4/

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA SISTEMAS ESPACIALMENTE CORRELACIONADOS

Neemias Alves de Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

DU

USP/IFSC/SBI



SÃO CARLOS

Lima, Neemias Alves de

Teoria do Funcional da Densidade para Sistemas Espacialmente Correlacionados/Neemias Alves de Lima – São Carlos, 2002.

87 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2002. Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

- 1. Teoria do Funcional da Densidade 2. Modelo de Hubbard-Peierls
- 3. Poliacetileno 4. Dimerização I.Título

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE NEEMIAS ALVES DE LIMA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26-04-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Luz Nm & Olev-			
Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira (Orientador e Presidente) – IFSC -USP			
Sylvio Camto			
Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto – IF-USP			
Aut torking C.			
Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva – IF-USP			
Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva - IF-USP White Bush ferren du Silva			
Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva – IQSC-USP			
l. Corich			
Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Júnior – IFSC-USP			

Agradecimentos

- Ao Prof. Luiz Nunes de Oliveira por sua orientação e amizade, não só durante o desenvolvimento deste trabalho, como desde 1992, quando cheguei ao IFSC.
- Aos colaboradores Marcelo Ferreira da Silva e Klaus Capelle.
- Ao Prof. Roberto Mendonça Faria, pela influência na escolha do tema deste trabalho, e
 à Profa. Marilia Junqueira Caldas, pelo interesse e incentivo desde o início do projeto.
- Aos membros da comissão julgadora, Profs. Sylvio Canuto, Zé Roque, Albérico e Lidério, pelas sugestões e críticas.
- Às secretárias do grupo de pesquisa, Maria Cristina Vieira Ligo da Silva e Nilzelí Aparecida Nery. À Wladerez Aparecida Gounella Caiado, do serviço de Pós-graduação, e a toda equipe do Serviço de Biblioteca e Informação, pela simpatia e prestatividade.
- A todos colegas de trabalho.
- Aos professores do IFSC que contribuíram para minha formação.
- Ao meu irmão Netanias por compartir-lhar comigo idéias e ideais.
- À minha amada esposa Fabiola, pela compreensão, carinho e cuidado no dia-a-dia.
- A estas pessoas maravilhosas: Terita, pelo apoio constante; Lolo, pelo "mapa de idéias";
 papi Américo, pelas palavras de incentivo; mami Herli e Christian pelo encorajamento desde Cuzco.
- Minha gratidão aos meus pais Antonio e Ester, por me ensinarem a depender de Deus.

Sumário

L	Lista de Figuras	i	ij
R	Resumo	v	i
A	Abstract	vi	i
Ι	I Introdução]
1	1 Objetivo e Motivação		- 2
2	2 O Poliacetileno		-
3	3 Metodologia		E
IJ	II Formalismo	1:	3
4	4 Introdução	14	4
	4.1 O Que é a Teoria do Funcional da Densidade?	1	4
	4.2 Tornando a DFT Prática: Aproximações	10	6
	4.2.1 Funcionais Locais: LDA		6
	4.2.2 Funcionais Semi-Locais: GEA, GGA e Além		7
	4.2.3 Funcionais Não-Locais		
	4.3 Extensões da DFT		
5	i Teorema de Hohenberg e Kohn	22	2
3	6 Esquema de Kohn e Sham	25	٦ ٢

7		gonalização Analítica	29
	7.1	Diagonalização Analítica	29
	7.2	Ordenamento dos Auto-estados	31
	7.3	Esquema Kohn-Sham Analítico	32
8	Apr	oximação da Densidade Local	34
	8.1	Equações de Lieb e Wu	35
	8.2	Parametrização	36
	8.3	Aproximação da Densidade Local	
	8.4	Potencial de Troca-Correlação	
II	I A	Aplicação	43
9	Isola	ante de Mott	44
	9.1	Introdução	45
	9.2	Sistema Não-Homogêneo	
	9.3	Sistema Homogêneo	
		9.3.1 Metal	49
		9.3.2 Isolante de Mott	
10	Pot	encial Binário	53
11	Din	nerização	61
	11.1	LDA	62
	11.2	Funcional do Parâmetro de Ordem	63
		11.2.1 Interpolação Polinomial Simples	64
		11.2.2 Interpolação Polinomial Composta	66
	11.3	Aproximações e Resultados	67
ľ	V (Conclusão	78
12		nclusão	79
	12.1	Sumário de Resultados	79
		Sugestões para Trabalhos Futuros	

Lista de Figuras

2.1	Estrutura da cadeia do (a) cis-poliacetileno e do (b) trans-poliacetileno. O isômero
	trans, forma termodinamicamente mais estável, é considerado a estrutura padrão do
	poliacetileno
2.2	Efeito da distorção de Peierls numa banda unidimensional (1D) semi-preenchida: um
	gap se abre no nível de Fermi impossibilitando que o sistema seja um metal 8
6.1	Esquema auto-consistente de Kohn e Sham (esquema KS). Um guess para a densidade
	e o parâmetro de ordem determina os potenciais iniciais v_i^s e w_{ii+1}^s , e portanto o
	Hamiltoniano não-interagente H_s . Diagonaliza-se então o Hamiltoniano e determina-
	se a densidade e o parâmetro de ordem correspondente. Se os novos valores diferem
	do guess com uma precisão inferior a $10^{-p+2}/n_i^I\%$, o cálculo convergio, senão, usa-se
	estes valores como um novo guess e repete-se o procedimento
8.1	Comparação da solução numérica das equações de Lieb-Wu com a parametrização
	proposta neste trabalho em função da densidade e da interação U , para $t=1$. Daqui
	por diante, quando omitirmos o valor do parâmetro t ficará subtendido que ele é igual
	a unidade
8.2	Energia de troca e correlação por partícula para um gás homogêneo de elétrons na
	cadeia de Hubbard unidimensional em função da densidade eletrônica e interação
	eletrônica U
8.3	Potencial de troca-correlação em função da densidade eletrônica. Observa-se uma
	discontinuidade em $n=1$ para $U>0$

9.1	Gap na banda semi-preenchida do modelo de Hubbard. A descontinuidade Δ_{xc} do	
	potencial de troca-correlação contribui significadamente para o gap de Mott, sendo	
	esta contribuição maior conforme aumentamos a correlação eletrônica U ou/e quando	
	aumentamos o tamanho da rede. A diferença entre $I-A$ (LDA) e $\Delta_{KS}+\Delta_{xc}$, mais	
	notável na cadeia de 6 sítios, é devida ao fato das redes serem pequenas	48
9.2	Largura do gap da banda de energia do sistema homogêneo em função da correlação	
	U e preenchimento eletrônico n	52
10.1	Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de	
	uma cadeia de Hubbard aberta de 6 sítios, 6 elétrons, $t=1$, em função de δ . Para	
	$U=3$ e 6 existe um valor $\delta_c(U)$ abaixo do qual o cálculo KS não converge. Para	
	$\delta > \delta_c$ os resultados da LDA são muito bons, apesar da forte não-homogeneidade dos	
	sistemas	55
10.2	2 Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de	
	uma cadeia de Hubbard fechada de 6 sítios, 6 elétrons, $t=1$, em função de δ . Como	
	na cadeia aberta, para $U=3$ e 6 existe um valor δ_c abaixo do qual o cálculo KS não	
	converge, para $\delta > \delta_c$ os resultados da LDA são muito bons. As energias da cadeia	
	fechada são menores do que as da cadeia aberta devido à contribuição adicional, para	
	a energia cinética, dos elétrons que tunelam do sítio 1 para o 6 (e vice-versa) devido a	
	condição de contorno periódica	56
10.3	Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de	
	uma cadeia de Hubbard aberta de 6 sítios, 6 elétrons, $t=1$, em função da correlação	
	eletrônica U . Para $\delta=1$ e 2 existe um valor $U_c(\delta)$ acima do qual o cálculo KS não	
	converge. Para $U < U_c$ os resultados da LDA são muito bons	57
10.4	Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de	
	uma cadeia de Hubbard fechada de 6 sítios, 6 elétrons, $t=1$, em função da correlação	
	eletrônica U . Como na cadeia aberta, para $\delta=1$ e 2 existe um valor $U_c(\delta)$ acima do	
	qual o cálculo KS não converge. Para $U < U_c$ os resultados da LDA são muito bons	58
10.5	Comportamento da densidade em função da correlação nos sítios ímpares de cadeias	
	de Hubbard de 6 sítios, 6 elétrons, com potenciais binários e condição de contorno	
	periódica. $t=1$	59
10.6	A condição $\delta_s = (v_{i+1}^s - v_i^s)/2 = 0$ define a linha (δ_c, U_c) que separa o espaço (δ, U)	
	em duas regiões. O esquema KS com a LDA converge apenas para pontos (δ,U)	
	situados na região pontilhada (região I) e na linha $\delta_s = 0$ se $\delta = 0$. $t = 1$	60

11.1	Energia do estado fundamental de uma cadeia Hubbard-Peierls em função do acopla-	
	mento elétron-fônon. A quebra espontânea de simetria é caracterizada pelo fato de que	
	sem um campo externo a energia total do sistema possui um mínimo para $w=w_0 eq 0$	62
11.2	2 Dependência da dimerização w_0 em função da constante elástica K e correlação	
	eletrônica U no modelo de Hubbard-Peierls. A região interessante é aquela abaixo	
	da linha $w_0=0.1$, para qual é aceitável a aproximação harmônica para a energia	
	elástica e a linearização da interação elétron-fônon.	63
11.3	Resultados exatos e do cálculo KS, com os funcionais (11.27)-(11.31), para o compor-	
	tamento da dimerização em função da constante elástica para $U=2.$	68
11.4	Resultados da dLDA para a dimerização em função da constante elástica para alguns	
	valores da correlação eletrônica	69
11.5	Resultados do cálculo KS, na aproximação da dLDA, para a dimerização em função	
	da constante elástica K e da correlação eletrônica U	70
11.6	Resultados da dLDA e Monte Carlo para a dimerização $(w_0)\ versus$ intensidade da	
	interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termodinâmi-	
	co. Como mostra esta figura, os resultados dLDA estão dentro ou muito próximos da	
•	faixa de erro do cálculo de Monte Carlo	73
11.7	Resultados da d LDA e cálculo pertubativo para a dimerização $(w_0)\ versus$ intensidade	
	da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termod-	
	inâmico. Na região em que o cálculo pertubativo é válido, i.e., para pequenos valores	
	de U , a d LDA reproduz $$ com exatidão os resultados do cálculo perturbativo	74
11.8	Resultados da d LDA e do cálculo variacional de Gutzwiller para a dimerização $\left(w_{0}\right)$	
	versus intensidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no	
	limite termodinâmico. O variacional de Gutzwiller é bom no regime de fraca interação,	
	neste regime a dLDA reproduz seus resultados.	75
11.9	Resultados da d LDA e extrapolação de Ogata para a dimerização $(w_0)\ versus$ inten-	
	sidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite	
	termodinâmico. De acordo com esta figura, a extrapolação proposta por Ogata e os	
	resultados dLDA estão muito próximos, principalmente para pequenas intensidades da	
	interação eletrônica	76

11.10 Cálculo da dLDA para a interação eletrônica U_c , correspondente à máxima dimerização, em função da constante elástica K. Os dados foram obtidos com uma precisão de ± 0.1 e a curva é apenas um guia para os olhos. Sendo pioneira, esta curva poderá servir para comparar a dLDA com outros métodos. Por momento, o cálculo Monte Carlo, Fig.(11.6), e a extrapolação de Ogata, Fig.(11.9), estimam para $K \sim 3$ um valor $U_c \sim 2.5[80]$, resultado coerente com o calculado com a dLDA, $U_c^{dLDA} = 2.4 \pm 0.1$.

Resumo

A aproximação da densidade local para a teoria do funcional da densidade tem, no passado, levado a resultados conflitantes para a dimerização de cadeias infinitas do trans-poliacetileno (trans-PA). Estes resultados variaram deste forte dimerização, próximo dos resultados experimentais, até fraca dimerização, ou até mesmo nenhuma dimerização. Desde que a aproximação da densidade local usualmente descreve transições de fase estruturais corretamente, esta situação insatisfatória no caso do trans-PA clama por uma investigação detalhada. Neste trabalho estudamos o problema descrevendo a molécula como um modelo de Hubbard-Peierls unidimensional. Estabelecemos uma teoria do funcional da densidade e construímos uma aproximação da densidade local para este modelo. Em acordo com os cálculos ab initio encontramos que este tipo de aproximação não descreve adequadamente a dimerização. Propomos então um formalismo alternativo, baseado em funcionais da matriz-densidade. Neste formalismo a energia de troca-correlação é escrita como um funcional da densidade de carga (como no método tradicional) e do parâmetro de ordem para a transição. Desta maneira obtemos um tratamento aperfeiçado para a fase dimerizada. Nossos resultados sugerem que uma descrição adequada de sistemas espacialmente correlacionados dentro da teoria do funcional da densidade requer uma nova classe de funcionais, que vai além da aproximação da densidade local por levar explicitamente em conta parâmetros de ordem espaciais de longo alcance.

Abstract

The local-density approximation to density-functional theory has, in the past, lead to conflicting results for the dimerization of infinite trans-polyacetylene (trans-PA) chains. These results range from strong dimerization, close to the one observed experimentally, to weak dimerization, or even no dimerization at all. Since the local-density approximation usually describes structural phase transitions correctly, this unsatisfactory situation in the case of trans-PA calls for a detailed investigation. In this work we study the problem by describing the polyacetylene molecule as a one-dimensional Hubbard-Peierls model. We set up a density-functional theory for this model, and construct a local-density approximation. In agreement with the ab initio calculations we find that this type of approximation does not consistently describe the dimerization. We therefore propose an alternative formalism, based on density-matrix functionals. In this formalism the exchange-correlation energy is written as a functional of the charge density (as in the traditional method) and the order parameter for the dimerization transition. In this way we achieve an improved treatment of the dimerized phase. Our results suggest that a reliable description of spatially correlated systems within density-functional theory requires a new type of functionals, going beyond the local-density approximation by explicitly accounting for long-range spatial order.

Parte I

Introdução

Capítulo 1

Objetivo e Motivação

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um formalismo do funcional da densidade para sistemas espacialmente correlacionados. Uma vez que o sucesso da teoria do funcional da densidade (DFT) [1] depende da escolha adequada das densidades a que se referem o Teorema de Hohenberg e Kohn e a construção de Kohn e Sham, sistemas com quebra espontânea de simetria exigem uma redefinição das densidades com que se trabalha. Um exemplo é o dos sistemas antiferromagnéticos, em que se pode esperar que a densidade staggered $\gamma_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \psi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}_1) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_2) \rangle$ seja uma variável importante, já que ela pode descrever as ondas de densidade de spin. Outro exemplo, no qual estamos interessados, é o dos sistemas dominados por ondas de densidade de carga.

Nossa motivação para estudar tais sistemas provém do interesse prático nas propriedades físicas dos polímeros condutores, do poliacetileno em especial. Já a duas décadas, sabe-se que a condução nesse composto orgânico quasi-unidimensional está associada à dimerização das cadeias poliméricas, um exemplo de instabilidade de Peierls com consequências importantes. A dimerização, associada à alternância das ligações dupla (C =C) e simples (C-C), se traduz, do ponto de vista da densidade eletrônica, na formação de uma onda de densidade de carga. Nesse caso, em lugar da densidade

$$n(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2, \qquad (1.1)$$

a matriz densidade

$$\gamma\left(\mathbf{r}_{1}, \dot{\mathbf{r}}_{2}\right) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_{i}^{*}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \varphi_{i}\left(\mathbf{r}_{2}\right)$$
(1.2)

poderia assumir o papel de variável básica.

Tentativas de estender o formalismo da teoria do funcional da densidade para a matriz densidade já foram feitas há duas décadas [1], com algum sucesso do ponto de vista formal: em particular, a extensão do trabalho de Hohenberg e Kohn para a matriz densidade (1.2) é quase que trivial. O formalismo, porém, não evoluiu para aplicações práticas porque o problema de como determinar a matriz densidade sem ter que resolver o problema de muitos-corpos não foi solucionado, além de que o formalismo DFT se mostrou mais simples e conduziu à resultados satisfatórios para a maioria dos sistemas físicos. Entretanto, cálculos DFT recentes de estrutura de banda do poliacetileno, baseados na aproximação da densidade local (LDA), levaram a resultados desapontadores; enquanto medidas experimentais do parâmetro de dimerização [diferença entre o comprimento da ligação dupla (C=C) e o comprimento da ligação simples (C-C)] o delimitaram ao intervalo $0.023\text{\AA} \le u_0 \le 0.030\text{\AA}$, os cálculos - feitos com métodos aparentemente equivalentes - produziram resultados desde próximos dos resultados experimentais, fraca dimerização, ou nenhuma dimerização [2]. Uma vez que cálculos DFT na aproximação da densidade local usualmente descreve transições de fase estruturais adequadamente, esta situação insatisfatória tem clamado por estudos mais detalhados. Apenas a necessidade de se lidar com um sistema avesso à teoria mais simples, como este caso, justifica o recurso a um formalismo mais complexo como o que desejamos propor.

Como ambiente teórico para desenvolver nossa proposta escolhemos o modelo Hamiltoniano de Hubbard-Peierls para descrever a molécula do poliacetileno. Esta escolha nos parece apropriada primeiramente porque o modelo, não obstante ser semi-empírico, descreve muito bem várias propriedades do sistema. Em segundo lugar, porque no limite da cadeia homogênea, modelo de Hubbard, se sabe muito sobre o modelo, e no outro extremo, poucos sítios, é possível a diagonalização numérica exata do mesmo, tal que podemos testar a eficiência do formalismo em construção. Enfim, sendo esta uma das primeiras vezes que se tenta contornar o problema de determinar a matriz densidade sem ter que resolver o problema de muitos-corpos - i.e., estender

o esquema de Kohn e Sham para a matriz densidade¹ - é preferível fazê-lo no contexto de um modelo simples, onde podemos ter controle sobre fatores que em modelos mais complicados mascarariam as vantagens do formalismo. Deste modo, este trabalho deve ser visto como um primeiro passo na direção de um formalismo mais robusto que esteje no mesmo nível dos outros cálculos *ab initio*. Nos próximos dois capítulos apresentaremos o modelo Hamiltoniano adotado para representar a molécula do poliacetileno como também a metodologia seguida para alcançar nosso objetivo.

