

Estado da publicação: O preprint foi publicado em outro meio.

DOI do preprint publicado: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2025-0547>

Uma introdução compreensiva sobre fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados

Lucas Squillante, Samuel Soares, Enesio Marinho Jr., Alexandre R. Rocha, Marcos Figueira, Antonio Seridonio, Mariano de Souza

<https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.12120>

Submetido em: 2025-05-30

Postado em: 2026-04-06 (versão 3)

(AAAA-MM-DD)

Justificativa da versão: Versão revisada após parecer dos Revisores

Uma introdução compreensiva sobre fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados

A comprehensive introduction about strongly correlated electronic phenomena

Lucas Squillante,¹ Samuel M. Soares,¹ E. Marinho Jr.,² Alexandre R. Rocha,³ M.S. Figueira,⁴ Antonio C. Seridonio,² and Mariano de Souza^{1,3}

¹São Paulo State University (Unesp), IGCE - Physics Department, Rio Claro - SP, Brazil

²São Paulo State University (Unesp), Department of Physics and Chemistry, Ilha Solteira - SP, Brazil

³São Paulo State University (Unesp), Institute of Theoretical Physics, São Paulo - SP, Brazil

⁴Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

O modelo do gás de elétrons proposto por Fermi em 1926 constitui uma das primeiras aplicações diretas da Mecânica Quântica na descrição das propriedades físicas de sólidos. Em particular, a descrição matemática da contribuição eletrônica para o calor específico consiste em um elemento central neste campo. No entanto, manifestações exóticas da matéria não podem ser descritas pelo modelo do gás de Fermi e pela teoria de bandas. Exemplos incluem a fase isolante de Mott e o alto valor do coeficiente de Sommerfeld para os chamados férmions pesados. Nesta contribuição, revisitamos de forma compreensiva os conceitos fundamentais relacionados aos fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados. Focamos em uma análise do modelo de Hubbard para o dímero de Mott em conexão direta com tópicos atuais de pesquisa e observações experimentais. Revisitamos também brevemente os modelos de Fermi-Hubbard, Bose-Fermi-Hubbard, Anderson de uma única impureza, Su-Schrieffer-Heeger, t - J e RVB, bem como a teoria BCS e a do funcional de densidade e suas aplicações. Ainda, a teoria de campo médio dinâmico e a aproximação GW são brevemente discutidas. O presente trabalho pode ser visto como uma “cartilha” para o público geral interessado nos aspectos teóricos e experimentais relacionados à pesquisa no campo de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados.

Palavras-chave: Sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, modelo de Hubbard, transição metal-isolante de Mott, metais moleculares.

The electron gas model proposed by Fermi in 1926 constitutes one of the first direct applications of Quantum Mechanics in the description of the physical properties of solids. In particular, the mathematical description of the electronic contribution to the specific heat is a hallmark in this field. However, exotic manifestations of matter cannot be described by the Fermi gas model and band theory. Examples include the Mott insulating phase and the enhancement of the Sommerfeld coefficient for the so-called heavy fermions systems. In this contribution, we revisit comprehensively fundamental concepts related to strongly correlated electronic phenomena. We focus on an analysis of the Hubbard model for the Mott dimer in a direct connection with current research topics and experimental observations. We also revisit the Fermi-Hubbard, Bose-Fermi-Hubbard, Anderson single-impurity, Su-Schrieffer-Heeger, t - J , and RVB models, as well as the BCS theory and density functional theory and its applications. Yet, the dynamical mean-field theory and the GW approximation are briefly discussed. The present work can be seen as a primer for a broad audience interested in the theoretical and experimental aspects related to research in the field of strongly correlated electronic systems, being the so-called molecular metals particularly relevant in the exploration of such phenomena.

Keywords: Strongly correlated electronic systems, Hubbard model, Mott metal-insulator transition, molecular metals.

I. INTRODUÇÃO

O entendimento e a descrição teórica do comportamento coletivo da matéria constitui um desafio e um dos tópicos atuais de maior interesse no campo da Física da Matéria Condensada [1, 2]. Dentro de uma perspectiva histórica, as novas fases da matéria descobertas a partir do início do século passado - proeminentes exemplos incluem supercondutividade [3], superfluidade [4, 5] e a condensação de Bose-Einstein [6] - serviram como base para o surgimento de um novo e ativo campo de pesquisa fundamental: sistemas fortemente correlacionados. Em se tratando de sistemas de elétrons, com a descoberta nas últimas décadas de supercondutividade em sistemas de férmions pesados [7], óxidos de cobre (os chamados cu-

pratos) [8] e metais moleculares [9, 10], bem como a descoberta do efeito de magnetoresistência colossal [11, 12], tornou-se evidente que formas espetaculares de comportamentos coletivos emergem em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Por exemplo, quando a energia de interação coulombiana U entre elétrons no mesmo sítio em uma rede cristalina é comparável à largura da banda de energia W dos chamados estados de Bloch, uma fase chamada de isolante de Mott pode ser realizada [13]. Neste caso, um material que deveria ser um metal, se torna um isolante devido à interação coulombiana. Em termos simples, com base no modelo de Hubbard a ser discutido na Seção III, U pode ser visto como a energia necessária a ser “paga” para dois elétrons ocuparem o mesmo sítio da rede cristalina obedecendo o princípio da

exclusão de Pauli, ou seja, devem possuir *spins* opostos [14, 15]. De uma forma geral, em tais sistemas, a competição entre os graus de liberdade de carga, *spin*, rede e, em alguns casos orbital, dá origem a riquíssimos diagramas de fases [10, 15–18]. Aqui merece destaque a emergência em alguns sistemas de uma fase supercondutora a partir de uma fase isolante de Mott [13] ao se aplicar pressão hidrostática ou via substituição do chamado contra-ânion¹, como pode ser observado em condutores moleculares [19], conforme a Fig. 1, e supercondutores de altas temperaturas (os cupratos) via dopagem [20].

Uma questão fundamental e ainda não respondida é: qual o mecanismo físico responsável pela manifestação de supercondutividade a partir de uma fase isolante de Mott? Em outras palavras, do ponto de vista microscópico, é altamente desejável entender como e se a estrutura cristalina é alterada neste regime, bem como o papel desempenhado pelo efeito de forte correlação eletrônica para a manifestação de supercondutividade a partir de uma fase isolante de Mott. Muito esforço tem sido empregado tanto do ponto de vista teórico quanto experimental para explorar o mecanismo responsável pelo aparecimento dessa fase supercondutora [26]. Ao aplicar pressão hidrostática nesses sistemas, a razão entre U e W é alterada, o que dá origem a uma transição metal-isolante (MI) de Mott [27], sendo o sistema V_2O_3 dopado com Cr o sistema protótipo de tal transição [28]. Em outras palavras, sob pressão aplicada, a distância entre os átomos é alterada e como consequência, a sobreposição dos orbitais é aumentada e o sistema se torna metálico, ou seja, os elétrons passam a assumir um caráter itinerante.

Foi reportado na literatura que quando os elétrons se localizam e a fase isolante de Mott se estabelece, a rede cristalina se expande levemente [22], evidenciando o importante papel desempenhado pelos graus de liberdade da rede cristalina na estabilização da transição de Mott. Ainda, foi reportado por alguns de nós que próximo à transição MI de Mott uma coexistência de fases entra em cena, onde “poças” metálicas emergem na matriz isolante, ou vice-versa [22, 27]. Neste regime, a dinâmica do sistema é reduzida e as “poças” metálicas se encontram distribuídas espacialmente de forma randômica levando à manifestação de uma fase eletrônica do tipo Griffiths [27, 29–31]. Neste contexto, metais moleculares, por exemplo, oferecem oportunidades excepcionais de exploração de diversos fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados, dentre eles a transição MI de Mott, a instabilidade do gás de elétrons em uma dimensão devido

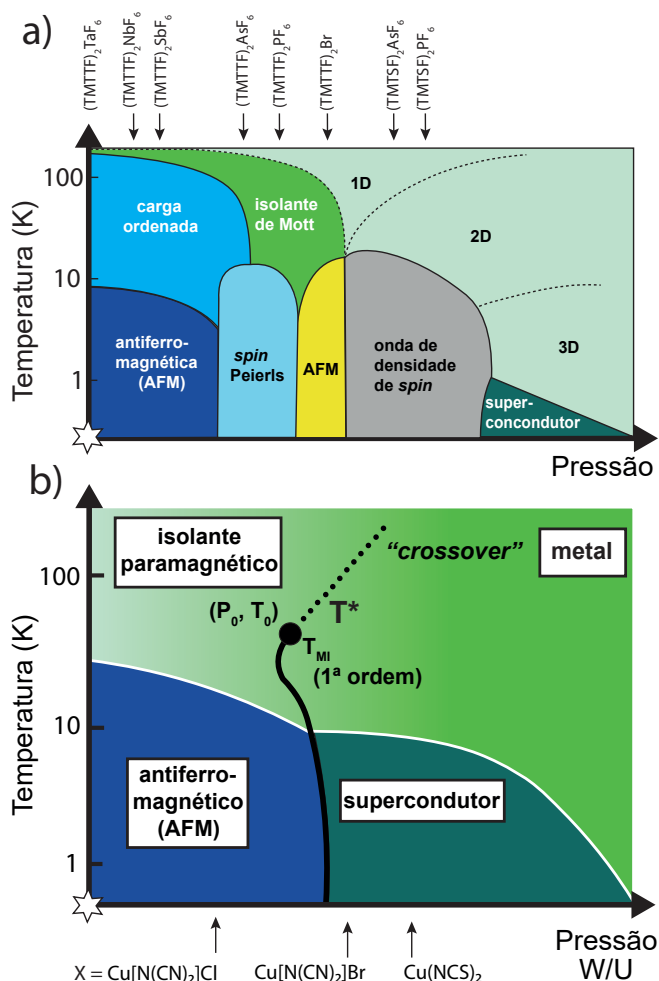


Figura 1. a) Diagrama de fases esquemático temperatura T versus pressão P dos sais de Fabre-Bechgaard [16]. As setas verticais representam a posição dos sistemas moleculares das famílias $(TMTTF)_2X$ e $(TMTSF)_2X$ em pressão ambiente, onde TMTTF se refere a molécula tetratilmiltetrafulvaleno e TMTSF a tetratilmiltetraselenafulvaleno. As fases indicadas são: carga ordenada, *spin*-Peierls, antiferromagnética (AFM), onda de densidade de *spin* e supercondutora. As linhas tracejadas representam uma *crossover* (mudança de regime) entre 1, 2 e 3D. b) Diagrama de fases esquemático T versus $P \propto W/U$, onde W é a largura de banda e U a energia de repulsão coulombiana, dos sistemas moleculares da família κ -(BEDT-TTF) $_2X$, onde BEDT-TTF se refere a molécula bisetilenoditio-tetrafulvaleno, X é um contra-ânion monovalente e T^* se refere a temperatura de *crossover* (linha pontilhada) entre as fases isolante paramagnética e metálica. A linha de transição de fase de primeira ordem (cor preta) que termina em um ponto crítico de segunda ordem em (P_0, T_0) também é mostrada [21, 22]. Figuras adaptadas com base nas Refs. [23] e [24]. A estrela na cor branca indica o estado fundamental em pressão ambiente e $T = 0$ K [25].

¹ Vale mencionar neste ponto que um contra-ânion é um cátion (um íon com carga positiva) que acompanha um ânion (um íon com carga negativa) para manter a neutralidade elétrica. O termo contra-ânion é utilizado para o caso do NaCl onde Na^+ é o cátion e Cl^- o contra-ânion. Desta forma, a molécula $TMTTF^+$ e os contra-ânions, como por exemplo, PF_6^- ou SbF_6^- [Fig. 1 a)], desempenham os papéis do Na^+ e do Cl^- , respectivamente.

ao forte acoplamento elétron-fônon, conhecida como instabilidade de Peierls [32, 33], e a fase de carga ordenada, conforme as Refs. [15, 16] e aquelas ali citadas. Em se tratando de supercondutores, materiais que conduzem eletricidade sem a dissipação de energia por efeito Joule [34], a observação de supercondutividade em ligas nas quais

o elemento Ferro faz parte de sua composição química é intrigante [35], uma vez que uma descrição do mecanismo de emparelhamento baseado na teoria BCS [36], a ser discutida na Seção IV A, nos diz que a formação de tripletos, associados aos momentos magnéticos dos elétrons $3d$ dos átomos de Fe, aniquilaria os pares de Cooper. No entanto, aqui convém destacar que ferromagnetos supercondutores são conhecidos na literatura [37]. Convém destacar que continuamente novos supercondutores, como por exemplo supercondutividade sob condições extremas em hidratos [38], bem como novas formas de manifestações exóticas da matéria, como isolantes topológicos [39], altermagnetismo [40], piezomagnetismo [41], são reportadas na literatura. Outro sistema que merece destaque é o *twisted bilayer graphene* (TBG), ou grafeno bi-camada torcido. Neste sistema, quando o ângulo de torção entre as duas camadas se aproxima do ângulo mágico $\theta \approx 1,1^\circ$ esses materiais apresentam fascinantes fases da matéria como uma fase isolante correlacionada e uma fase supercondutora [42]. Ainda, diversos algoritmos de inteligência artificial vêm sendo utilizados atualmente no contexto de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [43], os quais podem facilitar cálculos de primeiros princípios para tais sistemas do ponto de vista de processamento computacional.

Dentro do contexto exposto acima, este artigo tem como objetivo a introdução e discussão dos conceitos fundamentais no campo dos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados de forma compreensível, visto que o objetivo é tornar tais conceitos acessíveis para iniciantes neste campo. Sob esta perspectiva, escrevemos o presente trabalho de maneira pedagógica e em Português, visando alcançar um público amplo. Vale ressaltar que, no nosso entendimento, ao se estudar tais tópicos utilizando os livros clássicos de Física do Estado Sólido muitas vezes dificuldades na compreensão podem surgir devido à complexidade inerente dos conteúdos trabalhados. Dito isso, a presente contribuição também tem como objetivo *democratizar* o acesso a tais conteúdos. Este artigo é organizado da seguinte forma: após esta breve Introdução, na Seção II são discutidos os conceitos fundamentais acerca de alguns dos modelos básicos na Física do Estado Sólido, como o gás de elétrons, o modelo do elétron quase livre, o modelo da ligação forte, e o líquido de Fermi, bem como uma breve discussão sobre a notação de Dirac, o teorema de Bloch e o método da combinação linear de orbitais atômicos. Na Seção III é apresentada uma discussão sobre a fase isolante de Mott e na sequência o modelo de Hubbard é introduzido juntamente com uma breve revisão a respeito dos operadores de segunda quantização a e a^\dagger para o caso do oscilador harmônico quântico, os quais são posteriormente estendidos para o contexto de férmions. Logo em seguida, a diagonalização exata do Hamiltoniano de Hubbard para o caso do dímero de Mott é apresentada de forma detalhada e a versão quântica do parâmetro de Grüneisen é calculada para este caso, seguido de uma discussão sobre os resultados obtidos. Na Seção IV alguns modelos

teóricos bem estabelecidos, utilizados em tópicos atuais de pesquisa, tais como os modelos de Fermi-Hubbard, Bose-Fermi-Hubbard, Anderson de uma impureza, Su-Schrieffer-Heeger, t - J e RVB, bem como a teoria BCS, a teoria do funcional da densidade, a teoria do campo médio dinâmico (DMFT) e a aproximação GW são apresentadas. Já na Seção V, métodos experimentais para se explorar fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados são discutidos. Por fim, conclusões e perspectivas são então apresentadas na Seção VI. Vale ressaltar que o presente trabalho tem como público-alvo não apenas alunos de graduação e pós-graduação, mas sim o público geral interessado na área de pesquisa de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Nesse sentido, o texto foi elaborado com um caráter pedagógico, de modo a ser autoexplicativo como uma espécie de “cartilha”, permitindo ao(à) leitor(a) interessado(a) aprofundar-se no tema por meio das referências aqui citadas.

