedecem à condição de periodicidade,

$$v_{\sigma\text{eff}}(\mathbf{r}+\mathbf{T}) = v_{\sigma\text{eff}}(\mathbf{r}) \tag{6.2}$$

e

$$\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r}+\mathbf{T},\mathbf{r}'+\mathbf{T}) = \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{6.3}$$

em que $\mathbf{T}$ é um vetor de translação arbitário da rede cristalina. Uma consequência direta dessa condição é o famoso teorema de Bloch. Assim, cada solução da Eq.(6.1) pode ser rotulada por um vetor $\mathbf{k}$ tal que,

$$\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}),$$

em que $u_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$ tem a mesma periodicidade da rede cristalina, isto é,

$$u_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}+\mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}).$$

Devido à essa condição, a região de vetores $\mathbf{k}$ pode ser limitada à cela primitiva da rede recíproca, conhecida como primeira zona de Brillouin.

Para resolver a equação de KS, Eq.(6.1), expandimos as funções de onda de um elétron como,

$$\psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{in\mathbf{k}\sigma}\chi_{i\mathbf{k}\sigma}, \tag{6.4}$$

em que n é o índice de banda e os $\chi_{i\mathbf{k}\sigma}$ satisfazem a condição de Bloch. Para os coeficientes $c_{in\mathbf{k}\sigma}$ obtemos,

$$\sum_j \left\{ h_\uparrow c_{jn\mathbf{k}\uparrow}\chi_{j\mathbf{k}\uparrow} + \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_{jn\mathbf{k}\downarrow}\chi_{j\mathbf{k}\downarrow} \right\} = \sum_j \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{jn\mathbf{k}\uparrow}\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}$$

e

$$\sum_j \left\{ h_\downarrow c_{jn\mathbf{k}\downarrow}\chi_{j\mathbf{k}\downarrow} + \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r})c_{jn\mathbf{k}\uparrow}\chi_{j\mathbf{k}\uparrow} \right\} = \sum_j \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{jn\mathbf{k}\downarrow}\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}.$$

Contraíndo à esquerda com $\langle\chi_{i\mathbf{k}\sigma}|$ temos,

$$\begin{aligned}
\sum_j \left\{ \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}| H_\uparrow |\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\uparrow} + \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}| \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') |\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\downarrow} \right\} &= \sum_j \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}|\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\uparrow} \\
\sum_j \left\{ \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}| \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) |\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\uparrow} + \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}| H_\downarrow |\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\downarrow} \right\} &= \sum_j \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}|\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle c_{jn\mathbf{k}\downarrow},
\end{aligned}$$

ou seja,

$$\sum_j \begin{pmatrix} \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}| H_\uparrow |\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}|\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle & \langle\chi_{i\mathbf{k}\uparrow}| \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') |\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle \\ \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}| \int \ldots d\mathbf{r}'\mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) |\chi_{j\mathbf{k}\uparrow}\rangle & \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}| H_\downarrow |\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle\chi_{i\mathbf{k}\downarrow}|\chi_{j\mathbf{k}\downarrow}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{jn\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{jn\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} = 0, \tag{6.5}$$

em que,

$$\langle\chi_{i\mathbf{k}\sigma}|\chi_{j\mathbf{k}\sigma}\rangle = \int_\Omega \chi_{i\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})\chi^*_{j\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})d^3r, \tag{6.6}$$

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}\sigma} | H_\sigma | \chi_{j\mathbf{k}\sigma} \rangle = \int_\Omega \chi_{i\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) h_\sigma \chi^*_{j\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) d^3r. \tag{6.7}$$

e

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_{i\mathbf{k}\uparrow} \left| \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right| \chi_{j\mathbf{k}\downarrow} \right\rangle &= \int_\Omega \int_{\Omega'} \chi_{i\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{r}) \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \chi^*_{j\mathbf{k}\downarrow}(\mathbf{r}') d^3r' d^3r \\ &= \mathcal{S}_{ik\uparrow,jk\downarrow}. \end{aligned} \tag{6.8}$$

é Ω o volume da cela primitiva. As energias $\varepsilon_{n\mathbf{k}\sigma}$ são determinadas pela equação secular,

$$\det \begin{bmatrix} \langle \chi_{i\mathbf{k}\uparrow} | H_\uparrow | \chi_{j\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}\uparrow} | \chi_{j\mathbf{k}\uparrow} \rangle & \langle \chi_{i\mathbf{k}\uparrow} | \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') | \chi_{j\mathbf{k}\downarrow} \rangle \\ \langle \chi_{i\mathbf{k}\downarrow} | \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) | \chi_{j\mathbf{k}\uparrow} \rangle & \langle \chi_{i\mathbf{k}\downarrow} | H_\downarrow | \chi_{j\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}\downarrow} | \chi_{j\mathbf{k}\downarrow} \rangle \end{bmatrix} = 0. \tag{6.9}$$

Os vários métodos usados em cálculos de estrutura de bandas podem ser diferenciados de acordo com a escolha das funções de base $\{\chi_{j\mathbf{k}\sigma}\}$. A melhor escolha é a que utiliza o menor número de tais funções para a descrição da função de onda de um elétron $\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$.

6.3 Métodos Lineares

Os métodos lineares foram originalmente desenvolvidos [23] para suprir dificuldades inerentes dos métodos tradicionais em geral, tais como; Método Celular [86], *Tight Binding* [87], *Orthogonalized Plane Wave* [88], *Linear Combination of Atomic Orbitals* [89], *Pseudopotential* [90] e particularmente dos métodos *Augmented Plane Wave* [91] e *Korringa-Kohn-Rostoker* [92] que, na época, permitiam soluções do problema de estrutura de banda para uma grande variedade de materiais[1]. Estes métodos conduzem a determinantes seculares de matrizes cujos elementos depêndem da energia.

A característica principal dos métodos lineares é que não existe uma dependência implícita da energia característica nos elementos de matriz do determinante secular, ou seja, a equação

[1] Basicamente temos três tipos de métodos usados para determinação da estrutura eletrônica dos sólidos: (*i*) métodos baseados em funções de ondas parciais dependentes da energia (KKR, APW), (*ii*) métodos com funções de base fixas (LCAO) e (*iii*) métodos lineares [23].

secular torna-se linear na energia. Portanto envolve somente o problema usual de autovalores-autovetores para funções de base não ortogonais. O procedimento de diagonalização conduz a todos os autovalores e autovetores simultaneamente não sendo necessário examinar o determinante secular em função da energia para encontrar os zeros do problema. Assim o cálculo exige menos esforço computacional que os outros dois métodos citados em particular. Tal característica deve-se ao fato de que as funções de base utilizadas são independentes da energia característica (E) do problema e são construídas a partir de uma combinação linear das funções $\varphi_{\ell\sigma}(E_{\nu\sigma}, r)$, que são as soluções da parte radial da equação de Schrödinger, e de sua derivada $\dot{\varphi}_{\ell\sigma}(E_{\nu\sigma}, r)$ para uma arbitrária, porém fixa, energia $E_{\nu\sigma}$.

Para finalizar, vale a pena mencionar que tais métodos frequentemente combinam uma ou mais características dos métodos tradicionais como por exemplo, o método *Linear Augmented Plane Wave* (LAPW) combina todas as vantagens do método OPW, frequentemente usado para semicondutores, com as do método APW tradicional.

6.3.1 Aproximação da Esfera Atômica

Um dos modelos mais notáveis para os sólidos é a Aproximação *Muffin-Tin* (MT) para o potencial cristalino $V(\mathbf{r})$. Sabe-se que num cristal o potencial é esfericamente simétrico na região próxima ao núcleo e aproximadamente constante fora desta região [93, 94]. Assim, dentro da filosofia da aproximação MT esquematicamente mostrada na Fig.(6-1), temos:

1. Dentro de esferas centradas em cada sítio atômico (região atômica (A)) que não sobrepõem-se, o potencial é considerado ser esfericamente simétrico.

2. Na região intersticial (I) fora das esferas *muffin-tin* o potencial é considerado constante V_0.

Na maioria dos metais a região fora da esfera é uma fração relativamente pequena do volume da célula unitária e a aproximação *muffin-tin* é muito boa. Entretanto, no grupo IV rede de

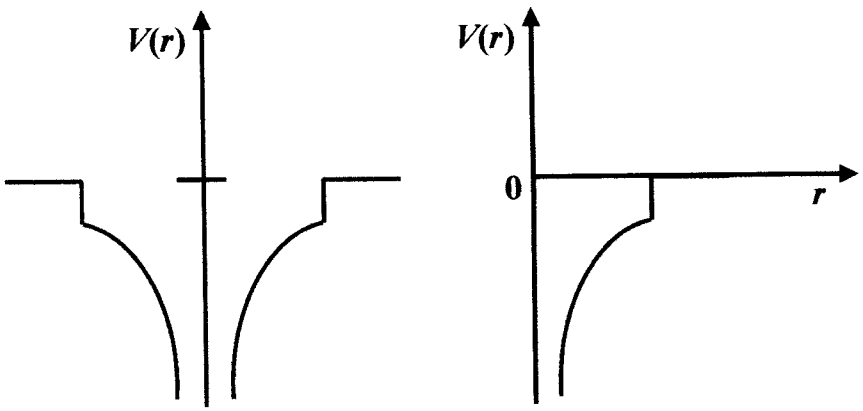

Figura 6-1: O potencial Muffin-Tin (isolado) $V(r)$[97]

diamantes semicondutores, por exemplo, há uma ligação direcional e o modelo *muffin-tin* não é muito bom. As soluções da equação de Schrödinger, Eq.(6.1), (para $\mathcal{S} = 0$) são então fornecidas pela teoria de espalhamentos que separa o problema em (i) uma integração da equação radial dentro de cada esfera *muffin-tin* e (ii) cálculo da constante de estrutura que por sua vez depende da energia cinética $E - V_0$ dos elétrons livres na região intersticial e contém informações sobre a posição das esferas *muffin-tin* [95].

Um outro modelo simplificado que tornou-se popular no cálculo de estrutura eletrônica é a Aproximação da Esfera Atômica (ASA). A idéia essencial da ASA consiste em (i) usar potenciais simetricamente esféricos dentro da esfera e (ii) desprezar a energia cinética eletrônica $E - V_0$ na região intersticial. Do ponto de vista numérico, a ASA remove a inconveniente região intersticial e substitui a integral sobre todo o espaço por uma soma sobre todas as esferas de Wigner-Seitz que podem ser consideradas como aproximações para a célula de Wigner-Seitz do sólido.

Do ponto de vista teórico, a superposição das esferas atômicas é desprezada na ASA e o problema é tratado como esferas *muffin-tin* com uma região intersticial entre elas. A Eq.(6.1)

torna-se, com a inclusão do campo *staggered*,

$$\begin{pmatrix} -\nabla^2 + V_{R\uparrow}(\mathbf{r}) - E & \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_R(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_R^*(\mathbf{r}',\mathbf{r}) & -\nabla^2 + V_{R\downarrow}(\mathbf{r}) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = 0 \qquad \mathbf{r} \in A$$

$$-\nabla^2 \psi_\sigma(\mathbf{r}) = 0, \qquad \mathbf{r} \in I \tag{6.10}$$

Observe que a função $\psi_\sigma(\mathbf{r})$ satisfaz a equação de Laplace na região intersticial como uma consequência direta do desprezo da energia cinética. Temos em cada esfera centrada no sítio $\mathbf{R}$ um potencial $V_{R\sigma}(r)$ esfericamente simétrico e podemos escrever o potencial $V(\mathbf{r})$ da Eq.(6.10) como,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_R V_{R\sigma}(r) \qquad r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}}, \tag{6.11}$$

em que $s_{\mathbf{R}}$ é o raio da esfera atômica (raio de Wigner-Seitz). Para uma única esfera a equação de Schrödinger correspondente para uma dada energia E é

$$\begin{pmatrix} -\nabla^2 + V_{R\uparrow}(r) - E & \int \ldots d\mathbf{r}' \mathcal{S}_R(r,r') \\ \int \ldots dr' \mathcal{S}_R^*(r',r) & -\nabla^2 + V_{R\downarrow}(r) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{RL\uparrow}(r,E) \\ \varphi_{RL\downarrow}(r,E) \end{pmatrix} = 0 \qquad r \in A \tag{6.12}$$

$$-\nabla^2 \varphi_\sigma(r) = 0, \qquad r \in I \tag{6.13}$$

em que $L = \ell m$ é momento angular com orbital ℓ ($\ell = 0, 1, 2, ...$) e m o número quântico magnético. R denota a esfera atômica.

Na região intersticial a equação de Laplace é invariante por rotação do sistema de coordenadas, permitindo soluções da forma,

$$\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}) = a_\ell(r) Y_L(\widehat{\mathbf{r}}), \tag{6.14}$$

sendo $a_\ell(r)$ a parte radial e $Y_L(\widehat{\mathbf{r}})$ a parte angular dada pelos harmônicos esféricos. A equação radial é,

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] a_\ell(r) = 0, \tag{6.15}$$

cujas soluções são,

$$K_{RL}(r) = K_\ell(r)Y_L(\widehat{r}), \qquad K_\ell(r) = \left(\frac{a}{r_R}\right)^{\ell+1} \qquad \text{(regular)} \tag{6.16}$$

$$J_{RL}(r_R) = J_{R\ell}(r_R)Y_L(\widehat{r}_R), \qquad J_{R\ell}(r_R) = \frac{1}{2(2\ell+1)}\left(\frac{r_R}{a}\right)^{\ell} \qquad \text{(irregular).} \tag{6.17}$$

Na parte de dentro da esfera ($r < s_{\mathbf{R}}$) as soluções também podem ser separadas em uma parte radial e uma parte angular,

$$\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}, E) = \varphi_{R\ell\sigma}(r, E)Y_L(\widehat{\mathbf{r}}). \tag{6.18}$$

Na parte angular temos os harmônicos esférico e a parte radial conduz a seguinte equação,

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_{R\uparrow}(r) - E & \int \ldots dr' \mathcal{S}_R(r, r') \\ \int \ldots dr' \mathcal{S}_R^*(r', r) & -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_{R\downarrow}(r) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{RL\uparrow}(\mathbf{r}, E) \\ \varphi_{RL\downarrow}(\mathbf{r}, E) \end{pmatrix} = 0, \tag{6.19}$$

cujo comportamento assintótico quando $r \to 0$ nos permite distinguir as soluções regulares $\varphi_{R\ell\sigma}(r, E) \propto r^\ell$ das soluções irregulares $\varphi_{R\ell\sigma}(r, E) \propto r^{-\ell-1}$. Nesta análise supomos que o campo *staggered* é bem comportado, a singularidade é devida apenas ao primeiro termo.