¹Mais precisamente, estenderemos o esquema KS para o parâmetro de ordem da transição de fase.

Capítulo 2

O Poliacetileno

A molécula do poliacetileno consiste de uma cadeia de unidades C-H (i.e. um átomo de carbono (C) ligado a um átomo de hidrogênio (H)) formando uma rede quasi-unidimensional,

$$CH_2 = [CH - CH =]_{L-2} CH_2,$$
 (2.1)

em que $L \sim 10^4$. O descobrimento em 1977 de que este polímero quando dopado atinge altos graus de condutividade iniciou uma era de intensa pesquisa em polímeros conjugados orgânicos. A abordagem teórica mais simples para um modelo de banda do PA foi proposta por Hückel. Neste modelo, três dos quatro elétrons de valência de cada átomo de carbono estão nos orbitais hibridizados sp²; dois participam das ligações σ formando a estrutura da rede unidimensional (1D), e o terceiro é responsável pela ligação com o átomo de hidrogênio. Estas três ligações formam um ângulo de 120°, satisfeito pelas estruturas trans-PA (TPA) e cis-PA (CPA), com dois e quatro monômeros C-H por célula unitária, respectivamente, Fig.(2.1). A distribuição espacial do quarto elétron têm a simetria do orbital $2p_z$, com os lóbulos perpendiculares ao plano definido pelas ligações anteriores. A superposição e interação desses orbitais formam a ligação π responsável pela alternância das ligações duplas e simples, fenômeno conhecido como dimerização.

O Hamiltoniano usado por Su, Schrieffer e Heeger [3] (modelo SSH) providenciou um modelo semi-empírico simples para a teoria Hückel. O Hamiltoniano consiste de duas partes, uma associada com os elétrons σ e outra com os elétrons π . A primeira é justamente a energia

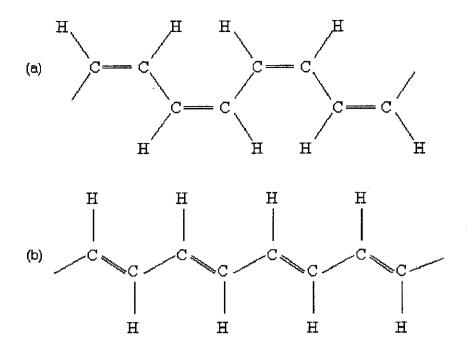


Figura 2.1: Estrutura da cadeia do (a) *cis*-poliacetileno e do (b) *trans*-poliacetileno. O isômero *trans*, forma termodinamicamente mais estável, é considerado a estrutura padrão do poliacetileno.

elástica da rede

$$\mathcal{H}_{\sigma} = \frac{1}{2}K\sum_{i}(u_{i+1} - u_{i})^{2}$$
 (2.2)

em que K é a constante da força restauradora $F_{i,i+1} = -K(u_{i+1} - u_i)$ e u_i é o deslocamento do i-ésimo átomo de sua posição de equilíbrio. A segunda parte é o termo tight-binding para os elétrons π

$$\mathcal{H}_{\pi} = -\sum_{i,s} t_{i,i+1} (c_{is}^{\dagger} c_{i+1s} + h.c), \qquad (2.3)$$

em que c_{is}^{\dagger} , c_{is} são os operadores fermiônicos de criação e aniquilação para os elétrons π no sítio i e spin s (= \uparrow ou \downarrow). A integral de "transferência" ou "ressonância" $t_{i,i+1}$ é uma função do comprimento da ligação, e é expandida linearmente em torno da posição de equilíbrio, i.e.,

$$t_{i,i+1} = t - \alpha(u_{i+1} - u_i). \tag{2.4}$$

Este termo conecta os estados eletrônicos à geometria molecular, em que α é a constante do acoplamento elétron-fônon entre \mathcal{H}_{σ} e \mathcal{H}_{π} . Com a finalidade de reproduzir os dados experimentais do gap ótico, dimerização, e energia total, os três parâmetros introduzidos nas equações

(2.2) e (2.4) foram estimados em $K=21~{\rm eV/\mathring{A}^2},\,t=2.5~{\rm eV}$ e $\alpha=4.1~{\rm eV/\mathring{A}}$ [4]. Entretanto, esta parametrização não é a única, os resultados experimentais não são precisos o suficiente para isto. Por exemplo, a faixa de incerteza sobre o valor da dimerização é da ordem de 10%, $u_0=0.027\pm0.003\mathring{A}$.

Se não existisse a alternância das ligações, i.e., $u_i = 0$ para todos sítios, a Eq.(2.3) produziria uma banda tight-binding unidimensional (1D), com energias

$$\varepsilon_k = -2t\cos ka \tag{2.5}$$

e largura da banda W=4t. Com um elétron por carbono a banda é semi-preenchida e portanto a rede apresentaria um comportamento metálico. Todavia, a história não é bem assim, a alternância das ligações sempre ocorre. A explicação deste fenômeno foi dada por Longuet-Higgins e Salem [5][6] no contexto da teoria do orbital molecular, e é essencialmente equivalente à instabilidade de Peierls de um metal 1D [7]: um metal unidimensional é instável por uma distorção que abre um gap no nível de Fermi, uma vez que a energia total da banda ocupada é reduzida pela presença do gap. Para uma banda semi-preenchida a distorção implica no dobramento da periodicidade da rede, devido ao deslocamento dos íons para gerar a dimerização. Se o deslocamento dos íons é

$$u_i = (-1)^i u, \tag{2.6}$$

então

$$\varepsilon_k = \pm \sqrt{4t \cos^2 ka + 4\alpha^2 u^2 \sin^2 ka},\tag{2.7}$$

e o gap, em $k=\pi/2a$, tem uma amplitude de $\Delta=8\alpha u$. A estrutura de banda modificada é mostrada esquematicamente na Fig.(2.2).

A configuração de equilíbrio do sistema no estado fundamental é obtida pela minimização da energia total E/L (energia por átomo de carbono),

$$E/L = 2Ku^2 + 2/L \sum_{k} n_k \varepsilon_k, \qquad (2.8)$$

em que o primeiro termo corresponde ao aumento da energia elástica da rede associada com a distorção e o segundo a soma das energias dos estados ocupados da banda (n_k = ocupação

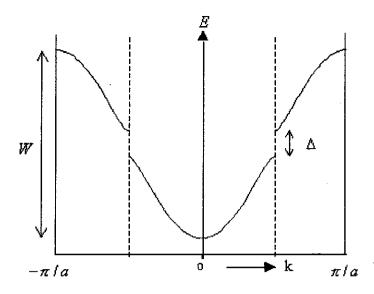


Figura 2.2: Efeito da distorção de Peierls numa banda unidimensional (1D) semi-preenchida: um gap se abre no nível de Fermi impossibilitando que o sistema seja um metal.

do estado k). Desde que a última contribuição depende fortemente de u, pois varia como $-u^2 \ln(t/\alpha u)$ para pequenos u, um valor não-nulo para u_0 (o valor de u que minimiza a energia total) é sempre esperado.

Embora não leve em conta explicitamente a interação coulombiana entre os elétrons π , o modelo SSH tem sido vastamente usado no estudo do espectro de energia, estados eletrônicos e modos vibracionais de polímeros nas últimas décadas [3][4][8] [9]. Paralelamente, pesquisadores empregando variadas técnicas, tais como teoria de campo médio (ou abordagem Hartree-Fock) [10]- [12], método variacional [13][14] e de Monte Carlo [15]-[18], investigaram esta interação e mostraram que ela é crucial para uma melhor descrição e fitting dos dados experimentais tais como a amplitude de dimerização, gap ótico, transição metal-isolante, etc.

Capítulo 3

Metodologia

Como ambiente teórico para desenvolver um formalismo da matriz densidade para sistemas espacialmente correlacionados, escolhemos o modelo Hamiltoniano SSH acrescido do termo de Hubbard para descrever o poliacetileno. Esta escolha nos parece apropriada primeiramente porque o modelo, não obstante ser semi-empírico, descreve muito bem várias propriedades do sistema [3]. Em segundo lugar, porque no limite de cadeia infinita, se sabe muito sobre o modelo de Hubbard. Mais, é possível a diagonalização numérica exata para poucos sítios, de modo que podemos testar a eficiência do formalismo em construção. Enfim, sendo esta uma das primeiras vezes que se tenta pôr o formalismo do funcional da matriz densidade no mesmo status da teoria do funcional da densidade, i.e., prático, é preferível fazê-lo primeiramente no contexto de um modelo simples, já que assim podemos ter controle sobre fatores que em modelos mais complicados mascarariam as vantagens (ou desvantagens) do formalismo.

Assim sendo, aproximamos uma molécula de poliacetileno por uma rede unidimensional de L sítios descrita pelo Hamiltoniano

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^L t_{i,i+1} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma}^{} + h.c) + U \sum_{i=1}^L \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i=1}^L v_i \widehat{n}_i + \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^L (u_{i,i+1} - u_i)^2$$

em que $c_{i\sigma}^{\dagger}$, $c_{i\sigma}$ são os operadores de criação e destruição de um elétron de spin σ num estado de Wannier situado no i-ésimo sítio da rede, $\hat{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ e $\hat{n}_i = \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma}$. O primeiro termo deste Hamiltoniano representa a soma da energia cinética com a interação elétron-fônon, que está relacionada com o trânsito ou hopping dos elétrons $\pi(p_z)$ ao longo da cadeia. O termo proporcional a U descreve a energia da interação repulsiva de um par de elétrons localizados no

mesmo sítio. O termo seguinte representa a energia de interação dos elétrons com um campo externo, que pode ser por exemplo o campo eletrostático médio devido aos núcleos de carbono e hidrogênio e elétrons de caroço. Enfim, o último termo se trata da energia potencial elástica devida ao deslocamento dos sítios.

Para melhor descrever a metodologia adotada neste trabalho escreveremos o modelo Hamiltoniano em uma maneira mais apropriada. Rotulando

$$w_{i,i+1} \equiv -\alpha(u_{i+1} - u_i), \tag{3.1}$$

temos

$$-\sum_{i=1}^{L} t_{i,i+1} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c).$$
(3.2)

Fazendo uso da relação de anticomutação dos operadores fermiônicos,

$$\left\{c_{i\sigma},c_{j\sigma'}^{\dagger}\right\}=\delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'},$$

podemos escrever o último termo de (3.2) como

$$-\sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \widehat{d}_i, \tag{3.3}$$

em que

$$\widehat{d_i} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i+1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - c_{i-1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}). \tag{3.4}$$

O valor esperado do operador \hat{d}_i ,

$$d_{i} = \sum_{\sigma} \left\langle c_{i+1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - c_{i-1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right\rangle, \tag{3.5}$$

nada mais é do que a diferença entre elementos não-diagonais da matriz densidade n_{ij} . Uma vez que é positivo para $w_{i,i+1} > 0$, negativo para $w_{i,i+1} < 0$ e nulo para $w_{i,i+1} = 0$, d_i é um parâmetro de ordem da dimerização. Assim sendo, este parâmetro seria um substituto natural

ou uma redefinição para a densidade $n_i = \sum_{\sigma} \left\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right\rangle$ no papel de variável básica em um formalismo da teoria do funcional da densidade para o problema da dimerização.

Ainda,

$$\frac{1}{2}K\sum_{i=1}^{L}(u_{i,i+1}-u_i)^2 = \frac{1}{2}\frac{K}{\alpha^2}\sum_{i=1}^{L}w_{i,i+1}^2 \equiv \frac{1}{2}K\sum_{i=1}^{L}w_{i,i+1}^2$$

em que redefinimos

$$\frac{K}{\alpha^2} \Longrightarrow K.$$
 (3.6)

Enfim, temos

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i=1}^{L} v_{i} \widehat{n}_{i}$$

$$- \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \widehat{d}_{i} + \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1}^{2}, \qquad (3.7)$$

modelo conhecido como Hubbard-Peierls.

Para a construção do formalismo do funcional da matriz densidade no contexto do modelo Hamiltoniano (3.7), dividimos este trabalho em 7 etapas:

- 1ª) Extensão do formalismo do funcional da densidade para o modelo de Hubbard-Peierls: Aqui interpretamos o número de ocupação $n_i = \sum_{\sigma} \left\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right\rangle$ como sendo análogo à densidade $n(\mathbf{r})$ do caso contínuo. Daí é imediato provar o teorema de Hohenberg e Kohn e escrever o esquema de Kohn e Sham em termos de n_i .
- $2^{\underline{a}}$) Construção da aproximação da densidade local (LDA): Os dois primeiros termos de (3.7), modelo de Hubbard padrão, define no limite $L \to \infty$ o sistema homogêneo equivalente ao gás de elétrons homogêneo do caso contínuo. Partindo do ansatz de Bethe obtemos uma parametrização para a energia em função da densidade local e então construimos a LDA seguindo a receita padrão.
- 3ª) Teste da LDA para cadeias não-dimerizadas, finitas e não-homogêneas
- 4^{a}) Estudo da dimerização em função da interação elétron-elétron ($\propto U$) e da energia elástica ($\propto K$) na aproximação da densidade local

- $5^{\underline{a}}$) Desenvolvimento do formalismo do funcional do parâmetro de ordem: Estendemos o teorema de Hohenberg e Kohn e o esquema de Kohn e Sham para o parâmetro de ordem d_i .
- 6^{a}) Construção de uma aproximação para a energia de troca-correlação no contexto do novo formalismo: Para isto interpolamos os funcionais exatos (de d_{i}) do sistema totalmente dimerizado ("gás" de dímeros) e o sistema não-dimerizado.
- 7ª) Repetição da 4ª etapa com os resultados da 5ª e 6ª etapas.

Todavia, já que a extensão da teoria do funcional da densidade para o formalismo do funcional do parâmetro de ordem é imediata, a etapa 5 pôde ser feita simultaneamente com a primeira etapa. Deste modo, exceto quanto a este detalhe, a apresentação deste trabalho segue as etapas que acabamos de enunciar.

Parte II

Formalismo

Capítulo 4

Introdução

4.1 O Que é a Teoria do Funcional da Densidade?

¹A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma das mais populares e exitosas abordagens da mecânica quântica para a matéria. Nos dias de hoje ela é aplicada rotineiramente em cálculos de energia de ligação em moléculas na química e estrutura de banda de sólidos na física. Primeiras aplicações relevantes para campos tradicionalmente considerados mais distantes da mecânica quântica, tais como biologia molecular e mineralogia estão começando a aparecer. Supercondutividade, átomos sujeitos à intensos pulsos de laser, efeitos relativísticos em núcleos atômicos, líquidos clássicos, e propriedades magnéticas de ligas têm sido estudados com a DFT.

A despeito de sua flexibilidade e generalidade, a DFT está fundamentada em uma base conceitual bem rígida definida pelo teorema de Hohenberg e Kohn (HK) e pelo esquema de Kohn e Sham (KS). Segundo o teorema de Hohenberg-Kohn é possível, pelo menos em princípio, escrever qualquer propriedade do estado fundamental de um sistema eletrônico como um funcional da densidade $n(\mathbf{r})$ [19]. Por exemplo, a energia poderia ser escrita como

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_{xc}[n],$$
 (4.1)

em que $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema não-interagente (o índice s se refere à 'single-

¹Este capítulo está baseado no artigo "A bird's-eye view of density-functional theory" de Klaus Capelle, ainda a ser publicado.

particle'),

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$\tag{4.2}$$

é o termo de Hartree para a energia da interação elétron-elétron e

$$V\left[n
ight] =\int d^{3}r\,\,n(\mathbf{r})v\left(\mathbf{r}
ight) ,$$

é a energia da interação eletrônica com o potencial externo. A energia de troca e correlação (exchange-correlation, xc em $E_{xc}[n]$) é definida como a correção à soma dos três termos anteriores, i.e.,

$$E_{xc}[n] \equiv E[n] - T_s[n] - E_H[n] - V[n].$$
 (4.3)

Entretanto, o teorema de Hohenberg-Kohn não diz como obter a energia do estado fundamental a partir da densidade $n(\mathbf{r})$ ou como encontrar $n(\mathbf{r})$ sem primeiro conhecer a função de onda de N-corpos $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. O passo fundamental para alcançar esse objetivo foi dado por Kohn e Sham [20] que mostraram que a densidade $n(\mathbf{r})$ de muitos-corpos do estado fundamental de um sistema eletrônico interagente pode ser calculada a partir de

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_{j}(\mathbf{r})|^{2}, \qquad (4.4)$$

em que $\{\varphi_i\}$ são os orbitais de um sistema de partículas independentes obtidos resolvendo auto-consistentemente (4.4) e

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right]\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}), \tag{4.5}$$

em que

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n], \tag{4.6}$$

com

$$v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. (4.7)$$

, Este sistema também define a energia cinética T_s , em (4.1), por

$$T_s[n] = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_j - \int d^3 r \ n(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}). \tag{4.8}$$

Ao contrário da aproximação Hartree-Fock, como de outras abordagens tradicionais da mecânica quântica, na qual se busca uma melhor estimativa para a função de onda $\varphi(\mathbf{r})$, na DFT a quantidade fundamental que governa todo o processo iterativo é a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Aqui, os orbitais φ_i não tem nenhuma outra função além de permitir que a densidade exata $n(\mathbf{r})$ seja calculada a partir de (4.4).

Existe apenas um problema no uso das equações de Kohn e Sham (KS), o funcional correto $E_{xc}[n]$ é desconhecido. Vários funcionais aproximados foram testados para $E_{xc}[n]$. Para investigar a precisão de uma aproximação em particular, primeiro se faz um cálculo KS das propriedades físicas com esta aproximação e então os resultados são comparados com os valores experimentais respectivos. A falta de um procedimento sistemático de se obter $E_{xc}[n]$ é o principal obstáculo no formalismo da teoria do funcional da densidade.