II. MODELOS TEÓRICOS BÁSICOS NA FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

Antes de discutir tópicos mais avançados, revisitamos nesta Seção aspectos básicos e introdutórios em uma perspectiva pedagógica. Neste ponto, merecem destaque os livros clássicos sobre Física do Estado Sólido e temas relacionados com os tópicos aqui discutidos para aprofundamento [2, 32, 33, 44–56].

A. Elétrons não interagentes: o gás de elétrons de Fermi

Antes de iniciarmos esta Seção, vale mencionar que apenas um ano antes da publicação do trabalho sobre o gás de elétrons por Enrico Fermi (1901 – 1954), Werner Heisenberg (1901 – 1976) havia publicado seu trabalho seminal conhecido como *Umdeutung* (do Alemão: reinterpretação), o qual se tornaria a base para o princípio da incerteza [57]. Em suma, no começo do século XX grandes avanços foram realizados no campo da Mecânica Quântica. O modelo do gás de elétrons é fundamental para se estudar propriedades físicas de metais, os quais são aqueles materiais que apresentam elétrons livres [58]. Tal modelo pode ser interpretado considerando que as partículas livres (elétrons) estejam confinadas em uma “caixa” (célula unitária) de volume $v = L^3$, sendo L o comprimento da aresta da caixa. Obviamente, como os elétrons são considerados livres, não há nenhum tipo de espalhamento envolvido. Para o cálculo das energias E_k associadas ao elétron livre, a equação de Schrödinger em três dimensões é utilizada, como segue

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(\vec{r}) = E_k\psi_k(\vec{r}), \quad (1)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m a massa do elétron, $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$

o operador Laplaciano em coordenadas cartesianas, ψ_k a função de onda do elétron, k o módulo do vetor de onda e $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ o vetor posição em coordenadas cartesianas. Em suma, estamos tratando o problema de uma partícula, visto que o gás é não interagente. A função de onda do elétron livre pode ser escrita em termos de uma função de onda plana, leia-se

$$\begin{aligned}\psi_k(x, y, z) &= \psi_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \psi_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= \psi_0 e^{i(k_x x)} e^{i(k_y y)} e^{i(k_z z)} \\ &= \psi_0 \psi_k(x) \psi_k(y) \psi_k(z),\end{aligned}\quad (2)$$

onde k_x , k_y , e k_z representam as componentes do vetor de onda no espaço recíproco e x , y e z denotam as coordenadas cartesianas no espaço real. Merece ser destacado o fato de que o conceito de função de onda como base da Mecânica Quântica é tema sob intenso debate desde a sua proposta, conforme destacado por Einstein, Podolsky e Rosen [59]. Por definição, uma onda plana é aquela que apresenta fase ($\vec{k}\cdot\vec{r}$) e amplitude (ψ_0) constantes para um dado plano de referência [58].

Antes de prosseguirmos, uma pergunta natural surge: por que podemos representar o elétron por uma função de onda plana? Para respondermos tal questão precisamos recorrer ao celebrado trabalho de Thomas Young (1773 - 1829), o qual demonstrou experimentalmente o caráter ondulatório da luz através da observação de franjas de interferência [60]. Posteriormente, Louis de Broglie (1892 - 1987) propôs a ideia de que partículas massivas poderiam ser “tratadas” como ondas [61], a chamada dualidade onda-partícula. Fica justificado assim o uso de uma solução baseada na função de onda plana para o elétron livre na equação de Schrödinger. Prosseguindo, a função de onda para o elétron livre deve satisfazer a condição de contorno de Born-von Karman: a função de onda que descreve o elétron livre deve ser periódica com período dado por L [51, 53]. Tal condição de contorno pode ser representada matematicamente da seguinte forma

$$\begin{aligned}\psi_k(x, y, z + L) &= \psi_k(x, y, z), \\ \psi_k(x, y + L, z) &= \psi_k(x, y, z), \\ \psi_k(x + L, y, z) &= \psi_k(x, y, z).\end{aligned}\quad (3)$$

Visando determinar E_k , precisamos calcular $\nabla^2 \psi_k(x, y, z)$ para posteriormente inserir o mesmo na Eq. 1. Fazendo a primeira e a segunda derivada de $\psi_k(x, y, z)$ em relação a x , temos

$$\frac{\partial \psi_k(x, y, z)}{\partial x} = \psi_0 i k_x e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)},\quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_k(x, y, z)}{\partial x^2} = -\psi_0 k_x^2 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}.\quad (5)$$

O mesmo raciocínio pode ser empregado para calcular as derivadas em relação às coordenadas cartesianas y e z . Portanto, substituindo ψ_k e suas derivadas com respeito a x , y e z na Eq. 1 e simplificando, obtemos

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_k.\quad (6)$$

Desta forma, as auto-energias E_k são

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\quad (7)$$

onde

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2.\quad (8)$$

Perceba que a Eq. 6 representa a equação de uma esfera em coordenadas cartesianas, a chamada esfera de Fermi [51]. Note que para um dado k , teremos uma auto-energia E_k correspondente. Analisando apenas a componente x da função de onda, $\psi_k(x) = \psi_0 e^{ik_x x}$, conforme a Eq. 2, utilizamos a condição de normalização para determinar ψ_0 [44, 62]

$$\int_0^L |\psi_k(x)|^2 dx = \int_0^L (\psi_0 e^{-ik_x x})(\psi_0 e^{ik_x x}) dx = 1,\quad (9)$$

o que leva a

$$\psi_0^2 L = 1 \Rightarrow \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{L}}.\quad (10)$$

Desta forma, para a componente x de ψ_k temos que

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_x x}.\quad (11)$$

Analogamente, o mesmo deve ser feito para as componentes y e z . Assim, considerando as componentes de ψ_k normalizadas e inserindo-as na Eq. 2, $\psi_k(x, y, z)$ é dada por

$$\psi_k(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.\quad (12)$$

Utilizando a condição de contorno de Born-von Karman, dada pela Eq. 3, e aplicando-a apenas para a componente x , temos

$$\begin{aligned}\psi_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= \psi_0 e^{i[k_x(x+L) + k_y y + k_z z]}, \\ &= \psi_0 e^{ik_x x} e^{ik_x L} e^{ik_y y} e^{ik_z z}, \\ &= \psi_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{ik_x L}.\end{aligned}\quad (13)$$

Simplificando os termos que se repetem em ambos os lados da Eq. 13, obtemos

$$1 = e^{ik_x L}.\quad (14)$$

Aplicando o mesmo raciocínio para as demais componentes, leia-se y e z , ficamos com [44]

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1.\quad (15)$$

Utilizando a relação de Euler $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \text{sen} \varphi$, a Eq. 14 pode ser reescrita da seguinte forma

$$e^{ik_x L} = \cos(k_x L) + i \text{sen}(k_x L) = 1.\quad (16)$$

Para que a relação dada na Eq. 16 seja consistente, k_x deve ser um número inteiro múltiplo de $2\pi/L$, pois neste

caso $\cos(k_x L) = 1$ e $\sin(k_x L) = 0$, de modo que fica evidente que tal condição é imprescindível para a validade da Eq. 16, ou seja, temos que [44]

$$k_x = \frac{2\pi m_x}{L}, \quad (17)$$

onde m_x é um número inteiro. A mesma linha de raciocínio deve ser empregada para a obtenção das expressões para k_y e k_z , as quais são dadas por [44]

$$k_y = \frac{2\pi m_y}{L}, \quad (18)$$

$$k_z = \frac{2\pi m_z}{L}, \quad (19)$$

onde m_y e m_z são também números inteiros. Tal análise nos permite concluir que o elétron não pode assumir valores de k arbitrários e que o vetor de onda k do elétron é quantizado [44]. Em outras palavras, como k depende de E_k e vice-versa, conforme a Eq. 7, a energia só pode assumir valores discretos específicos. Assim, podemos dizer com tranquilidade que os elétrons têm energia quantizada. Considerando este sistema, podemos calcular grandezas termodinâmicas associadas.

No que segue, será calculada passo a passo a contribuição eletrônica para o calor específico a volume v constante $C_{v,el}$ [51]

$$C_{v,el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial T} \right)_v, \quad (20)$$

onde U_{el} se refere à componente eletrônica da energia interna, ou seja, a energia interna do gás de elétrons, e T à temperatura. Note que a Eq. 20 é obtida considerando as expressões diferenciais para as funções de estado a v constante [63]. Quando aumentamos T do gás de elétrons, a partir de $T = 0$ K, temos que a variação da energia interna do gás será dada por $\Delta U_{el} = [U(T) - U(0)]$. Conforme discutiremos a seguir, para obtermos U_{el} , precisamos considerar as contribuições para a energia E_k seguindo as regras de quantização discutidas anteriormente, a densidade de estados acessíveis e também a probabilidade de ocupação de tais estados. Em outras palavras, U_{el} depende da energia de cada estado, de quantos estados são acessíveis para o elétron e também da probabilidade dos elétrons ocuparem tais níveis de energia. Podemos então calcular ΔU_{el} da seguinte forma [51]

$$\begin{aligned} \Delta U_{el} = [U(T) - U(T = 0 \text{ K})] &= \int_0^\infty E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k \\ &- \int_0^{E_F} E_k D(E_k) dE_k, \end{aligned} \quad (21)$$

onde $D(E_k) = (dN/dE_k)_T$ é a densidade de estados para uma dada energia, N o número de elétrons e $f(E_k, T)$ a distribuição de Fermi-Dirac. Tal função quantifica a probabilidade dos elétrons ocuparem um dado nível de energia associado à E_k em uma certa temperatura T ,

sendo $f(E_k, T)$ definida como [51]

$$f(E_k, T) = \frac{1}{[e^{(E_k - \mu)/k_B T} + 1]}, \quad (22)$$

onde μ é o potencial químico, sendo $\mu = E_F$ em $T = 0$ K [51], E_F a energia de Fermi e k_B a constante de Boltzmann. Note que o primeiro termo do lado direito da Eq. 21 incorpora a dependência da energia interna com a temperatura em todo o intervalo de energia, sendo governada por $f(E_k, T)$ [51]. Já o segundo termo do lado direito da Eq. 21 está associado à contribuição para a energia interna dos elétrons em $T = 0$ K [51]. No que segue, utilizaremos vários recursos matemáticos para a obtenção de $C_{v,el}$ para o gás de Fermi. Inicialmente, convém mencionar que podemos calcular N considerando os níveis de energia acessíveis e como os elétrons os ocupam, ou seja [51]

$$N = \int_0^\infty D(E_k) f(E_k, T) dE_k. \quad (23)$$

Note que de acordo com a Eq. 23, o número de elétrons é conservado e a ocupação dos níveis de energia a uma dada temperatura é governada por $f(E_k, T)$, conforme a Eq. 22. Neste ponto, uma questão natural surge: qual o significado físico do potencial químico uma vez que N é conservado? Resposta: μ quantifica a variação de U_{el} quando os elétrons se “reorganizam” nos vários níveis de energia acessíveis, obedecendo os preceitos da Mecânica Quântica, ao variar T [51]. A introdução de μ está associada à descrição de um sistema físico no corpo do chamado “Ensemble Grand-Canônico” da Mecânica Estatística, o qual incorpora tanto a variação da energia quanto do número de partículas que entram ou saem do sistema [64]. Porém, conforme mencionado anteriormente, no caso presente N é conservado e, portanto, estamos descrevendo o gás de elétrons utilizando o ensemble canônico. Em $T = 0$ K, o nível máximo de energia é o nível de Fermi, sendo $f(E_k, T)$ uma função do tipo degrau para este caso, a ser discutida em detalhes na Seção IID, e $f(E_k \leq E_F, T = 0 \text{ K}) = 1$ [51], sendo N neste regime dado por

$$N = \int_0^{E_F} D(E_k) dE_k, \quad (24)$$

justificando assim os limites da integral de 0 até E_F na Eq. 24. Igualando as Eqs. 23 e 24 devido ao fato de que o número total de elétrons é conservado e multiplicando ambos os lados por E_F temos

$$\int_0^\infty E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k = \int_0^{E_F} E_F D(E_k) dE_k. \quad (25)$$

“Reescrevendo” a integral do lado esquerdo da Eq. 25,

obtemos [51]

$$\int_0^\infty E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k = \int_0^{E_F} E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k + \int_{E_F}^\infty E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k. \quad (26)$$

Reescrevendo também o primeiro termo do lado direito da Eq. 21, temos

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k + \int_{E_F}^\infty E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k - \int_0^{E_F} E_k D(E_k) dE_k. \quad (27)$$

No que segue, empregaremos alguns recursos matemáticos com o intuito de facilitar a solução da integral na Eq. 27. Logo, adicionamos e subtraímos o termo $\int_0^{E_F} E_F D(E_k) dE_k$ no lado direito da Eq. 27, de forma que obtemos a seguinte expressão

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k + \int_{E_F}^\infty E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k - \int_0^{E_F} E_k D(E_k) dE_k + \int_0^{E_F} E_F D(E_k) dE_k - \int_0^{E_F} E_F D(E_k) dE_k. \quad (28)$$

Substituindo a Eq. 25 no último termo do lado direito da Eq. 28 e fazendo uso da Eq. 26, a Eq. 28 pode ser escrita como

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k + \int_{E_F}^\infty E_k D(E_k) f(E_k, T) dE_k - \int_0^{E_F} E_k D(E_k) dE_k + \int_0^{E_F} E_F D(E_k) dE_k - \int_0^{E_F} E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k - \int_{E_F}^\infty E_F D(E_k) f(E_k, T) dE_k. \quad (29)$$

Agrupando os termos na Eq. 29 cujas integrais possuem limites de integração de 0 até E_F , bem como os demais termos cujos limites de integração são de E_F até ∞ , temos

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} D(E_k) [E_k f(E_k, T) - E_k + E_F - E_F f(E_k, T)] dE_k + \int_{E_F}^\infty (E_k - E_F) D(E_k) f(E_k, T) dE_k. \quad (30)$$

Rearranjando os termos do lado direito da Eq. 30

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} D(E_k) [(E_F - E_k) - f(E_k, T)(E_F - E_k)] dE_k + \int_{E_F}^\infty (E_k - E_F) D(E_k) f(E_k, T) dE_k, \quad (31)$$

o que nos leva a

$$\Delta U_{el} = \int_0^{E_F} D(E_k) (E_F - E_k) [1 - f(E_k, T)] dE_k + \int_{E_F}^\infty (E_k - E_F) D(E_k) f(E_k, T) dE_k. \quad (32)$$

Note que o termo $[1 - f(E_k, T)]$ na primeira integral da Eq. 32 se refere à probabilidade de um elétron ser removido de um nível de energia E_k , enquanto o termo $f(E_k, T) D(E_k) dE_k$ na segunda integral está associado ao número de elétrons que ocupam estados na faixa de energia dE_k com energia E_k [51]. Como o único termo que depende de T na Eq. 32 é $f(E_k, T)$, $C_{v,el}$ é dado por

$$C_{v,el} = \int_0^\infty D(E_k) (E_k - E_F) \frac{\partial f(E_k, T)}{\partial T} dE_k. \quad (33)$$

Perceba que a integral da Eq. 33 incorpora um certo grau de complexidade matemática, visto que mesmo conhecendo a expressão para $D(E_k)$, a solução da integral é não-trivial. Ocorre que somente os elétrons *próximos* ao nível de Fermi serão excitados termicamente e então contribuirão para $C_{v,el}$, conforme a discussão na Seção II D. Logo, a Eq. 33 se reduz a

$$C_{v,el} \cong D(E_F) \int_0^\infty (E_k - E_F) \frac{\partial f(E_k, T)}{\partial T} dE_k. \quad (34)$$

O sinal \cong foi utilizado aqui de forma proposital pois consideramos $D(E_k) \cong D(E_F)$, o que nos permitiu remover tal termo da integral na Eq. 34. Como estamos considerando o regime $k_B T \ll E_F$, podemos desconsiderar o efeito da temperatura em μ , de modo que podemos substituir μ por E_F na Eq. 22 [51]. Neste contexto, $\frac{\partial f(E_k, T)}{\partial T}$ é dado por

$$\frac{\partial f(E_k, T)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{e^{\frac{(E_k - E_F)}{k_B T}} + 1} \right], = \frac{(E_k - E_F)}{k_B T^2} \frac{e^{\left[\frac{(E_k - E_F)}{k_B T}\right]}}{\left\{ e^{\left[\frac{(E_k - E_F)}{k_B T}\right]} + 1 \right\}^2}. \quad (35)$$