Do ponto de vista físico, a ASA representa um modelo razoável somente para um número infinito de esferas atômicas (condição de espaço preenchido). Entretanto, no sentido de desenvolver uma teoria aplicável a sistemas sem simetria translacional, devemos considerar um número finito de esferas atômicas e com a região intersticial I de volume infinito. Tais sistemas não têm, em geral, qualquer conexão com sistemas físicos reais tais como átomos ou moléculas, porém são inevitáveis para uma formulação matemática correta.

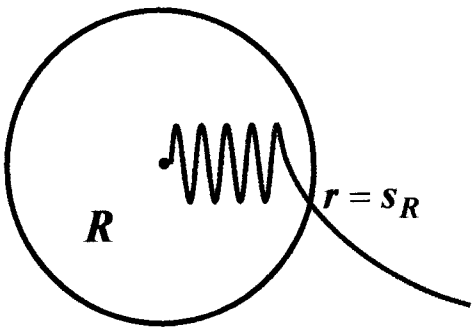

Figura 6-2: Representação da fun ção de base $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}$. A parte desta função que penetra na esfera atômica de raio R chamamos de 'cabeça' e a parte que fica situada fora da esfera chamamos de 'cauda'. Tal função é contínua em todo espaço.

6.3.2 Orbital *Muffin-tin*

Consideremos que as autofunções da Eq.(6.10) podem ser escritas como,

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}L} \alpha_{\mathbf{R}L}\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E), \tag{6.20}$$

em que a função de base $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$ são os orbitais *muffin-tin* e está relacionada com orbital $L = \ell, m$ ($\ell = 0, 1, 2, ...$) e o sítio $\mathbf{R}$. $\alpha_{\mathbf{R}L}$ são os coeficientes da expansão. Na Fig.(6-2) representamos uma esfera isolada de raio $\mathbf{R}$ e a função $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$. Nela observamos duas regiões bem distintas, a saber: (i) a parte da função que está fora da esfera é frequentemente chamada de 'cauda' e (ii) a parte que penetra na esfera de 'cabeça'.

Consideramos para a cabeça de $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$ uma combinação linear de ondas parciais $\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R, E)$ e de suas derivadas $\dot{\varphi}_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R, E)$ em relação à energia, sendo, conforme demonstraremos abaixo, as mesmas ortogonais entre si e ao estados de caroço na esfera $\mathbf{R}$. Tal combinação deve ser contínua e diferenciável no contorno da esfera ($r = s_R$). Já a 'cauda' de $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$ é determinada resolvendo a equação de Laplace, sendo sua solução irregular no infinito dada por,

$$K_{RL\sigma}(\mathbf{r}) = K_\ell(\mathbf{r})Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \tag{6.21}$$

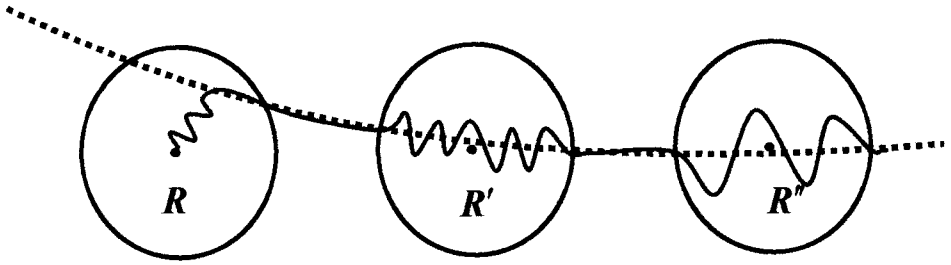

Figura 6-3: Para as outras esferas do cristal substituímos a parte da 'cauda' que entra nas esferas por combinações lineares de ondas parcias e suas derivadas nessas esferas, obtendo assim a função de base χ^0_{RL} modificada ortogonal a todas as esferas do cristal.

em que,

$$K_\ell(r) = \left(\frac{a}{r_R}\right)^{\ell+1} \tag{6.22}$$

é a parte radial e $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ são os harmônicos eféricos que satisfazem a condição de ortonormalidade,

$$\int Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})d^2\hat{\mathbf{r}} = \delta_{LL'}. \tag{6.23}$$

O parâmetro de escala a, que em geral é escolhido como sendo o raio de Wigner-Seitz do material, é introduzido para obtermos funções adimensionais na Eq.(6.21).

Para o caso geral, isto é o de muitas esferas atômicas, substituimos a parte da cauda que entra nas outras esferas por combinações lineares de ondas parciais nessas esferas, resultando assim em uma função $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$ ortogonal aos estados de caroço de todas as esferas do cristal, conforme ilustrado na Fig.(6-3).

Procedendo desta maneira, representamos as funções $\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E)$ em todo o espaço por combinações lineares de $\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R, E)$ e $\dot{\varphi}_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R, E)$ uma vez que na aproximação ASA desprezamos os interstícios entre as esferas. Assim podemos escrever,

$$\chi^0_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}, E_\nu) = \varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}, E_\nu)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'\sigma'} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}(\hat{r}_{R'})Y_L(\hat{r}_{R'})h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}, \tag{6.24}$$

em que,

$$\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}(\widehat{r}_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(\widehat{r}_{R'}) + \varphi_{R'L'\sigma'}(\widehat{r}_{R'})o^0_{R'L'\sigma'}, \tag{6.25}$$

sendo que $h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}$ e $o^0_{R'L'\sigma'}$ dependem das condições de contorno nas esferas [93, 94]. A parte angular, dadas pelos harmônicos esféricos são definidas como normalizadas à unidade.

6.3.3 Linearização da Energia

Vamos derivar algumas propriedades da solução $\varphi_{RL\sigma}(r,E)$ e sua derivada $\dot{\varphi}_{RL\sigma}(r,E)$ com relação a energia. Derivando com relação a energia a Eq.(6.10), obtemos para uma das componentes do spin,

$$\begin{aligned}
H_\uparrow\varphi_{RL\uparrow}(r,E) + \int dr'\mathcal{S}_R(r,r')\varphi_{RL\downarrow}(r',E) &= E\varphi_{RL\uparrow}(r,E), \\
\frac{\partial}{\partial E_\nu}\left\{H_\uparrow\varphi_{RL\uparrow}(r,E) + \int dr'\mathcal{S}_R(r,r')\varphi_{RL\downarrow}(r',E)\right\} &= \frac{\partial}{\partial E}\left[E\varphi_{RL\uparrow}(r,E)\right], \\
\left[H_\uparrow - E_\nu\right]\dot{\varphi}_{RL\uparrow}(r,E) + \int dr'\mathcal{S}_R(r,r')\dot{\varphi}_{RL\downarrow}(r',E) &= \varphi_{RL\uparrow}(r,E).
\end{aligned}$$

De uma forma geral temos,

$$\begin{pmatrix} H_\uparrow - E & \int\ldots dr'\mathcal{S}_R(r,r') \\ \int\ldots dr'\mathcal{S}^*_R(r',r) & H_\downarrow - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \dot{\varphi}_{RL\uparrow}(r,E) \\ \dot{\varphi}_{RL\downarrow}(r,E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_{RL\uparrow}(r,E) \\ \varphi_{RL\downarrow}(r,E). \end{pmatrix} \tag{6.26}$$

com,

$$\int_0^{s_R} \varphi_{RL\sigma}(r,E)\varphi_{RL'\sigma'}(r,E)r^2dr = \delta_{\sigma\sigma'}\delta_{LL'} \tag{6.27}$$

e

$$\int_0^{s_R} \dot{\varphi}_{RL\sigma}(r,E)\varphi_{RL\sigma'}(r,E)r^2dr = 0, \tag{6.28}$$

$$\int_0^{s_R} \dot{\varphi}_{RL\sigma}(r,E)\dot{\varphi}_{RL\sigma'}(r,E)r^2dr \approx 0, \tag{6.29}$$

$$
\begin{aligned}
\left\langle \varphi_{n\sigma} \left| \widehat{\mathcal{S}} \right| \varphi_{m\sigma'} \right\rangle &= \int d\mathbf{r} \varphi^*_{n\sigma}(r,E) \overbrace{\int d\mathbf{r}' \mathcal{S}(r,r') \varphi_{m\sigma'}(r',E)}^{\equiv g_{m\sigma'}(r,E)}, \\
\left\langle \varphi_{n\sigma} \left| \widehat{\mathcal{S}} \right| \varphi_{m\sigma'} \right\rangle &= \int d\mathbf{r} \varphi^*_{n\sigma}(r,E) g_{m\sigma'}(r,E), \\
\left\langle \varphi_{n\sigma} \left| \widehat{\mathcal{S}} \right| \varphi_{m\sigma'} \right\rangle &= \mathcal{S}_{n\sigma,m\sigma'}. \qquad (6.30)
\end{aligned}
$$

Linearizar as Eqs.(6.26) implica em linearizar a função $\varphi_{R\ell\sigma}(r,E)$ em torno de alguma energia $E = E_{\nu,R\ell\sigma}$ escolhida de acordo com o problema estudado. Desta maneira, fazemos uma expansão de Taylor até a primeira ordem na energia,

$$
\varphi_{R\ell\sigma}(r,E) = \varphi_{R\ell\sigma}(r) + \left. \frac{\partial \varphi_{R\ell\sigma}(r)}{\partial E} \right|_{E_{\nu\sigma}} (E - E_{v,R\ell\sigma}) + \cdots , \qquad (6.31)
$$

em que $\dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r) = \frac{\partial \varphi_{R\ell\sigma}(r)}{\partial E}$. Observemos que as funções,

$$
\varphi_{R\ell\sigma}(r) = \varphi_{R\ell\sigma}(r, E_{v,R\ell\sigma}), \qquad \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r) = \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r, E_{v,R\ell\sigma}), \qquad (6.32)
$$

claramente satisfazem todas as relações válidas para $\varphi_{R\ell\sigma}(r,E)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r,E)$, isto é, a condição de normalização,

$$
\int_0^{s_R} \varphi_{R\ell\sigma}(r, E_{\nu\sigma}) \varphi_{R\ell'\sigma'}(r, E_{\nu\sigma}) r^2 dr = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\ell\ell'}, \qquad (6.33)
$$

a relação de ortogonalidade,

$$
\int_0^{s_R} \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r, E_{\nu\sigma}) \varphi_{R\ell\sigma'}(r, E_{\nu\sigma}) r^2 dr = 0, \qquad (6.34)
$$

$$
\int_0^{s_R} \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r, E_{\nu\sigma}) \dot{\varphi}_{R\ell\sigma'}(r, E_{\nu\sigma}) r^2 dr \approx 0, \qquad (6.35)
$$

e a relação para o Wronskiano,

$$
\{\varphi_{R\ell\sigma}(r), \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r)\}|_{r=s_R} = -1. \qquad (6.36)
$$

Considerando agora também a dependência angular podemos escrever,

$$\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi_{R\ell\sigma}(r)Y_L(\widehat{\mathbf{r}}), \qquad \dot{\varphi}_{RL\sigma}(\mathbf{r}) = \dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r)Y_L(\widehat{\mathbf{r}}), \tag{6.37}$$

que satisfazem,

$$\begin{pmatrix} H_\uparrow - E_{\nu\uparrow} & \int \ldots dr' \mathcal{S}_R(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ \int \ldots dr' \mathcal{S}_R^*(\mathbf{r}',\mathbf{r}) & H_\downarrow - E_{\nu\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varphi}_{RL\uparrow}(\mathbf{r}, E_{\nu\uparrow}) \\ \dot{\varphi}_{RL\downarrow}(\mathbf{r}, E_{\nu\downarrow}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_{RL\uparrow}(\mathbf{r}, E_{\nu\uparrow}) \\ \varphi_{RL\downarrow}(\mathbf{r}, E_{\nu\downarrow}). \end{pmatrix} \tag{6.38}$$

análogas as Eqs.(6.12) e (6.26) respectivamente.

6.4 Generalizado Linear Orbital *Muffin-Tin*-ASA na Base Canônica

Vamos descrever nesta seção a generalização LMTO-ASA na base canônica. O nosso interesse é descrevê-lo em uma base mais localizada, chamada de *tight binding* e na base ortogonal. Porém, por questão de simplicidade optamos em estudar primeiro na base canônica. Além do mais o formalismo LMTO-ASA permite realizar tais transformações de base de uma forma relativamente simples.

No LMTO-ASA primeiro construímos a função de base escolhendo um conjunto de funções, denominadas de funções envelope, que estabelecem o comportamento nos contornos das esferas. Estas funções devem ser contínuas e diferenciáveis em todo o espaço. Dessa maneira, podemos considerar como função envelope a própria cauda do orbital *Muffin-Tin*, definida por uma parte radial proporcional a $r^{-\ell-1}$. Isso é possível visto que a cauda e o próprio orbital *Muffin-Tin* possuem exatamente o mesmo comportamento nos contornos das esferas, conforme ilustramos na Fig.(6-4). Portanto a função envelope será dada pela solução irregular da equação de Laplace, Eq.(6.21),

$$K_{RL\sigma}^{\infty} = \left(\frac{a}{r_R}\right)^{\ell+1} Y_L(\widehat{\mathbf{r}}_R), \tag{6.39}$$

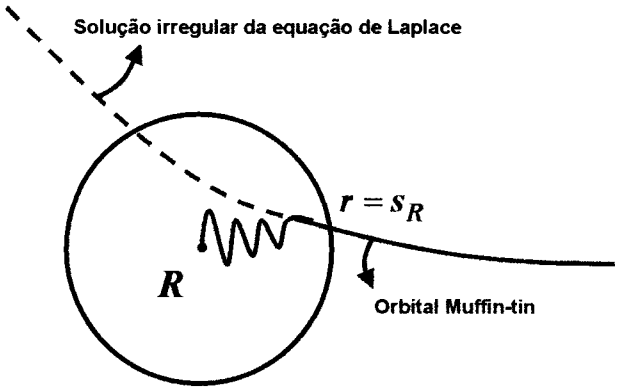

Figura 6-4: Representação da função envelope na base can ônica. A linha tracejada representa a solução irregular da equa ção de Laplace (cauda) e a linha contínua representa o orbital Muffin-Tin. Observe que possuem o mesmo comportamento no contorno.

em que o símbolo ∞ indica que a função é definida em todo o espaço.