4.2 Tornando a DFT Prática: Aproximações

4.2.1 Funcionais Locais: LDA

Historicamente (e em muitas aplicações também praticamente) a aproximação mais importante é a aproximação da densidade local (LDA). Neste tipo de aproximação imaginamos o sistema real não-homogêneo (com densidade $n(\mathbf{r})$ num potencial $v(\mathbf{r})$) sendo decomposto em pequenas células nas quais $n(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ são aproximadamente constante. Em cada célula (i.e., localmente) podemos então usar a expressão de um sistema homogêneo para aproximar a contribuição da célula para o sistema real não-homogêneo. Fazendo as células infinitesimalmente pequenas e somando sobre todas elas temos

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \ e_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})), \tag{4.9}$$

em que $e_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ é a densidade da energia de troca-correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade constante $n(\mathbf{r})$.²

Esta aproximação para $E_{xc}\left[n\right]$ tem provado ser incrivelmente exitosa, mesmo quando apli-

²No Capítulo 8 falaremos mais sobre a aproximação da densidade local.

cada para sistemas bem diferentes do gás de elétrons que forma o sistema referência para a LDA. Por muitas décadas esta aproximação tem sido aplicada em cálculos de estruturas de banda e energias totais em física do estado-sólido. Entretanto, na química quântica ela é muito menos popular uma vez que falha em produzir resultados bons o suficiente para permitir uma discussão quantitativa da ligação química em moléculas (a assim chamada 'precisão química' requer cálculos com um erro de não mais do que $1 \text{ kcal/mole} \approx 0.05 \text{ eV/mole}$).

4.2.2 Funcionais Semi-Locais: GEA, GGA e Além

Qualquer sistema real é espacialmente não-homogêneo, i.e., a densidade $n(\mathbf{r})$ varia espacialmente, portanto seria interessante incluir informações sobre a taxa de sua variação no funcional. Uma primeira tentativa neste sentido foi a "aproximação da expansão-gradiente" (GEA, gradient-expansion approximation). [1] Nesta classe de aproximação busca-se corrigir a LDA com termos proporcionais a $|\nabla n(\mathbf{r})|$, $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$, $|\nabla^2 n(\mathbf{r})|$, etc. Na prática, a inclusão de correções de menor ordem geralmente não melhoram a LDA, ao invés, pioram. Por outro lado, correções de alta-ordem (ou seja, $\propto |\nabla n(\mathbf{r})|^{\alpha}$, $\propto \nabla^{\beta} n(\mathbf{r})$ com $\alpha, \beta > 2$) são tremendamente difíceis de se obter, e pouco é conhecido delas.

Nos anos 80 a situação mudou quando percebeu-se que ao invés de expansões gradiente semelhantes às GEAs, um poderia experimentar funções mais gerais de $n(\mathbf{r})$ e $\nabla n(\mathbf{r})$. Tais funcionais, de forma geral

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \ \epsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})), \tag{4.10}$$

são conhecidos como aproximações generalizadas do gradiente (GGAs - generalized-gradient approximations) [21], sendo diferentes GGAs se diferenciam pela escolha da função $\epsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. Em particular, GGAs usadas na química tipicamente procedem de parâmetros ajustados por meio de testes sobre um conjunto de moléculas selecionadas, por outro lado, as GGAs na física são baseadas em vínculos exatos com a finalidade de evitar procedimentos semi-empíricos. Nos dias de hoje, as GGAs mais populares são a PBE (denotando o funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke, e Ernzerhof [22]) na física, e a BLYP (denotando a combinação do funcional de troca de Becke [23] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [24]) na química.

Muitos outros funcionais do tipo-GGA estão disponíveis, e novos continuam a aparecer.

A despeito destes avanços, a busca por funcionais mais acurados continua, e tanto na química como na física vários funcionais indo além da GGA têm sido propostos, entre eles está o B3LYP, provavelmente o funcional mais popular na química quântica na atualidade. Este funcional é uma combinação do LYP GGA para a correlação [24] com o funcional híbrido de três parâmetros proposto por Becke [25] para o termo de troca. Este funcional de troca mistura uma fração do funcional de Hartree-Fock com uma fração do funcional da DFT. A mistura envolve uma certa quantidade de empirismo, os fatores de peso são ajustados e otimizados para uma seleta classe de moléculas. Embora o empirismo seja formalmente um obstáculo, na prática o funcional B3 tem provado ser um dos mais exitosos funcionais de troca para aplicações na química quântica. Um exemplo mais extremo deste modo semi-empírico de construção de funcionais é o funcional híbrido de Becke [26] de 1997, que contêm 10 parâmetros ajustáveis.

Outro desenvolvimento recente de funcionais são os emergentes meta-GGAs, que dependem, em adição à densidade e suas derivadas, da densidade energia-cinética Kohn-Sham $\tau(\mathbf{r})$ [27][28]

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i} |\nabla \varphi_{i}(\mathbf{r})|^{2}. \tag{4.11}$$

Em testes recentes [29]-[31] verificou-se que estes funcionais produzem bons resultados, mesmo quando comparados com as melhores GGAs.

4.2.3 Funcionais Não-Locais

Aparte dos funcionais orbitais, como o de Fock

$$E_{x}[\{\varphi_{i}\}] = -\frac{1}{2} \sum_{ik} \int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{\varphi_{j}^{*}(\mathbf{r})\varphi_{k}^{*}(\mathbf{r}')\varphi_{j}(\mathbf{r}')\varphi_{k}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{4.12}$$

que são implicitamente não-locais desde que os orbitais dependem da densidade de uma maneira não-local, existe uma classe de funcionais da densidade que é explicitamente não-local. Tais funcionais levam em conta não apenas a densidade no ponto, $n(\mathbf{r})$, ou suas derivadas, $\nabla n(\mathbf{r})$, etc., como também o comportamento da densidade em pontos diferentes, i.e., $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$. Um

exemplo típico é a aproximação da densidade média (ADA, average-density approximation),

$$E_{xc}^{ADA}[n] = \int d^3r \ e_{xc}^{\text{hom}}(\overline{n}(\mathbf{r})). \tag{4.13}$$

Lembrando que na LDA $\overline{n}(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$, na ADA [32]

$$\overline{n}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' w[n](|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}'), \qquad (4.14)$$

em que $w[n](|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ é a função peso posta para que o funcional considere a não-homogeneidade da densidade sobre o volume determinado pelo alcance de w. Conceitualmente similar à ADA, porém ligeiramente mais complicada no aspecto formal e computacional, é a aproximação WDA (weighted-density approximation) [32]. Na prática, integrais do tipo-(4.14) tornam os funcionais computacionalmente caros, e a despeito de prometer muito³ são muito menos usados que as GGAs.

4.3 Extensões da DFT

Até este ponto temos discutido a DFT em termos da densidade de carga (ou partícula) $n(\mathbf{r})$ como variável fundamental. A fim de reproduzir a densidade de carga do sistema interagente por meio de um sistema não-interagente (Kohn-Sham), devemos aplicar ao último um potencial efetivo $v_s = v + v_H + v_{xc}$, no qual $v_H + v_{xc}$ simulam o efeito da interação elétron-elétron na densidade de carga. Esta forma de DFT, que foi proposta originalmente [19], poderia também ser chamada de 'carga-DFT'. Ela não é a DFT mais usada em aplicações práticas. Muito mais comum é a formulação que emprega uma densidade para cada spin, $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. A fim de reproduzir ambas variáveis por meio de um sistema não-interagente, deve-se então usar dois potenciais efetivos, $v_{s,\uparrow}(r)$ e $v_{s,\downarrow}(r)$. Esta formulação da DFT é conhecida como spin-DFT (SDFT) [35][36]. Com as variáveis fundamentais $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ podemos calcular a densidade

³Comparações da ADA e WDA com a LDA e GGAs para o silício [33] e sistemas de baixa dimensionalidade [29][34] mostraram que estes funcionais podem ser superiores às aproximações locais e semi-locais.

⁴Geralmente requere-se um potencial efetivo para cada quantidade tipo-densidade. Tais potenciais e correspondentes densidades são chamadas variáveis conjugadas.

de carga $n(\mathbf{r})$ e a densidade de spin-magnetização $m(\mathbf{r})$, dadas por

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}),$$
 (4.15)

$$m(\mathbf{r}) = \mu_0(n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})), \tag{4.16}$$

em que $\mu_0 = q\hbar/2mc$ ($\equiv 1$ no sistema de unidades que estamos usando) é o magneton de Bohr. Mais geralmente, o teorema de Hohenberg-Kohn da SDFT estabelece que na presença de um campo magnético que se acopla apenas ao spin do elétron (via o familiar termo de Zeeman $\int d^3r \ m(\mathbf{r})B(\mathbf{r})$) a função de onda e todos observáveis no estado fundamental são funcionais únicos de n e m ou, equivalentemente, de $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

Quase todo desenvolvimento adicional ao teorema HK e às equações KS pode imediatamente ser refraseado para a SDFT, justamente pondo o índice de spin nas densidades. Um excessão a esta regra é por exemplo a expressão para a energia de troca,

$$E_x^{SDFT}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_x^{DFT}[2n_{\uparrow}] + E_x^{DFT}[2n_{\downarrow}]).$$
 (4.17)

Em analogia com o escalonamento

$$E_x[n_\lambda] = \lambda E_x[n],\tag{4.18}$$

esta propriedade é frequentamente chamada de 'escalonamento de spin' ou 'spin-scaling' [37], e pode ser usada para construir um funcional SDFT dado um funcional DFT. Para o funcional de correlação não há nenhuma relação similar e consequentemente estes funcionais são normalmente formulados em função das densidades de spin. Uma discussão mais detalhada da SDFT pode ser encontrada em [1] e [38], e particularmente, sobre a construção dos funcionais xc para a SDFT, na referência [39].

Existe muitas outras generalizações da DFT desenhadas para um ou outro caso especial. Exemplos são a RDFT, uma generalização da DFT que leva em conta o acoplamento spin-órbita e outros efeitos relativísticos (daí o "R" em RDFT), o tratamento DFT da supercondutividade [40]-[43], das ondas de densidade de spin [44][45], e muitas outras extensões [1][38][39] [46]-[52], que por brevidade não discutiremos aqui.

⁵Nos casos particulares em que B=0 ou em que há polarização espontânea, o teorema de HK para a SDFT continua a ser útil.

Com esta visão panorâmica sobre o estado de arte do formalismo do funcional da densidade, podemos localizar o trabalho desenvolvido nesta tese como sendo primeiramente uma tradução da DFT para o modelo de Hubbard, como feito no trabalho original de Gunnarsson e Schönhammer [53]-[55]. Entretanto, diferentemente destes autores, que usaram o modelo de Hubbard apenas como um laboratório para estudar questões formais da DFT (tais como o significado dos autovalores KS ou o problema do gap), aqui, além disto, consideraremos o Hamiltoniano de Hubbard como um problema de muitos-corpos por si, em qual a DFT pode ser usada como ferramenta de cálculo. Em segundo lugar, no contexto do modelo de Hubbard, este trabalho apresenta como novidade uma extensão da teoria do funcional da densidade para sistemas com quebra espontânea de simetria. A proposta é que o estado fundamental de tais sistemas é um funcional tanto da densidade como do parâmetro de ordem que caracteriza a quebra de simetria.

Capítulo 5

Teorema de Hohenberg e Kohn

Neste Capítulo, seguindo o formalismo tradicional da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no contexto do modelo de Hubbard-Peierls, estenderemos o teorema de Hohenberg e Kohn (HK) [19] para o formalismo do funcional do parâmetro de ordem. O teorema HK estabelece que dois sistemas eletrônicos com potenciais externos que diferem por mais de uma constante não podem ter estados fundamentais iguais. O teorema é válido em geral apenas para potenciais externos locais, i.e, para sistemas eletrônicos com o Hamiltoniano da forma $\widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}$, em que \widehat{V} é o operador gerado pelo potencial local $v(\mathbf{r})$. Aqui, \widehat{T} e \widehat{U} são os operadores de energia cinética e da interação elétron-elétron, respectivamente.

A extensão do teorema HK para sistemas eletrônicos com potenciais não-locais é trivial. No caso em que estamos interessados, i.e., (3.7) com o potencial não-local sendo $w_{i,i+1}$, o teorema estabelece que dois sistemas eletrônicos com potenciais externos locais que diferem por mais de uma constante e potenciais externos não-locais diferentes não podem ter a mesma densidade n_i e o parâmetro de ordem d_i . Do teorema segue que (n_i,d_i) determina univocamente $(v_i,w_{i,i+1})$, além do número total de elétrons. Então as densidades (n_i,d_i) determinam o operador hamiltoniano e subsequentemente todas as propriedades do sistema eletrônico.

O teorema HK permite-nos definir o funcional $\widetilde{F}[\widetilde{n},\widetilde{d}]$ pelo valor esperado[56]

$$\widetilde{F}[\widetilde{n},\widetilde{d}] = \left\langle \widetilde{\Psi}[\widetilde{n},\widetilde{d}] \middle| \widehat{T} + \widehat{U} \middle| \widetilde{\Psi}[\widetilde{n},\widetilde{d}] \right\rangle$$
(5.1)

em que a função de onda do estado fundamental $\left|\widetilde{\Psi}[\widetilde{n},\widetilde{d}]\right\rangle$ pertence a $(\widetilde{n}_i,\widetilde{d}_i)$. O til em \widetilde{n}_i e \widetilde{d}_i

indica que \tilde{n}_i e \tilde{d}_i são a densidade e diferença da matriz densidade do estado fundamental do operador hamiltoniano (3.7), $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{W}$. Tais densidades são chamadas v-w-representáveis. As densidades $(\tilde{n}_i, \tilde{d}_i)$ geram $\tilde{F}[\tilde{n}, \tilde{d}]$ de uma maneira indireta, que podemos simbolizar por

$$(\widetilde{n}_i, \widetilde{d}_i) \to \left| \widetilde{\Psi}[\widetilde{n}, \widetilde{d}] \right\rangle \to \widetilde{F}[\widetilde{n}, \widetilde{d}] \Rightarrow \widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} + \widehat{W}.$$
 (5.2)

Para um número específico de N elétrons e potenciais externos $(v_i, w_{i,i+1})$, pelo princípio variacional temos

$$\widetilde{F}[\widetilde{n}, \widetilde{d}] + \sum_{i=1}^{L} v_{i} \widetilde{n}_{i} - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \widetilde{d}_{i} \ge \widetilde{F}[n_{i}^{0}, d_{i}^{0}] + \sum_{i=1}^{L} v_{i} n_{i}^{0} - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} d_{i}^{0}, \tag{5.3}$$

em que $(\tilde{n}_i, \tilde{d}_i)$ são densidades arbitrárias v-w-representáveis. Em outras palavras, $(\tilde{n}_i, \tilde{d}_i)$ são densidades do estado fundamental de um operador hamiltoniano $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' + \hat{W}'$ de potenciais externos $(v'_i, w'_{i,i+1})$ que, em geral, são diferentes de $(v_i, w_{i,i+1})$. Por outro lado, (n_i^0, d_i^0) são as densidades eletrônicas do estado fundamental do Hamiltoniano $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{W}$ com potenciais externos $(v_i, w_{i,i+1})$. Esta inequação, (5.3), sugere encontrar a energia do estado fundamental a partir das densidades (n_i^0, d_i^0) que minimizam

$$\widetilde{E}[\widetilde{n},\widetilde{d}] = \widetilde{F}[\widetilde{n},\widetilde{d}] + \sum_{i=1}^{L} v_i \widetilde{n}_i - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \widetilde{d}_i.$$
(5.4)

Nos métodos de Thomas-Fermi a densidade e a energia do estado fundamental são obtidas pela minimização direta deste funcional em relação a densidade. Em primeria instância, a inequação (5.3) poderia ser considerada como uma justificativa para tais métodos. Entretanto, se observarmos com mais detalhe, veremos que (5.3) não é suficiente para este propósito. A razão é que o funcional HK (5.1), e portanto (5.3), é definido apenas para densidades v-w-representáveis. Como são desconhecidos os critérios para determinar se dadas densidades são ou não v-w-representáveis, não é possível levar adiante uma minimização baseada na inequação (5.3) (pior: $\tilde{F}[\tilde{n}, \tilde{d}]$ é desconhecido). Nos métodos de Thomas-Fermi, por outro lado, tal minimização é feita sobre todas densidades sejam elas v-w-representáveis ou não.

O problema da v-w-representabilidade pode ser resolvido definindo um funcional HK mais geral F[n,d] como

$$F[n,d] = \min_{|\Psi\rangle \to (n_i,d_i)} \left\langle \Psi \left| \widehat{T} + \widehat{U} \right| \Psi \right\rangle, \tag{5.5}$$

em que a minimização (5.5) varre sobre todas funções de onda relacionadas às densidades (n_i, d_i) . O mínimo, absoluto por definição, existe para todas densidades bem comportadas independentemente delas serem v-w-representáveis ou não. A dependência do funcional F[n,d], correspondente à função de onda $|\Psi[n,d]\rangle$, e densidades (n_i,d_i) , pode agora ser simbolizada por

$$(n_i, d_i) \to |\Psi[n, d]\rangle \to F[n, d] \Rightarrow \widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} + \widehat{W}.$$
 (5.6)

Para densidades (n_i, d_i) v-w-representáveis, os funcionais $\widetilde{F}[\widetilde{n}, \widetilde{d}]$ e F[n, d], como também $|\widetilde{\Psi}[\widetilde{n}, \widetilde{d}]\rangle$ e $|\Psi[n, d]\rangle$, são idênticos.

Reescrevendo (5.3) para o funcional HK F[n, d], temos

$$F[n,d] + \sum_{i=1}^{L} v_i n_i - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} d_i \ge F[n^0, d^0] + \sum_{i=1}^{L} v_i n_i^0 - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} d_i^0.$$
 (5.7)

Agora, densidades arbitrárias (n_i, d_i) podem ser substituídas no lado esquerdo de (5.7) o que faz desta inequação uma base formal sólida para métodos de Thomas-Fermi.

Capítulo 6

Esquema de Kohn e Sham

Na prática, a DFT é exclusivamente empregada via o formalismo de Kohn e Sham (KS) [20]. O esquema de Kohn e Sham (esquema KS) é definido por duas condições: (i) n_i e d_i correspondem ao estado fundamental de um sistema hipotético não-interagente representado por um Hamiltoniano da forma $\widehat{T} + \widehat{V}_s + \widehat{W}_s$, em que \widehat{V}_s é um potencial efetivo local de v_i^s e \widehat{W}_s um potencial efetivo não-local de $w_{i,i+1}^s$; (ii) n_i e d_i são iguais às respectivas densidades do estado fundamental de um sistema físico real.

A condição (i) volta a introduzir o problema de v-w-representabilidade, ainda que a definição (5.5) do funcional HK não sofre dessa deficiência. Enquanto uma função de onda KS, que gera as densidades n_i e d_i , é única se existe, não existe garantia de sua existência. Em outras palavras, o formalismo KS está fundamentado na condição da v-w-representabilidade em que cada densidade e parâmetro de ordem do estado fundamental de um sistema interagente também é a densidade e parâmetro de ordem do estado fundamental de um sistema não-interagente (sistema KS).