Empregando a mudança de variável $x = (E_k - E_F)/k_B T$ e $dE_k = k_B T dx$ no cálculo da integral da Eq. 34, temos que para $E_k \rightarrow \infty \Rightarrow x \rightarrow \infty$ e para $E_k \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow -E_F/k_B T$. Assim, podemos reescrever a integral dada na Eq. 34 como

$$C_{v,el} = k_B^2 T D(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^\infty x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (36)$$

Como estamos considerando o regime $k_B T \ll E_F$, o limite inferior da integral na Eq. 36 pode ser substituído por $-\infty$, pois $\lim_{T \rightarrow 0} (-E_F/k_B T) = -\infty$, portanto [51]

$$C_{v,el} = k_B^2 T D(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (37)$$

A integral na Eq. 37 possui um resultado analítico conhecido, sendo dado por [51]

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}. \quad (38)$$

Portanto, $C_{v,el}$ é dado por

$$C_{v,el} = k_B^2 T D(E_F) \frac{\pi^2}{3}. \quad (39)$$

Esta expressão ainda precisa ser trabalhada para termos a expressão final de $C_{v,el}$. Em suma, precisamos calcular a densidade de estados no nível de Fermi, ou seja, $D(E_F) = (dN/dE_F)$. Para tal, precisamos da expressão de $N(E_F)$, a qual deduziremos no que segue. Com base na Eq. 8, podemos definir o conceito do volume da esfera de Fermi v_F , dado por

$$v_F = \frac{4}{3} \pi k_F^3, \quad (40)$$

onde k_F é o vetor de onda de Fermi, cujo módulo é o raio da esfera de Fermi. Além disso, como os valores de k na esfera de Fermi são quantizados em termos de números inteiros, temos que o menor valor que os mesmos podem assumir são $m_x = m_y = m_z = 1$, conforme as Eqs. 17 e 19. Neste contexto, o menor volume dentro da esfera de Fermi é dado por $(2\pi/L)^3$ [51]. Assim, podemos determinar o número total de elétrons que ocupam os níveis de energia até o nível de Fermi, da forma

$$N = 2 \frac{(4/3)\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = 2 \frac{4\pi k_F^3}{3 \frac{8\pi^3}{L^3}} = \frac{L^3 k_F^3}{3\pi^2} = \frac{v k_F^3}{3\pi^2}. \quad (41)$$

sendo o fator 2 devido ao fato de que apenas dois elétrons, com *spins* opostos, podem ocupar o mesmo nível de energia de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. Reescrevendo k_F em termos de E_F , conforme a Eq. 7, temos

$$N = \frac{v k_F^3}{3\pi^2} = \frac{v}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (42)$$

Derivando a Eq. 42 em relação à E_F , obtemos

$$D(E_F) = \frac{\overbrace{v}^N \overbrace{k_F^3}^{k_F^3}}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \frac{3}{2} E_F^{-1} = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}, \quad (43)$$

onde T_F é a temperatura de Fermi e $E_F = k_B T_F$. Substituindo a Eq. 43 na Eq. 39 e fazendo simplificações, $C_{v,el}$ é dado por [51]

$$C_{v,el} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (44)$$

O resultado da Eq. 44 nos mostra que para $T \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow C_{v,el} \rightarrow 0$ e contrasta com a proposta clássica de Dulong-Petit onde o calor específico é dado por $3Nk_B$ [65], ou seja, independente de T . A Eq. 44 pode ser vista como a “**cereja do bolo**” para o gás de Fermi. Note que, conforme mencionado anteriormente, $C_{v,el}$ refere-se apenas à contribuição eletrônica para o calor específico. Ocorre que em sólidos os átomos não são localizados em posições fixas, mas sim “vibram” coletivamente em torno de suas posições de equilíbrio, sendo tais vibrações coletivas definidas como um *quantum* da energia de vibração, denominado fônon [44, 52]. Se considerarmos também a contribuição fonônica, no regime de T muito baixa e também menor do que a chamada temperatura de Debye [51], a expressão para C_v é dada por [44]

$$C_v = \gamma T + \beta T^3, \quad (45)$$

onde γ é o coeficiente de Sommerfeld e β um parâmetro que depende da temperatura de Debye do sistema. O primeiro termo do lado direito da Eq. 45 diz respeito à contribuição eletrônica para C_v , conforme a Eq. 44, enquanto que o segundo termo se refere à contribuição fonônica. Considerando o regime no qual o termo γT é dominante em relação ao termo βT^3 , ficamos com $C_v = \gamma T$, sendo C_v dado pela Eq. 39, de forma que [44]

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2. \quad (46)$$

Substituindo a Eq. 41 na Eq. 43 e considerando $E_F = k_B T_F$, ficamos com

$$D(E_F) = \frac{v k_F^3}{2E_F \pi^2}. \quad (47)$$

Fazendo uso da Eq. 7, a Eq. 47 pode ser reescrita como

$$D(E_F) = \frac{v k_F^3}{2\pi^2 \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right)} = \frac{v k_F m}{\hbar^2 \pi^2}. \quad (48)$$

Substituindo a Eq. 48 na Eq. 46, temos

$$\gamma = \frac{v m k_F}{3\hbar^2} k_B^2. \quad (49)$$

Como v , \hbar^2 , k_B^2 e k_F são constantes, podemos então inferir que $\gamma \propto m$, ou seja, um aumento em γ está diretamente associado a um aumento na massa efetiva do elétron. São reportados na literatura alguns valores obtidos empiricamente para γ , como por exemplo, para o Al, Cu e Fe, temos γ igual a 1,35; 0,69 e 4,98 mJmol⁻¹K⁻², respectivamente [51]. Neste contexto, merece destaque o fato de que uma determinada classe de materiais, os chamados férmions pesados, apresenta valores de γ muito maiores do que o esperado de acordo com o modelo do gás de Fermi [44, 51]. Um celebrado exemplo é o férmion pesado supercondutor CeCu₂Si₂, para o qual $\gamma \simeq 1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ [7]. Vale ressaltar neste ponto que o

entendimento da intrincada relação entre uma massa efetiva cerca de 1.000 vezes maior do que aquela do elétron livre e o fenômeno de supercondutividade constitui tópico atual de pesquisa [66]. No que segue, apresentamos uma breve discussão física sobre os modelos do elétron quase livre e de ligação forte.

B. Indo além da formulação de elétrons não interagentes: o modelo do elétron quase livre

A discussão apresentada a seguir é baseada nas Refs. [51, 67]. O modelo do elétron quase livre é apropriado para descrever o comportamento de materiais cujos elétrons ainda são itinerantes mas fracamente perturbados pelo potencial periódico associado ao núcleo dos átomos em um sólido [52]. Ocorre que a própria distribuição eletrônica destes materiais fornece um modo de visualizar tal modelo. Tomemos, por exemplo, um metal alcalino como o Lítio, um elemento químico com três elétrons [51]. Com base na distribuição eletrônica de Pauli, o Lítio tem a configuração $1s^2 2s^1$. Isso quer dizer que a primeira camada ($1s^2$) tem dois elétrons enquanto a segunda ($2s^1$) apenas um elétron. De fato, apenas este elétron da segunda camada é itinerante e pode ser tratado à luz do modelo do elétron quase livre. Por completeza, convém mencionar que a camada eletrônica mais externa é denominada camada de valência. Os elétrons ocupando camadas mais internas estão mais fortemente ligados ao núcleo e não é apropriado descrever seu comportamento com o modelo do elétron quase livre. Estes elétrons, juntamente com o núcleo, compõem o chamado *core* ou “caroço” do átomo e são responsáveis pelo efeito conhecido como *screening* (blindagem) [45]. Podemos entender este efeito em termos de atração e repulsão de cargas. Sabemos que o núcleo é composto de prótons e nêutrons, sendo eletricamente positivo, enquanto o elétron possui carga elétrica negativa. Portanto, o núcleo atrai os elétrons do átomo. Entretanto, se pensarmos no caso do Lítio, com seus três elétrons $1s^2 2s^1$, duas coisas devem ser lembradas: *i*) a nuvem eletrônica da camada $1s^2$ está, em média, mais próxima do núcleo, por isso sofre uma atração coulombiana mais intensa; *ii*) os elétrons da camada $1s^2$ estão entre o núcleo e o elétron da camada $2s^1$. Desta forma, o elétron $2s^1$ é atraído pelo núcleo, mas repelido pelos elétrons da camada $1s^2$. Entretanto, o efeito de tal força repulsiva diminui a interação entre o elétron na camada $2s^1$ e o núcleo. Este é o efeito de blindagem que em um sólido pode resultar em um pequeno potencial periódico elétron-núcleo, tornando possível o uso do modelo de elétron quase livre. Essa interação elétron-núcleo dá origem a “faixas” de energia específicas que o elétron pode ocupar, as chamadas bandas de energia [51].

No caso de semicondutores, entre as bandas de energia acessíveis ao elétron existem as chamadas bandas proibidas, que nada mais são que “faixas” de energia não acessíveis para o elétron. Essencialmente, este modelo

consiste em considerar a solução do gás de elétrons e fazer um cálculo de perturbação nas auto-energias devido ao potencial nuclear. Detalhes sobre a teoria de perturbação são descritos, por exemplo, na Ref. [62]. Embora, *a priori*, o modelo seja muito simples, excelentes resultados são obtidos para os elementos das famílias *I*, *II*, *III* e *IV* da tabela periódica [44].

C. “Atacando” isolantes elétricos: o modelo da ligação forte

Em contraste com o modelo do elétron quase livre, o modelo da ligação forte consiste em considerar um potencial de interação expressivo entre o elétron e núcleo. Este modelo é aplicável quando o elétron se encontra em caráter “localizado”, ou seja, fortemente ligado ao núcleo como é o caso de um isolante elétrico. Antes de discutirmos o modelo da ligação forte, apresentamos uma breve revisão sobre alguns tópicos relacionados ao tema, como a notação de Dirac, o teorema de Bloch e o método da combinação linear de orbitais atômicos.

1. Breve discussão sobre a famosa notação de Dirac

Em Mecânica Quântica, utilizando a notação de Dirac, os estados de um sistema são descritos em termos de vetores complexos chamados kets [68, 69], os quais pertencem ao chamado espaço de Hilbert e são denotados, por exemplo, por um auto-vetor genérico $|\alpha\rangle$, onde α pode estar associado a uma função de onda, um auto-vetor ou uma combinação linear de estados, dependendo do caso de estudo [70]. Os kets incorporam a informação física necessária para se descrever um sistema, podendo representar, por exemplo, a projeção do *spin* S_z como $|+\rangle$ ou $|-\rangle$ [68]. Por se tratarem de vetores, os kets obedecem as mesmas regras definidas para vetores no contexto de álgebra linear [71]. Deste modo, podemos escrever um ket como uma combinação linear de outros vetores que são linearmente independentes entre si [71]

$$|\alpha\rangle = a_1|\alpha_1\rangle + a_2|\alpha_2\rangle + \dots, \quad (50)$$

onde a_i são números complexos. Assim, podemos representar os estados $|\alpha_i\rangle$ em termos de vetores coluna da seguinte forma [68]

$$|\alpha\rangle = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \dots + a_N \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (51)$$

onde cada matriz coluna está associada a um estado distinto no espaço de Hilbert. Com base na Eq. 51, se torna evidente que os kets são vetores complexos. Desta forma, podemos definir seu transposto conjugado, os chamados

bras $\langle \alpha |$ [68], os quais representam os vetores linha. Podemos então definir a operação produto interno, a qual é dada pelo produto entre um bra e um ket [68]

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + \dots = 1, \quad (52)$$

onde a_i^* representa o complexo conjugado de a_i . É importante ressaltar que $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ somente ao considerar a versão normalizada de $|\alpha\rangle$ [68]. A Eq. 52 nos dá o comprimento, ou seja, a norma, do auto-vetor $|\alpha\rangle$ no espaço de Hilbert. De maneira análoga, podemos calcular o produto interno entre dois vetores distintos. Considerando $|\beta\rangle = b_1|\beta_1\rangle + b_2|\beta_2\rangle + \dots$, sendo b_i também números complexos, o produto interno entre $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ é dado por [68]

$$\langle \alpha | \beta \rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \dots \quad (53)$$

É importante ressaltar que os vetores que compõem um espaço vetorial, como por exemplo $|\alpha\rangle$, são chamados de elementos daquele espaço vetorial. A denominação de um espaço vetorial como um espaço de Hilbert se dá apenas se tal espaço incorpora a propriedade de que o produto interno entre seus vetores é sempre positivo, ou seja, $\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0$ [68, 69]. Tal fato está intimamente conectado à interpretação probabilística da Mecânica Quântica, sendo a probabilidade sempre positiva [68]. Esta breve discussão sobre a notação de Dirac será amplamente utilizada na diagonalização exata do dímero de Mott, conforme a Seção III A.

2. Sobre o teorema de Bloch: “modulando” a função de onda plana

Ao analisar uma distribuição periódica de átomos em uma rede cristalina, ou seja, uma distribuição periódica de potenciais do tipo Coulomb, Felix Bloch (1905 - 1983) propôs soluções para a equação de Schrödinger na presença de um potencial finito, as quais tem a forma [51]

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}, \quad (54)$$

onde $u_k(\vec{r})$ é uma função periódica que “modula” a função de onda plana para o elétron, a qual leva em conta o potencial associado à rede cristalina [51]. Em outras palavras, $u_k(\vec{r})$ apresenta a mesma simetria de translação da rede cristalina $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$, onde \vec{T} é o vetor de translação da rede cristalina [51]. Em suma, o teorema de Bloch nos diz que mesmo que o elétron “sinta” um forte potencial atrativo associado à rede, o mesmo se comporta *quase* como se não “enxergasse” os núcleos. Em outras palavras, os elétrons ainda podem ser descritos como funções de onda plana, mas as mesmas são moduladas por u_k , conforme a Fig. 2. Neste ponto, vale destacar uma tradução livre das próprias palavras de Felix Bloch acerca da gênese de seu teorema [52]

“Quando comecei a pensar sobre isso, eu senti que o maior problema era explicar como

os elétrons poderiam se esconder de todos os íons de um metal para evitarem um livre caminho médio da ordem das distâncias atômicas ... Por meio de uma análise de Fourier direta eu encontrei para minha alegria que a onda se diferia da onda plana dos elétrons livres apenas por uma modulação periódica.”

É importante mencionar que a densidade de probabilidade de se encontrar um elétron em uma região do espaço é dada por $P_e = \psi_k^* \psi_k = |\psi_k|^2$, onde ψ_k^* é o complexo conjugado de ψ_k que nada mais é do que ψ_k com o sinal da parte imaginária trocado, a qual deve satisfazer a chamada condição de normalização [51]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_k(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1. \quad (55)$$

A Eq. 55 nos diz que a probabilidade de se encontrar o elétron no intervalo de $-\infty$ a $+\infty$ é igual a 1, ou seja, temos certeza que iremos encontrar o elétron no espaço. Vale destacar que ao se analisar $|\psi_k|^2$ no ponto onde a mesma é máxima para a onda plana, conforme a Fig. 2, para o caso de uma função de onda no contexto do teorema de Bloch há uma distorção do máximo global que dá origem a máximos e mínimos locais. Em outras palavras, a consideração de u_k em ψ_k afeta diretamente a densidade de probabilidade associada ao elétron. Vale ainda ressaltar que ψ_k deve ser complexa para que P_e (Eq. 55) seja real.