Vamos agora expandir a 'cauda' da função envelope em termos de funções regulares centradas nas outras esferas R',

$$K^0_{RL\sigma} = -\sum_{R'L'} J^0_{R'L'\sigma'}(r_{R'}) S^0_{R'L',RL} \qquad r > s_R, \tag{6.40}$$

em que o índice 0 denota a base canônica. As funções $J^0_{R'L'}(r_{R'})$ são nulas fora das esferas R' e no interior das mesmas são dadas por,

$$J^0_{R'L'\sigma'}(r_{R'}) = J^0_{R'\ell'}(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_{R'}), \qquad J^0_{R'\ell'}(r_{R'}) = \frac{1}{2(2\ell+1)} \left(\frac{r_{R'}}{a}\right)^{\ell'}. \tag{6.41}$$

Os coeficientes $S^0_{R'L',RL}$ são chamados de constante de estrutura canônica[2] e são explicitamente dados por [96],

$$S^0_{R'L',RL} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} G_{L',L} \left|\frac{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}{a}\right|^{-\ell'-\ell-1} Y^*_{\ell'+\ell,m'-m}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \tag{6.42}$$

[2]Estes coeficientes dependem apenas da estrutura do material, ou seja, da distância entre os átomos dividida por um parâmetro de escala a.

em que,

$$G_{L',L} = (-1)^{\ell+m-1} 2 \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)(\ell+\ell'+m'-m)!(\ell+\ell'-m'+m)!}{(2\ell+2\ell'+1)(\ell'+m')!(\ell'-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!} \right]^{1/2}. \tag{6.43}$$

Com isso escrevemos a função envelope associada ao sítio R em termos de K_{RL} (Eq.(6.21)) centrada em $RL\sigma$ e uma expansão nas demais esferas (Eq.(6.40)),

$$K^{0\infty}_{RL\sigma} = K_{RL\sigma} - \sum_{R'L'\sigma'} J^0_{R'L'\sigma'}(r_{R'}) S^0_{R'L',RL}. \tag{6.44}$$

Para obtermos as funções envelope de uma determinada esfera ortogonais a seus estados de caroço substituímos, conforme mencionado na Seção(6.3.2), as funções envelope por combinações lineares das funções $\varphi_{R\ell\sigma}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r)$ que satisfazem as propriedades descritas na Seção(6.3.3) e mantêm as mesmas condições impostas pela fução envelope, ou seja, continuidade e diferenciabilidade nos contornos. Tal procedimento é conhecido na literatura como *augment*. Desta forma expressamos $\chi^{0\infty}_{RL\sigma}$ de forma análoga a Eq.(6.44),

$$\chi^{0\infty}_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R) = \varphi_{R\ell\sigma}(r_R) Y_L(\hat{r}_R) - \sum_{R'L'\sigma'} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}, \tag{6.45}$$

em que,

$$\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}(r_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r_R) + \varphi_{R'L'\sigma'}(r_R) o^0_{R'L'\sigma'}. \tag{6.46}$$

Os parâmetros $h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}$ e $o^0_{R'L'\sigma'}$ são determinados de modo que $\chi^{0\infty}_{RL\sigma}(\mathbf{r}_R)$ satisfaça as condições de contorno estabelecidas pela função envelope $K^{0\infty}_{RL\sigma}$. Na próxima seção vamos mostrar como se determina esses parâmetros, que definem a base canônica.

6.4.1 Determinação dos Parâmetros o^0 e h^0

Para deteminar o^0 e h^0 relacionamos as partes radiais (Eqs.(6.22) e (6.41)) da função envelope com a combinação linear de $\varphi_{R\ell\sigma}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R\ell\sigma}(r)$ de forma que elas sejam as mesmas no contorno,

ou seja, em $r = s_R$. Para tanto vamos utilizar a expressão,

$$f(r) \rightarrow [a(r)\mathcal{W}(f(r), b(r)) - b(r)\mathcal{W}(f(r), a(r))]\, \mathcal{W}(a(r), b(r))^{-1}, \tag{6.47}$$

que relaciona uma função $f(r)$ com uma combinação linear de duas funções $a(r)$ e $b(r)$. $\mathcal{W}(a(r), b(r))$ é o Wronskiano de $a(r)$ e $b(r)$ calculado em $r = s_R$ e dado por,

$$\mathcal{W}(a(r), b(r)) = s_R^2 \left[a(s_R)b'(s_R) - a'(s_R)b(s_R)\right]. \tag{6.48}$$

Utilizando a definição de derivada logarítimica,

$$D\{f(s_R)\} = \frac{\partial \ln f(s_R)}{\partial \ln(s_R)} = s_R \frac{f'(s_R)}{f(s_R)} \tag{6.49}$$

fica,

$$\mathcal{W}(a(r), b(r)) = s_R a(s_R) b(s_R) \left[D\{b(r)\} - D\{a(r)\}\right]. \tag{6.50}$$

Utilizando as Eqs.(6.47) e (6.50) e um pouco de álgebra (ver Apêndice E), determina-se as seguintes expressões para h^0 e o^0,

$$h^0_{RL\sigma,R'L'\sigma'} = \left[-\frac{\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \varphi_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \dot{\varphi}^0_{RL\sigma})} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{R'L'\sigma'} \mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'}) S^0_{R'L',RL} \mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'}) \sqrt{\frac{2}{a}}\right] \tag{6.51}$$

e

$$o^0_{R'L'\sigma'} = \frac{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'})}{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})}. \tag{6.52}$$

Portanto encontrado os coeficientes $h^0_{RL\sigma,R'L'\sigma'}$ e $o^0_{R'L'\sigma'}$ a nossa base canônica está completamente determinada,

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle \left(\mathbf{1} + o^0 h^0\right) + |\dot{\varphi}\rangle\, h^0. \tag{6.53}$$

6.4.2 Parâmetros de Potencial

Na Eq.(6.51) temos termos que dependem apenas da estrutura do material S^0 e termos que dependem apenas do potencial $\mathcal{W}$. A fim de fazer esta distinção de forma mais clara é comum no LMTO introduzir alguns parâmetros, denominados parâmetros de potencial [98], na Eq.(6.51). Para tanto, introduzimos os parâmetros C^0 e Δ^0, de forma que a Eq.(6.51) fica

$$h^0_{RL\sigma,R'L'\sigma'} = \left(C^0_{RL\sigma} - E_{\nu\sigma}\right)\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{RR',LL'} + \sqrt{\Delta^0_{RL\sigma}}S^0_{Rl,R'L'}\sqrt{\Delta^0_{R'L'\sigma'}}, \tag{6.54}$$

com,

$$C^0_{RL\sigma} = E_{\nu\sigma} - \frac{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^0_{RL\sigma})} \tag{6.55}$$

e

$$\sqrt{\Delta^0_{RL\sigma}} = \sqrt{\frac{2}{a}}\mathcal{W}(J^0_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma}). \tag{6.56}$$

Os parâmetros introduzidos dependem apenas das condições de contorno na esfera e do raio de Wigner-Seitz do material, desta maneira dependem também do potencial.

6.4.3 O Hamiltoniano H^0 e a Matriz de Sobreposição O^0

Como a nossa base canônica está completamente determinada, podemos encontrar as expressões para a matriz hamiltoniana H^0 e a de superposição O^0. Do cálculo variacional temos,

$$\begin{aligned} H^0_{RL,R'L'} &= \langle\chi_{RL\uparrow}|\, H_\uparrow\, |\chi_{R'L'\uparrow}\rangle^\infty + \langle\chi_{RL\uparrow}|\int dr'\mathcal{S}(r,r')\,|\chi_{R'L'\downarrow}\rangle^\infty \\ &+ \langle\chi_{RL\downarrow}|\, H_\downarrow\, |\chi_{R'L'\downarrow}\rangle^\infty + \langle\chi_{RL\downarrow}|\int dr'\mathcal{S}^*(r,r')\,|\chi_{R'L'\uparrow}\rangle^\infty \end{aligned} \tag{6.57}$$

e

$$O^0_{RL,R'L'} = \langle\chi_{RL\uparrow}\,|\chi_{R'L'\uparrow}\rangle^\infty + \langle\chi_{RL\downarrow}\,|\chi_{R'L'\downarrow}\rangle^\infty.$$

Substituindo a Eq.(6.53) nas expressões acima e utilizando as propriedades descritas na

Seção(6.3.3) com as definições,

$$
\begin{aligned}
S_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \varphi^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r'), \\
S^*_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \varphi^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\widetilde{S}_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \varphi^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\widetilde{S}^*_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \varphi^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\widehat{S}_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \dot{\varphi}^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\widehat{S}^*_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \dot{\varphi}^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\overline{S}_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \dot{\varphi}^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r'), \\
\overline{S}_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &\equiv \int dr \int dr' \dot{\varphi}^*_{RL\sigma}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r'),
\end{aligned}
$$

obtemos,

$$
\begin{aligned}
H^0_{RL,R'L'} = & \sum_{RL} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \left[\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} + S_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{RL} \left[\widetilde{S}^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} + S^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \left[\int dr \varphi^*_{RL\uparrow} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} + \int dr \varphi^*_{RL\uparrow} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'\sigma'} \left[\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} + S_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} + \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} + \overline{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} + \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& + \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} + S_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} + S^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + (E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} + S_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& + E_{\nu\uparrow} O^0_{RL,R'L'} + \text{termos da componente down do spin.}
\end{aligned}
\tag{6.58}
$$

e

$$O^0_{RL,R'L'} = \mathbf{1} + o^0_{RL\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \left(o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}\right)^\dagger + \left(o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}\right)^\dagger o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow}. \quad (6.59)$$

Uma vez determinada as matrizes H^0 e O^0 podemos resolver a equação secular do LMTO-ASA

$$\left(H^0 - E_J O^0\right) b_J = 0. \quad (6.60)$$

a partir do qual determinamos a estrutura eletrônica do cristal. Convém observar aqui que pretendemos realizar o nosso cálculo no espaço direto o que só é possível se a matriz hamiltoniana for localizada. Tal localização não está garantida ao usarmos a base canônica, porém podemos realizar transformações de base e obter funções mais apropriadas.

6.4.4 Caso Tradicional

Convém verificar se as Eqs.(6.58) e (6.59) recaem na expressão tradicional do LMTO-ASA. Para tanto fazemos, na Eq.(6.58), $\mathcal{S} = 0$. Assim,

$$
\begin{aligned}
H^0_{RL,R'L'} &= \sum_{RL} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \left[\int dr \varphi^*_{RL\uparrow} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} + \int dr \varphi^*_{RL\uparrow} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} \right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ (E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ E_{\nu\uparrow} O^0_{RL,R'L'} + \text{temos da componente down do spin.}
\end{aligned}
$$

Como $h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}$ é diagonal no espaço de spin para o caso tradicional, chegamos a

$$
\begin{aligned}
H^0_{RL,R'L'} &= h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} + h^{0\dagger}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + E_{\nu\ell\uparrow} O^0_{RL,R'L'} \\
&+ \text{termos da componente down do spin.}
\end{aligned}
$$

$$
O^0_{RL,R'L'} = \mathbf{1} + o^0_{RL\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \left(o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}\right)^\dagger + \left(o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}\right)^\dagger o^0_{RL\uparrow} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow}, \tag{6.61}
$$

que são as expressões obtidas para o caso de magnetismo colinear [99, 100].

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1 Conclusões

Neste trabalho desenvolvemos e aplicamos o formalismo da DFT-SDW para o modelo de Hubbard. O objetivo foi testar a potencialidade do novo procedimento fornecendo assim os primeiros testes para a teoria. Tais testes podem auxiliar no entendimento (i) de propriedades fundamentais da DFT-SDW e (ii) na sua aplicabilidade para cálculos de estrutura de bandas.

Os resultados iniciais obtidos da diagonalização exata do modelo de Hubbard-SDW foram satisfatórios, indicando a viabilidade do formalismo. Após o estudo numérico exato do efeito do campo *staggered* no modelo de Hubbard, mostramos também que a aproximação $U\alpha$, no cálculo Kohn-Sham, é uma razoável aproximação para a dependência *staggered* do funcional de troca e correlação podendo ser aplicada inicialmente num cálculo *ab initio*. Há um outro fator importante em nosso trabalho: além do teste mencionado inicialmente, elaboramos uma aproximação para o funcional de troca e correlação, o BA-LDA, que mostrou-se razoável quando aplicado a sistemas com inomogeneidades. A LDA tradicional foi construída baseada no gás de elétrons homogêneo, já a BA-LDA muda o referencial em se construir essas aproximações, conforme discutido na Seção(4.2.2). Comparamos a BA-LDA com a LDA *ad hoc* de Gunnarsson e Schönhammer e pudemos quantificar a qualidade de nossa aproximação.

Em termos do cálculo *ab initio*, reescrevemos as equações básicas do LMTO-ASA para

estados de ondas de densidade de spin, ficando apenas a questão da implementação numérica em aberto. Contudo, já estamos trabalhando nesse sentido.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Há duas diferentes vertentes que podem ser desenvolvidas na continuidade deste trabalho. A primeira refere-se à realização de um cálculo de primeiros princípios, que é essencial para o entendimento completo e concretização final da DFT-SDW. Esse cálculo deve ser necessariamente auto-consistente e exigirá um código computacional de estrutura de banda no espaço real (ou recíproco), tal como o LMTO-ASA. Os principais passos aqui seriam:

1. Reescrever o código computacional para resolver uma equação Kohn-Sham AFM 2×2.
2. Implementar a aproximação para o funcional $U\alpha$ (Eq.(2.45)).
3. Realizar um cálculo auto-consistente.