O sistema não-interagente KS é determinado minimizando o funcional¹

$$E[n,d] = T_s[n,d] + U_H[n] + \sum_{i=1}^{L} v_i n_i - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} d_i + E_{xc}[n,d]$$
(6.1)

com respeito a n_i e d_i . Neste funcional, T_s é a energia cinética de um sistema não-interagente cujas densidades no estado fundamental são iguais às respectivas densidades do sistema intera-

¹Omitiremos os tis usados na seção anterior para rotular os funcionais v-w-representáveis.

gente, U_H é a energia de Hartree e os dois termos seguintes são as energias devido à interação eletrônica com os potencias externos. E_{xc} é a energia de troca e correlação definida por

$$E_{xc}[n,d] \equiv F[n,d] - T_s[n,d] - U_H[n]. \tag{6.2}$$

Seja um sistema não-interagente caracterizado pelos parâmetros $t,\,v_i^s$ e $w_{i,i+1}^s,$

$$\widehat{\mathcal{H}}^s = -t \sum_{i=1}^L \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + \sum_{i=1}^L v_i^s \widehat{n}_i - \sum_{i=1}^L w_{i,i+1}^s \widehat{d}_i, \tag{6.3}$$

tal que

$$n_{i} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N} \left\langle \varphi_{\sigma,j} \left| \widehat{n}_{i} \right| \varphi_{\sigma,j} \right\rangle, \tag{6.4}$$

$$d_{i} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \varphi_{\sigma,j} \left| \widehat{d}_{i} \right| \varphi_{\sigma,j} \right\rangle \tag{6.5}$$

e

$$T_s[n,d] = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\sigma,j} - \sum_{i=1}^L v_i^s n_i + \sum_{i=1}^L w_{i,i+1}^s d_i, \tag{6.6}$$

em que a soma j corre sobre os N autoestados de menor energia $\varepsilon_{\sigma,j}$ - isto é, (6.4), (6.5) e (6.6) são calculadas para o estado fundamental do sistema não-interagente. Substituindo (6.6) em (6.1),

$$E[n,d] = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{\sigma,j} - \sum_{i=1}^{L} v_{i}^{s} n_{i} + \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1}^{s} d_{i} + \sum_{i=1}^{L} v_{i} n_{i} - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} d_{i} + U_{H}[n] + E_{xc}[n,d],$$

$$(6.7)$$

e tomando a variação deste resultado com respeito à n_i e d_i , com o vínculo

$$\sum_{i=1}^{L} n_i = N,\tag{6.8}$$

obteremos

$$\delta E[n,d] = \delta n_{j} \{-v_{j}^{s} + v_{j} + \frac{U}{2}n_{j} + \frac{\delta E_{xc}[n,d]}{\delta n_{j}} - \mu\}
+ \delta d_{j} \{w_{j,j+1}^{s} - w_{j,j+1} + \frac{\delta E_{xc}[n,d]}{\delta d_{j}}\}
= 0,$$
(6.9)

em que μ é o multiplicador de Lagrange correspondente ao vínculo (6.8).

Então, para que (6.4) e (6.5) minimizem E[n,d], v_i^s (a menos de uma constante) e $w_{i,i+1}^s$ devem satisfazer as equações auto-consistentes, Fig.(6.1),

$$v_i^s = v_i + \frac{U}{2}n_i + v_i^{xc}[n, d]$$
 (6.10)

e

$$w_{i,i+1}^s = w_{i,i+1} + w_{i,i+1}^{xc}[n,d], (6.11)$$

com

$$v_i^{xc}[n,d] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_i} \tag{6.12}$$

 \mathbf{e}

$$w_i^{xc}[n,d] = -\frac{\delta E_{xc}}{\delta d_i}. (6.13)$$

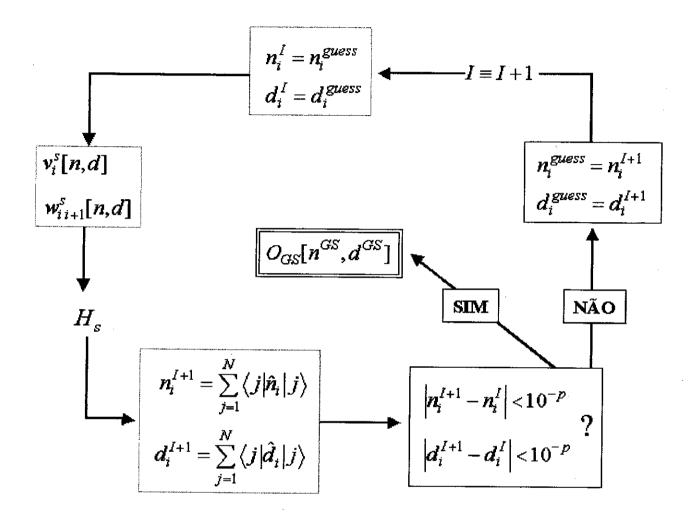


Figura 6.1: Esquema auto-consistente de Kohn e Sham (esquema KS). Um guess para a densidade e o parâmetro de ordem determina os potenciais iniciais v_i^s e w_{ii+1}^s , e portanto o Hamiltoniano não-interagente H_s . Diagonaliza-se então o Hamiltoniano e determina-se a densidade e o parâmetro de ordem correspondente. Se os novos valores diferem do guess com uma precisão inferior a $10^{-p+2}/n_i^I\%$, o cálculo convergio, senão, usa-se estes valores como um novo guess e repete-se o procedimento.

Capítulo 7

Diagonalização Analítica

A diagonalização numérica do Hamiltoniano do sistema não-interagente do esquema KS é de fácil implementação. Melhor ainda, devido a simplicidade do modelo, podemos escrever todas as etapas do esquema KS analiticamente para os casos que estamos interessados. Isto nos permitirá trabalhar com cadeias com qualquer número de sítios, por exemplo $L \sim 10^3$ ou mais, o que seria impossível numericamente. A seguir obteremos as fórmulas analíticas da densidade e do parâmetro de ordem para sistemas não-interagentes com número par de sítios, condição de contorno periódica, e potenciais externos iguais a

$$v_i = (-1)^i \delta \tag{7.1}$$

e

$$w_{i,i+1} = (-1)^i w. (7.2)$$

Para outros potenciais, ou cadeia aberta, deve-se diagonalizar o Hamiltoniano numericamente ou, se possível, generalizar o procedimento de diagonalização analítica apresentado neste capítulo.

7.1 Diagonalização Analítica

O Hamiltoniano do sistema não-interagente,

$$\widehat{\mathcal{H}}^{s} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma = \uparrow, \downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + \sum_{i=1}^{L} v_{i}^{s} \widehat{n}_{i} - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1}^{s} \widehat{d}_{i},$$
 (7.3)

pode ser escrito como

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^{L} t_{i,i+1}^{s} \sum_{\sigma = \uparrow, \downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + \sum_{i=1}^{L} v_{i}^{s} \widehat{n}_{i},$$
 (7.4)

em que

$$t_{i,i+1}^s = t + w_{i,i+1}^s. (7.5)$$

Dividindo a cadeia em células contendo dois átomos, e rotulando

$$t_{i,i+1}^{s} = t_{1}, \quad v_{i}^{s} = v_{A}, \quad c_{i\sigma} = a_{(i+1)/2\sigma} \quad \text{se } i = \text{impar},$$

$$t_{i,i+1}^{s} = t_{2}, \quad v_{i}^{s} = v_{B}, \quad c_{i\sigma} \to b_{i/2\sigma} \quad \text{se } i = \text{par},$$
(7.6)

em que $a_{c\sigma}$ $(b_{c\sigma})$ destrói um elétron com spin σ no sítio A (B) da c—ésima célula, temos

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t_1 \sum_{c=1}^{L/2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (a_{c\sigma}^{\dagger} b_{c\sigma} + h.c) - t_2 \sum_{c=1}^{L/2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (a_{c+1\sigma}^{\dagger} b_{c\sigma} + h.c)
+ v_A \sum_{c=1}^{L/2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} a_{c\sigma}^{\dagger} a_{c\sigma} + v_B \sum_{c=1}^{L/2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} b_{c\sigma}^{\dagger} b_{c\sigma}.$$
(7.7)

Pelo teorema de Bloch podemos escrever qualquer auto-estado de (7.7) como

$$\left|\varphi_{\sigma,k_{j},p}\right\rangle = C_{\sigma,k_{j},p}^{A}\left|\phi_{\sigma,k_{j}}^{A}\right\rangle + C_{\sigma,k_{j},p}^{B}\left|\phi_{\sigma,k_{j}}^{B}\right\rangle,$$
 (7.8)

em que $C_{\sigma,k_j,p}^A$ e $C_{\sigma,k_j,p}^B$ são constantes determinadas no processo de diagonalização da matriz correspondente ao operador (7.7) escrito na base { $\left|\phi_{\sigma,k_j}^A\right\rangle$, $\left|\phi_{\sigma,k_j}^B\right\rangle$ }, em que

$$\left|\phi_{\sigma,k_{j}}^{A}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{c=1}^{L/2} e^{ik_{j}c} a_{c\sigma}^{\dagger} \left|0\right\rangle \tag{7.9}$$

e

$$\left|\phi_{\sigma,k_{j}}^{B}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{c=1}^{L/2} e^{ik_{j}c} b_{c\sigma}^{\dagger} \left|0\right\rangle. \tag{7.10}$$

Os índices A e B rotulam os dois átomos que formam a base da célula primitiva e k_j é o vetor de onda especificado pela condição de contorno periódica,

$$e^{ik_jL/2} = e^{ik_j0} = 1, (7.11)$$

dado por

$$k_j = \frac{4\pi}{L}(j-1), \quad j = 1, 2, \cdots, L/2.$$
 (7.12)

Na base (7.9)-(7.10), para cada momento k_j temos os elementos de matriz

$$\left\langle \phi_{\sigma',k_{j}}^{A} \middle| \widehat{\mathcal{H}} \middle| \phi_{\sigma,k_{j}}^{A} \right\rangle = v_{A} \delta_{\sigma,\sigma'},$$

$$\left\langle \phi_{\sigma',k_{j}}^{B} \middle| \widehat{\mathcal{H}} \middle| \phi_{\sigma,k_{j}}^{B} \right\rangle = v_{B} \delta_{\sigma,\sigma'},$$

$$\left\langle \phi_{\sigma',k_{j}}^{A} \middle| \widehat{\mathcal{H}} \middle| \phi_{\sigma,k_{j}}^{B} \right\rangle = -(t_{1} + t_{2} e^{ik_{j}}) \delta_{\sigma,\sigma'},$$

$$\left\langle \phi_{\sigma',k_{j}}^{B} \middle| \widehat{\mathcal{H}} \middle| \phi_{\sigma,k_{j}}^{A} \right\rangle = -(t_{1} + t_{2} e^{-ik_{j}}) \delta_{\sigma,\sigma'},$$

ou

$$H_{j\sigma} = \begin{pmatrix} v_A & -(t_1 + t_2 e^{ik_j}) \\ -(t_1 + t_2 e^{-ik_j}) & v_B \end{pmatrix}.$$
 (7.13)

A diagonalização de (7.13) é trivial e tem como autovalores as energias

$$\varepsilon_{\sigma,k_j,p} = \frac{v_B + v_A}{2} + p\sqrt{t_1^2 + t_2^2 + 2t_1t_2\cos(k_j) + (\frac{v_B - v_A}{2})^2}$$
 (7.14)

e autovetores (7.8) de coeficientes

$$C_{\sigma,k_j,p}^A = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\sigma,k_j,p} - v_A}{2[\varepsilon_{\sigma,k_j,p} - (v_B + v_A)/2]}}$$
(7.15)

e

$$C_{\sigma,k_{j},p}^{B} = -\frac{t_{1} + t_{2}e^{-ik_{j}}}{\sqrt{2(\varepsilon_{\sigma,k_{j},p} - v_{A})[\varepsilon_{\sigma,k_{j},p} - (v_{B} + v_{A})/2]}},$$
(7.16)

em que

$$p = \pm 1. \tag{7.17}$$

7.2 Ordenamento dos Auto-estados

Existe uma diferença qualitativa entre L=4n e L=4n+2 sítios. Consideremos o estado fundamental de um sistema com $w_{i,i+1}^s=v_i^s=0$, então

$$\varepsilon_{\sigma,j,p} = p2t |\cos(2\pi(j-1)/L)|, \quad j = 1, ..., L/2.$$

Enquanto que para L=4n existe quatro estados degenerados com energia zero (dois para cada spin) com números quânticos

$$p = \pm 1 \tag{7.18}$$

e

$$j = L/4 + 1, (7.19)$$

para L=4n+2 isto não ocorre. Quando $v_i^s \neq v_{i+1}^s$ a degenerescência é quebrada e a estrutura de níveis de energia para uma cadeia de L=4n sítios se torna diferente daquela com L=4n+2. Esta diferença é relevante porque para a implementação numérica do cálculo KS é conveniente ordenar as energias (7.14) em ordem crescente.

Entretanto, apesar das diferenças comentadas acima, no final as fórmulas que ordenam as energias terminaram por independer se L = 4n ou L = 4n + 2. Substituindo (7.12) por

$$k_j = [2j - 1 + (-1)^j] \frac{\pi}{L},$$
 (7.20)

e (7.17) por

$$p_{j} = \begin{cases} -1 & 1 \le j \le L/2, \\ +1 & L/2 < j \le L, \end{cases}$$
 (7.21)

ordenamos

$$\varepsilon_{\sigma,j} = \frac{v_B + v_A}{2} + p_j \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 \cos(k_j) + (\frac{v_B - v_A}{2})^2}, \tag{7.22}$$

$$\left|\varphi_{\sigma,j}\right\rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\sigma,j} - v_A}{\left[\varepsilon_{\sigma,j} - (v_B + v_A)/2\right]}} \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{c=1}^{L/2} e^{ik_j c} \left(a_{c\sigma}^{\dagger} - \frac{t_1 + t_2 e^{-ik_j}}{\varepsilon_{\sigma,j} - v_A} b_{c\sigma}^{\dagger}\right) \left|0\right\rangle, \tag{7.23}$$

tal que $\varepsilon_{\sigma,j} \leq \varepsilon_{\sigma,j+1}$ para $j = 1, 2, \dots, L$.

7.3 Esquema Kohn-Sham Analítico

A energia total do estado fundamental do sistema não-interagente KS é dado pela soma das menores energias ocupadas. Considerando que cada estado pode ser ocupado apenas por um elétron, temos que

$$E^{s} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \varepsilon_{\sigma,j}.$$
 (7.24)

Os elementos relevantes da matriz densidade são obtidos a partir das seguintes equações:

$$egin{array}{lll} n_A &=& \displaystyle\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} raket{j,\sigma} a_{c\sigma}^\dagger a_{c\sigma} \ket{\sigma,j}, \ & n_B &=& \displaystyle\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} raket{j,\sigma} b_{c\sigma}^\dagger b_{c\sigma} \ket{\sigma,j}, \ & n_{A-B} &=& \displaystyle\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} raket{j,\sigma} a_{c\sigma}^\dagger b_{c\sigma} \ket{\sigma,j}, \ & n_{A=B} &=& \displaystyle\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_\sigma} raket{j,\sigma} a_{c\sigma}^\dagger b_{c+1\sigma} \ket{\sigma,j}. \end{array}$$

Substituindo (7.22)-(7.20) nas expressões acima, obteremos

$$n_A = \frac{1}{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v_A - v_B}{\left|\varepsilon_{\sigma,j} - \frac{1}{2}(v_A + v_B)\right|}\right), \tag{7.25}$$

$$n_B = \frac{1}{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v_A - v_B}{\left|\varepsilon_{\sigma,j} - \frac{1}{2}(v_A + v_B)\right|}\right),$$
 (7.26)

$$n_{A-B} = \frac{1}{L} \sum_{\sigma=1}^{N_{\sigma}} \frac{t_1 + t_2 \cos(k_j)}{\left|\varepsilon_{\sigma,j} - \frac{1}{2}(v_A + v_B)\right|}, \tag{7.27}$$

$$n_{A=B} = \frac{1}{L} \sum_{\sigma=1} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \frac{t_2 + t_1 \cos(k_j)}{\left| \varepsilon_{\sigma,j} - \frac{1}{2} (v_A + v_B) \right|}, \tag{7.28}$$

respectivamente. Como cada célula (de dois átomos) se repete ao longo da cadeia, (7.6), podemos escrever a densidade e o parâmetro de ordem, (6.5), no i-ésimo sítio como

$$n_{i} = \frac{N}{L} - \frac{1}{2} (v_{i}^{s} - v_{i+1}^{s}) \frac{1}{L} \sum_{\sigma=1, j} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \frac{1}{\left| \varepsilon_{\sigma, j} - \frac{1}{2} (v_{i}^{s} + v_{i+1}^{s}) \right|}, \tag{7.29}$$

 \mathbf{e}

$$d_{i} = 2\frac{1}{L}w_{i,i+1}^{s} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \frac{1 - \cos(k_{j})}{|\varepsilon_{\sigma,j} - \frac{1}{2}(v_{i}^{s} + v_{i+1}^{s})|}.$$
 (7.30)

Estas duas expressões, mais (7.22), é tudo que precisamos para evitarmos o uso de programas de diagonalização numérica de matrizes, pelo menos para os casos mais interessantes para este trabalho.

Capítulo 8

Aproximação da Densidade Local

O esquema Kohn-Sham constitue uma maneira prática de implementar a teoria do funcional da densidade, desde que disponível uma aproximação precisa para a energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Em seu artigo original, Kohn e Sham [20] proporam a hipótese de que cada pequeno volume de um sistema eletrônico (tão pequeno que a densidade de carga possa ser considerada constante no seu interior) contribue com a mesma energia de troca e correlação que um volume igual de um gás de elétrons homogêneo de mesma densidade. Com esta hipótese, o funcional da energia de troca-correlação é aproximado por

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \left. e_{xc}^{ ext{hom}}(n)
ight|_{n=n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

em que $e_{xc}^{\text{hom}}(n)$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons de densidade n. Esta é a aproximação da densidade local (LDA), como apresentamos no Cap. 8. Formas aproximadas para $e_{xc}^{\text{hom}}(n)$ são conhecidas desde muito tempo. Resultados numéricos, aproximadamente exatos, de cálculos de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo por Ceperley e Alder [58], foram parametrizados por Perdew e Zunger [59] por uma fórmula analítica simples. Recentemente, parametrizações mais acuradas têm sido propostas por Ortiz e Ballone [60]. Estas fórmulas, não obstante serem diferentes, na faixa de densidade relevante para aplicações em matéria-condensada, geram resultados semelhantes.