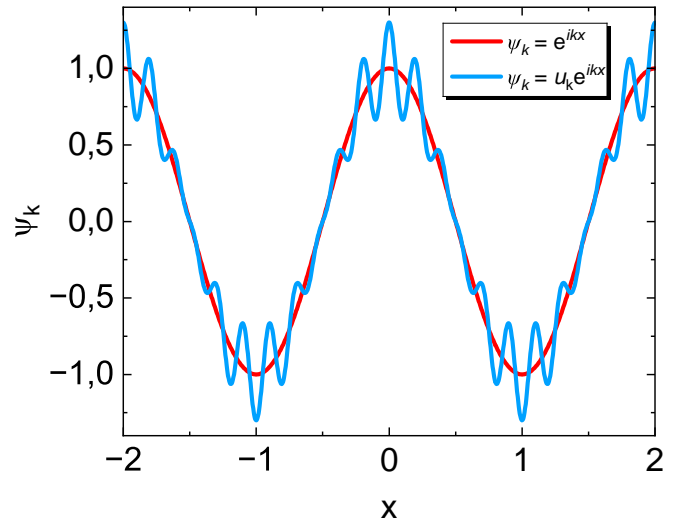


Figura 2. Função de onda ψ_k versus posição x considerando a parte real de uma onda plana $\psi_k = e^{ikx}$ (linha vermelha) e da mesma distorcida $\psi_k = u_k e^{ikx}$ (linha azul) pela consideração da função u_k no contexto do teorema de Bloch, a qual depende da forma de u_k .

3. Um pequeno sumário sobre o método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

Consideremos uma situação hipotética, o chamado *Ge-dankenexperiment* (do Alemão: “experimento de pensamento”) [72], na qual inicialmente dois átomos estão isolados, ou seja, separados por uma distância de modo que um “não percebe o outro”. Tais átomos são então trazidos próximos um do outro, de modo que uma sobreposição entre seus respectivos orbitais atômicos entrará em cena. Convém mencionar que um orbital atômico pode ser entendido como a região do espaço ao redor do núcleo na qual existe uma probabilidade finita do elétron ser encontrado, analogamente ao mostrado na Seção IV I para os orbitais moleculares da molécula de benzeno. Conforme os átomos são aproximados, ocorre a sobreposição dos orbitais atômicos, dando origem a novos níveis de energia permitidos para os elétrons ocuparem. Para o cálculo desses novos níveis de energia geralmente empregamos o método da combinação linear de orbitais moleculares [do Inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)]. Tal método consiste em expressar a função de onda para orbitais atômicos φ_k , ou seja, o estado de uma única partícula em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos [51, 73]

$$\varphi_k = \sum_j C_{kj} \phi(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (56)$$

onde \vec{r}_j é o vetor posição do elétron no sítio j , o termo C_{kj} representa uma função do tipo Bloch dada por $C_{kj} = N^{-1/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ [51] e $\phi(\vec{r} - \vec{r}_j)$ o estado fundamental de um elétron sob a ação de um potencial de um átomo isolado [51]. Uma das vantagens de se utilizar o método de LCAO é que o mesmo permite a inclusão de todos os elétrons do problema ao longo dos cálculos [73]. Apenas para mencionar, existem algumas “variantes” do método LCAO para o cálculo das energias do sistema em análise, como por exemplo os orbitais do tipo Slater [74–76], onde a parte radial da função de onda dos elétrons $R_{nl}(r)$ é dada por [73]

$$R_{nl}(r) \propto r^{n-1} e^{-\zeta_{nl} r}, \quad (57)$$

onde r é a posição espacial do elétron, n e l o número quântico principal e azimutal, respectivamente, e ζ_{nl} um conjunto de base para o sistema [73].

4. Breve discussão sobre o modelo do elétron fortemente ligado

Com base no que foi discutido sobre a notação de Dirac, teorema de Bloch e LCAO, fazemos no que segue uma breve discussão sobre o modelo da ligação forte. Em tal modelo, podemos considerar o caso mais simples de um átomo por célula unitária e que a “influência” de um átomo no outro é pequena, sendo o estado ψ_k de Bloch

neste caso representado por [51]

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_m \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_m) \phi(\vec{r} - \vec{R}_m), \quad (58)$$

onde N é o número total de átomos, m um “rótulo” para cada célula unitária da rede cristalina e \vec{R}_m um vetor da rede. A Eq. 58 é uma combinação linear das funções de onda dos orbitais atômicos em todos os pontos da rede cristalina, o qual garante a periodicidade da rede cristalina. Para encontrarmos a energia, temos que calcular [51]

$$\langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_k(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle, \quad (59)$$

sendo \vec{R}_n é um vetor da rede que liga um átomo ao seu vizinho mais próximo. Note que o termo $\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle$ será “grande” se n e m forem os mesmos, mas tal termo será dramaticamente reduzido se a separação entre os sítios aumentar. Desta forma, se n e m forem primeiros vizinhos podemos escrever

$$\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_m \rangle = -\alpha, \quad (60)$$

$$\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle = -\gamma, \quad (61)$$

onde γ é a energia de sobreposição entre os orbitais atômicos e $\gamma = \gamma^*$ [51]. Note que o sinal negativo nas Eqs. 60 e 61 se refere ao fato de que estamos considerando estados ligados ao “trazer” os átomos próximos entre si para formar um cristal [51]. Note que Se n e m não corresponderem a primeiros vizinhos [51]

$$\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle = 0. \quad (62)$$

Desta forma, assumindo que o centro do referencial se encontra em $m = 0$, temos que [51]

$$E_k = \langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_k(\vec{r}) \rangle = -\alpha - \gamma \sum_n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n), \quad (63)$$

sendo a soma apenas entre vizinhos mais próximos. A Eq. 63 é de suma importância pois representa a origem física de uma banda de energia [51]. Para uma estrutura cristalina cúbica simples, os átomos vizinhos estão em $\vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$ [51], de forma que

$$E_k = -\alpha - \gamma [\exp(\pm i k_x a) + \exp(\pm i k_y a) + \exp(\pm i k_z a)]. \quad (64)$$

Utilizando a bem conhecida identidade trigonométrica $e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2 \cos \theta$, temos que a Eq. 64 pode ser reescrita da forma

$$E_k = -\alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (65)$$

Perceba que para valores de $ka \ll 1 \Rightarrow E_k \simeq -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2$ e a massa efetiva do elétron é dada por $m^* = \hbar^2 / 2\gamma a^2$ de modo que, se a energia de sobreposição [do Inglês: *overlap*] dos orbitais γ é reduzida, a banda se

torna mais estreita e a massa efetiva aumenta [51]. Isto se dá pois, quanto maior for o *overlap* de orbital, mais o elétron estará “ligado” ao átomo e, consequentemente, é como se a dificuldade de remover um elétron do átomo aumentasse, emulando um aumento de massa. Conforme previamente mencionado, o modelo da ligação forte é utilizado para a descrição de elétrons fortemente ligados ao núcleo, ou seja, para isolantes elétricos, e E_k dada pela Eq. 63 representa a gênese de uma banda de energia no corpo deste modelo [51].

D. Fragmentos sobre a formulação da teoria do líquido de Fermi

Motivado pelos avanços recentes de sua época no campo da Mecânica Quântica e da descrição de elétrons em sólidos, como por exemplo o desenvolvimento do gás de elétrons, Lev Landau (1908 – 1968) buscou generalizar tais modelos ao incorporar a interação entre os elétrons [77]. Seguindo as discussões apresentadas na Ref. [78], introduzimos neste ponto uma breve discussão a respeito do modelo do líquido de Fermi, proposto originalmente por Landau [77]. Embora o modelo do elétron livre, discutido na Seção II A, considere a simples formulação de elétrons não interagentes, resultados fascinantes foram obtidos através desse modelo, como por exemplo a contribuição eletrônica para o calor específico. No entanto, de acordo com um de seus trabalhos seminais, Landau afirma que o modelo do gás de elétrons livres não descreve totalmente a realidade. Em uma tradução livre, Landau diz que [77]

“... O estado da teoria não é satisfatório, uma vez que a mesma não deixa claro quais propriedades do modelo do gás correspondem à realidade e quais são intrínsecas de tal gás. ...”.

Neste contexto, o modelo do líquido de Fermi, também conhecido como líquido de Landau-Fermi, emerge como uma teoria em que a interação entre elétrons entra em cena. Consideremos agora que a interação entre os elétrons é “ligada” tão lentamente que os auto-estados que descreviam o sistema sem interação evoluem para novos auto-estados que incorporam a interação eletrônica. Assim, a função de distribuição dos elétrons deixa de ser descrita pela distribuição de Fermi-Dirac, conforme Eq. 22, e passa a ser representada por uma nova função de distribuição $n_p(E_p)$ na formulação da teoria do líquido de Fermi, da forma [78]

$$n_p(E_p, T) = \frac{1}{\left[e^{(\sum_{p'} f_{p,p'} \delta n_{p'}) / k_B T} e^{(E_p - \mu) / k_B T} + 1 \right]}, \quad (66)$$

onde $f_{p,p'}$ incorpora a interação entre elétrons com momento p e p' , $\delta n_{p'} = (n_p - n_p^0)$ sendo n_p e n_p^0 a função de distribuição dos elétrons interagentes e não interagentes, respectivamente, conforme a Fig. 3. Neste contexto, ao

“ligarmos” a interação eletrônica lentamente, será “criada” uma excitação chamada *quasipartícula*, a qual pode ser definida em termos simples como uma manifestação coletiva dos elétrons [78]. Em outras palavras, tal manifestação coletiva dá origem a uma “partícula efetiva” cujas propriedades, como massa, energia e tempo de vida, são modificadas em relação às do elétron livre. No entanto, devido ao princípio da exclusão de Pauli, tal *quasipartícula* só pode existir com momento fora da superfície de Fermi, pois os estados abaixo da energia de Fermi já estão preenchidos [78]. O *overlap* entre o elétron livre e a *quasipartícula* renormalizada é quantificado pela magnitude da descontinuidade $Z_{\hat{p}}$ na superfície de Fermi, conforme a Fig. 3, sendo a formulação do líquido de Fermi suprimida no regime de $Z_{\hat{p}} \rightarrow 0$ [80]. Entretanto, existem casos reportados na literatura de metais interagentes sem a observação de *quasipartículas*, ou seja, $Z_{\hat{p}} \rightarrow 0$, de modo que tais casos não podem ser descritos pela formulação do líquido de Fermi. Neste caso, típicos exemplos são os chamados “metais estranhos” [81], supercondutores de alta temperatura crítica [82] e o líquido de Luttinger em uma dimensão [80]. Ainda, é reportado na literatura que a formulação do líquido de Fermi deixa de ser válida em sistemas do tipo Kondo que apresentam consideráveis níveis de desordem [83]. Convém destacar que o comportamento do tipo líquido de Fermi de sistemas de férmions pesados na proximidade de pontos críticos quânticos é tópico atual de pesquisa [81].

Note que os modelos discutidos nesta Seção não levam

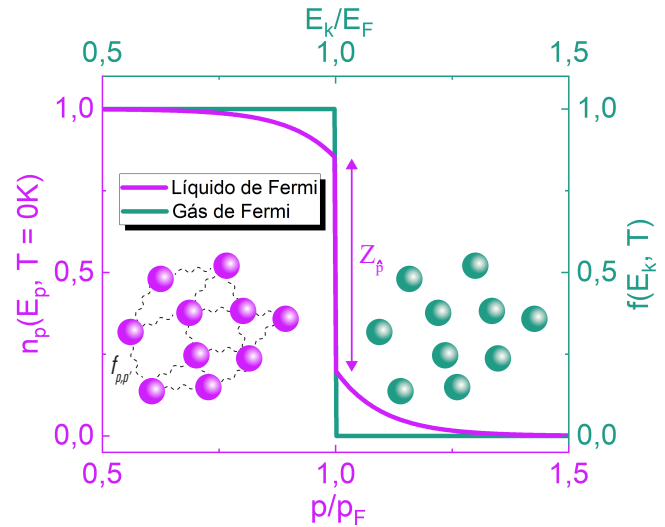


Figura 3. Função distribuição de Fermi-Dirac $f(E_k, T = 0\text{K})$ versus E_k/E_F (eixos direito e superior) (esferas na cor verde), onde E_F é a energia de Fermi [79]. A função da distribuição de probabilidade de ocupação dos elétrons (esferas na cor roxa) na formulação do líquido de Fermi $n_p(E_p, T = 0\text{K})$ versus p/p_F (eixos esquerdo e inferior) para $T = 0\text{K}$ também é mostrada, onde p é o momento, p_F o momento de Fermi e $Z_{\hat{p}}$ o tamanho da descontinuidade em $p = p_F$ [80]. As linhas tracejadas conectando as esferas na cor roxa representam a interação eletrônica $f_{p,p'}$ na formulação do líquido de Fermi.

em consideração a forte interação eletrônica, o que é imprescindível para se capturar, por exemplo, a transição metal-isolante de Mott. Para uma descrição apropriada de tal transição, é necessária a utilização do modelo de Hubbard, o qual será discutido em detalhes no que segue.

III. ISOLANTES CORRELACIONADOS: A FASE ISOLANTE DE MOTT E O MODELO DE HUBBARD

Conforme visto anteriormente, as primeiras formulações teóricas para a descrição dos elétrons em sólidos consideravam um acoplamento fraco ou mesmo elétrons não interagentes [51]. Neste contexto, abordagens bem sucedidas foram publicadas no final da década de 1920 [84–86]. No entanto, em 1937 de Boer (1899 – 1971) e Verwey (1905 – 1981) reportaram que alguns sólidos, proeminente exemplo sendo o óxido de Níobio (NiO), apresentavam um comportamento isolante que não era explicado pela chamada teoria de bandas [87]. Neste contexto, visando explicar a nova classe de materiais isolantes, Nevill Francis Mott (1905 – 1996) e Rudolf Peierls (1907 – 1995) surgem para explicar esta fase [88]. Em uma tradução livre, Mott e Peierls afirmam que [88]:

“... É bem possível que a interação eletrostática entre os elétrons os impeça de se mover de forma alguma. Em baixas temperaturas, a maioria dos elétrons está em seus devidos lugares nos íons. ...”

Em outras palavras, motivados pelos avanços que vinham acontecendo no campo da Mecânica Quântica e na descoberta de novas classes de materiais, Mott e Peierls foram inspirados a buscar uma nova teoria que explicasse tais comportamentos físicos. Em linguagem simples, a alteração das propriedades físicas de um material ao se variar um parâmetro de controle como T ou P é denominada transição de fase [89]. Existem transições de fase que podem ser observadas no nosso dia a dia, como exemplo mais comum a transição líquido-sólido da água que ocorre a 0°C sob uma atmosfera de pressão (atm) ao nível do mar [90]. Um outro exemplo de transição de fase mais complexa, é a chamada transição metal-isolante de Mott, a qual pode ser obtida ao se variar T ou P , levando a uma competição entre duas escalas de energia, leia-se a energia cinética dos elétrons, da ordem da largura de banda W , que se traduz na probabilidade do elétron “saltar” de um sítio para o outro e a energia de correlação eletrônica, que obriga os elétrons a “pagarem” uma energia de repulsão eletrônica U para ocuparem um sítio onde já existe outro elétron. Sob tais condições, se torna energeticamente favorável para os elétrons se localizarem, dando origem a uma fase isolante, conforme a Fig. 4. Prevista teoricamente pelo físico britânico Sir Nevil Mott, a fase isolante de Mott se estabelece devido à forte correlação eletrônica [91]. Portanto, é necessário um modelo que leve em conta a interação elétron-elétron

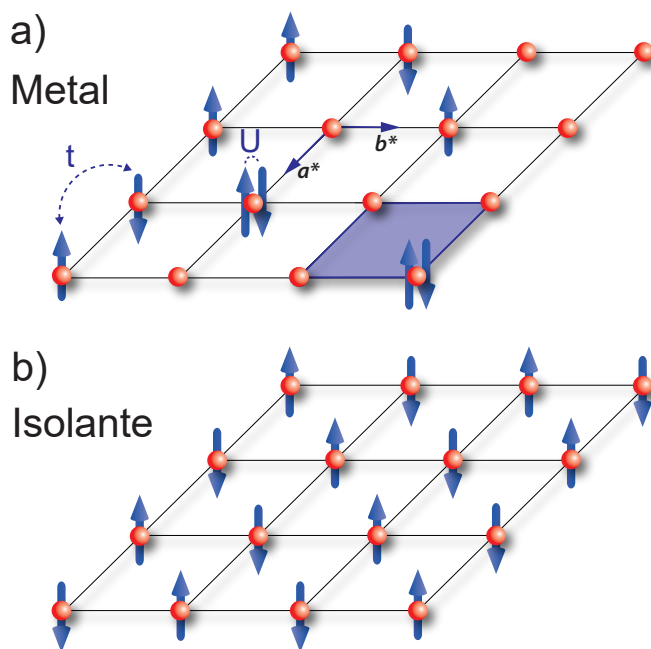


Figura 4. Rede cristalográfica hipotética em duas dimensões onde as setas na cor azul indicam os spins dos elétrons e as esferas na cor vermelha os íons da rede. Ocupação dupla e simples são indicadas. a) Elétrons itinerantes dão origem ao comportamento metálico. A repulsão coulombiana U entre elétrons no mesmo sítio também é indicada. Os eixos a^* e b^* representam os vetores da rede cristalina. O quadrilátero destacado em azul representa a célula unitária desta rede cristalográfica hipotética. (b) Fase isolante de Mott antiferromagnética. Figura baseada na Ref. [93]. Detalhes no texto principal.

pois, em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, tal interação é comparável ou dominante sobre a energia cinética e para isso o modelo de Hubbard é utilizado para descrever a fase isolante originada pela forte correlação eletrônica [13, 92]. Neste ponto, seguindo discussões anteriores, a correlação eletrônica pode ser definida como a interação entre os elétrons que, se for intensa o suficiente, pode dar origem a manifestações exóticas da matéria e que necessitam de modelos teóricos mais sofisticados para uma descrição apropriada. Uma descrição teórica apropriada dos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados levando em conta todas as interações presentes consiste em um desafio na pesquisa atual.