Com isso, poder-se-á estudar materias tais como o Cr ou γ-Fe, que são exemplos clássicos de dois diferentes tipos de estados SDW (SDW quase linear com multiplas componentes e SDW helicoidal, respectivamente). Existem na literatura vários cálculos para esses materiais, permitindo assim testar e analisar a nova aproximação da DFT comparando com os resultados de métodos tradicionais. As modificações essenciais que deverão ser feitas, por exemplo em comparação com o LMTO-ASA, são:

- Auto-estados que são spinores (que permite o tratamento do magnetismo não colinear).
- A dependência da densidade *staggered* no funcional de troca e correlação.
- O fato que as novas equações de Konh-Sham para o estado SDW contêm um operador integral.

Essa futura implementação numérica permitirá incorporar pela primeira vez na DFT a quebra de simetria e as correlações antiferromagnéticas, que são caracterísiticas dos estados SDW, de uma forma natural no cálculo *ab initio*.

A outra vertente pode ser ramificada em vários tópicos de pesquisa. Com o funcional proposto no Capítulo 4 pode-se, em princípio, aplicá-lo a diversos sistemas físicos interessantes. Um exemplo típico e atual é o caso de super-redes de Hubbard, conforme descrito na Seção (4.3.6). Com um cálculo Kohn-Sham pode-se atingir cadeias da ordem de 3000 sítios (ou mais), sem nenhum custo computacional substancial. Cabe ressaltar que com o método mais poderoso nessa área de sistemas fortemente correlacionados, o DMRG, não podemos atingir essa quantidade, que é extremamente importante, pois, tais sistemas atingem o limite termodinâmico muito lentamente. Um outro sistema igualmente importante é o caso de uma rede aleatória de spins, os chamados spin *glass*, que são interessantes do ponto de vista físico. Dentre várias outras possibilidades podemos destacar: localização de Anderson, líquido de Luttinger, impurezas magnéticas, interação RKKY [101] etc. Vemos que esse tópico é extremamente amplo e rico, podendo gerar diversos trabalhos científicos relevantes.

Referências Bibliográficas

[1] U. VON BARTH AND L. HEDIN. *Local Exchange-Correlation Potential for Spin Polarized Case1.* J. Phys. C, v. **5**, p. 1629, 1972.

[2] G. VIGNALE AND M. RASOLT. *Density-Functional Theory in Strong Magnetic-Fields.* Phys. Rev. Lett., v. **59**, p. 2360, 1987; G. VIGNALE AND M. RASOLT. *Current-Density-Functional and Spin-Density-Functional Theory for Inhomogeneous Electronic Systems in Strong Magnetic-Fields.* Phys. Rev. B, v. **37**, p. 10685, 1988.

[3] K. CAPELLE AND L. N OLIVEIRA. *Density-Functional Approach to Spin-Density Waves.* Europhys. Lett., v. **49**, p. 376, 2000.

[4] K. CAPELLE AND L. N OLIVEIRA. *Density-Functional Theory for Spin-Density Waves and Antiferromagnetic Systems.* Phys. Rev. B, v. **22**, p. 15228, 2000.

[5] A. W. OVERHAUSER AND A. ARROT. *Mechanism of Antiferromagnetism in Chromium.* Phys. Rev. Lett. v. **4**, p. 226, 1960; A. W. OVERHAUSER. *Spin Density Waves in an Electron Gas.* Phys. Rev. B, v. **128**, p. 1437, 1962.

[6] E. FAWCETT. *Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium.* Rev. Mod. Phys., v. **60**, p. 209, 1988. E. FAWCETT, H. L. ALBERTS, V. YU. GALKIN, D. R. NOAKES, AND J. V. YAKHMI. *Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium Alloys.* Rev. Mod. Phys., v. **66**, p. 25, 1994.

[7] G. GRÜNER. *The Dynamics of Spin-Density Waves.* Rev. Mod. Phys., v. **66**, p. 1, 1994.

[8] A. J. A. OLIVEIRA, W. A. ORTIZ, O. F. LIMA AND P. C. CAMARGO. *Magnetic Field Dependence of the Curie-Weiss Paramagnetism in* CrV *Alloys.* J. Appl. Phys, v. **81**, p. 4209, 1997.

[9] V. Y. GALKIN, N. ALI, W. A. ORTIZ AND E. FAWCETT. *Spin Glass Phase in Spin-Density-Wave* $\mathrm{Cr-Co}$ *Alloys.*

[10] Y. TSUNODA. *Spin-Density Waves in Cubic* $\gamma-\mathrm{Fe}$ *e* $\gamma-\mathrm{Fe}_{100-x}\mathrm{Co}_x$ *Precipitates in* Cu J. Phys. Condensed Matter, v. **1**, p.10427, 1989.

[11] J. M. D. COEY. *Noncollinear Spin Structures.* Can. J. Phys., v.**65**, p. 1210. 1987.

[12] L. M. SANDRATSKII. *Noncollinear Magnetism in Itinerant-Electron Systems: Theory and Applications.* Adv. Phys., v. **47**, p. 91, 1998.

[13] M. LOSKINEM, M. MANNINEM AND S. M. REIMANN. *Hund's Rules and Spin Density Wave in Quantum Dots.* Phys. Rev. Lett., v. **78**, p. 1389, 1997.

[14] T. ISHIGURO AND K. YAMAGIJ, *Organic Superconductors.* Springer Series in Solid State Sciences 88, Springer Verlag, Berlin, 1990.

[15] E. DAGOTTO, *The Race to Beat the Cuprates.*Scien., v.293, p. 2410, 2001.

[16] S. COTTENIER, B. DE VRIES, J. MEERSSCHAUT AND M. ROTS. *What Density-Functional Theroy Can Tell us about the Spin-Density Wave in Cr.* J. Phys. Condensed Matter, v. **14**, p. 3275, 2002.

[17] J. KÜBLER AND V. EYERT. *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramic,* editado por K. H. J. Buschow. Weinheim.

[18] P. HOHENBERG AND W. KOHN. *Inhomogeneous Electron Gas.* Phys. Rev. B, v. **136**, p. 864, 1964.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

[19] W. KOHN AND J. L. SHAM. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Phys. Rev. B, v. **140**, p. 1133, 1965.

[20] N. A. DE LIMA. *Teoria do Funcional da Densidade para Sistemas Espacialmente Correlacionados.* Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, maio/2002.

[21] N. A. LIMA, M. F. SILVA, L. N. OLIVEIRA AND K. CAPELLE. *Density-functionals not based on the electron gas: Local-density approximation for a Luttinger liquid.* (submetido PRL)

[22] K. CAPELLE, N. A. LIMA, M. F. SILVA AND L. N. OLIVEIRA. *Density-functional theory for the Hubbard model: numerical results for the Luttinger liquid and the Mott insulator.* (aceito para publicação na Prog. Theor. Chem. and Phys.)

[23] O. K. ANDERSEN. *Linear Methods in Band Theory.* Pys. Rev. B, v. **12**, p. 3060, 1975.

[24] M. LEVY. *Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solutions of the v- Representability Problem.* Proc. Nati. Acad. Sci. U. S. A., v. **76**, p. 6062, 1979.

[25] A. SCHINDLMAYR AND R. W. GODBY. *Density-Functional Theory and the $v-$Representability Problem for Model Strongly Correlated Electron Systems.* Phys. Rev. B, v. **51**, p. 10427, 1995.

[26] M. F. SILVA, K. CAPELLE AND L. N. OLIVEIRA. *Noncollinear magnetism and the Hubbard model: An exact numerical treatment.* J. Magn. Magn. Mater., v. **226-230**, p. 1038, 2001.

[27] R. L. SANDOVAL AND G. M. PASTOR. *Density-Matrix Functional Theory of the Hubbard Model: An Exact Numerical Study.* Phys. Rev. B, v. **61**, p. 1764, 2000.

[28] K. SCHÖNHAMMER, O. GUNNARSSON, AND R. M. NOACK. *Density-Functional Theory on a Lattice: Comparison with Exact Numerical Results for a Model with Strongly Correlated Electrons.* Phys. Rev. B, v. **52**, p. 2504, 1995.

[29] K. SCHÖNHAMMER AND O. GUNNARSSON. *Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model.* Phys. Rev. Lett., v. **56**, p. 1968, 1986.

[30] K. SCHÖNHAMMER AND O. GUNNARSSON. *Discontinuity of the Exchange-Correlation Potential in Density Functional Theory.* Journal Physical C: Solid State Physics, v. **20**, p. 3675, 1987.

[31] K. SCHÖNHAMMER AND O. GUNNARSSON. *Difference Between the Quasiparticle and the Kohn-Sham-Fermi Surfaces.* Phys. Rev. B, v. **37**, p. 3128, 1988.

[32] A. SAVANE AND O. GUNNARSSON. *Localization in the Self-Interaction-Corrected Density-Functional Formalism.* Phys. Rev. B, v. **37**, p. 9919, 1988.

[33] E. H. LIEB AND F. Y. WU. *Absence of Mott Transition in an Exact Solution of a Short-Range 1-Band Model in 1 Dimension.* Phys. Rev. Lett., v. **20**, p. 1445, 1968.

[34] N. A. DE LIMA, L. N. OLIVEIRA, AND K. CAPELLE. *What can Mott insulators teach us about density-functional theory (and vice versa)?* (aceito para publicação na Europhys. Lett.)

[35] H. SHIBA. *Magnetic Susceptibility at Zero Temperature for the One-Dimensional Hubbard Model.* Phys. Rev. B, v. **6**, p. 930, 1973.

[36] N. H. MARCH. *Self-Consistent Fields in Atoms: Hartree ands Thomas-Fermi Atoms.* New York, Pergamon, 1975.

[37] B. G. LEVI. *Nobel Prize Honors Kohn and Pople for Methods of Quantum Chemistry.* Physics Today, p. 20, december 1998.

[38] R. M. DREIZLER AND E. K. U. GROSS. *Density Functional Theory*, Springer, Berlim, 1990.

[39] R. G. PARR AND W. YANG. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.

[40] K. BURKE, J. P. PERDEW, AND M. LEVY. *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry. Theoretical and Computational Chemistry*, editado por J. M. Seminario e P. Politzer, Elsevier, Amsterdam, v. **2**, p. 29, 1995.

[41] P. HOHENBERG AND W. KOHN, AND L.J. SHAM. *The Beginnings and Some Thoughts on the Future.* Adv. Quant. Chem., v. **21**, p. 7, 1990.

[42] R. O. JONES AND O. GUNNARSSON. *The Density Functional Formalism, its Applications and Prospects.* Rev. Mod. Phys., v. **61**, p. 689, 1989.

[43] F. KEFFER. Encyclopedia of Physics, v.**18**/2, editado por H. P. J. Wijn. Berlin, Springer. 1966.

[44] J. B. STAUNTON. *The Electronic Structure of Magnetic Transition Metallic Materials.* Rep. Prog. Phys., v.**57**, p. 1289, 1994.

[45] K. CAPELLE AND L. N. OLIVEIRA. *Search for Antiferromagnetism in Homogeneous Electron Systems.* Europ. Phys. J. B, v.**12**, p. 225, 1999.

[46] L. N. OLIVEIRA, E. K. U. GROSS, AND W. HOHN. *Density-Functinal Theory for Superconductors.* Phys. Rev. Lett., v. **60**, p. 2430, 1988.

[47] Uma relação entre os estados BCS e SDW é ricamente ilustrada em P. W. ANDERSON. *Randon-Phase Approximation in the Theory of Superconducyivity.* Phys. Rev., v. **112**, p. 1900, 1958.

[48] P. G. GENNES. *Superconductivity of Metals and Alloys.* Benjamin, Ney York, 1966.

[49] J. KUEI AND R. T. SCALETTAR. *Ferromagnetism in an orbitally Degenerate Hubbard Model.* Phys. Rev. B, v. **55**, p. 14969, 1997.

[50] E. H. LIEB. *Two Theorems on the Hubbard Model.* Phys. Rev. Lett., v. **62**, p. 1201, 1989 (*erratum* v. **62**, p. 1927, 1989).

[51] M. OGATA AND H. SHIBA. *Bethe-Ansatz Wave Function, Momentum Distribution, and Spin Correlation in the One-Dimensional Strongly Correlated Hubbard Model.* Phys. Rev. B, v. **41**, p. 2326, 1990.

[52] J. H. SAMSON. *Spin Density Waves in the 1D Hubbard Model.* J. Magn. Magn. Mater. v. **140-144**, p. 205, 1995.

[53] TH. MAIER, M. JARRELL, TH. PRUSCHKE, AND J. KELLER. *d− Wave Superconductivity in the Hubbard Model.* Phys. Rev. Lett., v. **85**, p. 1524, 2000.

[54] H. TASAKI. *The Hubbard Model - an Introduction and Selected Rigorous Results.* J. Phys.: Condens. Matter, v. **10**, p. 4353, 1998. H. TASAKI. *From Nagaoka's Ferromagnetism to Flat-Band Ferromagnetism and Beyond: An Introduction to Ferromagnetism in the Hubbard Model.* Prog. Teor. Phys, v. **99**, p. 489, 1998.

[55] J. HUBBARD. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands.* Proc. R. Soc. London Ser. A, v. **276**, p. 238, 1963.

[56] M. A. OJEDA, J. D. DÁVILA, AND G. M. PASTOR. *Noncollinear Cluster Magnetism in the Framework of the Hubbard Model.* Phys. Rev. B, v. **60**, p. 6121, 1999.

[57] C. LANCZOS. *An Iteration Method for the Solution of the Eigenvalue Problem of Linear Differential an Integral Operator.* Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. **45**, p. 255, 1950.