Analogamente, para uma rede discreta 1D descrita pelo modelo de Hubbard-Peierls, pode-

mos definir a aproximação da densidade local como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \sum_{i=1}^{L} e_{xc}^{\text{hom}}(n)|_{n \to n_i},$$
(8.1)

em que $e_{xc}^{\text{hom}}[n]$ é a energia de troca e correlação por sítio do sistema homogêneo, que é definido pela rede de Hubbard

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$$
(8.2)

no limite em que $L\to\infty$. O objetivo deste capítulo é obter uma parametrização para a energia de troca-correlação $e_{xc}^{\rm hom}[n]$.

8.1 Equações de Lieb e Wu

No limite termodinâmico a energia do estado fundamental do modelo de Hubbard para $N_{\uparrow}=N_{\downarrow},\ N/L\leq 1,$ em que $N=N_{\uparrow}+N_{\downarrow},$ é obtida resolvendo as equações de Lieb e Wu [62]:

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \frac{8}{u}\cos(k) \int_{-Q}^{+Q} dk' \rho(k') \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{2nu}{\left[4\left(\sin k - \sin k'\right)\right]^2 + 4n^2u^2}\right), (8.3)$$

$$n = \int_{-Q}^{+Q} dk \rho(k), \tag{8.4}$$

$$E[t, U, n] = -2tL \int_{-Q}^{+Q} dk \cos(k) \rho(k), \qquad (8.5)$$

em que u = U/t. Para cada limite de integração Q, estas equações dão a densidade de estados (no espaço-k), a densidade eletrônica (n = N/L) e a energia, respectivamente.

No caso especial em que U=0 temos

$$\rho(k) = \frac{1}{\pi},\tag{8.6}$$

e portanto a energia do sistema é dada por

$$\frac{E[t,0,n]}{L} = -\frac{4}{\pi}t\sin(\frac{1}{2}\pi n). \tag{8.7}$$

No limite oposto, $U \to +\infty$,

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi},\tag{8.8}$$

e portanto

$$\frac{E[t, +\infty, n]}{L} = -\frac{2}{\pi}t\sin(\pi n). \tag{8.9}$$

Para outros valores de U não encontramos na literatura algo similar, de modo que dependemos da solução num'erica das equações de Lieb-Wu ou da expansão assintótica [62]

$$\frac{E[t, U, n]}{L} = -\frac{2}{\pi} t \sin(\pi n) - \frac{4 \ln 2}{u} n^2 t \left[1 - \frac{\sin(2\pi n)}{2\pi n} \right] + O\left(\frac{1}{u^2}\right), \tag{8.10}$$

que é válida apenas para $u \gg 1$.

8.2 Parametrização

Neste trabalho propomos que a integral (8.5), para qualquer valor de t, U e n, segue aproximadamente o mesmo padrão das fórmulas (8.7) e (8.9), ou seja

$$\frac{E[t, U, n]}{L} = -\alpha(u)t \sin\left[\beta(u)n\right],\tag{8.11}$$

em que α e β são funções unicamente de u = U/t. Por outro lado, podemos eliminar uma das incógnitas, α ou β , acrescentando a hipótese de que

$$\alpha(u)\beta(u) = 2 \tag{8.12}$$

também seja válida para todos valores de u. Sabemos das Eqs.(8.7) e (8.9) que isto é verdade nos limites U=0 e $U\to\infty$. Deste modo ficamos com

$$\frac{E[t, U, n]}{L} = -2t \frac{\sin\left[\beta(u)n\right]}{\beta(u)}.$$
(8.13)

Como para a banda semi-preenchida, n=1, a dependência exata da energia com U e t é conhecida [62],

$$\frac{E[t, U, 1]}{L} = -4t \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1 + \exp(\omega u/2))},\tag{8.14}$$

, em que J_0 e J_1 são as funções de Bessel, podemos determinar $\beta(u)$ resolvendo a equação

$$\frac{\sin\left[\beta(u)\right]}{\beta(u)} = 2 \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1 + \exp(\omega u/2))}.$$
(8.15)

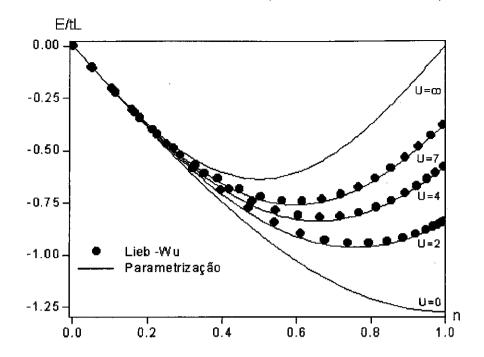


Figura 8.1: Comparação da solução numérica das equações de Lieb-Wu com a parametrização proposta neste trabalho em função da densidade e da interação U, para t=1. Daqui por diante, quando omitirmos o valor do parâmetro t ficará subtendido que ele é igual a unidade.

A Fig.(8.1) mostra que a parametrização (8.13) é muito boa, sendo diferente da solução das equações (8.3)-(8.5) em poucos porcentos. Este resultado é importante porque nos habilita a substituir as equações de Lieb-Wu por uma expressão analítica muito simples e de fácil uso.

As equações (8.3)-(8.5), e portanto (8.13), são válidas apenas para densidades $n \leq 1$. Para obtermos uma parametrização para densidades n > 1 precisaremos fazer uso da transformação partícula-buraco

$$c_{i\sigma} \rightarrow (-1)^i b_{i\sigma}^{\dagger}, \tag{8.16}$$

$$c_{i\sigma}^{\dagger} \rightarrow (-1)^i b_{i\sigma}.$$
 (8.17)

Com esta transformação, o Hamiltoniano de Hubbard

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow},$$
(8.18)

é escrito como

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i+1\sigma} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \hat{n}_{bi\uparrow} \hat{n}_{bi\downarrow} + U \sum_{i=1}^{L} (1 - \hat{n}_{bi}), \tag{8.19}$$

com

$$\hat{n}_{bi} = \sum_{\sigma = \uparrow, \downarrow} \hat{n}_{bi\sigma} \tag{8.20}$$

e

$$\hat{n}_{bi\sigma} = b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i\sigma}. \tag{8.21}$$

Comparando (8.18) com (8.19) podemos concluir que no limite termodinâmico $(L \to \infty)$ a energia do estado fundamental para $0 \le n_b \le 1$ é dada por

$$E[t, U, n_b]/L = -\frac{2}{\beta}t\sin(\beta n_b) + U(1 - n_b).$$

Desde que

$$n=2-n_b$$

temos

$$E[t, U, n]/L = -\frac{2}{\beta}t\sin[\beta(2-n)] + U(n-1), \quad 1 \le n \le 2, \tag{8.22}$$

e portanto

$$E[t, U, n]/L = \begin{cases} -2t \sin[\beta n]/\beta, & n \le 1\\ -2t \sin[\beta(2-n)]/\beta + U(n-1), & 1 < n \le 2 \end{cases}$$
(8.23)

8.3 Aproximação da Densidade Local

Como comentamos no início deste capítulo, em analogia com o caso contínuo, podemos definir a aproximação da densidade local para uma rede de Hubbard como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \sum_{i=1}^{L} e_{xc}^{\text{hom}}(n)|_{n \to n_i}, \tag{8.24}$$

em que $e_{xc}^{\text{hom}}[n]$ é a energia de troca e correlação por sítio do sistema homogêneo, i.e.,

$$e_{xc}^{\text{hom}}(n) = \frac{T[t, U, n] - T_s[t, U, n] + U_{ee}[t, U, n] - U_H[t, U, n]}{L},$$
(8.25)

sendo T e U_{ee} a energia cinética do sistema interagente e a energia da interação elétron-elétron, respectivamente. Ainda, T_s é a energia cinética de um sistema não-interagente e U_H é a energia de Hartree.

Uma vez que no regime homogêneo

$$\begin{split} T[t,U,n] + U_{ee}[t,U,n] &= E[t,U,n], \\ U_H[t,U,n] &= \frac{U}{4}n^2L, \\ T_s[t,U,n] &= E[t,U=0,n], \end{split}$$

temos que

$$e_{xc}^{\text{hom}}(n) = -\frac{2}{\beta}t\sin[\beta\zeta(n)] + \frac{4}{\pi}t\sin[\frac{\pi}{2}\zeta(n)] - \frac{U}{4}\zeta(n)^2,$$
 (8.26)

com

$$\zeta(n) = \begin{cases} n, & 0 \le n \le 1, \\ 2 - n, & 1 < n \le 2. \end{cases}$$
 (8.27)

A Fig.(8.2) mostra o comportamento de e_{xc}^{hom} em função da densidade e da correlação eletrônica U.

8.4 Potencial de Troca-Correlação

Tomando a derivada do funcional (8.24) com respeito a d_i e n_i , obteremos que os potenciais de troca e correlaç ão não-local e local são

$$w_{i,i+1}^{xc} = 0 (8.28)$$

 \mathbf{e}

$$v_i^{xc}[n] = \begin{cases} -2t\cos(\beta n_i) + 2t\cos(\pi n_i/2) - Un_i/2, & 0 \le n_i < 1, \\ 0, & n_i = 1, \\ +2t\cos[\beta(2-n_i)] - 2t\cos[\pi(2-n_i)/2] + U(2-n_i)/2, & 1 < n_i \le 2, \end{cases}$$
(8.29)

respectivamente. De acordo com a Fig.(8.3), v_i^{xc} apresenta uma discontinuidade em $n_i=1$. Este fato terá consequências importantes como veremos nos próximos Capítulos.

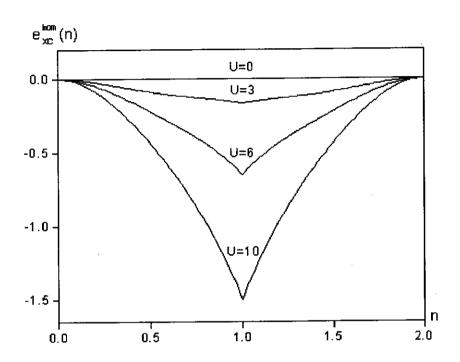


Figura 8.2: Energia de troca e correlação por partícula para um gás homogêneo de elétrons na cadeia de Hubbard unidimensional em função da densidade eletrônica e interação eletrônica U.

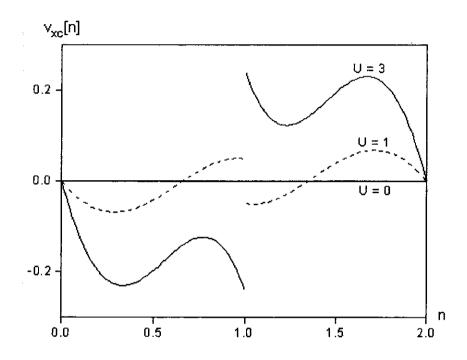


Figura 8.3: Potencial de troca-correlação em função da densidade eletrônica. Observa-se uma discontinuidade em n=1 para U>0.

Parte III

Aplicação

Capítulo 9

Isolante de Mott

Como primeira aplicação do formalismo DFT desenvolvido nos capítulos anteriores estudaremos o gap do isolante de Mott [63][64] do modelo de Hubbard. Especifica-se um isolante como sendo um material em que a condutividade elétrica vai a zero em um campo elétrico estático (fraco) a temperatura zero (T=0 Kelvin). O transporte de carga no estado sólido é devido aos elétrons e estes estão sujeitos à interação de Coulomb com os íons e outros elétrons. Correspondentemente, numa primeira categoria de isolantes encontramos os isolantes de Bloch-Wilson (ou isolantes de banda), Peierls, e isolantes de Anderson, que podem ser entendidos em termos de elétrons independentes que interagem com o campo eletrostático dos íons. Isolantes de Mott constituem uma segunda categoria, em que o comportamento isolante é entendido como um fenômeno cooperativo de muitos-elétrons.

Na ausência de emparelhamento eletrônico um isolante pode ser caracterizado por um gap para excitações de carga nos estados em que as funções de onda das excitações se extendem espacialmente sobre todo o material. Este gap a temperatura-zero estabelece uma escala de energia que nos permite distinguir entre bons condutores ("metais") e maus condutores ("isolantes") quando material está a uma temperatura finita. Neste capítulo nos dedicaremos ao cálculo do gap de Mott-Hubbard através do formalismo DFT na aproximação da densidade local, antes, porém, deduziremos a equação do gap no contexto ab initio [1].

9.1 Introdução

Consideremos um sistema isolante com N elétrons preenchendo completamente as bandas de valência. A energia total correspondente é denotada por E_N . Se um elétron da banda de valência de maior energia é removido para o infinito a energia do sistema passa a ser E_{N-1} , o que faz com que a energia mínima para tirar um elétron do cristal, o potencial de ionização I, seja igual a

$$I = E_{N-1} - E_N. (9.1)$$

Se um elétron originalmente no infinito é introduzido no estado de menor energia da banda de condução, a mudança na energia é a afinidade eletrônica,

$$A = E_N - E_{N+1}. (9.2)$$

Então I-A é igual (desprezando os efeitos da interação elétron-buraco) à energia do gap descrevendo as menores excitações do isolante, i.e.,

$$\Delta = I - A \equiv E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N. \tag{9.3}$$

Para um sistema não-interagente de N partículas, a diferença I-A é facilmente calculada, sendo¹

$$\Delta_{U=0} = \epsilon_{N/2+1}(N) - \epsilon_{N/2}(N), \tag{9.4}$$

em que $\epsilon_m(N)$ é o m-ésimo nível de partícula-independente.

Para o caso interagente, podemos escrever I e A em função do potencial químico tal que, deprezando termos da ordem de 1/V (V \equiv volume), temos

$$\Delta \simeq -\mu(N-\delta) + \mu(N+\delta), \tag{9.5}$$

em que o limite $\delta \to 0^+$ está implícito. Agora, pelo significado da equação básica da teoria do funcional da densidade,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})}\Big|_{N} = \mu(N),\tag{9.6}$$

¹Consideraremos sistemas em que o número de elétrons com spin down é igual ao número de elétrons com spin up.

e portanto

$$\Delta \simeq \left\{ \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \right\}_{n=n_0}. \tag{9.7}$$

Inserindo nesta expressão a representação fundamental do funcional da energia, i.e.,

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_{xc}[n],$$

obteremos

$$\Delta \simeq \left\{ \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \right\}_{n=n_0} + \left\{ \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} \right\}_{n=n_0}, \tag{9.8}$$

em que as derivadas dos funcionais são calculadas no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ do isolante de N partículas.

Para sistemas não-interagentes, (9.8) se reduz a

$$\Delta_{\text{n\u00e1a}\text{o-inter.}} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \bigg|_{N+\delta} - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \bigg|_{N-\delta}. \tag{9.9}$$

Por outro lado, se calculada no estado fundamental de um sistema interagente de densidade $n_0(\mathbf{r})$, o lado direito de (9.9) é exatamente o gap KS

$$\Delta_{KS} = \left\{ \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \right\}_{n=n_0}, \tag{9.10}$$

que por (9.4) é

$$\Delta_{KS} = \epsilon_{N/2+1}^{KS}(N) - \epsilon_{N/2}^{KS}(N). \tag{9.11}$$

Escrevendo o último termo de (9.8) como

$$\Delta_{xc} \equiv v_{xc}^{(+)} - v_{xc}^{(-)} = \left\{ \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} \right\}_{n=r_0}, \tag{9.12}$$

finalmente obtemos a equação do gap

$$\Delta \simeq \Delta_{KS} + \Delta_{xc}. \tag{9.13}$$

Se para um isolante as equações KS são resolvidas usando a aproximação da densidade local para v_{xc} , o gap resultante é muito pequeno, com erros tipicamente da ordem de 40 - 50% em

comparação com o experimento. Desde que (9.13) é uma aproximação muito boa para o gap experimental de sólidos, para muitos o erro encontrado pode vir de duas fontes: (i) existe uma discontinuidade Δ_{xc} que a LDA não consegue capturar, ou (ii) o valor Δ_{KS}^{LDA} não é igual ao gap Δ_{KS} exato. Os resultados a serem apresentados neste capítulo sugerem que o problema não está na LDA em si, mas sim no sistema referência adotado para sua construção - o gás homogêneo de elétrons.

9.2 Sistema Não-Homogêneo

Consideramos primeiramente sistemas não-homogêneos em que a "não-homogeneidade" é devida apenas ao tamanho finito da rede. Calculamos o gap a partir da definição exata

$$\Delta = I - A \equiv E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N, \tag{9.14}$$

como também por

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc}.\tag{9.15}$$

Os resultados, Fig.(9.1), mostram que a discontinuidade Δ_{xc} do potencial de troca-correlação, Fig.(8.3), contribui significadamente para o gap de Mott, sendo esta contribuição maior conforme aumentamos a correlação eletrônica U ou/e quando aumentamos o tamanho da rede.

9.3 Sistema Homogêneo

Nesta seção estudaremos o comportamento do gap de Mott-Hubbard no limite da rede infinita. Os resultados serão comparados com os resultados exatos dados por [62]

$$\Delta = 0 \tag{9.16}$$

para $n \neq 1$, e [65]

$$\Delta = U - 4t + 8t \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J_1(\omega)}{\omega(1 + \exp(\omega u/2))},\tag{9.17}$$

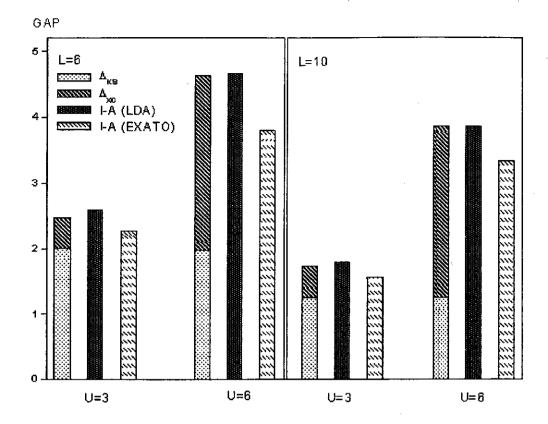


Figura 9.1: Gap na banda semi-preenchida do modelo de Hubbard. A descontinuidade Δ_{xc} do potencial de troca-correlação contribui significadamente para o gap de Mott, sendo esta contribuição maior conforme aumentamos a correlação eletrônica U ou/e quando aumentamos o tamanho da rede. A diferença entre I-A (LDA) e $\Delta_{KS}+\Delta_{xc}$, mais notável na cadeia de 6 sítios, é devida ao fato das redes serem pequenas.

em que como J_1 é a fração de Bessel de primeira ordem, como também com as expansões assintóticas [66]

$$\Delta = U - 4t + 8\ln(2)t^2/U, \quad U/t > 6,$$
 (9.18)

$$\Delta = \frac{8}{\pi} \sqrt{Ut} \exp(-2\pi t/U), \quad U/t < 2, \tag{9.19}$$

para n=1. Desde que para o sistema homogêneo os resultados LDA para a energia são iguais aos da parametrização, usaremos esta última para efetuar os cálculos.