Visando evidenciar a complexidade envolvida no tratamento físico-matemático de sistemas onde as diversas interações presentes no sistema são consideradas, convém analisar o chamado operador Hamiltoniano não-relativístico para a Física do Estado Sólido [94]. Em tal formulação, considera-se todos os núcleos com número atômico Z_n e massas M_n ocupando posições \vec{R}_n ($n = 1, \dots, N$), onde N é o número total de núcleos, com uma dada energia cinética e a interação eletrostática núcleo-núcleo, sendo não desprezíveis. Ainda, são considerados elétrons com uma dada energia cinética e a interação elétron-elétron, assumindo um vetor posição

para os elétrons \vec{r}_i ($i = 1, \dots, N_e$). Considerando a interação entre elétrons e relembrando o operador momento $\hat{p} \equiv -i\hbar\partial/(\partial\vec{r})$ e $\hat{P}^* \equiv -i\hbar\partial/(\partial\vec{R})$ para elétrons e núcleos, respectivamente, o Hamiltoniano da Física do Estado Sólido, no sistema de unidades Gaussianas, é dado por [94]

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \frac{\hat{P}_n^2}{2M_n} + \frac{e^2}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - e^2 \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|}. \quad (67)$$

O significado físico de cada termo do lado direito da Eq. 67 é dado por

- o primeiro termo está associado à energia cinética dos núcleos atômicos (T_{N^*});
- o segundo termo está associado à interação entre núcleos ($V_{N^*-N^*}$);
- o terceiro termo está associado à energia cinética dos elétrons (T_e) em torno dos núcleos;
- o quarto termo leva em conta a interação entre elétrons (V_{e-e}), ou seja, a correlação eletrônica;
- o último termo se relaciona à interação entre elétrons e núcleos (V_{e-N^*}).

Convém destacar que a nomenclatura T_{N^*} , $V_{N^*-N^*}$, T_e , V_{e-e} e V_{e-N^*} não aparece explicitamente no Hamiltoniano. Tais termos são usados aqui para um melhor entendimento do significado físico de cada termo presente no Hamiltoniano (Eq. 67). O Hamiltoniano dado pela Eq. 67 descreve um sistema quântico de muitos corpos mas, devido à sua complexidade, o mesmo não pode ser diagonalizado exatamente, sendo necessária a utilização de aproximações, conforme discutido elegantemente e em detalhes na Ref. [94]. Note que o Hamiltoniano, Eq. 67, já é extremamente complexo mesmo sem levar em conta o acoplamento *spin*-órbita, interações dipolo-dipolo e efeitos gravitacionais.

Contrastando com a complexidade do Hamiltoniano dado pela Eq. 67, o tratamento teórico de maior sucesso desenvolvido para descrever efeitos de correlação eletrônica foi introduzido por John Hubbard (1931 – 1980), cujo Hamiltoniano proposto leva seu nome [14]. O Hamiltoniano de Hubbard é dado por [14]

$$\hat{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i U \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (68)$$

onde os índices i e j representam os sítios da rede cristalina, ou seja, o somatório $\sum_{i,j}$ contempla todos os sítios da rede cristalina, t_{ij} o termo de transferência (*hopping*) de elétrons do sítio j para o sítio i da rede, $a_{i\sigma}^\dagger$ é o operador criação, o qual cria um elétron no sítio i com a

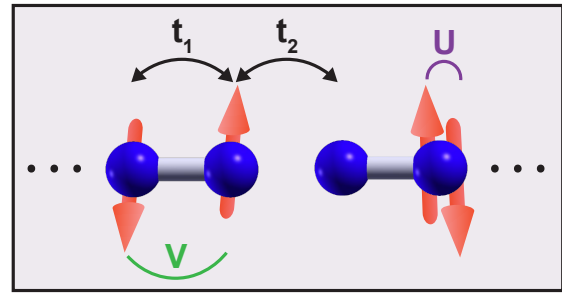


Figura 5. Representação esquemática do modelo de Hubbard unidimensional dimerizado, conforme a Eq. 69, onde cada par de átomos (esferas azuis) denota um dímero. Os termos de *hopping* intra-dímeros t_1 e inter-dímeros t_2 , bem como os termos de repulsão coulombiana intra-sítio U e inter-sítio V também são mostrados.

projeção do *spin* no eixo- z sendo representada por σ e $a_{j\sigma}$ é o correspondente operador aniquilação, o qual destrói um elétron no sítio j com a mesma projeção do *spin* σ . Os termos $\hat{n}_{i\uparrow}$ e $\hat{n}_{i\downarrow}$ se referem aos chamados *number operators* (operadores número) para *spin-up* e *down*, respectivamente, ou seja, $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ [70]. O sinal negativo no primeiro termo do lado direito da Eq. 68 se deve ao fato de que os elétrons de condução tendem a diminuir a energia total do sistema [95].

Do ponto de vista histórico, é interessante observar que na Ref. [14], Hubbard não menciona conhecimento da transição de Mott e não cita o trabalho original de Mott de 1949. Somente em trabalho posterior, conhecido na literatura como Hubbard III, é que Hubbard foi capaz de obter uma aproximação que contemplava a transição de Mott, naturalmente citando o trabalho de Mott pela primeira vez [96]. A série dos seis trabalhos de Hubbard pode ser encontrada nas Refs. [14, 96–100]. Vale ressaltar neste ponto que o modelo de Hubbard tem sido amplamente discutido na literatura, conforme as Refs. [101], [102] e [103] e aquelas ali citadas. Para sistemas eletrônicos no qual a repulsão coulombiana entre sítios V (*inter-site*) não é desprezível, o modelo de Hubbard dimerizado em uma dimensão tem sido empregado com sucesso, conforme a Fig. 5. Neste caso, o Hamiltoniano é dado por [104]

$$\hat{H} = t_1 \sum_{i \text{ par}, \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{i+1\sigma} + \text{H.c.}) + t_2 \sum_{i \text{ ímpar}, \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{i+1\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_i n_i n_{i+1}, \quad (69)$$

onde t_1 e t_2 são, respectivamente, as integrais de transferência intra- e inter-dímeros. Note que o termo H.c. representa o chamado Hermitiano conjugado [70], a ser discutido na Seção III A 1. O Hamiltoniano dado pela Eq. 69 é o chamado modelo de Hubbard estendido para uma cadeia dimerizada. Conforme mencionado anteriormente, este Hamiltoniano tem sido empregado com su-

cesso na descrição das propriedades eletrônicas de diversos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Em particular, o mesmo tem sido utilizado na descrição da fase de carga ordenada de vários sistemas, onde a repulsão coulombiana *inter-site* tem um papel importante [15, 104].

No que segue apresentamos os conceitos e procedimentos básicos de diagonalização do modelo de Hubbard para o dímero de Mott.

A. Diagonalização exata do modelo de Hubbard: um trabalho de “resiliência” físico-matemática

Podemos dizer que o processo de diagonalização do modelo de Hubbard, mesmo para o caso do chamado dímero de Mott (considerado o caso mais simples de aplicação), a ser discutido em detalhes nesta Seção, nos exige um certo grau de “resiliência” físico-matemática. Isto em parte pelo fato de utilizarmos a notação de segunda quantização (que pode ser vista, *a priori*, como não-intuitiva), além de aplicarmos vários teoremas e regras da Mecânica Quântica [52]. No que segue, revisitamos alguns conceitos relevantes da Mecânica Quântica para este trabalho. Na notação matricial da Mecânica Quântica, para se determinar as chamadas auto-energias (ou energias permitidas para as partículas) é necessário diagonalizar a matriz que representa o Hamiltoniano. Em física de muitos corpos, a auto-energia é um conceito central que descreve os efeitos das interações sobre uma partícula em um sistema quântico, incorporando o “revestimento” causado pelas interações na descrição das *quasipartículas*. Formalmente, a auto-energia é definida no contexto de teoria de perturbação de muitos corpos por meio das equações de Hedin e da equação de Dyson, que conectam a função de Green não interagente à função de Green interagente [105]. Diagonalizar significa tornar todos os elementos da matriz iguais a zero, exceto os elementos da diagonal principal. Tendo especificado um conjunto de auto-estados $|\phi_i\rangle$ que descreve nosso sistema, podemos representar o Hamiltoniano em sua forma matricial da seguinte maneira [68]

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \cdots \\ \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (70)$$

O processo de diagonalização da matriz Hamiltoniana é realizado através de operações efetuadas entre as linhas da matriz e é análogo a resolver um sistema de equações. Essencialmente, trata-se de um problema típico de álgebra linear [106]. Para matrizes como a do Hamiltoniano de Hubbard, o processo é um pouco mais sofisticado devido à influência expressiva do tamanho da rede no número de estados possíveis. Em uma rede com N sítios, o número de configurações possíveis do sistema é dado por 4^N , visto que as quatro possibilidades por sítio são: vazio, *up*, *down* e ocupação dupla [107]. O número típico de sítios em uma rede cristalina

real é da ordem do número de Avogadro. Ocorre que mesmo os recursos computacionais modernos não permitem cálculos com uma rede desta proporção levando em consideração as típicas interações em sólidos, conforme discutido anteriormente. O que geralmente é feito é reduzir o número de sítios da rede cristalina para uma centena, ou algumas dezenas. Usando 10 sítios, por exemplo, uma matriz de ordem $4^{10} = 1.048.576$, ou seja, 1.048.576 linhas e 1.048.576 colunas, deve ser diagonalizada, o que é um número “grande”, mesmo para os supercomputadores atualmente disponíveis, tornando necessário o uso de métodos numéricos aproximativos [108].

É muito importante durante o processo de diagonalização encontrar grandezas físicas que se conservem, pois estas apresentam operadores que comutam com o Hamiltoniano. Isso equivale a dizer que um auto-estado do Hamiltoniano também será auto-estado destas grandezas. Muitos modelos de diagonalização propõem a conservação de *spin* total (S^2), do *spin* na direção z (S_z) e da carga total. Para sistemas com *spin* $S = \frac{1}{2}$, é usual tomar uma base simples, onde o *spin* para baixo é representado computacionalmente por “0” e o *spin* para cima é representado por “1”. Desta forma, através de uma série de transformações matemáticas é possível escrever um estado como uma combinação binária (de 0 e 1) que representa todos os estados de *spin* do sistema e que, quando inserido em um Hamiltoniano diagonalizado, fornece valores das auto-energias nesta nova base. Antes de avançarmos para a diagonalização em si, vamos realizar uma breve revisão sobre a segunda quantização com o intuito de que a discussão sobre o Hamiltoniano de Hubbard seja compreensiva.

1. Introduzindo os famosos operadores criação e destruição

Inicialmente, é conveniente discutirmos a origem física e histórica dos operadores “criação” e “destruição”. Com o surgimento da Mecânica Quântica, o entendimento de que partículas se comportavam exclusivamente como entidades corpusculares, foi colocado em *cheque* visto que as mesmas poderiam também se comportar como ondas e serem descritas pela famosa equação de Schrödinger (Eq. 1). Essa ideia ficou conhecida como primeira quantização. No entanto, algumas excitações em um dado meio poderiam também assumir o caráter de partícula. A ideia de que excitações que são descritas por ondas poderiam se comportar como partículas é conhecida como segunda quantização [109]. Para discutirmos apropriadamente a origem física-matemática dos operadores de segunda quantização, começamos relembrando o operador Hamiltoniano para sistemas quânticos sob a influência de um potencial harmônico, ou seja, $U^* = \frac{K\hat{x}^2}{2}$ [109, 110], onde \hat{x} é o operador posição da partícula e $K = m\omega^2$ emula a constante elástica, onde ω é a frequência. Para

este caso, o Hamiltoniano é dado por [109, 110]

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}. \quad (71)$$

Os auto-valores da Eq. 71 são da forma

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (72)$$

onde n é um número quântico que representa o nível de energia. Note que mesmo para $n = 0$, temos uma energia finita, a qual é chamada energia de ponto zero [109]. Neste contexto, para que possamos excitar uma partícula para um nível mais energético, precisamos fornecer uma quantidade fixa de energia $\hbar\omega$. Podemos reescrever o operador Hamiltoniano da Eq. 71 em termos de dois novos operadores, os quais são dados por [109]

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right), \quad (73)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right). \quad (74)$$

Os operadores das Eqs. 73 e 74 são os chamados operadores “destruição” e “criação”, respectivamente. A Eq. 72 refere-se ao caso do oscilador harmônico quântico, o qual segue as mesmas regras de comutação de partículas bosônicas, ou seja, partículas que apresentam o *spin* sendo um múltiplo inteiro de \hbar . Neste ponto, considerando as Eqs. 73 e 74, podemos calcular o comutador de a e a^\dagger , o qual é dado por [109]

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= aa^\dagger - a^\dagger a \\ &= \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \right] \times \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \right] - \\ &\quad - \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \right] \times \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \right], \end{aligned} \quad (75)$$

o que resulta em [109]

$$[a, a^\dagger] = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(-\frac{i}{m\omega} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{m\omega} [\hat{p}, \hat{x}] \right). \quad (76)$$

Como $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ e $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$ [62], temos que

$$[a, a^\dagger] = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\frac{\hbar}{m\omega} + \frac{\hbar}{m\omega} \right) = 1. \quad (77)$$

Portanto, para o caso de partículas bosônicas, temos que $[a, a^\dagger] = 1$ [109]. Em outras palavras, os operadores a e a^\dagger não comutam para o caso do oscilador harmônico quântico o que equivale a dizer que a ordem de aplicação dos mesmos em um determinado estado é relevante para a obtenção do resultado final.