[58] A. L. MALVEZZI. *Estudos Numéricos de Cadeias de Spins: "Invariância Conforme e Finite Size Scaling"*. Dissetação de Mestrado apresentada ao progama de Pós-graduação em Engenharia da Universidade de São Paulo, 1995. A. L. MALVEZZI. *Estudos Numéricos de Cadeias de Spins: "Invariância Conforme e Finite Size Scaling"*. Tese de Doutorado apresentada ao progama de Pós-graduação em Engenharia da Universidade São Paulo, 1995.

[59] F. C. ALCARAZ. *Notas de Aula do Curso de Física Computacional.* Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 1995.

[60] C. NOCE AND M. CUOCO. *Exact-Diagonalization Method for Correlated-Electron Models.* Phys. Rev. B, v. **54**, p. 13047, 1996.

[61] J. J. SAKURAI AND S. F. TUAN. *Modern Quantum Mechanics.* Menlo Parkreading, Benjamin/Cummings, Addison Wesley, c1985, c1994. 474p.

[62] A. L. MALVEZZI. *Estudos Numéricos de Cadeias de Spins: "Invariância Conforme e Finite Size Scaling"*. Tese de Doutorado apresentada ao progama de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, 1995.

[63] C. NOCE AND M. CUOCO. *Application of the Global SO(4) Symmetry in the Diagonalization of Translationally Invariant Correlated Electron Models.* Int. J. Mod. Phys. B, v.**11**, p. 2511, 1997.

[64] C. LANCZOS. *Solution of Systems for Linear Equations by Minimized Iterations.* J. Res. Nat. Bur. Stand., v. **49**, p.33, 1952.

[65] B. N. PARLETT AND B. NOUR-OMID. *Towards a Black Box Lanczos Program.* Comput. Phys. Comun., v. **53**, p. 169, 1989.

[66] B. N. PARLETT. *The Symmetric Eigenvalue Problem.* Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1980.

[67] B. N. PARLETT AND D. SCOTT. *The Lanczos Algorithm with Selective Orthogonalization.* Math. Comput., v. **33**, p. 217, 1979.

[68] K. J. CULLUM AND A.W. RALPH. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations Vol.I Theory.* Progress in Scientific Computing, editado por S. Abarbanel, R.Glowinski, G. Golub, P. Henrici e H. O. Kreiss, Birkhauser - Boston·Base/Stuttgart 1985.

[69] K. J. CULLUM AND A.W. RALPH. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations Vol.II Programs.* Progress in Scientific Computing, editado por S. Abarbanel, R. Glowinski, G. Golub, P. Henrici and H. O. Kreiss, Birkhauser - Boston·Base·Stuttgart 1985.

[70] H. R. KRISHNA-MURTHY, J. W. WILKINS AND K. G. WILSON. *Renormalization-Group Approach to the Anderson Model of Diluted Magnetic Alloys I. Static Properties for the Symmetric Case.* Phys. Rev. B, v. **21**, p. 1044, 1980.

[71] E. U. CONDON AND P. M. MORSE. *Quantum Mechanics.* New York, McGraw-Hill, 1929.

[72] D. C. LANGRETH AND M. J. MEHL. *Beyond the Local-Density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic-Properties.* Phys. Rev. B, v. **28**, p. 1809, 1983; A. D. BECKE. *Density - Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic - Behavior.* Phys. Rev. A, v. **38**, p. 3098, 1988.

[73] E. RUNGE AND G. ZWICKNAGL. Ann. der Physik, v. **5**, p. 333, 1996.

[74] L. J. SHAM AND M. SCHLUTER. **Comment on** *"Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model".* Phys. Rev. Lett., v. **60**, p. 1582, 1988.

[75] M. TAKAHASHI. *Magnetization Curve for Half-Filled Hubbard Model.* Prog. Theor. Phys.,v. **42**, p. 1098, 1969.

[76] M. TAKAHASHI . *Ground State Energy of a One-Dimensional Electron System with Short-Range Interaction 1.* Prog. Theor. Phys., v. **44**, p. 348, 1970.

[77] M. TAKAHASHI. *Magnetic Susceptibility for Half-Filled Hubbard model.* Prog. Theor. Phys., v. **43**, p. 1619, 1970.

[78] P. SCHLOTTMANN. *Exact Results for Highly Correlated Electron Systems in One Dimension.* Int. J. Mod. Phys. B, v. **11**, p. 355, 1997.

[79] S. R. WHITE. *Strongly Correlated Electron Systems and the Density Matrix Renormalization Group.* Phys. Rep., v. **301**, p. 187, 1998. S. R. WHITE. *Density - Matrix Formulation for Quantum Renormalization -Groups.* Phys. Rev. Lett., v. **69**, p. 2863, 1992. S. R. WHITE. *Density - Matrix Algorithms for Quantum Renormalization -Groups.* Phys. Rev. B, v. **48**, p. 10345, 1993.

[80] S. KIVELSON AND D. E. HEIM. *Hubbard versus Peierls and the Su-Schrieffer-Heeger Model of Polyacetylene.* Phy. Rev. B, v. **26**, p. 4278, 1982.

[81] C. L. KANE AND M. P. A. FISHER. *Transmission Through Barriers and Resonant Tunneling in an Interacting One-Dimensional Electron Gas.* Phys. Rev. B, v. **46**, p. 15233, 1992.

[82] A. YACOBY, M. HEIBLUM D. MAHALU AND H. SHTRIKMAN. *Coherence and Phase Sensitive Measurements in a Quantum Dot.* Phys. Rev. Lett., v. **74**, p. 4047, 1995.

[83] D. H. LEE AND J. TONER. *Kondo Effect in a Luttinger Liquid.* Phys. Rev. Lett., v. **69**, p. 3378, 1992; PER FRÖJDH AND HENRIK JOHANNESSON. *Kondo Effect in a Luttinger Liquid: Exact Results from Conformal Field Theory.* Phys. Rev. Lett., v. **75**, p. 300, 1995; PER FRÖJDH AND HENRIK JOHANNESSON. *Magnetic Impurity in a Luttinger Liquid: A Conformal Field Theory Approach.* Phys. Rev. B, v. **53**, p. 3211, 1996.

[84] J. FRIEDEL. Phil. Mag., v. **43**, p. 153, 1952. W. KOHN AND S. H. VOSKO. *Theory of Nuclear Resonance Intensity in Dilute Alloys.* Phys. Rev., v. **119**, p. 912, 1960. W. JONES AND N. H. MARCH. Theoretical Solid State Physics, v. **1** e **2**, London:Whiley-Interscience, 1973.

[85] T. PAIVA AND R. R. DOS SANTOS. *Electronic Correlation in One-Dimensional Superlattices.* Phys. Rev. Lett., v. **76**, p. 1126, 1996. T. PAIVA AND R. R. DOS SANTOS. *Magnetism in One-dimensional Hubbard Superlattices.* Phys. Rev. B, v. **62**, p. 7007, 2000. J. S. VALENCIA, E. MIRANDA AND R. R. DOS SANTOS. *Luttinger Liquid Superlattices.* J. Phys.: Condens. Matter, v. **13**, p. L619, 2001.

[86] H. JONES. *Brilouin Zones and Electronic States in Crystals.* North-Holland, Amsterdam, 1962.

[87] J. CALLAWAY. *Energy Band Theory.* Academic Press, New York, 1964.

[88] J. M. ZIMAN. *Principles of the Theory of Solids.* Cambridge, University Press, London, 1964.

[89] N. W. ASHCROFTH AND N. D. MERMIM. *Solid State Physics.* Holt, Rinchart and Winston. 1976.

[90] W. A. HARRISON. *Pseudopotential in the Theory of Metals.* Benjamin, New York, 1966.

[91] J. SLATER. *Wave Function in Periodic Potential.* Phys. Rev., v. **51**, p. 846, 1937 e J. SLATER. *An Augmented Plane Wave Method for the Period Potential Problem.* Phys. Rev., v. **92**, p. 385, 1953.

[92] J. SLATER. *Green Function Method in the Energy-Band Problem.* Phys. Rev., v. **145**, p. 599, 1966.

[93] O. K. ANDERSEN. *Linear Methods in Band Theory.* The Electronic Structure of Complex Systems. Editado by P. Phariseau and W. M. Temmerman Plenum Publishing Corporation, p. 11, 1984.

[94] O. K. ANDERSEN, O. JEPSEN ADN, D. GLÖTZEL. *Canonical Description of the Band Structures of Metals.* Highlights of Condensed -Matter Theory, p. 59. Editado by F. Bassani, F. Funi e M.P.Tosi, North Holland, Amsterdam, 1985.

[95] I. TUREK, D. VÁCLV, K. JOSEF, Š. MOJMÍR AND W. PETER. *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces.* Kluwer Academic Publishers, Boston/London/Dordrecht, 1997.

[96] O. K. ANDERSEN, O. JEPSEN. *Explicit, 1St-Pprinciples Tight-Binding Theory.* Phys. Rev. Lett., v. **53**, p. 2571, 1984.

[97] G.G. LOW AND T. M. HOLDEN. *Distribuition of Ferromagnetic Polarization Induced by Iron and Cobalt Atoms in Palladium.* P. Phys. Soc. Lond., v. **89** , p. 119, 1966.

[98] H. L. SKRIVER. *The LMTO Method.* Spinger, Berlin, 1984.

[99] A. B. C. KLAUTAU. *Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de* **Fe** *em* **Pd**, **Sc**, **Y**, **Ti** *e* **Zr**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Paulo, 1995.

[100] S. FERREIRA. *Parametrização LMTO-ASA no Cálculo de Estrutura Eletrônica de Metais de Transição.* Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1989.

[101] P. BRUNO AND C. CHAPPERT, Phys. Rev. Lett., v. **67**, p. 1602, 1991; P. BRUNO AND C. CHAPPERT. Phys. Rev. B, v. **46**, p. 261, 1992.

Apêndice A

Analogia entre DFT para Supercondutividade e DFT para Magnetismo não Colinear

As expressões para a DFT-SDW proposta por Capelle e Oliveira são quase idêntica as propostas na DFT para a supercondutividade [46]. Comecemos comparando as densidades e os potenciais. A equação para o potencial externo do supercondutor, análoga a Eq.(A.1) é dada por,

$$\widehat{V'} = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\widehat{n}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left[\Delta(\mathbf{r},\mathbf{r}')^* \widehat{\chi}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + h.c.\right], \tag{A.1}$$

com o potencial de pares $\Delta(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ e densidade anômala $\widehat{\chi}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ (ou parâmetro de ordem). Ambas são quase idênticas, diferenciando por:

1. Definição: $\widehat{\chi}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \Psi_\uparrow(\mathbf{r})\Psi_\downarrow(\mathbf{r}') \Longleftrightarrow \widehat{\rho}_S(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \Psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\Psi_\downarrow(\mathbf{r}')$.

2. Simetria: $\Delta(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \Delta(\mathbf{r}',\mathbf{r}) \Longleftrightarrow \mathcal{S}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv \mathcal{S}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathcal{S}^*_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}',\mathbf{r})$.

3. Localização do complexo conjugado sobre um integral dupla.

A equação de Kohn-Sham para supercondutores são do tipo das equações de Bogolubov-de Gennes,

$$\begin{pmatrix} \widehat{h}_{s\uparrow} & \int dr' \ldots \Delta_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ \int dr' \ldots \Delta^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) & -\widehat{h}_{s\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = \epsilon_n \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}, \tag{A.2}$$

muito semelhante a Eq.(A.1). O potencial effetivo de pares não local, que acopla as componentes partículo e buraco do spinor tipo Nambu $(u_n(\mathbf{r}), v_n(\mathbf{r}))^T$, replete o efeito de tamanho dos pares de Cooper (comprimento de coerência) da mesma forma que o potencial *staggered* não local, que acopla as componentes de spin up e down do spinor tipo Pauli $\left(\varphi_\uparrow(\mathbf{r}), \varphi_\downarrow(\mathbf{r})\right)^T$, reflete os efeitos de tamanho das correlações antiferromagnéticas (comprimento de coerência AFM).

Apêndice B

Detalhes da Obtenção das Equações de Kohn-Sham

Neste apêndice derivamos detalhadamente a equação de Kohn-Sham (KS) para sistemas magnéticos não colineares. Comecemos escrevendo o sistema não interagente dado por,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \widehat{T}_{\text{s}} + \widehat{V}_{\text{eff}} + \widehat{\mathcal{S}}_{\text{eff}} + \widehat{\mathcal{S}}^{\dagger}_{\text{eff}}, \tag{B.1}$$

em que $\widehat{V}_{\text{eff}}$ e $\widehat{\mathcal{S}}_{\text{eff}}$ representam os potenciais efetivos.