9.3.1 Metal

Quando $N+1 \le L$ temos que também N e N-1 são menores que L, e portanto $n'=N'/L \le 1$, com $N'=N\pm 1$, N. Assim devemos calcular (9.7) com a expressão

$$E[N'] = -2tL \frac{\sin\left[\beta(u)N'/L\right]}{\beta(u)}, \ N' \le L. \tag{9.20}$$

Substituindo (9.20) em (9.7) e usando a série de Taylor

$$\sin(x+\delta) = \sin(x) + \cos(x)\delta - \sin(x)\frac{\delta^2}{2!} + O(\delta^3), \tag{9.21}$$

em que $x = \beta(u)n$ e $\delta = \pm \beta(u)/L$, obteremos no limite $L \to +\infty$ que

$$\Delta = 0, \tag{9.22}$$

para qualquer valor de U.

Similarmente, quando $N-1 \geq L$ temos que também N e N+1 são maiores que L, e portanto $n'=N'/L \geq 1$. Deste modo,

$$E[N'] = -2Lt \frac{\sin[\beta(u)(2 - N'/L)]}{\beta(u)} + U(N' - L), \ N' \le L, \tag{9.23}$$

e assim

$$\Delta = 0. \tag{9.24}$$

Resumindo, para $n = N/L \neq 1$, a LDA prevê que o modelo de Hubbard 1D homogêneo é um metal, resultado que está de acordo com os cálculos exatos encontrados na literatura, (9.16).

9.3.2 Isolante de Mott

Diferente dos casos anteriores, se N = L temos que N - 1 < L e N + 1 > L, e portanto o cálculo de (9.7) envolverá tanto (9.20) como (9.23). A LDA prevê então um gap na banda de

energia com uma largura de

$$\Delta \equiv \Delta_{xc} = U + 4t \cos[\beta(U/t)]. \tag{9.25}$$

A Fig.(9.2) mostra que os resultados da LDA são bons² e que reproduzem satisfatoriamente o comportamento do gap de Mott *versus* correlação eletrônica.

Na década de 80, Gunnarsson e Schönhammer [57] proporam o funcional

$$E_{xc}^{GS-LDA}[n] = -CU \sum_{i=1}^{L} n_i^{4/3}$$
 (9.26)

como uma extensão da LDA ab initio para o modelo de Hubbard.³ Nesta pseudo-LDA, e_{xc}^{hom} é proporcional a $n^{4/3}$ e o prefator C é fixado em $2^{-4/3}$ para que (9.26) seja exata para a banda cheia (N=2L). A Fig.(9.2) mostra que esta "LDA", baseada no gás homogêneo de elétrons, fracassa totalmente em estimar o gap de Mott. Isto porque (9.26) é um funcional contínuo e portanto $\Delta_{xc}^{GS-LDA} \equiv 0$.

Destes resultados podemos concluir que o problema do gap, como levantado no fim da seção 9.1, não é devido à aproximação da densidade local em sí, (4.9), e sim à escolha do sistema referência para sua construção. Isto significa que o mais adequado seria usar uma aproximação, seja ela local ou não, baseada num sistema referência de mesma natureza do sistema eletrônico em estudo, isto é, um referencial isolante para os isolantes e um metálico (o gás homogêneo de elétrons, por exemplo) para os condutores.⁴ Não é por menos que a LDA ab initio funciona tão

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{2} \sum_{\sigma = \uparrow, \downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma}^{} + h.c) + U \sum_{i=1}^{2} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow}^{} + \sum_{i=1}^{2} v_{i} \widehat{n}_{i}^{},$$

verificamos que para cada sistema, caracterizado pelo número de elétrons N, existe um funcional $E_{xc}^N[n]$ específico. Ou seja, o número de elétrons determina a forma do funcional, i.e., $N \to E_{xc}^N[n]$.

²Desde que a parametrização é muito boa para sistemas homogêneos com densidades $n \approx 1$, Fig.(8.1), podería-se esperar que os resultados fossem melhores. O porque deste resultado está no fato de que no cálculo do gap, (9.14), trabalhamos com diferenças de energias muito grandes (o sistema é "infinito"!) tal que desvios de poucos porcentos na parametrização da energia levam à grandes erros no cálculo do gap. De todos modos, é possível na aproximação da densidade local reproduzir exatamente a energia e o gap do sistema homogêneo desde que a parametrização, Fig.(8.1), seja exata.

 $^{^3}$ Pela mesma razão, a energia de Hartree é dada por $U_H[n] = 1/2U \sum_{i=1}^L n_i^2.$

⁴O ideal seria um funcional $E_{xc}[n]$ específico para cada sistema de N de elétrons. Por exemplo, ao construirmos o funcional de troca-correlação exato para o modelo de Hubbard de dois sítios,

bem para metais [67] e seja tão decepcionante para isolantes do tipo Mott [68].

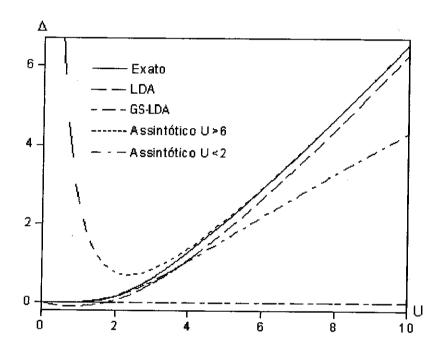


Figura 9.2: Largura do gap da banda de energia do sistema homogêneo em função da correlação U e preenchimento eletrônico n.

Capítulo 10

Potencial Binário

Neste capítulo usaremos a LDA para estudar o estado fundamental do modelo de Hubbard não-homogêneo

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma}^{\dagger} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i=1}^{L} v_{i} \widehat{n}_{i},$$
 (10.1)

para a banda semi-preechida (N = L) e

$$v_i = (-1)^i \delta \ . \tag{10.2}$$

As Figs.(10.1)-(10.2) mostram os resultados do cálculo KS da energia do estado fundamental para uma cadeia aberta e fechada, respectivamente, com 6 sítios, 6 elétrons e t=1, em função de δ . Analogamente, as Figs.(10.4)-(10.3) ilustram o comportamento da energia em função da correlação eletrônica U. Enfim, Fig.(10.5), mostramos a variação da densidade do estado fundamental em função de U para a cadeia fechada de 6 sítios e 6 elétrons. Todas estas figuras mostram que o esquema KS converge desde que $\delta \neq 0$, para U fixo, não seje menor que um certo $\delta_c(U)$ crítico ou que U, para $\delta \neq 0$ fixo, não seja maior que $U_c(\delta)$.

A Fig.(10.5) indica que o problema da não-convergência do cálculo KS está relacionado com as densidades KS convergirem rapidamente para $n_i = 1$, a densidade do sistema homogêneo. Assim sendo, podemos determinar a curva $U_c(\delta)$, ou $\delta_c(U)$, pela condição

$$v_{i+1}^s - v_i^s = v_{i+1} - v_i + U(n_{i+1} - n_i)/2 + v_{i+1}^{xc}[n] - v_i^{xc}[n] \equiv 0,$$
(10.3)

já que somente neste caso o esquema KS reproduz a densidade do sistema homogêneo. Para $U < U_c$ e i ímpar temos $v_{i+1} > v_i$ e portanto $n_i > 1 > n_{i+1}$. Então, quando $U \to U_c$, $n_{i+1} \to 1^-$ e $n_i \to 1^+$, e

$$2\delta = U_c + 4t\cos\beta(U_c/t),\tag{10.4}$$

que é exatamente a discontinuidade do potencial xc, Fig.(8.3), ou o gap de Mott, Fig.(9.2), Eq.(9.25). O significado da curva universal $U_c(\delta)$, no sentido que independe do tamanho da rede, está ilustrado na Fig.(10.6).

 $^{^1}$ A existência da curva (δ_c, U_c) depende da razão N/L. Para $N/L \le 1/2$ ou $N/L \ge 3/2$ o esquema KS converge já que sempre teremos $n_i < 1$ ou $n_i > 1$, respectivamente.

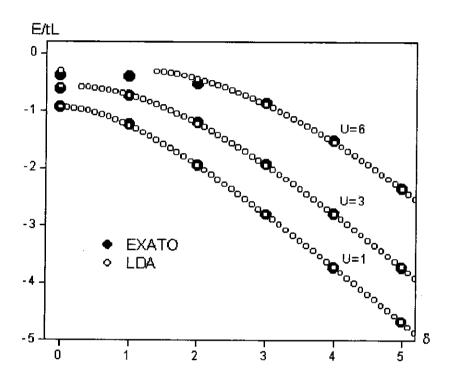


Figura 10.1: Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de uma cadeia de Hubbard aberta de 6 sítios, 6 elétrons, t=1, em função de δ . Para U=3 e 6 existe um valor $\delta_c(U)$ abaixo do qual o cálculo KS não converge. Para $\delta > \delta_c$ os resultados da LDA são muito bons, apesar da forte não-homogeneidade dos sistemas.

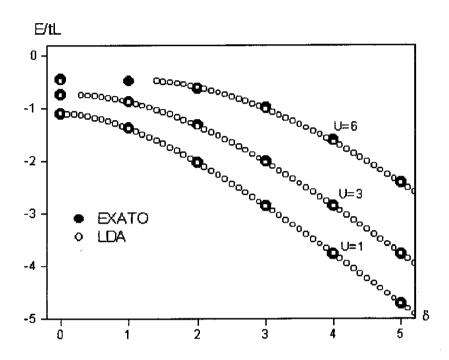


Figura 10.2: Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de uma cadeia de Hubbard fechada de 6 sítios, 6 elétrons, t=1, em função de δ . Como na cadeia aberta, para U=3 e 6 existe um valor δ_c abaixo do qual o cálculo KS não converge, para $\delta>\delta_c$ os resultados da LDA são muito bons. As energias da cadeia fechada são menores do que as da cadeia aberta devido à contribuição adicional, para a energia cinética, dos elétrons que tunelam do sítio 1 para o 6 (e vice-versa) devido a condição de contorno periódica.

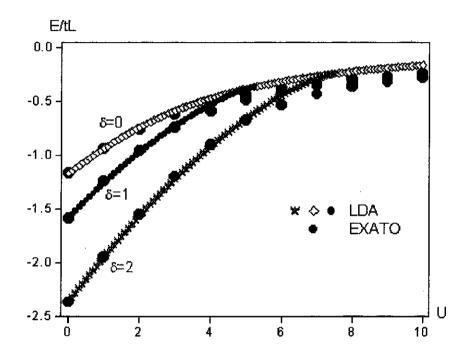


Figura 10.3: Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de uma cadeia de Hubbard aberta de 6 sítios, 6 elétrons, t=1, em função da correlação eletrônica U. Para $\delta=1$ e 2 existe um valor $U_c(\delta)$ acima do qual o cálculo KS não converge. Para $U< U_c$ os resultados da LDA são muito bons.

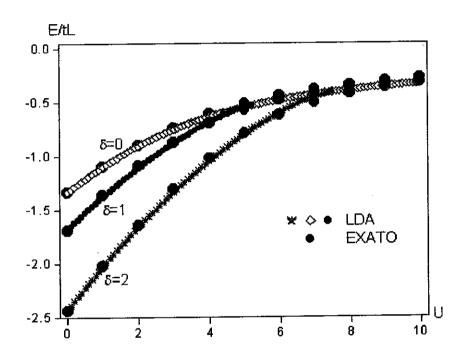


Figura 10.4: Resultados da LDA e diagonalização exata para a energia do estado fundamental de uma cadeia de Hubbard fechada de 6 sítios, 6 elétrons, t=1, em função da correlação eletrônica U. Como na cadeia aberta, para $\delta=1$ e 2 existe um valor $U_c(\delta)$ acima do qual o cálculo KS não converge. Para $U < U_c$ os resultados da LDA são muito bons.

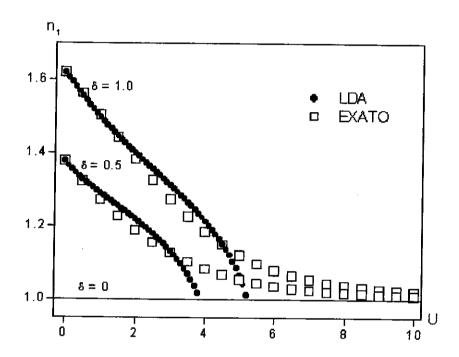


Figura 10.5: Comportamento da densidade em função da correlação nos sítios ímpares de cadeias de Hubbard de 6 sítios, 6 elétrons, com potenciais binários e condição de contorno periódica. t=1.

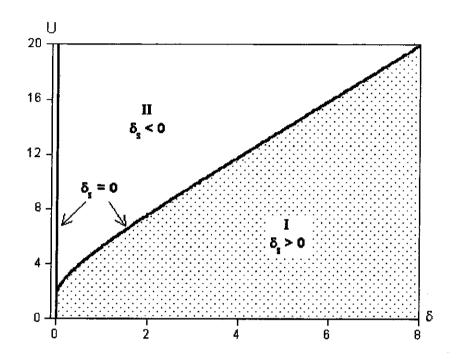


Figura 10.6: A condição $\delta_s=(v_{i+1}^s-v_i^s)/2=0$ define a linha (δ_c,U_c) que separa o espaço (δ,U) em duas regiões. O esquema KS com a LDA converge apenas para pontos (δ,U) situados na região pontilhada (região I) e na linha $\delta_s=0$ se $\delta=0$. t=1.

Capítulo 11

Dimerização

Enfim, neste capítulo nos dedicaremos ao estudo do estado fundamental do modelo de Hubbard-Peierls,

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + U \sum_{i=1}^{L} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow} - \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1} \widehat{d}_{i} + \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1}^{2},$$
(11.1)

no que diz respeito à competição entre a interação elétron-fônon (w) e a elétron-elétron (U).

A priori, não é óbvio que um modelo tão simples como este possa descrever consistentemente um conjunto de dados tais como a amplitude de dimerização, gap ótico, constante de força renormalizada e experimentos de ressonância magnética. Não obstante, isto parece ser o caso, e mais surpreendentemente, a parametrização deduzida para moléculas orgânicas pequenas [72][73] pode ser usada para polímeros conjugados. Estes valores são $t=2.9~{\rm eV}~{\rm e}~K=9.1/{\rm eV}$ [74]. Para o termo de Hubbard, a partir da comparação dos cálculos variacionais com os dados experimentais foi estimado que $2.5 \le U/t \le 3$ [75]. Cálculos ab initio [76] concordam com os valores destes parâmetros. Baseando-nos nestes resultados, estudaremos o problema da dimerização para $t=1, U \le 3, K \lesssim 4~{\rm e}~w \lesssim 0.15$.

11.1 LDA

O comportamento da energia do estado fundamental com o potencial de dimerização w está mostrado na Fig.(11.1). Nesta ilustração, a diagonalização numérica exata¹ e o cálculo KS-LDA prevêm um estado fundamental dimerizado, caracterizado pelo parâmetro $w_0(t, U, K)$ que minimiza a energia total E(t, w, U, K) do sistema. Para w = 0 temos que a energia calculada com a LDA é diferente da exata, uma consequência da rede ser finita.²

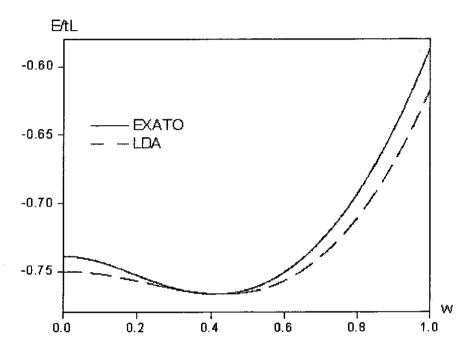


Figura 11.1: Energia do estado fundamental de uma cadeia Hubbard-Peierls em função do acoplamento elétron-fônon. A quebra espontânea de simetria é caracterizada pelo fato de que sem um campo externo a energia total do sistema possui um mínimo para $w = w_0 \neq 0$.

A Fig.(11.2) mostra a dependência de w_0 com K para alguns valores da correlação eletrônica. Por estes resultados vemos claramente que a aproximação da densidade local é incapaz de reproduzir a dependência de w_0 com K e U: a LDA prevê que a dimerização w_0 independe da correlação eletrônica U. Para que o formalismo da DFT capture o efeito da interação eletrônica

¹As soluções exatas para as cadeias de 6 sítios foram obtidas adaptando o programa de M.F. Silva [71] para incluir o termo da interação elétron-fônon.

²Quando $L \to \infty$ a energia calculada com a LDA converge para a energia exata.

na dimerização é necessário construir uma aproximação melhor para o funcional da energia de troca-correlação. Esta aproximação têm que ser tal que o potencial não-local w_{ii+1}^s acople a correlação U à interação elétron-fônon $w_{i,i+1}$.

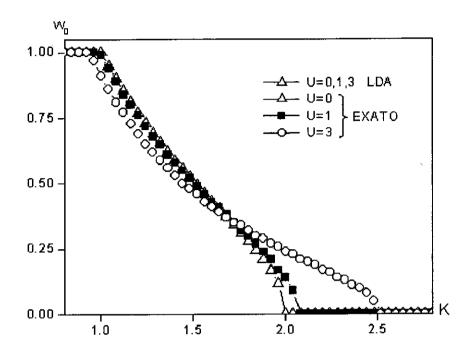


Figura 11.2: Dependência da dimerização w_0 em função da constante elástica K e correlação eletrônica U no modelo de Hubbard-Peierls. A região interessante é aquela abaixo da linha $w_0 = 0.1$, para qual é aceitável a aproximação harmônica para a energia elástica e a linearização da interação elétronfônon.