Podemos agora estender esses conceitos para o caso da criação e destruição de uma partícula, possuindo

as próprias regras algébricas dependendo do *spin* da partícula, as quais serão discutidas no que segue. A discussão apresentada a seguir é baseada nas Refs. [70, 111]. Sugerimos adicionalmente a leitura da Seção 23.3 da Ref. [52] visando complementar as discussões aqui apresentadas. Ao lidar com férmions, devemos sempre ter em mente o princípio da exclusão de Pauli, que diz que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico [62]. Assim, um orbital eletrônico pode ser ocupado ou por um ou nenhum férmion, sendo descrito por $|1\rangle$ e $|0\rangle$, respectivamente. Definimos uma base ortonormal genérica $|u_\alpha\rangle = |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle$, onde u_α representa a ocupação dos estados i, j, k, l, \dots . Para o caso de bósons, a ocupação dos estados não se restringe a apenas estados ocupados ou desocupados, podendo haver um número arbitrário de partículas ocupando o mesmo estado. Antes de avançarmos, vale ressaltar que a notação em termos de $|u_\alpha\rangle = |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle$ é utilizada na Ref. [70] para o tratamento de férmions e bósons. Por conveniência aqui faremos uso da mesma notação. Neste contexto, introduzimos o operador criação para férmions a_i^\dagger , que ao atuar sobre um conjunto de estados $|u_\alpha\rangle$ cria uma partícula no estado i , caso o mesmo esteja originalmente desocupado, considerando que os estados j, k, l estão ocupados, sendo tal processo descrito matematicamente por [70]

$$a_i^\dagger |u_j, u_k, u_l, \dots\rangle = |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle. \quad (78)$$

A ação do operador a_i^\dagger em $|u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle$ só foi possível pois o estado i estava desocupado. Vale ressaltar que o operador a_i^\dagger atua apenas no estado i , deixando os demais estados inalterados. Caso o estado já estivesse ocupado, teríamos que

$$a_i^\dagger |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle = 0, \quad (79)$$

ou seja, como não foi possível criar uma partícula no estado i , pois o mesmo já estava ocupado, a operação resulta no valor 0. *A priori*, esta operação é contra-intuitiva visto que os estados j, k, l também estão ocupados antes da atuação do operador a_i^\dagger . Note que o resultado da Eq. 79 ser zero não implica que os estados j, k, l ficarão desocupados após a referida operação. A Eq. 79 nos indica apenas que não é possível criar uma partícula no estado i , uma vez que o mesmo já está ocupado, mantendo a ocupação dos outros estados inalterada. Definimos agora o conjugado Hermitiano de a_i^\dagger , ou seja, o operador que é ao mesmo tempo o complexo conjugado e o transposto de a_i^\dagger , o chamado operador aniquilação ou destruição a_i , que ao atuar sobre um conjunto de estados $|u_\alpha\rangle$, aniquila o férmion que previamente ocupava o estado $|u_i\rangle$, ou seja

$$a_i |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle = |u_j, u_k, u_l, \dots\rangle. \quad (80)$$

Analogamente à Eq. 79, se aplicarmos a_i em um estado i não ocupado, temos que

$$a_i |u_j, u_k, u_l, \dots\rangle = 0. \quad (81)$$

Se aplicarmos de maneira sucessiva as Eqs. 78 e 80, o estado $|i\rangle$ permanecerá inalterado caso esteja originalmente desocupado. Aqui, relembremos o operador número $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ que, ao aplicarmos em um estado i , computaremos o auto-valor desse operador, que para o caso do estado ocupado é 1 e para o desocupado é 0. Os operadores a_i e a_i^\dagger obedecem algumas relações de comutação, que para o caso de férmions são chamadas de relações de anticomutação. Ao criar dois estados, $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$, através da ação dos operadores criação, temos que os auto-valores desses operadores não serão zero quando esses estados estiverem inicialmente desocupados, portanto

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |u_k, u_l, \dots\rangle = |u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle. \quad (82)$$

É necessário que o estado no qual o operador irá atuar seja adjacente ao operador. Caso não seja, utilizamos a seguinte propriedade [62]

$$a_i a_j^\dagger |u_i, u_l, \dots\rangle = a_i |u_j, u_i, u_l, \dots\rangle \quad (83)$$

$$= -a_i |u_i, u_j, u_l, \dots\rangle = -|u_j, u_l, \dots\rangle. \quad (84)$$

Para trocarmos a ordem com que os estados aparecem, devemos adicionar um sinal negativo devido ao fato de que a função de onda para férmions é antissimétrica. Isso ocorre pois, se considerarmos dois *spins-up* em um mesmo sítio, a função de onda total deve ser a soma das funções de onda de cada *spin*, sendo as mesmas mas com sinal trocado. Tal propriedade garante que neste caso a função de onda total se anule, ou seja, a probabilidade de se encontrar dois *spins-up* no mesmo sítio é zero. Portanto, o fato da função de onda de férmions ser antissimétrica está relacionado com o fato de que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico, conforme estabelecido pelo princípio da exclusão de Pauli [51]. Assim, temos que [62]

$$|u_j, u_i, u_k, u_l, \dots\rangle = -|u_i, u_j, u_k, u_l, \dots\rangle. \quad (85)$$

Portanto, a ordem que aplicamos os operadores interfere no resultado final, ou seja [70]

$$a_i a_j^\dagger = -a_j^\dagger a_i. \quad (86)$$

Vale ressaltar que a Eq. 86 é aplicável apenas para o caso em que $i \neq j$. Assim, podemos definir uma relação de anticomutação dada por

$$[A, B] = AB + BA, \quad (87)$$

onde A e B são dois operadores quaisquer. Substituindo os operadores a_i e a_j^\dagger na Eq. 87 obtemos

$$[a_i, a_j^\dagger] = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0. \quad (88)$$

O mesmo vale ao trocar a ordem de aplicação dos operadores, leia-se

$$[a_j^\dagger, a_i] = a_j^\dagger a_i + a_i a_j^\dagger = 0. \quad (89)$$

Novamente, análogo à Eq. 86, as Eqs. 88 e 89 também só valem para o caso $i \neq j$. Analisemos agora $[a_i, a_j^\dagger]$ visando demonstrar que o mesmo é igual a 0, conforme a Eq. 88. Para isso, aplicaremos os operadores a_i e a_j^\dagger no estado $|u_i, u_l, \dots\rangle$ e, portanto, temos

$$\begin{aligned} a_i a_j^\dagger |u_i, u_l, \dots\rangle &= a_i |u_j, u_i, u_l, \dots\rangle, \\ &= -a_i |u_i, u_j, u_l, \dots\rangle, \\ &= -|u_j, u_l, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (90)$$

Note que na Eq. 90 foi necessário considerar um sinal negativo, conforme a Eq. 85, pois o estado adjacente ao operador deve ser o mesmo. Aplicando agora $a_j^\dagger a_i$ no mesmo conjunto hipotético de estados $|u_i, u_l, \dots\rangle$, temos que

$$\begin{aligned} a_j^\dagger a_i |u_i, u_l, \dots\rangle &= a_j^\dagger |u_l, \dots\rangle, \\ &= |u_j, u_l, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (91)$$

Somando as Eqs. 90 e 91

$$(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |u_i, u_l, \dots\rangle = -|u_j, u_l, \dots\rangle + |u_j, u_l, \dots\rangle = 0, \quad (92)$$

demonstrando assim a Eq. 88. Para o caso em que $i = j$, ao aplicar os operadores a_i e a_i^\dagger no referido estado hipotético obtemos

$$a_i a_i^\dagger |u_i, u_l, \dots\rangle = 0. \quad (93)$$

Perceba que a Eq. 93 nos indica que não é possível criar um estado que já existe. Invertendo agora a ordem de aplicação dos operadores a_i e a_i^\dagger

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_i |u_i, u_l, \dots\rangle &= a_i^\dagger |u_l, \dots\rangle \\ &= |u_i, u_l, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (94)$$

Podemos então escrever

$$(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |u_i, u_l, \dots\rangle = 0 + |u_i, u_l, \dots\rangle = |u_i, u_l, \dots\rangle. \quad (95)$$

Portanto, temos que

$$[a_i, a_i^\dagger] = (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) = 1, \quad (96)$$

ou seja, o número 1 indica que o estado fica inalterado após a aplicação dos operadores a_i^\dagger e a_i , conforme a Eq. 95 [70]. Assim, o anticomutador dos operadores a_i e a_i^\dagger pode ser generalizado da seguinte maneira [70]

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad (97)$$

onde δ_{ij} é conhecido como delta de Kronecker, sendo $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$, generalizando assim os resultados obtidos. A interpretação física por detrás desse resultado é: se estamos tratando de estados distintos, ou seja, $i \neq j$, os operadores a_i e a_j^\dagger anticomutam e portanto podemos aplicá-los nos estados que compõe nosso conjunto de base em qualquer ordem sem alteração do resultado final, ou seja, a

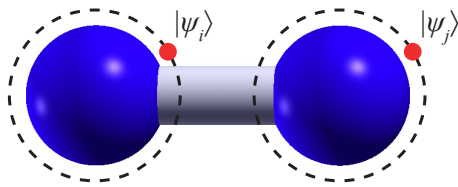


Figura 6. Representação esquemática de uma molécula de Hidrogênio (H_2), com um elétron em cada orbital s . As esferas azuis representam o núcleo do átomo de Hidrogênio, as linhas tracejadas o orbital s e os pontos em vermelho indicam os elétrons com funções de onda $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_j\rangle$. O cilindro na cor cinza representa a ligação química do tipo covalente entre os dois átomos de Hidrogênio.

criação/destruição de um férmion em um estado i não interfere na criação/destruição de outro férmion em um estado j . Contudo, quando estamos lidando com o mesmo estado ($i = j$), os operadores a_i e a_i^\dagger deixam de comutar entre si e assim a ordem de aplicação dos operadores interfere no resultado final. Isto ocorre devido ao fato de que estamos lidando com férmions e portanto o princípio de exclusão de Pauli deve ser respeitado [68].

Avançando agora para a diagonalização do Hamiltoniano de Hubbard, vale mencionar que uma discussão sobre tal diagonalização foi reportada nas Refs. [52, 112–114]. Contudo, o objetivo deste trabalho é realizar tal diagonalização passo a passo e de forma pedagógica, visando proporcionar ao leitor/leitora um entendimento físico e matemático sobre o tema. Para tal, analisamos o caso mais simples que se refere a dois sítios, o chamado dímero de Mott, o qual apresenta no total 16 auto estados se considerarmos 0, 1, 2, 3 ou 4 elétrons [115]. No que segue será analisado o caso que descreve dois elétrons e dois sítios totalizando 6 configurações de *spins* (auto estados) distintas, conforme a Tabela I. Um sistema desse tipo pode ser considerado como uma boa aproximação para aplicação em sistemas reais, como, por exemplo, uma molécula de Hidrogênio (H_2), onde cada átomo possui apenas um elétron em seu orbital s [52], conforme a Fig. 6. As possíveis configurações de *spin* e seus respectivos auto-vetores são mostradas na Tabela I, bem como a representação esquemática associada a cada estado, conforme a Fig. 7. Considerando a projeção S_z do *spin* no

sítio i	sítio j	vetores de base
\uparrow	\uparrow	$ A\rangle = a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger 0\rangle$
\downarrow	\downarrow	$ B\rangle = a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger 0\rangle$
\uparrow	\downarrow	$ C\rangle = a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger 0\rangle$
\downarrow	\uparrow	$ D\rangle = a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger 0\rangle$
$\uparrow\downarrow$	-	$ E\rangle = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger 0\rangle$
-	$\uparrow\downarrow$	$ F\rangle = a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger 0\rangle$

Tabela I. Representação das possíveis configurações que o sistema dado por dois elétrons e dois sítios pode assumir. As setas para cima indicam *spin-up*, já as setas para baixo indicam *spin-down*. São definidos seis auto-vetores em termos do estado vazio (vácuo) $|0\rangle$, que vão de A a F . A presente tabela é baseada na Ref. [112].

eixo- z , podemos reescrever os estados dados apresentados na Tabela I como combinações lineares na seguinte forma

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle = |A\rangle = a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ |\psi_2\rangle = |B\rangle = a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle - |D\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger - a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger) |0\rangle, \\ |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|E\rangle - |F\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger - a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ |\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle + |D\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger + a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger) |0\rangle, \\ |\psi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|E\rangle + |F\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger + a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger) |0\rangle. \end{cases} \quad (98)$$

Ainda, vale ressaltar que ao escrevermos os estados como combinações lineares entre si levando em conta S_z , estaremos diagonalizando simultaneamente as matrizes associadas ao operador Hamiltoniano dado na Eq. 68 e a S_z [117]. Note que os auto-vetores $|\psi_3\rangle$ e $|\psi_5\rangle$ representam a superposição entre as configurações de *spin* c) e d) na Fig. 7, da mesma forma que $|\psi_4\rangle$ e $|\psi_6\rangle$ denotam a superposição entre as configurações de *spin* e) e f) [52, 112], conforme destacado pelos retângulos de diferentes cores na Fig. 7. Analisando os auto-estados $|\psi_i\rangle$ mostrados no sistema de Eqs. 98, com $i = 3, 4, 5, 6$, podem ser expressos em termos de suas combinações lineares por se tratarem de superposições de outros estados, dado que a superposição entre dois estados genéricos pode ser expressa por

$$|\psi\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle, \quad (99)$$

onde α e β obedecem a seguinte regra de normalização

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1, \quad (100)$$

sendo $|\alpha|^2$ e $|\beta|^2$ as probabilidades de se medir o sistema nos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, respectivamente. Como no caso analisado os estados são igualmente prováveis, $|\alpha|^2 = |\beta|^2$, temos que

$$|\alpha|^2 + |\alpha|^2 = 1 \implies |\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (101)$$

justificando, portanto, o fator $\frac{1}{\sqrt{2}}$ multiplicando a superposição dos estados $|C\rangle$ e $|D\rangle$ em $|\psi_3\rangle$ e $|\psi_5\rangle$, bem como $|E\rangle$ e $|F\rangle$ em $|\psi_4\rangle$ e $|\psi_6\rangle$, conforme 98. Por simplicidade, é conveniente reescrever o Hamiltoniano da Eq. 68 da seguinte maneira [52]

$$\hat{H} = \hat{H}_h + \hat{H}_C, \quad (102)$$

onde \hat{H}_h refere-se ao termo de *hopping*, ou seja, a contribuição da energia cinética dos elétrons ao Hamiltoniano de Hubbard, e \hat{H}_C refere-se a contribuição associada à repulsão coulombiana entre elétrons no mesmo sítio. Como estamos lidando com apenas dois sítios, podemos “abrir” os somatórios presentes na Eq. 68 referentes aos sítios da rede em apenas dois termos, portanto, o Hamiltoniano dado pela Eq. 102 pode ser reescrito como [112]

$$\hat{H} = -t \sum_{\sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) + U(\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} + \hat{n}_{j\uparrow}\hat{n}_{j\downarrow}). \quad (103)$$

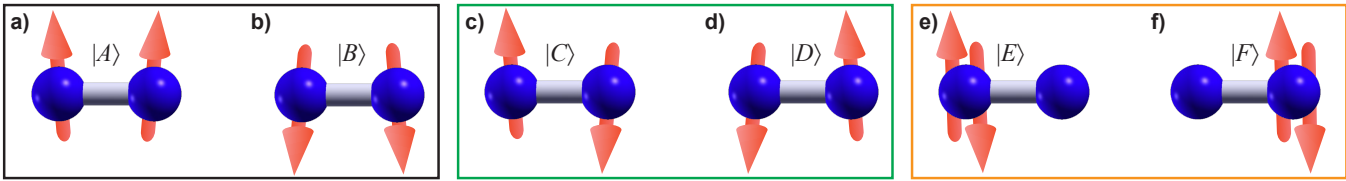


Figura 7. Representação esquemática das possíveis configurações da projeção no eixo-z do *spin* dos elétrons em cada sítio em um dímero de Mott, conforme a Tabela I. Em a) cada elétron com *spin-up* ocupa um sítio. Em b) uma situação similar ao caso a) mas com as direções dos *spins* trocadas. Em c) cada elétron ocupa um sítio, mas um deles apresenta *spin-up* e o outro *spin-down*. Em d) uma situação análoga a c) é representada mas com os sítios trocados. Em e) existem dois elétrons ocupando o mesmo sítio e finalmente em f) os elétrons também ocupam duplamente um sítio, sendo um estado equivalente daquele mostrado em e). A falta de alinhamento perfeito entre os *spins* é dada via argumentos de Mecânica Quântica relacionados ao princípio da incerteza de Heisenberg, conforme a Ref. [116].