O Hamiltoniano acima é não diagonal no espaço de spin, consequência do termo *staggered* que quebra a simetria S_z. Como é um Hamiltoniano quadrático, sua diagonalização não requer processos intrincados como o método iterativo, descrito no Capítulo 3 para o Hamiltoniano de Hubbard. $\widehat{\mathcal{H}}_s$ pode ser resolvido por um procedimento simples onde é escrito por,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \sum_n \varepsilon_n \gamma_n^{\dagger} \gamma_n + E^0, \tag{B.2}$$

em que ε_n são os autovalores, E^0 é uma constante e n denota um conjunto completo de números

quânticos. Então os operadores que diagonalizan $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ são combinações dos operadores γ_n,

$$\begin{aligned}\Psi_\tau(\mathbf{r}) &= \sum_n \varphi_{\tau n}\gamma_n, \\ \Psi_\tau(\mathbf{r}) &= \sum_k \left(\varphi_{\tau k\uparrow}\gamma_\uparrow + \varphi_{\tau k\downarrow}\gamma_\downarrow\right),\end{aligned} \tag{B.3}$$

em que n foi denotado por $k\sigma$. Calculando os comutadores $\left[\Psi_\uparrow(\mathbf{r}), \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right]$ e $\left[\Psi_\downarrow(\mathbf{r}), \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right]$ obtemos,

$$\left[\Psi_\uparrow(\mathbf{r}), \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right] = \widehat{h}_{\text{eff}}\Psi_\uparrow(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\Psi_\downarrow(\mathbf{r}')$$

e

$$\left[\Psi_\downarrow(\mathbf{r}), \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right] = \widehat{h}_{\text{eff}}\Psi_\downarrow(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\Psi_\uparrow(\mathbf{r}'), \tag{B.5}$$

com $\widehat{h}_{\text{eff}} = \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu\right)$. Substituindo a Eq.(B.3) nessas equações encontramos,

$$\sum_n \varphi_{n\uparrow}\left[\gamma_n, \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right] = \sum_n \left[\widehat{h}_s\varphi_{n\uparrow}\gamma_n + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\varphi_{n\downarrow}\gamma_n\right] \tag{B.6}$$

e

$$\sum_n \varphi_{n\downarrow}\left[\gamma_n, \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right] = \sum_n \left[\widehat{h}_s\varphi_{n\downarrow}\gamma_n + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}^*_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\varphi_{n\uparrow}\gamma_n\right]. \tag{B.7}$$

Como

$$\left[\gamma_n, \widehat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}\right] = \varepsilon_n\gamma_n, \tag{B.8}$$

temos,

$$\sum_n \varphi_{n\uparrow}\varepsilon_n\gamma_n = \sum_n \left[\widehat{h}_{\text{eff}}\varphi_{n\uparrow}\gamma_n + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\varphi_{n\downarrow}\gamma_n\right] \tag{B.9}$$

e

$$\sum_n \varphi_{n\downarrow}\varepsilon_n\gamma_n = \sum_n \left[\widehat{h}_{\text{eff}}\varphi_{n\downarrow}\gamma_n + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}^*_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\varphi_{n\uparrow}\gamma_n\right]. \tag{B.10}$$

Simplificando ambos os lados obtemos,

$$\varepsilon_n\varphi_{n\uparrow} = \widehat{h}_s\varphi_{n\uparrow} + \int d\mathbf{r}'\mathcal{S}_{\text{eff}}(r,\mathbf{r}')\varphi_{n\downarrow} \tag{B.11}$$

e

$$\varepsilon_n \varphi_{n\downarrow} = \widehat{h}_s \varphi_{n\downarrow} + \int d\mathbf{r}' \mathcal{S}^*_{\text{eff}}(r, \mathbf{r}') \varphi_{n\uparrow}. \tag{B.12}$$

Escrevendo na forma matricial torna-se,

$$\begin{pmatrix} \widehat{h}_{\text{eff}\uparrow} & \int dr' \ldots \mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \int dr' \ldots \mathcal{S}^*_{\text{eff}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) & \widehat{h}_{\text{eff}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{n\uparrow} \\ \varphi_{n\downarrow} \end{pmatrix} = \epsilon_n \begin{pmatrix} \varphi_{n\uparrow} \\ \varphi_{n\downarrow} \end{pmatrix}, \tag{B.13}$$

que são as equações de Kohn-Sham desejadas.

Apêndice C

Detalhes da Obtenção dos Potenciais Efetivos

Vamos aplicar o teorema de HK generalizado para encontrar expressões explícitas para os potenciais efetivos $v_{\text{eff}\sigma}(\mathbf{r})$ e $\mathcal{S}_{\text{eff}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$. A correspondente energia para o sistema interagente, Eq.(2.18), é dado pela Eq.(2.35). Assim,

$$E = T + U + V_{\text{ext}} + \mathcal{S}_{\text{ext}} + \mathcal{S}^*_{\text{ext}} = T_{\text{S}} + V_{\text{ext}} + U_{\text{H}} + U_{\text{X}} + \mathcal{S}_{\text{ext}} + \mathcal{S}^*_{\text{ext}} + E_{\text{XC}}. \tag{C.1}$$

De acordo com o teorema de HK generalizado, essa energia é um funcional das densidades $(n(\mathbf{r}), \rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}'))$ e minimizada pelas densidades do estado fundamental $(n^0(\mathbf{r}), \rho^0_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}'))$. Portanto, temos

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_{\text{S}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}\int dr \int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|r-r'|} + \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}\int drn(\mathbf{r})(v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu) \\
&+ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}\left\{\mathcal{S}_{\text{eff}}[\rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')] + \mathcal{S}^*_{\text{eff}}[\rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')] + U_{\text{X}}[\rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')]\right\} \\
&+ \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), \rho_{\text{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0
\end{aligned} \tag{C.2}$$

resultando em,

$$0 = \frac{\delta T_{\mathrm{S}}}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) - \mu + \overbrace{\int dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|r - r'|}}^{=:v_{\mathrm{H}}(\mathbf{r})} + \overbrace{\frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[n(\mathbf{r}), \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r})}}^{=:v_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})}, \tag{C.3}$$

em que definimos os potenciais Hartree e de troca e correlação, respectivamente. Da mesma forma,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} &= \frac{\delta T_{\mathrm{S}}}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} + \frac{\delta}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \{V_{\mathrm{ext}}[n(\mathbf{r})] + U_{\mathrm{H}}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{S}^*_{\mathrm{eff}}[\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]\} \\
&+ \frac{\delta}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \left[\int dr \int dr' \mathcal{S}_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\mathrm{s}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \int dr \int dr' \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\rho^*_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|r - r'|} \right] \\
&\frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[n(\mathbf{r}), \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0,
\end{aligned} \tag{C.4}$$

resultando em,

$$0 = \frac{\delta T_{\mathrm{S}}}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} + \mathcal{S}_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \overbrace{\frac{\rho^*_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|r - r'|}}^{=:\mathcal{S}_{\mathrm{H}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')} + \overbrace{\frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[n(\mathbf{r}), \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r})}}^{=:\mathcal{S}_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}, \tag{C.5}$$

em que definimos os potenciais Hartree *staggered* e troca e correlação *staggered*, respectivamente.

Procedendo da mesma maneira para o sistema não interagente, Eq.(2.25), as equações resultantes são,

$$0 = \frac{\delta T_{\mathrm{S}}}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) - \mu \tag{C.6}$$

e

$$0 = \frac{\delta T_{\mathrm{S}}}{\delta \rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} + \mathcal{S}_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \tag{C.7}$$

Assumindo que as densidades do Hamiltoniano interagente possam ser obtidas do estado fundamental do Hamiltoniano não interagente, as respectivas equações devem ter as mesmas soluções. Comparando a Eq.(C.3) e Eq.(C.5) com Eq.(C.6) e Eq.(C.7) encontramos que as

densidades são idênticas se os campos efetivos são dados por

$$v_{\mathrm{eff}\sigma}[n(\mathbf{r})] = v_\sigma[n(\mathbf{r})] + v_{\mathrm{H}}[n(\mathbf{r})] + v_{\mathrm{XC}}[n(\mathbf{r})] \tag{C.8}$$

e

$$\mathcal{S}_{\mathrm{eff}}[\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')] = \mathcal{S}_{\mathrm{ext}}[\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')] - S_{\mathrm{H}}[\rho_{\mathrm{S}}^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')] + S_{\mathrm{XC}}[\rho_{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')]. \tag{C.9}$$

Apêndice D

O Operador Translação

Dado um sistema fermiônico qualquer, a aplicação do operador translação desloca todas partículas da posição i para $i+1$ [63],

$$\mathcal{T}\left|a_1, a_2, \cdots, a_i, \cdots, a_N\right\rangle = \left|a_N, a_2, \cdots, a_{i+1}, \cdots, a_{N-1}\right\rangle, \tag{D.1}$$

onde usamos condições periódicas de contorno.

Se o potencial é invariante sob translação,

$$\mathcal{T}^{-1} V \mathcal{T} = V, \tag{D.2}$$

podemos dizer que o Hamiltoniano do sistema é invariante sob translação, pois, na realidade o termo de energia cinética é invariante,

$$\mathcal{T}^{-1} \mathcal{H} \mathcal{T} = \mathcal{H}. \tag{D.3}$$

Em outras palavras dizemos que $\mathcal{H}$ e $\mathcal{T}$ comutam entre si, ou seja,

$$[\mathcal{H}, \mathcal{T}] = 0. \tag{D.4}$$

No entanto $\mathcal{T}$ não é hermitiano e pode ter autovalor complexo (de módulo 1). Observe que

$\mathcal{T}$ e $\mathcal{H}$ podem ser diagonalizados simultâneamente. Considere $|\theta\rangle$ um autoestado de $\mathcal{T}$ e $\mathcal{H}$ [61],

$$|\theta\rangle = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} e^{i\mu\theta} |\mu\rangle , \tag{D.5}$$

em que θ é um número real que pode variar entre $-\pi$ e π. Atuando $\mathcal{T}$ com temos,

$$\mathcal{T} |\theta\rangle = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} e^{i\mu\theta} \mathcal{T} |\mu\rangle = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} e^{i\mu\theta} |\mu+1\rangle . \tag{D.6}$$

Fazendo $\mu \rightarrow \mu + 1$, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{T} |\theta\rangle &= \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} e^{i(\mu-1)\theta} |\mu\rangle , \\ \mathcal{T} |\theta\rangle &= e^{-i\theta} |\theta\rangle . \end{aligned} \tag{D.7}$$

Para o nosso sistema, ou seja, uma cadeia linear de L sítios e n férmions teremos o seguinte:

1. Considere uma rede com $L = 4$, com o seguinte estado $|3210\rangle$. Aplicando o operador translação encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{T} |3210\rangle &= |0321\rangle , \\ \mathcal{T}^2 |3210\rangle &= |1032\rangle , \\ \mathcal{T}^3 |3210\rangle &= |2103\rangle , \\ \mathcal{T}^4 |3210\rangle &= |3210\rangle . \end{aligned} \tag{D.8}$$

2. De uma maneira geral para um dado estado $|a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle$ temos,

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}\,|a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle &= |a_N, a_1, \cdots, a_{i-2}, a_{i-1}, a_i, \cdots, a_{N-1}\rangle \\
\mathcal{T}^2\,|a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle &= |a_{N-1}, a_N, \cdots, a_{i-3}, a_{i-2}, a_{i-1}, \cdots, a_{N-2}\rangle \\
\vdots \qquad &= \qquad \vdots \\
\mathcal{T}^j\,|a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle &= |a_{N+1-j}, a_1, \cdots, a_{i-j-1}, a_{i-j}, a_{i+j}, \cdots, a_{N-j}\rangle \\
\mathcal{T}^N\,|a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle &= |a_1, a_2, \cdots, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, \cdots, a_N\rangle\,. \qquad \text{(D.9)}
\end{aligned}$$

Continuando com $L = 4$ e com os estados apresentados no item 1, queremos gerar uma nova base ortonormal[1]

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}\left[c_1\,|3210\rangle + c_2\,|0321\rangle + c_3\,|1032\rangle + c_4\,|2103\rangle\right], \qquad \text{(D.10)}$$

$$\langle\Psi| = \frac{1}{\sqrt{4}}\left[c_1\,\langle 3210| + c_2\,\langle 0321| + c_3\,\langle 1032| + c_4\,\langle 2103|\right], \qquad \text{(D.11)}$$

$$\langle\Psi|\,\Psi\rangle = \frac{|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2}{4}. \qquad \text{(D.12)}$$

Sabemos também que,

$$\mathcal{T} = \exp\left(-i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}{\hbar}\right). \qquad \text{(D.13)}$$

Como estamos tratando de um problema unidimensional temos,

$$\mathcal{T} = \exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right). \qquad \text{(D.14)}$$

Observe das expressões (D.8) e (D.9) que,

$$\mathcal{T}^L = \mathbf{1}. \qquad \text{(D.15)}$$

[1] Observe que $\langle\Psi|$ tem a mesma energia dos ket's que o formam.

D.1 Mudança de Base

Considere $|\varphi\rangle$ um dos vetores do espaço de Hilbert anteriormente selecionados para o número de elétrons total [62]. Desejamos construir uma base em que o operador translação seja diagonal. Considere $|\Psi\rangle$,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[|\varphi\rangle + \omega\mathcal{T}|\varphi\rangle + (\omega\mathcal{T})^2|\varphi\rangle + \cdots + (\omega\mathcal{T})^{L-1}|\varphi\rangle\right]. \tag{D.16}$$

Aplicando $\mathcal{T}$ temos,

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}|\Psi\rangle &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[\mathcal{T}|\varphi\rangle + \omega\mathcal{T}^2|\varphi\rangle + \omega^2\mathcal{T}^3|\varphi\rangle + \cdots + \omega^{L-1}\mathcal{T}^L|\varphi\rangle\right], \\
\omega\mathcal{T}|\Psi\rangle &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[\omega\mathcal{T}|\varphi\rangle + \omega^2\mathcal{T}^2|\varphi\rangle + \omega^3\mathcal{T}^3|\varphi\rangle + \cdots + \omega^{L-1}\mathcal{T}^{L-1} + \omega^L|\varphi\rangle\right], \\
\omega\mathcal{T}|\Psi\rangle &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[\omega\mathcal{T}|\varphi\rangle + \omega^2\mathcal{T}^2|\varphi\rangle + \omega^3\mathcal{T}^3|\varphi\rangle + \cdots + \omega^{L-1}\mathcal{T}^{L-1} + |\varphi\rangle\right].
\end{aligned} \tag{D.17}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\omega\mathcal{T}|\Psi\rangle &= |\Psi\rangle, \\
\mathcal{T}|\Psi\rangle &= \frac{1}{\omega}|\Psi\rangle.
\end{aligned}$$

Note que $|\Psi\rangle$ é autoestado de $\mathcal{T}$ com autovalor ω; lembrando que,

$$\omega = \exp\left(\frac{2\pi i}{L}\right). \tag{D.18}$$

No caso de k qualquer temos,

$$\omega^k = \exp\left(\frac{2\pi i}{L}k\right) \tag{D.19}$$

e

$$\mathcal{T}|\varphi(k)\rangle = \frac{1}{\omega^k}|\varphi(k)\rangle, \tag{D.20}$$

em que $\varphi(k)$ representa um estado de momento k.[2]

D.2 Aplicações Sucessivas de $\mathcal{T}$

Se tomarmos um estado $|\varphi(k)\rangle$ e aplicarmos sucessivamente o operador translação, esta aplicação deve satisfazer a seguinte relação,

$$\mathcal{T}^L |\varphi(k)\rangle = |\varphi(k)\rangle , \tag{D.21}$$

ou

$$\mathcal{T}^L = \mathbf{1}. \tag{D.22}$$

Entretanto pode existir a seguinte situação,

$$\mathcal{T}^\gamma |\varphi(k)\rangle = |\varphi(k)\rangle . \tag{D.23}$$

Assim,

$$\begin{aligned} \mathcal{T}^L &= \mathcal{T}^\gamma \mathcal{T}^{L-\gamma}, \\ \mathcal{T}^L |\varphi(k)\rangle &= \mathcal{T}^{L-\gamma}\mathcal{T}^\gamma |\varphi(k)\rangle = \mathcal{T}^{L-\gamma} |\varphi(k)\rangle = |\varphi(k)\rangle . \end{aligned} \tag{D.24}$$

Observe γ que deve satisfazer a relação,

$$L = m\gamma \qquad m = 1, 2, 3, \dots , \tag{D.25}$$

ou seja, γ tem que ser divisor de L. Caso contrário não existe $\gamma \neq L$.