11.2 Funcional do Parâmetro de Ordem

Neste capítulo proporemos uma aproximação para a energia de troca e correlação E_{xc} que nos possibilitará tratar mais adequadamente o problema da dimerização no contexto do modelo de Hubbard-Peierls. Para isto, escreveremos a aproximação como um funcional da densidade n_i e do parâmetro de ordem

$$d_{i} = \sum_{\sigma} \left\langle c_{i+1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - c_{i-1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right\rangle. \tag{11.2}$$

Como primeiro passo na busca de tal aproximação escreveremos

$$E_{xc}[n,d] = E_{xc}^{LDA}[n] + \Delta E_{xc}[d],$$
 (11.3)

em que $\Delta E_{xc}[d]$ é uma pequena correção à aproximação da densidade local. Nosso plano é construir $\Delta E_{xc}[d]$ interpolando os resultados exatos conhecidos: a) sistema não-dimerizado (w=0) e b) sistema totalmente dimerizado (w=t), ambos sistemas com $v_i=0$, N=L=4n+2 e condição de contorno periódica.

11.2.1 Interpolação Polinomial Simples

Entre tantas interpolações possíveis, a que nos parece mais adequada para a situação seria uma interpolação polinomial do tipo

$$\Delta E_{xc}^{I}[d] = \sum_{i=1}^{L} \sum_{l=0}^{\infty} a_l d_i^l, \tag{11.4}$$

em que o número de coeficientes a_l 's a ser mantido na interpolação dependerá do número de informações que temos sobre o problema. Por momento, desde que o estado fundamental do sistema dimerizado é degenerado temos

$$\Delta E_{xc}^{I}[d] = \Delta E_{xc}^{I}[-d], \qquad (11.5)$$

e portanto

$$a_1 = a_3 = \dots = a_{2n+1} = \dots = 0.$$
 (11.6)

No estado não-dimerizado o parâmetro de ordem d_i é nulo, assim

$$\Delta E_{xc}^{I}[d=0]/L = a_0, \tag{11.7}$$

constante que podemos considerar como sendo uma correção à aproximação da densidade local. Como para cadeias muito longas a LDA é exata, neste limite

$$a_0 = 0 \ (L \to \infty).$$

Entretanto, a fim de testar o formalismo, quando possível usaremos

$$a_0 = E_{GS}^{EXATO} - E_{GS}^{LDA}. (11.8)$$

Agora, a única fonte de informação que nos resta é o sistema totalmente dimerizado. Neste caso, a energia total de uma rede de L sítios é

$$\overline{E}_{GS}^{EXATO} = \frac{L}{2} \left(\frac{U - \sqrt{U^2 + 64t^2}}{2} \right) + \overline{E}_{p-p}, \tag{11.9}$$

em que \overline{E}_{p-p} é a energia elástica³ armazenada no gás de dímeros. Ainda, temos que o parâmetro de ordem é

$$\overline{d}_i^{EXATO} = \frac{8t}{\sqrt{U^2 + 64t^2}} (-1)^i. \tag{11.10}$$

Com duas informações podemos no máximo obter uma interpolação polinomial do tipo

$$\Delta E_{xc}^{I}[d] = \sum_{i=1}^{L} (a_0 + a_i d_i^l + a_m d_i^m), \qquad (11.11)$$

em que l e m, com m > l, são números pares.

Impondo que para o sistema totalmente dimerizado a energia de troca-correlação é exata, tal que

$$\overline{E}_{GS}^{KS} = \overline{E}_{GS}^{EXATO} \tag{11.12}$$

е

$$\overline{d}_{i}^{KS} = \overline{d}_{i}^{EXATO}, \tag{11.13}$$

podemos determinar a_l e a_m resolvendo

$$\overline{T}_{s} + U_{H}[n] - \sum_{i=1}^{L} t \overline{d} + E_{xc}^{LDA}[n] + \sum_{i=1}^{L} (a_{0} + a_{i} \overline{d}^{i} + a_{m} \overline{d}^{m}) = \frac{L}{2} \left(\frac{U - \sqrt{U^{2} + 64t^{2}}}{2} \right) 11.14$$

$$\frac{4}{L} (t + \overline{w}^{xc}) \sum_{j=1}^{L/2} \frac{1 - \cos k_{j}}{\sqrt{4t^{2} + 2\overline{w}^{xc}(2t + \overline{w}^{xc})(1 - \cos k_{j})}} = \overline{d},$$
(11.15)

$$E_{p-p} = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{L} w_{i,i+1}^2$$

é válida apenas para pequenos valores de $w_{i,i+1}$, caso contrário deve-se acrescentar termos não-harmônicos à expansão.

³A expressão

respectivamente. Nestas expressões,

$$\overline{T}_s = 4 \sum_{j=1}^{L/2} \sqrt{4t^2 + 2\overline{w}^{xc}(2t + \overline{w}^{xc})(1 - \cos k_j)},$$
 (11.16)

$$\overline{w}^{xc} = la_l \overline{d}^{l-1} + ma_m \overline{d}^{m-1}, \tag{11.17}$$

em que

$$k_j = [2j - 1 + (-1)^j] \frac{\pi}{L},$$
 (11.18)

e

$$\overline{d} = \frac{8t}{\sqrt{U^2 + 64t^2}}. (11.19)$$

Resolver (11.14) e (11.15), com (11.17), é muito complicado. Ao invés disto, primeiro determinaremos o valor de \overline{w}^{xc} de modo que (11.15) seje satisfeita, e então, resolvendo (11.14) e (11.17),

$$\begin{cases}
 a_{l}\overline{d}^{l} + a_{m}\overline{d}^{m} = y - a_{0}, \\
 la_{l}\overline{d}^{l-1} + ma_{m}\overline{d}^{m-1} = \overline{w}^{xc},
\end{cases} (11.20)$$

obteremos que

$$a_l = -\frac{\overline{w}^{xc}d + (y - a_0)m}{(m - l)d^l},$$
 (11.21)

$$a_m = +\frac{\overline{w}^{xc}d + (y - a_0)l}{(m - l)d^m},$$
 (11.22)

com

$$y = \frac{1}{4} (U - \sqrt{U^2 + 64t^2}) + \frac{2t}{\beta} \sin \beta - \frac{4t}{\pi} - \overline{w}^{xc} d$$
$$+ \frac{4}{L} \sum_{j=1}^{L/2} \sqrt{4t^2 + 2\overline{w}^{xc} (2t + \overline{w}^{xc}) (1 - \cos k_j)}. \tag{11.23}$$

11.2.2 Interpolação Polinomial Composta

Nesta seção apresentaremos um truque que nos permitirá construir uma interpolação (11.4) com um número de coeficientes maior do que os vínculos ou informações disponíveis. Isto é

interessante porque é de se esperar que uma expansão polinomial com mais termos reproduza melhor o potencial de troca-correlação exato.

Seja $\{(a_{l_I}, a_{m_I})\}$, com $m_I > l_I$, um conjunto de pares de coeficientes de parametrização tal que cada par, i.e.,

$$(a_{l_I}, a_{m_I}) \equiv \Delta E_{xc}^I[d] = \sum_{i=1}^L (a_0 + a_{l_I} d_i^{l_I} + a_{m_I} d_i^{m_I}), \qquad (11.24)$$

satisfaça (11.12) e (11.13). Então, para uma escolha adequada do coeficiente a_0

$$\Delta E_{xc}[d] = \frac{1}{N_I} \sum_{I=1}^{N_I} \Delta E_{xc}^I[d]$$
 (11.25)

também satisfará as condições (11.12) e (11.13). Rotularemos esta aproximação, somada à LDA, de dLDA,

$$E_{xc}^{dLDA}[n,d] = E_{xc}^{LDA}[n] + \Delta E_{xc}[d].$$
 (11.26)

11.3 Aproximações e Resultados

Na construção de funcionais do parâmetro de ordem, (11.25), escolheremos valores para a_0 que além de satisfazer as condições (11.12) e (11.13) também reproduzam a energia exata do estado não-dimerizado. Com esta escolha buscamos tirar de (11.25) a responsabilidade de corrigir a deficiência da LDA em calcular a energia exata do sistema não-dimerizado. O melhor funcional, entre aqueles que serão testados, será apontado pela rede de 6 sítios, sistema que podemos diagonalizar exatamente.

⁴É padrão na química quântica parametrizar modelos modelos ou funcionais (B3LYP, por exemplo) a partir das propriedades de pequenas moléculas e então usar estes parâmetros para moléculas maiores. Além do mais, como citamos no início deste Capítulo, surpreendentemente, parametrizações deduzidas para moléculas orgânicas pequenas podem ser usadas para polímeros conjugados.

A Fig.(11.3) compara os resultados do cálculo KS para os seguintes funcionais candidatos:⁵

$$1 \equiv (2,4), \tag{11.27}$$

$$\mathbf{2} \equiv (2,6), \tag{11.28}$$

$$\mathbf{3} \equiv [(2,4) + (2,6)]/2, \tag{11.29}$$

$$4 \equiv [(2,4) + (2,8)]/2, \tag{11.30}$$

$$\mathbf{5} \equiv [2(2,4) + (6,8)]/3, \tag{11.31}$$

em que (l, m) são definidos por meio da Eq.(11.24).

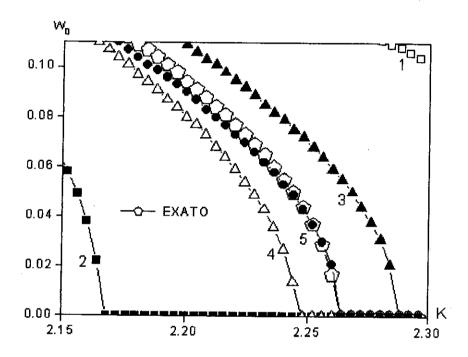


Figura 11.3: Resultados exatos e do cálculo KS, com os funcionais (11.27)-(11.31), para o comportamento da dimerização em função da constante elástica para U=2.

De acordo com a Fig.(11.3), a melhor proposta é o funcional 5, ou

$$\Delta E_{xc}[d] = \sum_{i=1}^{L} (a_0 + \frac{2}{3}a_2d_i^2 + \frac{2}{3}a_4d_i^4 + \frac{1}{3}a_6d_i^6 + \frac{1}{3}a_8d_i^8), \tag{11.32}$$

que também reproduz satisfatoriamente o comportamento da dimerização para outras intensidades da correlação, Fig.(11.4).

⁵Este é apenas uma parte dos funcionais testados.

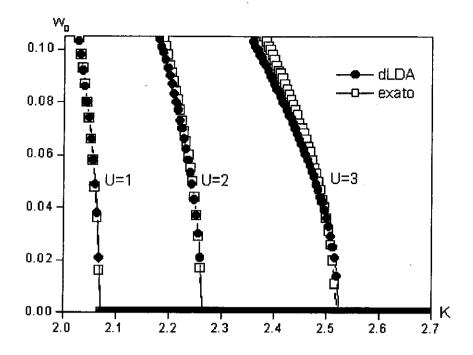


Figura 11.4: Resultados da dLDA para a dimerização em função da constante elástica para alguns valores da correlação eletrônica.

Aplicando agora o funcional (11.32) no estudo de uma cadeia muito grande, $L \sim 1000$, obtemos a Fig.(11.5). Comparando estes resultados com aqueles de 6 sítios, Fig.(11.4), podemos tirar pelo menos três informações interessantes. A primeira é que o aumento do tamanho da rede favorece a dimerização. Esta conclusão é direta se observarmos que no limite termodinâmico a transição do estado dimerizado para o não-dimerizado acontece para valores de K maiores do que aqueles para 6 sítios. Simulações [77] feitas com o funcional híbrido ab initio B3LYP forneceram um comportamento similar para a transição de fase versus tamanho da rede.

A segunda informação se refere a forma como se dá a transição de fase em função da constante de mola. Enquanto para 6 sítios a transição é quase vertical, no limite termodinâmico ela é exponencial, i.e.,

$$w_0 \sim A \exp(-\kappa K), \ \kappa K >> 1, \tag{11.33}$$

em que A e κ dependem de U. Para U=0, W. Mintmire and C.T. White [78], forneceram A=1.472 e $\kappa=0.785$, parâmetros que reproduzem muito bem os dados numéricos obtidos com o nosso programa.

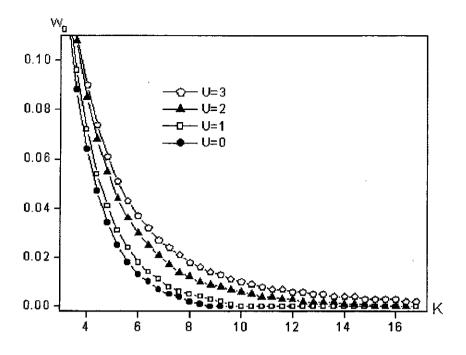


Figura 11.5: Resultados do cálculo KS, na aproximação da dLDA, para a dimerização em função da constante elástica K e da correlação eletrônica U.

A terceira informação, talvez a mais importante, é que a interação eletrônica pode favorecer a dimerização. Este fato é melhor ilustrado através de um gráfico w_0 versus U. Os resultados dLDA mostram que a dimerização é favorecida se aumentarmos U e este for menor que um valor U_c , e que é inibida se aumentarmos U e este for maior U_c . As figuras (11.6), (11.7), (11.8) e (11.9) comparam os resultados da dLDA com os do Monte Carlo quântico (QMC, quantum Monte Carlo) [15], expansão perturbativa [14], variacional de Gutzwiller [79], e extrapolação de Ogata [80], respectivamente. Estas comparações apresentam um resultado surpreendente: o formalismo do funcional do parâmetro de ordem, com a aproximação (11.32), produz resultados tão bons quanto os de Monte Carlo!! Isto é excelente, pois do ponto de vista do custo computacional, sem dúvida, o formalismo DFT é em muito superior ao QMC. Uma evidência disto é que nos poucos trabalhos em que se aplicam este cálculo variacional ao estudo do modelo de Hubbard-Peierls, são apresentados poucos resultados numéricos, i.e., pontos (w_0, U) , uma indicação das dificuldades deste método. A dLDA, por outro lado, é de fácil implementação

 $^{^6}$ Os dados, utilizados para fazer estas quatro comparações, foram retirados da Tabela II do artigo de Ogata.[80] Como em cada trabalho usou-se valores diferentes para K, não foi possível comparar simultaneamente todos os métodos.

computacional e permite obter em poucos minutos uma curva w_0 vs U praticamente contínua. Nenhum dos outros métodos citados, i.e., expansão perturbativa, variacional de Gutzwiller, e extrapolação de Ogata, superam o formalismo do funcional do parâmetro de ordem.

Para uma melhor ilustração do poder desta nova ferramenta de cálculo, consideraremos o seguinte comentário de Ogata sobre o valor U_c da correlação para o qual a dimerização w_0 é máxima. Segundo a extrapolação de Ogata, Fig.(11.9), o máximo ocorre para um valor $U_c \sim 2.5$. Ogata então comenta que o resultado de sua extrapolação é consistente com as simulações de Monte Carlo quântico [15] porém não com os resultados de outros cálculos [81][82], para os quais o máximo ocorre em $U_c \sim 4$. A solução da polêmica é que U_c depende de K, como sugere o trabalho de Jeckelmann e Baeriswyl [74] e é endossado pelos resultados da dLDA, Fig.(11.10).

Quanto ao porque da interação elétron-elétron⁷ favorecer a quebra de simetria, os pesquisadores estão divididos [76][83]-[92]. Uma parte diz que este resultado é um artefato do modelo Hubbard ao tratar a interação eletrônica apenas localmente. Todavia, outros, justificam o modelo pelo seu sucesso em descrever, com apenas três parâmetros, α , U, e t, uma grande variedade de experimentos no Poliacetileno, incluindo a transição metal-isolante [74]. Um segundo argumento da defesa é que para uma largura de banda estreita, Fig.(2.2), como é o caso dos polímeros, a interação de Hubbard é o termo dominante.⁸

Apesar do sucesso do modelo de Hubbard-Peierls, é óbvio que ele não pode descrever todos experimentos. Isto é realmente certo para o transporte eletrônico que depende sensivelmente do grau de ordem em diferentes escalas de comprimento [93]. É também verdade para a espectroscopia ótica para a qual as larguras, posições e intensidades de certos picos ou anisotropias podem dar valiosas informações sobre efeitos das flutuações quânticas, acoplamento entre cadeias, comprimento de conjugação, cargas das impurezas, e assim por diante. Portanto, dependendo da situação específica, haverá a necessidade de se adicionar outros termos de interação ao termo

⁷Neste trabalho usamos as palavras correlação eletrônica e interação eletrônica como sendo sinônimas. Na literatura do formalismo DFT o termo correlação é usado para rotular a correção da energia à aproximação de Hartree-Fock.

⁸ Apesar da interação de Hubbard ser dominante, a interação de vizinhos próximos, i.e., $V \sum_{i=1}^{L} \widehat{n}_i \widehat{n}_{i+1}$, é também relevante para polímeros. A sua exclusão é uma grande deficiência do modelo de Hubbard-Peierls.

de Hubbard.

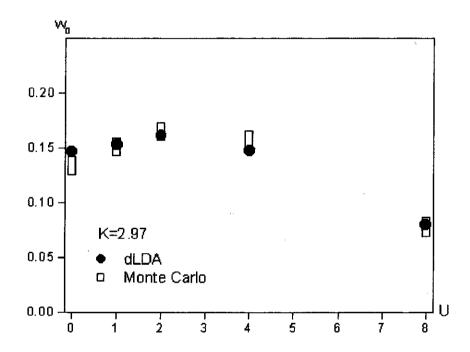


Figura 11.6: Resultados da dLDA e Monte Carlo para a dimerização (w_0) versus intensidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termodinâmico. Como mostra esta figura, os resultados dLDA estão dentro ou muito próximos da faixa de erro do cálculo de Monte Carlo.