Assim, ficamos apenas com o somatório referente a σ , visto que já englobamos os dois sítios do dímero. Como $\hat{n}_{i\uparrow} = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow}$, podemos reescrever o Hamiltoniano da Eq. 103 da seguinte maneira

$$\hat{H} = -t \sum_{\sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) + U (a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} + a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{j\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow}). \quad (104)$$

Agora, iniciaremos o processo para encontrar as auto-energias do dímero de Mott para o estado fundamental, ou seja, aquele de menor energia. Para tal, vamos aplicar o operador Hamiltoniano dado pela Eq. 104 para todos os auto-estados do sistema, conforme 98. Ao aplicar o operador Hamiltoniano, o resultado será a auto-energia do estado considerado, ou seja, $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$. Considerando o operador Hamiltoniano da Eq. 104 aplicado primeiramente no auto-estado $|\psi_1\rangle = a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger |0\rangle$, temos, conforme a Eq. 102, que

$$\hat{H}|\psi_1\rangle = (\hat{H}_h + \hat{H}_C)|\psi_1\rangle. \quad (105)$$

Tomando o primeiro termo $\hat{H}_h = -t \sum_{\sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma})$ [112] da Eq. 105 aplicado a $|\psi_1\rangle$ e simplificando a notação $a_{i\sigma}$ como i_{σ} e $a_{j\sigma}$ como j_{σ} , temos que

$$\hat{H}_h|\psi_1\rangle = -t \sum_{\sigma} (i_{\sigma}^\dagger j_{\sigma} i_{\uparrow}^\dagger j_{\uparrow}^\dagger + j_{\sigma}^\dagger i_{\sigma} i_{\uparrow}^\dagger j_{\uparrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (106)$$

Note que $|\psi_1\rangle$ representa um par de *spins-up* e $|\psi_2\rangle = i_{\downarrow}^\dagger j_{\downarrow}^\dagger |0\rangle$ um par de *spins-down*, conforme os estados representados em 98, Tabela I e Fig. 7. Escrevendo então os *spins-up* na Eq. 106 com um rótulo genérico σ' nos possibilita calcular \hat{H}_h tanto para $|\psi_1\rangle$ como $|\psi_2\rangle$ de uma só vez, da forma

$$\hat{H}_h|\psi_{1,2}\rangle = -t \sum_{\sigma} (i_{\sigma}^\dagger j_{\sigma} i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma'}^\dagger + j_{\sigma}^\dagger i_{\sigma} i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma'}^\dagger) |0\rangle. \quad (107)$$

Começamos analisando o primeiro termo do lado direito da Eq. 107. Relembrando as relações de anticomutação apresentadas anteriormente na Eq. 86, podemos escrever $j_{\sigma} i_{\sigma'}^\dagger$ como $-i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma}$

$$-t \sum_{\sigma} i_{\sigma}^\dagger \overbrace{j_{\sigma} i_{\sigma'}^\dagger}^{-i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma}} j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle = t \sum_{\sigma} i_{\sigma}^\dagger i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma} j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle. \quad (108)$$

Utilizando a Eq. 97, temos que

$$j_{\sigma} j_{\sigma'}^\dagger = \delta_{\sigma,\sigma'} - j_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma}. \quad (109)$$

Substituindo a Eq. 109 na Eq. 108, ficamos com

$$t \sum_{\sigma} i_{\sigma}^\dagger i_{\sigma'}^\dagger (\delta_{\sigma,\sigma'} - j_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma}) |0\rangle = t \sum_{\sigma} (i_{\sigma}^\dagger i_{\sigma'}^\dagger \delta_{\sigma,\sigma'} |0\rangle - i_{\sigma}^\dagger i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma'}^\dagger \overbrace{j_{\sigma} |0\rangle}^0). \quad (110)$$

Conforme discutido anteriormente, o termo $j_{\sigma} |0\rangle$ é igual a zero pois é destruído um elétron no sítio j , o qual já está vazio. Como $\delta_{\sigma,\sigma'}$ é uma delta de Kronecker, sendo nula exceto para $\sigma = \sigma'$, podemos escrever

$$t \sum_{\sigma} i_{\sigma}^\dagger i_{\sigma}^\dagger |0\rangle = 0, \quad (111)$$

pois dois elétrons com mesmo *spin* estão sendo criados no mesmo sítio, o que viola o princípio de exclusão de Pauli. Perceba que este resultado nos mostra que a aplicação do arcabouço de Mecânica Quântica aqui discutido nos dá um resultado físico consistente! Agora, analisando o segundo termo do lado direito da Eq. 107 e fazendo uso da Eq. 97 temos que

$$-t \sum_{\sigma} j_{\sigma}^\dagger i_{\sigma} i_{\sigma'}^\dagger j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle = -t \sum_{\sigma} j_{\sigma}^\dagger (\delta_{\sigma,\sigma'} - i_{\sigma'}^\dagger i_{\sigma}) j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle, \quad (112)$$

$$-t \sum_{\sigma} (j_{\sigma}^\dagger \delta_{\sigma,\sigma'} j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle - \overbrace{j_{\sigma}^\dagger i_{\sigma'}^\dagger i_{\sigma} j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle}^0) = -t \sum_{\sigma} j_{\sigma}^\dagger \delta_{\sigma,\sigma'} j_{\sigma'}^\dagger |0\rangle. \quad (113)$$

Note que o segundo termo do lado esquerdo da Eq. 113 também é nulo devido ao fato de que é criado um elétron no sítio j com *spin* σ' mas logo depois é destruído um elétron com *spin* σ no sítio i , o qual já está desocupado. Considerando o fato de que o único caso em que $\delta_{\sigma,\sigma'}$ não é zero se dá para $\sigma = \sigma'$, temos que

$$-t \sum_{\sigma} j_{\sigma}^\dagger j_{\sigma}^\dagger |0\rangle = 0. \quad (114)$$

Perceba que a Eq. 114 também retorna o valor zero, pois não é possível criar dois elétrons com o mesmo *spin*, no presente caso σ , no mesmo sítio, o que violaria o princípio de exclusão de Pauli [52]. Portanto, o termo do Hamiltoniano associado ao *hopping* dos elétrons ao ser aplicado em $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ é [52, 112]

$$\hat{H}_h|\psi_{1,2}\rangle = 0. \quad (115)$$

No que segue, aplicamos \hat{H}_C em $|\psi_1\rangle = i_\uparrow^\dagger j_\uparrow^\dagger |0\rangle$, considerando a notação adotada no presente trabalho $\hat{H}_C = U(i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow + j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow)$ [52, 112]. Assim, podemos escrever

$$\hat{H}_C|\psi_1\rangle = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow i_\uparrow^\dagger j_\uparrow^\dagger |0\rangle + U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow i_\uparrow^\dagger j_\uparrow^\dagger |0\rangle. \quad (116)$$

Considerando o primeiro termo do lado direito da Eq. 116

$$U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow i_\uparrow^\dagger j_\uparrow^\dagger |0\rangle = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow |i_\uparrow; j_\uparrow\rangle, \quad (117)$$

onde o termo $|i_\uparrow; j_\uparrow\rangle$ indica que há um elétron com *spin-up* no sítio i e outro com *spin-up* no sítio j . Assim, seguindo a ordem de aplicação dos operadores [118]

$$U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow |i_\uparrow; j_\uparrow\rangle = 0, \quad (118)$$

pois estamos aniquilando um elétron com *spin-down* onde o mesmo não existe. Analisando o segundo termo do lado direito da Eq. 116, temos que

$$U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow i_\uparrow^\dagger j_\uparrow^\dagger |0\rangle = U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow |i_\uparrow; j_\uparrow\rangle = 0. \quad (119)$$

Neste caso, ao aplicarmos o operador j_\downarrow em $|i_\uparrow; j_\uparrow\rangle$ temos que $j_\downarrow|i_\uparrow; j_\uparrow\rangle = 0$, pois não há um elétron com *spin-down* no sítio j para ser destruído. Assim, considerando que tanto $\hat{H}_h|\psi_1\rangle = 0$ e $\hat{H}_C|\psi_1\rangle = 0$, o auto-valor do Hamiltoniano de Hubbard aplicado a ψ_1 é [52]

$$\hat{H}|\psi_1\rangle = 0|\psi_1\rangle. \quad (120)$$

Relembrando o resultado obtido na Eq. 115, o termo associado ao *hopping* aplicado a $|\psi_2\rangle$ já foi calculado. Portanto, precisamos aplicar $\hat{H}_C = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow + U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow$ em $|\psi_2\rangle = i_\downarrow^\dagger j_\downarrow^\dagger |0\rangle$, obtendo assim

$$\hat{H}_C|\psi_2\rangle = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow i_\downarrow^\dagger j_\downarrow^\dagger |0\rangle + U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow i_\downarrow^\dagger j_\downarrow^\dagger |0\rangle. \quad (121)$$

Analisando o primeiro termo do lado direito da Eq. 121

$$U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow i_\downarrow^\dagger j_\downarrow^\dagger |0\rangle = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow |i_\downarrow; j_\downarrow\rangle, \quad (122)$$

então [52, 112]

$$U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow i_\downarrow^\dagger i_\downarrow |i_\downarrow; j_\downarrow\rangle = U i_\uparrow^\dagger i_\uparrow |i_\downarrow; j_\downarrow\rangle = 0. \quad (123)$$

Analogamente à Eq. 119, a Eq. 123 nos indica que não é possível destruir um elétron com *spin-up* no sítio i pois não há nenhum elétron com *spin-up* neste sítio, justificando o resultado obtido. Analisando agora o segundo termo do lado direito da Eq. 121

$$U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow i_\downarrow^\dagger j_\downarrow^\dagger |0\rangle = U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger j_\downarrow |i_\downarrow; j_\downarrow\rangle, \quad (124)$$

e aplicando o operador j_\downarrow

$$U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow j_\downarrow^\dagger |i_\downarrow; 0\rangle = U j_\uparrow^\dagger j_\uparrow |i_\downarrow; j_\downarrow\rangle = 0. \quad (125)$$

Novamente, não existe um elétron a ser destruído ao aplicar j_\uparrow em $|i_\downarrow; j_\downarrow\rangle$ e a operação resulta em zero. Portanto, temos que

$$\hat{H}_C|\psi_2\rangle = 0. \quad (126)$$

Considerando a Eq. 115 e o resultado dado pela Eq. 126, temos que [52]

$$\hat{H}|\psi_2\rangle = 0|\psi_2\rangle, \quad (127)$$

onde 0 é o auto-valor de \hat{H} aplicado a $|\psi_2\rangle$. O significado físico por detrás das Eqs. 120 e 127 é que devido ao fato de que os *spins* “apontam” na mesma direção em sítios vizinhos, não há dupla ocupação e nem a possibilidade de *hopping* pelo princípio da exclusão de Pauli [52]. Aplicando o operador Hamiltoniano \hat{H} em $|\psi_3\rangle$, temos [52, 112]

$$\hat{H}|\psi_3\rangle = (\hat{H}_h + \hat{H}_C)|\psi_3\rangle. \quad (128)$$

Analisando primeiramente \hat{H}_h aplicado a $|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i_\uparrow^\dagger j_\downarrow^\dagger - i_\downarrow^\dagger j_\uparrow^\dagger)|0\rangle$, obtemos

$$\hat{H}_h|\psi_3\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} (i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} + j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma}) (i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} - i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (129)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_h|\psi_3\rangle = & -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} (i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} - i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} \\ & + j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} - j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle. \end{aligned} \quad (130)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. 130 pode ser escrito como

$$-\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle. \quad (131)$$

Considerando $\sigma = \uparrow, \downarrow$, podemos reescrever o somatório do lado direito da Eq. 131 como

$$-\frac{t}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\uparrow}}^0 |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle) = -\frac{t}{\sqrt{2}} |i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle. \quad (132)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da Eq. 132 é nulo pois não há um elétron com *spin-up* no sítio j para ser destruído. Já o segundo termo do lado direito da Eq. 130 é dado por

$$\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle, \quad (133)$$

$$\frac{t}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle + i_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\downarrow}}^0 |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle) = \frac{t}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} |i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle. \quad (134)$$

Analisando então o terceiro termo do lado direito da Eq. 130

$$-\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle, \quad (135)$$

$$-\frac{t}{\sqrt{2}} (j_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0) = -\frac{t}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle. \quad (136)$$

Por fim, o quarto termo do lado direito da Eq. 130 é dado por

$$\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle, \quad (137)$$

$$\frac{t}{\sqrt{2}} (j_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\uparrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle}^0 + j_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle) = \frac{t}{\sqrt{2}} |j_{\downarrow} j_{\uparrow}\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle. \quad (138)$$

Substituindo as Eqs. 132, 134, 136 e 138 na Eq. 130, temos que

$$\begin{aligned} \hat{H}_h |\psi_3\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle - |i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle \\ &\quad + |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle - |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle) = 0 |\psi_3\rangle, \end{aligned} \quad (139)$$

pois os termos dentro do parêntesis se cancelam. Tal resultado implica que o estado $|\psi_3\rangle$, dado pela superposição dos estados c) e d) na Fig. 7, não possui uma contribuição resultante de *hopping*, ou seja, o estado $|\psi_3\rangle$ representa um estado isolante independente do valor de U e t . Agora considerando os termos associado a $\hat{H}_C = U i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} + U j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow}$ aplicado em $|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} - i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle$, temos

$$\begin{aligned} \hat{H}_C |\psi_3\rangle &= \frac{U}{\sqrt{2}} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Theta_{C,1}} - \overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}}^{\Theta_{C,2}} \right. \\ &\quad \left. + \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Theta_{C,3}} - \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}}^{\Theta_{C,4}} \right) |0\rangle. \end{aligned} \quad (140)$$

Então, computando os termos $\Theta_{C,1}$, $\Theta_{C,2}$, $\Theta_{C,3}$ e $\Theta_{C,4}$ da Eq. 140, temos

$$\Theta_{C,1} = i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0, \quad (141)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{C,2} &= i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle \\ &= i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} |j_{\uparrow}\rangle \\ &= i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} \overbrace{|i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle}^0 = 0, \end{aligned} \quad (142)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{C,3} &= j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle \\ &= j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} |i_{\uparrow}\rangle \\ &= j_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\uparrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0, \end{aligned} \quad (143)$$

$$\Theta_{C,4} = j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle}^0 = 0. \quad (144)$$

Portanto, temos que

$$\hat{H}_C |\psi_3\rangle = 0 |\psi_3\rangle. \quad (145)$$

Como $\hat{H}_h |\psi_3\rangle = 0 |\psi_3\rangle$ e $\hat{H}_C |\psi_3\rangle = 0 |\psi_3\rangle$, da Eq. 128, temos que

$$\hat{H} |\psi_3\rangle = 0 |\psi_3\rangle. \quad (146)$$

Agora, vamos analisar o operador Hamiltoniano \hat{H} aplicado em $|\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} - j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle$

$$\hat{H} |\psi_4\rangle = (\hat{H}_h + \hat{H}_C) |\psi_4\rangle. \quad (147)$$

De maneira análoga aos demais estados, analisaremos primeiramente \hat{H}_h , então

$$\begin{aligned} \hat{H}_h |\psi_4\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} \left(\overbrace{i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{h,1}} - \overbrace{i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{h,2}} \right. \\ &\quad \left. + \overbrace{j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{h,3}} - \overbrace{j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{h,4}} \right) |0\rangle. \end{aligned} \quad (148)$$

Considerando o termo $\Lambda_{h,1}$ da Eq. 148

$$\Lambda_{h,1} = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle, \quad (149)$$

Novamente, considerando $\sigma = \uparrow, \downarrow$, podemos abrir o somatório da Eq. 149 da seguinte forma

$$-\frac{t}{\sqrt{2}} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle}^0 + \overbrace{i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle}^0 \right) = 0. \quad (150)$$