[2] Destacamos o fato de $\mathcal{W}_\varphi$ nem sempre ser igual a $\sqrt{L}$, inclusive podendo assumir valores complexos.

D.3 O Coeficiente de Normalização $\mathcal{W}_\varphi$

Quando o sistema possui $\gamma \neq L$ o coeficiente de normalização difere de $\sqrt{L}$. Veja os exemplos

- $L = 6$

  a) $\gamma = 3$

$$
\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[1+\omega^k\mathcal{T}+\omega^{2k}\mathcal{T}^2+\omega^{3k}\mathcal{T}^3+\omega^{4k}\mathcal{T}^4+\omega^{5k}\mathcal{T}^5\right]|\varphi\rangle\,,\\
\langle\Psi| &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi^*}\left[1+\omega^{-k}\mathcal{T}^{-1}+\omega^{-2k}\mathcal{T}^{-2}+\omega^{-3k}\mathcal{T}^{-3}+\omega^{-4k}\mathcal{T}^{-4}+\omega^{-5k}\mathcal{T}^{-5}\right]\langle\varphi|\,,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle\Psi|\,\Psi\rangle &= \frac{1}{|\mathcal{W}_\varphi|^2}\left[1+\omega^{3k}+1+\omega^{3k}+1+\omega^{3k}+\omega^{-3k}+1+\omega^{-3k}+1+\omega^{-3k}+1\right],\\
\langle\Psi|\,\Psi\rangle &= \frac{1}{|\mathcal{W}_\varphi|^2}\left[6+3\left(\omega^{3k}+\omega^{-3k}\right)\right].
\end{aligned}
$$

  b) $\gamma = 2$

$$
\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi}\left[1+\omega^k\mathcal{T}+\omega^{2k}\mathcal{T}^2+\omega^{3k}\mathcal{T}^3+\omega^{4k}\mathcal{T}^4+\omega^{5k}\mathcal{T}^5\right]|\varphi\rangle\\
\langle\Psi| &= \frac{1}{\mathcal{W}_\varphi^*}\left[1+\omega^{-k}\mathcal{T}^{-1}+\omega^{-2k}\mathcal{T}^{-2}+\omega^{-3k}\mathcal{T}^{-3}+\omega^{-4k}\mathcal{T}^{-4}+\omega^{-5k}\mathcal{T}^{-5}\right]\langle\varphi|
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle\Psi|\,\Psi\rangle &= \frac{1}{|\mathcal{W}_\varphi|^2}\left[1+\omega^{2k}+\omega^{4k}+1+\omega^{2k}+\omega^{4k}+\omega^{-2k}+1+\omega^{2k}+\omega^{-2k}\right.\\
&\quad\left.+1+\omega^{2k}+\omega^{-4k}+\omega^{-2k}+1+\omega^{-4k}+\omega^{-2k}+1\right].
\end{aligned}
$$

Assim devemos tomar cuidado com o fator de normalização, quando $\gamma \neq L$. De uma forma geral quando $\gamma \neq L$, o termo de normalização ao quadrado possui a seguinte forma,

$$
|\mathcal{W}(n,k)|^2 = L+2(L-\gamma)\cos(\gamma\nu)+2(L-2\gamma)\cos(2\gamma\nu)+\ldots+2[L-(n-1)\gamma]\cos[(n-1)\gamma\nu], \quad \text{(D.26)}
$$

em que,

$$N = \frac{L}{\gamma} \tag{D.27}$$

e

$$\nu = \frac{2\pi}{L}k. \tag{D.28}$$

Apêndice E

Verificação de algumas relações utilizadas no método LMTO-ASA

Neste apêndice demonstramos as relações apresentadas no Capítulo 6. Incluímos tais cálculos por serem razoavelmente simples e, principalmente, intrutivos no entendimento das ferramentas necessárias para escrevermos a DFT-SDW neste formalismo. Para facilitar e não sobrecarragar a notação omitiremos alguns índices que julgamos desnecessários no desenvolvimento.

E.1 Determinação da matriz h^0

Vamos primeiramente determinar a matriz h^0. Como pretendemos fazer um *augment* da função envelope, observamos da função de base,

$$\chi^{0\infty}_{RL\sigma} = \varphi_{RL\sigma} + \sum_{R'L'\sigma'} \dot{\varphi}^{0}_{R'L'\sigma'} Y_{L'} h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}, \tag{E.1}$$

que a forma mais óbvia seria realizar tal aumento em termos de $\varphi_{RL\sigma}$ e $\dot{\varphi}^{0}_{R'L'\sigma'}$. Desta maneira da função envelope,

$$K^{0\infty}_{RL\sigma} = K_{RL\sigma} - \sum_{R'L'\sigma'} J^0_{R'L'\sigma'} S^0_{R'L',RL}, \tag{E.2}$$

expandimos $K_{RL\sigma}$ e $J^0_{R'L'\sigma'}$ de acordo com a Eq.(6.47). Considerando:

(i) $f(r) = K_{RL\sigma}$, $a(r) = \dot{\varphi}^0_{RL\sigma}$ e $b(r) = \varphi_{RL\sigma}$ temos,

$$K_{RL\sigma} \to \frac{\dot{\varphi}^0_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \varphi_{RL\sigma}) - \varphi_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \dot{\varphi}^0_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(\dot{\varphi}^0_{RL\sigma}, \varphi_{RL\sigma})}. \tag{E.3}$$

Da identidade (6.36) chegamos a,

$$K_{RL\sigma} \to \dot{\varphi}^0_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \varphi_{RL\sigma}) - \varphi_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \dot{\varphi}^0_{RL\sigma}) \tag{E.4}$$

(ii) $f(r) = -J^0_{R'L'\sigma'}$, $a(r) = \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$ e $b(r) = \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}$ temos

$$-J^0_{R'L'\sigma'} \to \frac{\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(-J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'}) - \varphi_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(-J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'})}{\mathcal{W}(\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})}. \tag{E.5}$$

Das Eqs.(E.1) e (E.2) observamos que tanto $J^0_{R'L'\sigma'}$ como $\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$ estão centrados em $R'L'\sigma'$. Assim vamos aumentar $J^0_{R'L'\sigma'}$ em termos de $\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$considerando que tenham as mesmas derivadas logarítmicas nos contornos que, de acordo com a Eq.(6.50), significa

$$\mathcal{W}(-J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}) = 0. \tag{E.6}$$

Substituindo as Eqs.(6.36) e (E.6) na Eq.(E.5) encontramos

$$J^0_{R'L'\sigma'} \to \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'}). \tag{E.7}$$

Agora, substituíndo as Eqs.(E.3) e (E.7) na função envelope $K^{\infty 0}_{RL\sigma}$, Eq.(E.2), obtemos,

$$K^{\infty 0}_{RL\sigma} \to \dot{\varphi}^0_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \varphi_{RL\sigma}) - \varphi_{RL\sigma}\mathcal{W}(K_{RL\sigma}, \dot{\varphi}^0_{RL\sigma}) - \sum_{R'L'\sigma'} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})S^0_{R'L',RL}. \tag{E.8}$$

Comparando a expressão acima - que fornece a expansão da função envelope - com a função de base $\chi^{0\infty}_{RL\sigma}$, obtemos a seguinte relação,

$$\begin{aligned}\chi^{0\infty}_{RL\sigma} &= -\frac{1}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})}K^{\infty 0}_{RL\sigma}.\\ &= \varphi_{RL\sigma}-\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma}\frac{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})}+\sum_{R'L'\sigma'}\dot{\varphi}^{0}_{R'L'}\mathcal{W}(J^{0}_{R'L'},\varphi_{R'L'})S^{0}_{R'L',RL}\frac{1}{\mathcal{W}(K_{RL},\dot{\varphi}^{0}_{RL})}\end{aligned}$$

Pode ser mostrado que,

$$\frac{1}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})}=\frac{2}{a}\mathcal{W}(J_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma}), \tag{E.9}$$

resultando em,

$$\chi^{0\infty}_{RL\sigma}=\varphi_{RL\sigma}-\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma}\frac{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})}+\sum_{R'L'\sigma'}\dot{\varphi}^{0}_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^{0}_{R'L'\sigma'},\varphi_{R'L'\sigma'})S^{0}_{R'L',RL}\mathcal{W}(J^{0}_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})\frac{2}{a}. \tag{E.10}$$

Comparando com

$$\left|\chi^{0}_{RL\sigma}\right\rangle^{\infty}=\left|\varphi_{RL\sigma}\right\rangle+\left|\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma}\right\rangle h^{0}_{RL\sigma,R'L'\sigma'}, \tag{E.11}$$

obtemos,

$$h^{0}_{RL\sigma,R'L'\sigma'}=\left[-\frac{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})}{\mathcal{W}(K_{RL\sigma},\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})}+\sqrt{\frac{2}{a}}\mathcal{W}(J^{0}_{R'L'\sigma'},\varphi_{R'L'\sigma'})S^{0}_{R'L',RL}\mathcal{W}(J^{0}_{RL\sigma},\varphi_{RL\sigma})\sqrt{\frac{2}{a}}\right]. \tag{E.12}$$

em que $\mathcal{W}(K_{RL\sigma})$, $\mathcal{W}(\dot{\varphi}^{0}_{RL\sigma})$ e $\mathcal{W}(J^{0}_{RL\sigma})$ são matrizes diagonais.

E.2 Determinação das matrizes o^0

Passemos agora para o cálculo de o^0. Da Eq.(E.7), sabemos que,

$$J^{0}_{R'L'\sigma'}\rightarrow\dot{\varphi}^{0}_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^{0}_{R'L'\sigma'},\varphi_{R'L'\sigma'}). \tag{E.13}$$

Como $\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$ é definida por,

$$\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'} = \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}, \tag{E.14}$$

vemos que $J^0_{R'L'\sigma'}$ está relacionado com $\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$, que por sua vez está relacionada com $\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}$ e $\varphi_{R'L'\sigma'}$. Então, expandimos $J^0_{R'L'\sigma'}$ em função de uma combinação linear entre $\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}$ e $\varphi_{R'L'\sigma'}$. Desta forma,

(i) $f(r) = J^0_{R'L'\sigma'}$, $a(r) = \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}$e $b(r) = \varphi_{R'L'\sigma'}$ temos,

$$J^0_{R'L'\sigma'} \rightarrow \frac{\varphi_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}) - \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})}{\mathcal{W}(\varphi_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'})}. \tag{E.15}$$

Utilizando novamente a Eq.(6.36) encontramos,

$$J^0_{R'L'\sigma'} \rightarrow \varphi_{RL\sigma}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}) - \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'}), \tag{E.16}$$

que comparada com a Eq.(E.13) determinamos uma expressão para $\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'}$,

$$\dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'} = -\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'}\frac{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'})}{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})}. \tag{E.17}$$

Agora comparando a equação acima com a Eq.(E.14) encontramos o coeficiente o^0,

$$o^0_{R'L'\sigma'} = \frac{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'})}{\mathcal{W}(J^0_{R'L'\sigma'}, \varphi_{R'L'\sigma'})}. \tag{E.18}$$

Uma vez determinado os parametros em função das condições de contorno do cristal podemos escrever H^0 e O^0 em termos destes parâmetros.

E.3 Determinação das matrizes H^0 e O^0

Do cálculo variacional, temos

$$\begin{aligned} H^0_{RL,R'L'} &= \langle \chi_{RL\uparrow} | H_\uparrow | \chi_{R'L'\uparrow} \rangle^\infty + \langle \chi_{RL\uparrow} | \int dr' \mathcal{S}(r,r') | \chi_{R'L'\downarrow} \rangle^\infty \\ &+ \langle \chi_{RL\downarrow} | H_\downarrow | \chi_{R'L'\downarrow} \rangle^\infty + \langle \chi_{RL\downarrow} | \int dr' \mathcal{S}^*(r,r') | \chi_{R'L'\uparrow} \rangle^\infty \end{aligned} \tag{E.19}$$

e

$$O^0_{RL,R'L'} = \langle \chi_{RL\uparrow} | \chi_{R'L'\uparrow} \rangle^\infty + \langle \chi_{RL\downarrow} | \chi_{R'L'\downarrow} \rangle^\infty .$$

Vamos calcular para uma das componentes do spin.