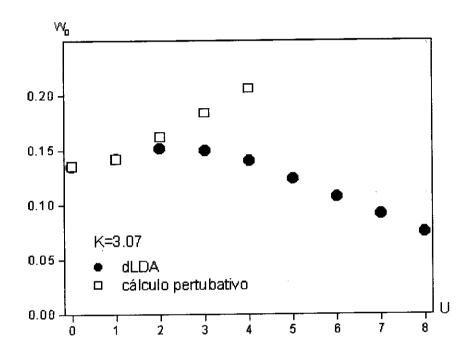


Figura 11.7: Resultados da dLDA e cálculo pertubativo para a dimerização (w_0) versus intensidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termodinâmico. Na região em que o cálculo pertubativo é válido, i.e., para pequenos valores de U, a dLDA reproduz com exatidão os resultados do cálculo perturbativo.

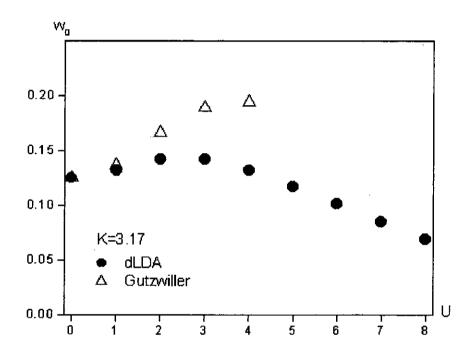


Figura 11.8: Resultados da dLDA e do cálculo variacional de Gutzwiller para a dimerização (w_0) versus intensidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termodinâmico. O variacional de Gutzwiller é bom no regime de fraca interação, neste regime a dLDA reproduz seus resultados.

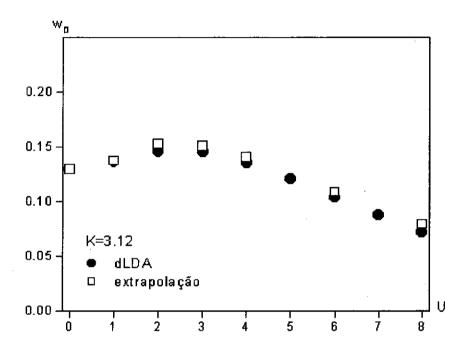


Figura 11.9: Resultados da dLDA e extrapolação de Ogata para a dimerização (w_0) versus intensidade da interação elétron-elétron (U) em uma rede de Hubbard-Peierls no limite termodinâmico. De acordo com esta figura, a extrapolação proposta por Ogata e os resultados dLDA estão muito próximos, principalmente para pequenas intensidades da interação eletrônica.

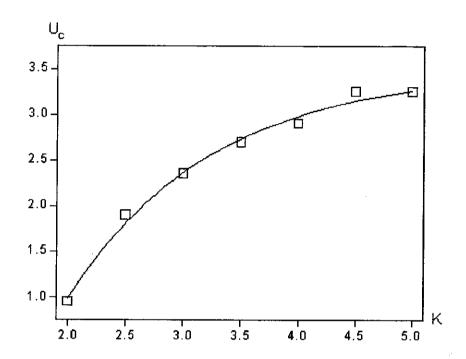


Figura 11.10: Cálculo da dLDA para a interação eletrônica U_c , correspondente à máxima dimerização, em função da constante elástica K. Os dados foram obtidos com uma precisão de ± 0.1 e a curva é apenas um guia para os olhos. Sendo pioneira, esta curva poderá servir para comparar a dLDA com outros métodos. Por momento, o cálculo Monte Carlo, Fig.(11.6), e a extrapolação de Ogata, Fig.(11.9), estimam para $K \sim 3$ um valor $U_c \sim 2.5[80]$, resultado coerente com o calculado com a dLDA, $U_c^{dLDA} = 2.4 \pm 0.1$.

Parte IV

Conclusão

Capítulo 12

Conclusão

12.1 Sumário de Resultados

Neste trabalho estendemos o formalismo da teoria do funcional da densidade para o modelo de Hubbard-Peierls, no qual interpretamos o número de ocupação n_i como sendo análogo à densidade $n(\mathbf{r})$ do caso contínuo. Provamos o teorema de Hohenberg e Kohn e escrevemos o esquema de Kohn e Sham em termos de n_i . Construímos então uma aproximação da densidade local (LDA) para a energia de troca-correlação do modelo - para isto usamos o modelo de Hubbard no limite $L \to \infty$ para definir o sistema homogêneo equivalente ao gás homogêneo de elétrons do caso contínuo. Testamos a LDA para cadeias não-dimerizadas, finitas e não-homogêneas e verificamos que esta aproximação produz resultados muito bons para vários valores da interação eletrônica (U) e demais parâmetros do modelo, i.e., tamanho da rede e potencial externo [94][95]. Entretanto, como no caso contínuo, verificamos que esta aproximação é incapaz de descrever a fase dimerizada do sistema. Para isto, desenvolvemos um formalismo do funcional da matriz densidade usando como variável básica o parâmetro de ordem da transição de fase. Construímos uma aproximação para a energia de troca-correlação em termo do parâmetro de ordem e mostramos que este novo formalismo descreve muito bem a fase dimerizada do sistema.

12.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Em anos recentes, novas técnicas experimentais tornou realidade o crescimento de nanostruturas topologicamente unidimensionais, tais como fios quânticos e nanotubos de carbono. Entretanto, apesar do rótulo "unidimensional" lembrar simplicidade, na prática o estudo destes sistemas mostrou-se complexo desde que não-homogeneidades devem ser levadas em conta. Como exemplo de sistemas unidimensionais não-homogêneos, com vista a aplicações como diodos ou transistores, temos a recente onda de fabricação de heterojunções de nanotubos de carbono [96]. Levando esta idéia um passo adiante, podemos considerar um outro tipo de heterostrutura: uma super-rede.

Os efeitos da correlação eletrônica têm sido introduzidos em super-redes através de modelos unidimensionais do tipo-Hubbard, conhecidos como super-redes de Hubbard [97]-[100],

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^{L} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{i,i+1} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + h.c) + \sum_{i=1}^{L} U_{i} \widehat{n}_{i\uparrow} \widehat{n}_{i\downarrow}, \qquad (12.1)$$

que consiste de um arranjo periódico de sítios com correlação U_i . A despeito da simplicidade deste modelo, fatos interessantes foram descobertos em extremo contraste com o sistema homogêneo [101]. Aqui há um grande potencial de aplicação do formalismo desenvolvido neste trabalho: Uma vez que a interação eletrônica continua sendo local espera-se que já na aproximação da densidade local os resultados sejem bons.

Outra sugestão seria estender o formalismo do parâmetro de ordem para o líquido de Luttinger, i.e, preenchimento de banda diferente da banda semi-preechida. Com esta generalização poderíamos estudar a contribuição da correlação (gap de Mott) e da dimerização (gap de Peierls) para o gap total do modelo, complementando assim o estudo que fizemos no capítulo 9. No entanto, antes de todas estas aplicações e outras, seria adequado obter primeiro uma melhor parametrização para a energia total do sistema homogêneo em função da densidade. Esta parametrização deve ser tal que a LDA, obtida a partir dela, reproduza o gap exato do sistema homogêneo. Também, do mesmo modo que fizemos com a LDA, será imediato transferir a aproximação LSDA e o SIC (Self-Interaction-Correction) [102] para o formalismo da teoria do funcional da densidade no contexto do modelo de Hubbard-Peierls.

Finalmente, o maior desafio será transferir o formalismo do funcional do parâmetro de ordem para tratar a molécula do poliacetileno no contexto de cálculos ab initio. Qual seria o análogo do parâmetro de ordem d_i neste caso? Se fizermos uma tradução ao $p\acute{e}$ da letra, assim como

$$n_i \longleftrightarrow n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

teríamos que

$$d_{i} \longleftrightarrow \mathbf{d}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{i}(\mathbf{r})$$

ou

$$\mathbf{d}(\mathbf{r}) = \lim_{\mathbf{r}' \to \mathbf{r}} \nabla \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \tag{12.2}$$

em que $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a matriz densidade de muito-corpos. Entretanto, o mais razoável será encontrar o parâmetro de ordem no próprio contexto do cálculo *ab initio*, ficando (12.2) apenas como uma primeira sugestão.

Referências Bibliográficas

- [1] R. M. DREIZLER AND E. K. U. GROSS, Density Functional Theory (Springer, Berlim, 1990).
- [2] J. PAHOLEIMO AND J. VON BOEHM, Phys. Rev. B 46, 4304 (1992) e referências.
- [3] W.P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42, 1698 (1979); Phys. Rev. B 22, 2099 (1980).
- [4] A.J. HEEGER ET AL., Rev. Mod. Phys. 60, 781 (1988).
- [5] LONGUET-HIGGINS AND L. SALEM, Proc. Roy. Soc. A 251, 172 (1959).
- [6] L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems (Benjamim, London, 1966).
- [7] R.E. Peierls, Quantum Theory of Solids (Oxford Univ. Press, 108, 1955).
- [8] Yu Lu, Solitons & Polarons in Conducting Polymers (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1988).
- [9] R. Fu et al., Phys. Rev. B 38, 6298 (1988). S. L. Drechsler, J. Malek and H. Eschrig, Syth. Met. 57, 4272 (1993).
- [10] K. R. Subbaswamy and M. Grabowski, Phys. Rev. B 24, 2168 (1981).
- [11] S. KIVELSON AND D. E. HEIM, Phys. Rev. B 24, 2168 (1981). S. KIVELSON AND W.
 K. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 9 (1985).
- [12] G. POLATSEK AND K. W. BECKER, Phys. Rev. B 55, 1408 (1997).

- [13] P. HORSH, Phys. Rev. B 24, 7351 (1981).
- [14] S. KIVELSON AND D. E. HEIM, Phys. Rev. B 26, 4278 (1982).
- [15] J. E. Hirsh, Phys. Rev. Lett. 51, 296 (1983).
- [16] J. E. HIRSH AND M. GRABOWSKI, Phys. Rev. Lett. 52, 1713 (1984).
- [17] D. K. CAMPBELL, T. A. D. GRAND AND S. MAZUMDAR, Phys. Rev. Lett. 52, 1717 (1984).
- [18] H. ESKES AND A. M. OLES, Phys. Rev. B 55, 2032 (1997).
- [19] P. HOHENBERG AND W. KOHN, Phys. Rev. 136, 864B (1964).
- [20] W. KOHN AND L. J. SHAM, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [21] J. P. PERDEW AND Y. WANG, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [22] J. P. PERDEW, K. BURKE AND M. ERNZERHOF, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996). ibid78, 1396(E) (1997)
- [23] A. D. BECKE, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [24] C. LEE, W. YANG AND R. G. PARR, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [25] A. D. BECKE, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [26] A. D. BECKE, J. Chem. Phys. 107, 8554 (1997).
- [27] J. P. PERDEW ET AL., Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).
- [28] A. D. BECKE, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).
- [29] Y. H. KI ET AL., Phys. Rev. B 61, 5202 (2000).
- [30] S. Kurth, J. P. Perdew and P. Blaha, Int. J. Quantum Chem. 75, 889 (1999).
- [31] C. Adamo, M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 112, 2643 (2000).
- [32] O. GUNNARSSON, M. JONSON AND B. I. LUNDQVIST, Phys. Rev. B 20, 3136 (1979).

- [33] P. GARCIA-GONZALEZ, Phys. Rev. B 62, 2321 (2000).
- [34] A. CANCIO, M. Y. CHOU AND R. O. HOOD, Phys. Rev. B 64, 115112 (2002).
- [35] U. VON BARTH AND L. HEDIN, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [36] O. GUNNARSSON AND B. I. LUNDQVIST, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [37] G. L. OLIVER AND J. P. PERDEW, Phys. Rev. A 20, 397 (1979).
- [38] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [39] D. JOULBERT (ED.) Density Functionals: Theory and Applications (Springer, Lecture Notes in Physics Vol. 500, 1998).
- [40] L. N. OLIVEIRA, E. K. U. GROSS AND W. KOHN, Phys. Rev. Lett. 60, 2430 (1988).
- [41] W. KOHN, E. K. U. GROSS AND L. N. OLIVEIRA, J. de Physique 50, 2601 (1989).
- [42] W. M. TEMMERMANN ET AL., Phys. Rev. Lett. 76, 307 (1996).
- [43] S. Kurth et al., Phys. Rev. Lett. 83, 2628 (1999).
- [44] K. CAPELLE AND L. N. OLIVEIRA, Phys. Rev. B 61, 15228 (2000).
- [45] K. CAPELLE AND L. N. OLIVEIRA, Europhys. Lett. B 49, 376 (2000).
- [46] W. Koch and M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- [47] R. F. NALEWAJSKI (Ed.) Density Functional Theory I-IV (Springer, Topics in Current Chemistry Vols. 180-193, 1999).
- [48] V. I. Anisimov (Ed.) Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations: Beyond the Local Density Approximation (Gordon & Breach, 1999).
- [49] N. H. MARCH, Electron Density Theory of Atoms and Molecules (Academic Press, London, 1992).

- [50] B. B. LAIRD, R. B. ROSS AND T. ZIEGLER (EDS.) Chemical Applications of Density Functional Theory (American Chemical Society, 1996).
- [51] J. F. DOBSON, G. VIGNALE AND M. P. DAS (EDS.) Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions (Plenum, New York, 1998).
- [52] H. ESCHRIG, The Fundamentals of Density Functional Theory (Teubner, Leipzig, 1996).
- [53] O. GUNNARSSON AND K. SCHONHAMMER, Phys. Rev. Lett. 56, 1968 (1986).
- [54] K. Schonhammer and O. Gunnarsson, J. Phys. C 20, 3675 (1987)
- [55] K. Schonhammer, O. Gunnarsson and R. M. Noack, *Phys. Rev. B* **52**, 2504 (1995)
- [56] A. GORLING, Phys. Rev. A. 59, 3359 (1999).
- [57] K. SCHONHAMMER AND O. GUNNARSSON, Phys. Rev. B 37, 5, 3128 (1988).
- [58] D. M. CEPERLEY AND B. J. ALDER, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [59] J. P. PERDEW AND A. ZUNGER, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [60] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B 50, 139 (1994).
- [61] R.O. JONES AND O. GUNNARSON, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
- [62] H. SHIBA, Phys. Rev. B 6, 930 (1973). P. SCHLOTTMANN, Int. J. Mod. Phys. 11, 355 (1997).
- [63] N. F. MOTT, Metal-Insulator Transitions (Taylor&Francis, 2nd ed 1990).
- [64] F. Gebhard, The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods (Tracts in Modern Physics V 137, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997).
- [65] E. H. LIEB AND F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968).
- [66] A.A. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP 30, 1160 (1970).
- [67] D.D. KOELLING, Rep. Progr. Phys. 44, 139 (1981) e referências.

- [68] W.E. PICKETT, Rev. Mod. Phys. 61, 433 (1989) e referências.
- [69] E. RUNGE AND M. ZWICKNAGL, Ann. der Physik 5, 333 (1996).
- [70] L. J. SHAM AND M. SCHLUTER, Comment on Phys. Rev. Lett. 60, 1582 (1988).
- [71] Programa feito por Marcelo Ferreira da Silva durante seu trabalho de doutorado.
- [72] T. KAKITANI, Prog. Theor. Phys. 51, 656 (1974).
- [73] D. BAERISWYL, IN H. KAMIMURA (ED.), Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, Reidel, Dordrecht, p.1 (1985).
- [74] E. JECKELMANN, D. BAERISWYL, Synthetic Metals 65, 211 (1994).
- [75] D. BAERISWYL AND K. MAKI, Phys. Rev. B 31, 6633 (1985).
- [76] G. KONIG AND G. STOLLHOFF, Phys. Rev. Lett. 65, 1239 (1990).
- [77] C. H. CHOI AND M. J. KERTESZ, Chem. Phys. 108, 6681 (1998).
- [78] J.W. MINTMIRE AND C.T. WHITE, Phys. Rev. B 35, 4180 (1987).
- [79] D. BAERISWYL AND K. MAKI, Phys. Rev. B 31, 6633 (1985).
- [80] M. OGATA, Prog. Theor. Phys. Suppl. 113, 215 (1993).
- [81] S. MAZUMBAR, S. N. DIXIT, Phys. Rev. Lett. 51, 292 (1983); Phys. Rev. B 29, 1824 (1984).
- [82] CAMPBELL ET AL., J. Stat. Phys. 43, 803 (1986).
- [83] S. KIVELSON ET AL., Phys. Rev. Lett. 58, 1899 (1987).
- [84] D. Baeriswyl et al., Phys. Rev. Lett. 60, 70 (1988).
- [85] J. T. GAMMEL AND DAVID K. CAMPBELL, Phys. Rev. Lett. 60, 71 (1988).
- [86] S. KIVELSON ET AL., Phys. Rev. Lett. 60, 72 (1988).
- [87] C. Wu et al., Phys. Rev. Lett. 59, 831 (1987).

- [88] J. L. Bredas and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 63, 2534 (1989).
- [89] C. Wu et al., Phys. Rev. Lett. 63, 2535 (1987).
- [90] J. ASHKENAZI ET AL., Phys. Rev. Lett. 62, 2016 (1989). ERRATA, Phys. Rev. Lett. 63, 1539 (1989).
- [91] J. W. MINTMIRE AND C. T. WHITE, Phys. Rev. Lett. 63, 2532 (1989).
- [92] J. ASHKENAZI ET AL., Phys. Rev. Lett. 63, 2533 (1989).
- [93] J. TSUKAMOTO, Adv. Phys. 41, 509 (1992).
- [94] N. A. LIMA ET AL., cond-mat/0112428.
- [95] N. A. LIMA ET AL., cond-mat/0205554.
- [96] Z. YAO ET AL., Nature 402, 273 (1999).
- [97] T. PAIVA AND R.R. DOS SANTOS, Phys. Rev. Lett. 76, 1126 (1996).
- [98] T. PAIVA AND R.R. DOS SANTOS, Phys. Rev. B 58, 9607 (1998).
- [99] T. PAIVA AND R.R. DOS SANTOS, Phys. Rev. B 62, 7007 (2000).
- [100] D. C. CABRA ET AL., Phys. Lett. A 268, 418 (2000).
- [101] J. SILVA-VALENCIA, E. MIRANDA AND RAIMUNDO R. DOS SANTOS, *Phys. Rev. B* **65**, 115115 (2002).
- [102] A. SVANE AND O. GUNNARSSON, Europhys. Lett. 7, 171 (1988a). ibid, Phys. Rev. B 37, 9919 (1988b). ibid, Phys. Rev. Lett. 65, 1148 (1990).