Para a função de base $\chi_{\mathbf{R}L\sigma}$ escrevemos,

$$\begin{aligned} |\chi_{\mathbf{R}L\uparrow}\rangle &= |\varphi_{RL\uparrow}\rangle + \sum_{R'L'\sigma'} \left(|\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}\rangle + |\varphi_{R'L'\sigma'}\rangle \, o^0_{R'L'\sigma'} \right) h^0_{R'L'\sigma',RL\uparrow} \\ |\chi_{\mathbf{R}L\downarrow}\rangle &= |\varphi_{RL\downarrow}\rangle + \sum_{R'L'\sigma'} \left(|\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}\rangle + |\varphi_{R'L'\sigma'}\rangle \, o^0_{R'L'\sigma'} \right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}, \end{aligned} \tag{E.20}$$

em que definimos $\varphi_{RL\sigma}(\mathbf{r}, E_{\nu\uparrow}) \equiv \varphi_{RL\sigma}$ e $\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(\widehat{r}_{R'}) \equiv \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}$ para não sobrecarregar a notação. Substituindo as Eqs.(E.20) em

$$(H_\uparrow - E_{\nu\uparrow}) \, \chi_{\mathbf{R}L\uparrow} + \int dr' \mathcal{S}(r,r') \chi_{\mathbf{R}L\downarrow} , \tag{E.21}$$

temos,

$$\begin{aligned} &(H_\uparrow - E_{\nu\uparrow}) \left[\varphi_{RL\uparrow} + \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'} \right) h^0_{R'L'\sigma',RL\uparrow} \right] \\ &+ \int dr' \mathcal{S}(r,r') \left[\varphi_{RL\downarrow} + \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'} \right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \right] . \end{aligned} \tag{E.22}$$

Reagrupando os termos da Eq.(E.22) e aplicando as propriedades das Eqs.(6.12) e (6.26) en-

contramos,

$$\overbrace{(H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\varphi_{RL\uparrow} + \int dr'\mathcal{S}(r,r')\varphi_{RL\downarrow}}^{=0} + (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\uparrow}$$
$$+ \int dr'\mathcal{S}(r,r') \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}.$$

Resultando em,

$$(H_\uparrow - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\uparrow}$$
$$+ \int dr'\mathcal{S}(r,r') \sum_{R'L'\sigma'} \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}.$$

Somando no spin temos,

$$\sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+ \sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\varphi_{R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+ \sum_{R'L'\sigma'} \int dr'\mathcal{S}(r,r') \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}\,.$$

Aplicando novamente as propriedades das Eqs.(6.12) e (6.26) encontramos,

$$\sum_{R'L'} \left[\varphi_{R'L'\uparrow} - \int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$- \sum_{R'L'} \int dr'\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} (H_\uparrow - E_{\nu\uparrow})\,\varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+ \sum_{R'L'\sigma'} \int dr'\mathcal{S}(r,r') \left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right) h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}.$$

Manipulando,

$$\sum_{R'L'}\left[\varphi_{R'L'\uparrow}-\int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}\right]h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-E_{\nu\uparrow}\pm H_\downarrow\pm E_{\nu\downarrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$-\sum_{R'L'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-E_{\nu\uparrow}\pm H_\downarrow\pm E_{\nu\downarrow})\,\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'\sigma'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}+\varphi_{R'L'\sigma'}o^0_{R'L'\sigma'}\right)h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}\,,$$

$$\sum_{R'L'}\left[\varphi_{R'L'\uparrow}-\int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}\right]h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(H_\downarrow-E_{\nu\downarrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-H_\downarrow)\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$-\sum_{R'L'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(H_\downarrow-E_{\nu\downarrow})\,\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-H_\downarrow)\,\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'\sigma'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}+\varphi_{R'L'\sigma'}o^0_{R'L'\sigma'}\right)h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}\,.$$

Resulta em,

$$\sum_{R'L'}\left[\varphi_{R'L'\uparrow}-\int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}\right]h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}\left[\varphi_{R'L'\downarrow}-\int dr'\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}\right]h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-H_\downarrow)\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\,\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$-\sum_{R'L'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}-\sum_{R'L'}\int dr'\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'}(H_\uparrow-H_\downarrow)\,\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}+\sum_{R'L'}(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$
$$+\sum_{R'L'\sigma'}\int dr'\mathcal{S}(r,r')\left(\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}+\varphi_{R'L'\sigma'}o^0_{R'L'\sigma'}\right)h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}\,.$$

Agora, contraindo à esquerda a equação acima por,

$$\langle\chi_{RL\uparrow}|=\langle\varphi_{RL\uparrow}|+\sum_{R''L''\sigma''}h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\left(\langle\dot{\varphi}_{R''L''\sigma''}|+o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''}\langle\varphi_{R''L''\sigma''}|\right),$$

temos,

$$
\begin{aligned}
&\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}(r)\left[\varphi_{R'L'\uparrow}-\int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')\right]h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}\\
&+\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}\left[\varphi_{R'L'\downarrow}-\int dr'\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')\right]h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\\
&+\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}\left(H_\uparrow-H_\downarrow\right)\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}+\left(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow}\right)\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\\
&-\sum_{R'L'}\int dr\int dr'\varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}(r')o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}\\
&-\sum_{R'L'}\int dr\int dr'\varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}(r')o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\\
&+\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}\left(H_\uparrow-H_\downarrow\right)\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\\
&+\left(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow}\right)\sum_{R'L'}\int dr\varphi^*_{RL\uparrow}\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\\
&+\sum_{R'L'\sigma'}\int dr\int dr'\varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\left[\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r')+\varphi_{R'L'\sigma'}(r')o^0_{R'L'\sigma'}\right]h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}
\end{aligned}
$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left[\varphi_{R'L'\uparrow}-\int dr'\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')\right]h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left[\varphi_{R'L'\downarrow}-\int dr'\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')\right]h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow-H_\downarrow\right)\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}(r')o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}(r')o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow-H_\downarrow\right)\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int\int drdr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r')h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

$$+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int\int drdr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r')o^0_{R'L'\sigma'}h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

$$
\begin{aligned}
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left[\varphi_{R'L'\uparrow} - \int dr' \mathcal{S}(r,r') \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left[\varphi_{R'L'\downarrow} - \int dr' \mathcal{S}^*(r,r') \dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+(E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \int dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r) \mathcal{S}(r,r') \varphi_{R'L'\downarrow}(r') o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \int dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r) \mathcal{S}^*(r,r') \varphi_{R'L'\uparrow}(r') o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+(E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r) \mathcal{S}(r,r') \dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r') h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
&+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r) \mathcal{S}(r,r') \varphi_{R'L'\sigma'}(r') o^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \cdot
\end{aligned}
$$

Utilizando as propriedades das funções $\varphi_{RL\sigma}(r)$ e $\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r)$ e definindo algumas funções temos,

$$
\begin{aligned}
&\sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\varphi_{R'L'\uparrow}}^{\delta_{RL,R'L'}} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{R'L'} \overbrace{\int\int dr dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')}^{\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\downarrow}} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \varphi^*_{RL\uparrow}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{=0} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} - \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')}^{\widetilde{S}^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \int dr \varphi^*_{RL\uparrow}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} + \left(E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}\right) \sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \varphi^*_{RL\uparrow}\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}}^{=0} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&- \sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}(r')}^{S_{RL\uparrow,R'L'\downarrow}} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&- \sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}(r')}^{S^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow}} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \int dr \varphi^*_{RL\uparrow}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \left(E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}\right) \sum_{R'L'} \overbrace{\int dr \varphi^*_{RL\uparrow}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{=0} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r')}^{\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\sigma'}} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{RL\uparrow}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r')}^{S_{RL\uparrow,R'L'\sigma'}} o^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}
\end{aligned}
$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\uparrow}}^{=0}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')}^{\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{=0}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')}^{\widehat{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow}}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\left(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow}\right)\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}}^{\approx 0}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}(r')}^{\overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}}o^0_{R'L'\uparrow}h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\int dr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}(r')}^{\overline{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\varphi_{R'L'\downarrow}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow})\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int dr\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{=0}o^0_{R'L'\downarrow}h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int\int drdr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r')}^{\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'}}h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

$$+\sum_{R'L'\sigma'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow}\overbrace{\int\int drdr'\dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r')}^{\overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'}}o^0_{R'L'\sigma'}h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

$$\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\uparrow}}^{\delta_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow}} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr' \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}(r')}^{\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{\delta_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\uparrow}(r')}^{\widetilde{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow}} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\left(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow}\right)\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}}^{=0} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\downarrow}(r')}^{S_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow}$$

$$-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \int dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}^*(r,r')\varphi_{R'L'\uparrow}(r')}^{S^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow}} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\left(H_\uparrow - H_\downarrow\right)\varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\left(E_{\nu\downarrow}-E_{\nu\uparrow}\right)\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''}\varphi_{R'L'\downarrow}}^{\delta_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow}} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int\int dr dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'}(r')}^{\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'}} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

$$+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \overbrace{\int\int dr dr' \varphi^*_{R''L''\sigma''}(r)\mathcal{S}(r,r')\varphi_{R'L'\sigma'}(r')}^{S_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'}} o^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}$$

Resultando em,

$$
\begin{aligned}
&\sum_{RL} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \widetilde{S}^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \int dr \varphi^*_{RL\uparrow} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} - \sum_{R'L'} S_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&- \sum_{R'L'} S^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} \int dr \varphi^*_{RL\uparrow} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} + \sum_{R'L'\sigma'} S_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&- \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} \widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} \widehat{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&- \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^0_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&- \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} \overline{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} \widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\uparrow} h^{0}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} \widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} h^{0}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} - \sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} \widetilde{S}^{*}_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^{*}_{R''L''\sigma''} \left(H_{\uparrow} - H_{\downarrow}\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} S_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} o^{0}_{R'L'\uparrow} h^{0}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
&-\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} S^{*}_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} o^{0}_{R'L'\downarrow} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^{*}_{R''L''\sigma''} \left(H_{\uparrow} - H_{\downarrow}\right) \varphi_{R'L'\downarrow} o^{0}_{R'L'\downarrow} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+(E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} o^{0}_{R'L'\downarrow} h^{0}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} \widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} h^{0}_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
&+\sum_{R'L'}\sum_{R''L''\sigma''} S_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} o^{0}_{R'L'\sigma'} h^{0}_{R'L'\sigma',RL\downarrow}
\end{aligned}
$$

Simplificando novamente,

$$
\begin{aligned}
H^0_{RL,R'L'} = & \sum_{RL} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \left[\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} + S_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{RL} \left[\widetilde{S}^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} + S^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \left[\int dr \varphi^*_{RL\uparrow} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} + \int dr \varphi^*_{RL\uparrow} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'\sigma'} \left[\widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} + S_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} + \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} + \overline{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left[\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} + \overline{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& + \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} + S_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\uparrow}\right] h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} + S^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} o^0_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \int dr \varphi^*_{R''L''\sigma''} (H_\uparrow - H_\downarrow) \varphi_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + (E_{\nu\downarrow} - E_{\nu\uparrow}) \sum_{R'L'} h^{0\dagger}_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R'L'\downarrow} o^0_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \left[\widetilde{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} + S_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& + E_{\nu\uparrow} O^0 + \text{termos da componente down do spin} .
\end{aligned}
\tag{E.23}
$$

De forma análoga obtemos para O

$$
\begin{aligned}
O^0_{RL\sigma,R'L'\sigma'} &= \int dr \left[\varphi^*_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} + \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \dot{\varphi}^{0*}_{R''L''\sigma''}\right]\left[\varphi_{RL\sigma} + \sum_{R'L'\sigma'} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma}\right] \\
&= \int dr \varphi^*_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \varphi_{RL\sigma} + \sum_{R'L'\sigma'} \int dr \varphi^*_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma} + \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \int dr \dot{\varphi}^{0*}_{R''L''\sigma''} \varphi_{RL\sigma} \\
&+ \sum_{R''L''\sigma''} \sum_{R'L'\sigma'} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \int dr \dot{\varphi}^{0*}_{R''L''\sigma''} \dot{\varphi}^0_{R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma} \\
&= \mathbf{1} + \sum_{R'L'\sigma'} \int dr \varphi^*_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \left[\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma} \\
&+ \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \int dr \left[\dot{\varphi}_{R''L''\sigma''} + o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \varphi_{R''L''\sigma''}\right] \varphi_{RL\sigma} \\
&+ \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} \int dr \left[\dot{\varphi}_{R'L'\sigma'} + \varphi_{R'L'\sigma'} o^0_{R'L'\sigma'}\right] \\
&\times \left[\dot{\varphi}_{R''L''\sigma''} + o^{0\dagger}_{R''L''\sigma''} \varphi_{R''L''\sigma''}\right] h^0_{R'L'\sigma',RL\sigma} \\
&= \mathbf{1} + o^0_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} h^0_{RL\sigma,\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} + \left(o^0_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} h^0_{RL\sigma,\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}}\right)^\dagger + \left(o^0_{\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}} h^0_{RL\sigma,\widetilde{R}\widetilde{L}\widetilde{\sigma}}\right)^\dagger o^0_{RL\sigma} h^0_{RL\sigma,RL\sigma},
\end{aligned}
\tag{E.24}
$$

onde fizemos a aproximação de que o termo $\int dr \dot{\varphi}\dot{\varphi}$ é pequeno [100]. Agora vamos fazer mais uma aproximação: se os termos $o^0 h^0$ forem também pequenos, então as Eqs.(E.24) e (E.23) tornam-se,

$$
O^0 \approx \mathbf{1}, \tag{E.25}
$$

$$
\begin{aligned}
H^0_{RL,R'L'} \quad & \sum_{RL} h^0_{RL\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} - \sum_{RL} \widetilde{S}^*_{RL\uparrow,R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'} \left[\int dr \varphi^*_{RL\uparrow} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow}\right] h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} + \sum_{R'L'\sigma'} \widetilde{S}_{RL\uparrow,R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& - \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \left(\widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\uparrow,RL\uparrow} + \widehat{S}^*_{R''L''\sigma'',R'L'\uparrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow}\right) \\
& + \sum_{R'L'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \int dr \dot{\varphi}^*_{R''L''\sigma''} \left(H_\uparrow - H_\downarrow\right) \dot{\varphi}_{R'L'\downarrow} h^0_{R'L'\downarrow,RL\uparrow} \\
& + \sum_{R'L'\sigma'} \sum_{R''L''\sigma''} h^{0\dagger}_{R''L''\sigma'',RL\uparrow} \widehat{S}_{R''L''\sigma'',R'L'\sigma'} h^0_{R'L'\sigma',RL\downarrow} \\
& + E_{\nu\uparrow} + \text{termos da componente down do spin.}
\end{aligned}
\tag{E.26}
$$

desta forma nesta aproximação a base fica ortogonal.