Os termos na Eq. 150 são iguais a zero pelo fato de que em ambos os casos um elétron no sítio j é aniquilado, mas não há elétron no sítio j , o que leva o estado a ser completamente destruído [52]. Considerando agora o termo $\Lambda_{h,2}$, temos que

$$\Lambda_{h,2} = \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle =$$

$$\frac{t}{\sqrt{2}} \left(i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle + i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \right) = \frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle). \quad (151)$$

Analisando o termo $\Lambda_{h,3}$ da Eq. 148

$$\Lambda_{h,3} = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle, \quad (152)$$

o que leva a

$$\Lambda_{h,3} = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle \quad (153)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \left(j_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle + j_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle \right) \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle + |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle). \end{aligned} \quad (154)$$

Finalmente, o termo $\Lambda_{h,4}$ da Eq. 148 é dado por

$$\begin{aligned} \Lambda_{h,4} &= \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{t}{\sqrt{2}} \left(j_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\uparrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle}^0 + j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle}^0 \right) = 0. \end{aligned} \quad (155)$$

Novamente, note que a Eq. 155 é igual a zero pois um elétron deve ser aniquilado no sítio i , mas não há um elétron para ser destruído, então o estado inteiro é aniquilado. Considerando os resultados mostrados nas Eqs. 150, 151, 154 e 155, temos que [52]

$$\hat{H}_h |\psi_4\rangle = \frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle) - \frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle) = 0. \quad (156)$$

Analisando agora \hat{H}_C aplicado a $|\psi_4\rangle$, temos

$$\begin{aligned} \hat{H}_C &= \frac{U}{\sqrt{2}} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{C,1}} - \overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{C,2}} \right. \\ &\quad \left. + \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{C,3}} - \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Lambda_{C,4}} \right) |0\rangle. \end{aligned} \quad (157)$$

Considerando apenas o termo $\Lambda_{C,1}$ da Eq. 157

$$\begin{aligned} \Lambda_{C,1} &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} |i_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} |i_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle. \end{aligned} \quad (158)$$

Empregando a mesma “maquinaria” para o termo $\Lambda_{C,2}$, temos

$$\Lambda_{C,2} = -\frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} \overbrace{|j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0. \quad (159)$$

Para o termo $\Lambda_{C,3}$ temos

$$\Lambda_{C,3} = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{|i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle}^0 = 0. \quad (160)$$

Por último, mas não menos importante, analisemos o termo $\Lambda_{C,4}$ da Eq. 157

$$\begin{aligned} \Lambda_{C,4} &= -\frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} |j_{\uparrow}\rangle \\ &= -\frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |j_{\downarrow} j_{\uparrow}\rangle \\ &= -\frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} |j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{U}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle. \end{aligned} \quad (161)$$

Portanto, \hat{H}_C aplicado a $|\psi_4\rangle$ nos dá

$$\begin{aligned} \hat{H}_C |\psi_4\rangle &= \frac{U}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle - \frac{U}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= U \left(\frac{\overbrace{|i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle - |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle}^{|\psi_4\rangle}}{\sqrt{2}} \right) = U |\psi_4\rangle. \end{aligned} \quad (162)$$

Perceba que este é o primeiro termo na nossa análise até este ponto que não resulta em zero! Finalmente, recapitulando os resultados das Eqs. 156 e 162 [52, 112]

$$\hat{H} |\psi_4\rangle = U |\psi_4\rangle. \quad (163)$$

Calculando agora os auto-valores da Eq. 102 aplicada a $|\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} + i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle$, temos

$$\hat{H} |\psi_5\rangle = (\hat{H}_h + \hat{H}_C) |\psi_5\rangle. \quad (164)$$

Seguindo o mesmo protocolo das análises anteriores, o cálculo da contribuição \hat{H}_h será feito primeiro, de tal forma

$$\begin{aligned} \hat{H}_h |\psi_5\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Xi_{h,1}} + \overbrace{i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}}^{\Xi_{h,2}} \right. \\ &\quad \left. + \overbrace{j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Xi_{h,3}} + \overbrace{j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger}}^{\Xi_{h,4}} \right) |0\rangle. \end{aligned} \quad (165)$$

Começando pelo primeiro termo $\Xi_{h,1}$, temos

$$\begin{aligned} \Xi_{h,1} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0 + i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle \right) \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} |i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle. \end{aligned} \quad (166)$$

Analisemos agora o termo $\Xi_{h,2}$ da Eq. 165

$$\Xi_{h,2} = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\sigma} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle$$

$$= -\frac{t}{\sqrt{2}}(i_{\uparrow}^{\dagger}j_{\uparrow}|i_{\downarrow};j_{\uparrow}) + \overbrace{i_{\downarrow}^{\dagger}j_{\downarrow}|i_{\downarrow};j_{\uparrow})}^0 = -\frac{t}{\sqrt{2}}|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle. \quad (167)$$

Para o termo $\Xi_{h,1}$ da Eq. 165, temos

$$\begin{aligned} \Xi_{h,3} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}}(j_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}) + \overbrace{j_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow})}^0 = -\frac{t}{\sqrt{2}}|j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle. \quad (168) \end{aligned}$$

Finalmente, o termo $\Xi_{h,4}$ da Eq. 165 é dado por

$$\begin{aligned} \Xi_{h,4} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}}(j_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}) + \overbrace{j_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow})}^0 \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}}|j_{\downarrow}j_{\uparrow}\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}}|j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle. \quad (169) \end{aligned}$$

Portanto, compilando os resultados para $\hat{H}_h|\psi_5\rangle$ obtemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_h|\psi_5\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{2}}(|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}i_{\uparrow}\rangle + |j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle + |j_{\downarrow}j_{\uparrow}\rangle) \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}}(2|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle + 2|j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle), \quad (170) \end{aligned}$$

$$\hat{H}_h|\psi_5\rangle = -2t \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle + |j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle)}^{|\psi_6\rangle}, \quad (171)$$

$$\hat{H}_h|\psi_5\rangle = -2t|\psi_6\rangle. \quad (172)$$

Agora, analisando o termo associado à repulsão coulombiana \hat{H}_C aplicado a $|\psi_5\rangle$, temos

$$\begin{aligned} \hat{H}_C|\psi_5\rangle &= \frac{U}{\sqrt{2}} \overbrace{(i_{\uparrow}^{\dagger}i_{\uparrow}i_{\downarrow}^{\dagger}i_{\downarrow}i_{\uparrow}^{\dagger}j_{\downarrow}^{\dagger} + i_{\uparrow}^{\dagger}i_{\uparrow}i_{\downarrow}^{\dagger}i_{\downarrow}i_{\downarrow}^{\dagger}j_{\uparrow}^{\dagger})}^{\Xi_{C,1}} + \overbrace{(i_{\uparrow}^{\dagger}i_{\uparrow}i_{\downarrow}^{\dagger}i_{\downarrow}i_{\uparrow}^{\dagger}j_{\downarrow}^{\dagger} + i_{\uparrow}^{\dagger}i_{\uparrow}i_{\downarrow}^{\dagger}i_{\downarrow}i_{\downarrow}^{\dagger}j_{\uparrow}^{\dagger})}^{\Xi_{C,2}} \\ &\quad + \overbrace{(j_{\uparrow}^{\dagger}j_{\uparrow}j_{\downarrow}^{\dagger}j_{\downarrow}i_{\uparrow}^{\dagger}j_{\downarrow}^{\dagger} + j_{\uparrow}^{\dagger}j_{\uparrow}j_{\downarrow}^{\dagger}j_{\downarrow}i_{\downarrow}^{\dagger}j_{\uparrow}^{\dagger})}^{\Xi_{C,3}} + \overbrace{(j_{\uparrow}^{\dagger}j_{\uparrow}j_{\downarrow}^{\dagger}j_{\downarrow}i_{\downarrow}^{\dagger}j_{\uparrow}^{\dagger} + j_{\uparrow}^{\dagger}j_{\uparrow}j_{\downarrow}^{\dagger}j_{\downarrow}i_{\uparrow}^{\dagger}j_{\downarrow}^{\dagger})}^{\Xi_{C,4}} |0\rangle. \quad (173) \end{aligned}$$

O termo $\Xi_{C,1}$ da Eq. 173 é dado por

$$\Xi_{C,1} = \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0. \quad (174)$$

Calculando o termo $\Xi_{C,2}$ da Eq. 173

$$\begin{aligned} \Xi_{C,2} &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} |j_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\uparrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle}^0 = 0. \quad (175) \end{aligned}$$

E agora, o termo $\Xi_{C,3}$ da Eq. 173

$$\Xi_{C,3} = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle \quad (176)$$

$$= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} |i_{\uparrow}\rangle \quad (177)$$

$$= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\uparrow} |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0. \quad (178)$$

E por fim, o termo $\Xi_{C,4}$ da Eq. 173

$$\Xi_{C,4} = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\downarrow} |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle}^0 = 0. \quad (179)$$

Combinando então as Eqs. 172, 174, 175, 178 e 179, ficamos com [52]

$$\hat{H}|\psi_5\rangle = -2t|\psi_6\rangle. \quad (180)$$

No que segue, iremos por fim calcular os auto-valores de \hat{H} aplicados a $|\psi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i_{\uparrow}^{\dagger}i_{\downarrow}^{\dagger} + j_{\uparrow}^{\dagger}j_{\downarrow}^{\dagger})|0\rangle$

$$\hat{H}|\psi_6\rangle = (\hat{H}_h + \hat{H}_C)|\psi_6\rangle. \quad (181)$$

Primeiramente, \hat{H}_h será aplicado a $|\psi_6\rangle$, de forma que

$$\begin{aligned} \hat{H}_h|\psi_6\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} \overbrace{(i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} + i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger})}^{\Upsilon_{h,1}} + \overbrace{(i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\uparrow}^{\dagger} + i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger})}^{\Upsilon_{h,2}} \\ &\quad + \overbrace{(j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} + j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger})}^{\Upsilon_{h,3}} + \overbrace{(j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\uparrow}^{\dagger} + j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\uparrow}^{\dagger})}^{\Upsilon_{h,4}} |0\rangle. \quad (182) \end{aligned}$$

Note que os termos $\Upsilon_{h,1}$ e $\Upsilon_{h,4}$ são nulos, pois

$$\begin{aligned} \Upsilon_{h,1} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} i_{\uparrow}^{\dagger} |i_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} \overbrace{|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle}^0 = 0, \quad (183) \end{aligned}$$

ou seja, ao aplicar o operador j_{σ} não há como destruir um elétron no sítio j pois o mesmo está vazio [118]. O mesmo argumento pode ser empregado para o quarto termo da Eq. 182

$$\begin{aligned} \Upsilon_{h,4} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} j_{\uparrow}^{\dagger} |j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} \overbrace{i_{\sigma} |j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0. \quad (184) \end{aligned}$$

Por isso, apenas os termos $\Upsilon_{h,2}$ e $\Upsilon_{h,3}$ da Eq. 182 são não-nulos, os quais resultam em

$$\begin{aligned}\Upsilon_{h,2} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} j_{\sigma} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} (i_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle + i_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle) = -\frac{t}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle).\end{aligned}\quad (185)$$

$$\begin{aligned}\Upsilon_{h,3} &= -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} i_{\sigma}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{t}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} j_{\sigma}^{\dagger} i_{\sigma} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle \\ &= -\frac{t}{\sqrt{2}} (j_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle + j_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle) = -\frac{t}{\sqrt{2}} (|j_{\uparrow}; i_{\downarrow}\rangle + |j_{\downarrow}; i_{\uparrow}\rangle).\end{aligned}\quad (186)$$

Portanto

$$\hat{H}_h |\psi_6\rangle = -2t \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle + |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle)}^{|\psi_5\rangle} = -2t |\psi_5\rangle. \quad (187)$$

O mesmo deve ser feito para o termo associado à repulsão coulombiana \hat{H}_C

$$\begin{aligned}\hat{H}_C |\psi_6\rangle &= \frac{U}{\sqrt{2}} \left(\overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Upsilon_{C,1}} + \overbrace{i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Upsilon_{C,2}} \right. \\ &\quad \left. + \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Upsilon_{C,3}} + \overbrace{j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger}}^{\Upsilon_{C,4}} \right) |0\rangle.\end{aligned}\quad (188)$$

Focando inicialmente apenas nos termos $\Upsilon_{C,2}$ e $\Upsilon_{C,3}$, temos que

$$\begin{aligned}\Upsilon_{C,2} &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} |j_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{i_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle}^0 = 0,\end{aligned}\quad (189)$$

pois o termo i_{\downarrow} destrói um elétron no sítio i que está vazio. Um argumento similar pode ser empregado para o termo $\Upsilon_{C,3}$, de modo que

$$\Upsilon_{C,3} = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} \overbrace{j_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle}^0 = 0. \quad (190)$$

Portanto, os únicos termos não-nulos serão $\Upsilon_{C,1}$ e $\Upsilon_{C,4}$,

sendo $\Upsilon_{C,1}$ calculado da forma

$$\begin{aligned}\Upsilon_{C,1} &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} i_{\downarrow} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} i_{\downarrow}^{\dagger} |i_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} i_{\uparrow} |i_{\downarrow} i_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} i_{\uparrow}^{\dagger} |i_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle.\end{aligned}\quad (191)$$

E agora tomemos o termo $\Upsilon_{C,4}$ da Eq. 182

$$\begin{aligned}\Upsilon_{C,4} &= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} j_{\downarrow} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} j_{\downarrow}^{\dagger} |j_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} j_{\uparrow} |j_{\downarrow} j_{\uparrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} j_{\uparrow}^{\dagger} |j_{\downarrow}\rangle \\ &= \frac{U}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle.\end{aligned}\quad (192)$$

Logo, temos que

$$\begin{aligned}\hat{H}_C |\psi_6\rangle &= \frac{U}{\sqrt{2}} |i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle + \frac{U}{\sqrt{2}} |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle \\ &= U \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow} i_{\downarrow}\rangle + |j_{\uparrow} j_{\downarrow}\rangle)}^{|\psi_6\rangle} = U |\psi_6\rangle.\end{aligned}\quad (193)$$

Combinando as Eqs. 187 e 193 [52]

$$\hat{H} |\psi_6\rangle = -2t |\psi_5\rangle + U |\psi_6\rangle. \quad (194)$$

Note que os estados $|\psi_i\rangle$, com $i = 1, 2, 3$ e 4 , já são auto-estados do operador Hamiltoniano \hat{H} e portanto já obtivemos seus respectivos auto-valores, conforme as Eqs. 120, 127, 146 e 163. Em outras palavras, já obtivemos $\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$ para $i = 1, 2, 3$ e 4 , mas não para $i = 5$ e 6 , conforme as Eqs. 180 e 194. Para encontrarmos os auto-valores dos estados $|\psi_5\rangle$ e $|\psi_6\rangle$ devemos “construir” a matriz dada na Eq. 70, ficamos assim com [52]

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_5 \rangle \\ \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_6 \rangle \end{pmatrix}. \quad (195)$$

Começaremos calculando o termo da primeira linha e primeira coluna da matriz dada na Eq. 195, ou seja, o termo $\langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle$. Seguindo o resultado obtido na Eq. 180, sabemos que ao aplicarmos o Hamiltoniano de Hubbard no estado $\hat{H} |\psi_5\rangle = -2t |\psi_6\rangle$, portanto

$$\langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle = \langle \psi_5 | -2t |\psi_6\rangle. \quad (196)$$

Como o termo $-2t$ presente na Eq. 196 é um número real, podemos removê-lo da operação e assim obtemos

$$-2t \overbrace{\langle \psi_5 | \psi_6 \rangle}^0 = 0. \quad (197)$$

Como os estados $|\psi_5\rangle$ e $|\psi_6\rangle$ são ortogonais entre si, analogamente ao produto escalar entre dois vetores ortogonais no contexto de álgebra linear, temos que o produto interno entre $|\psi_5\rangle$ e $|\psi_6\rangle$ será nulo, justificando assim o resultado apresentado na Eq. 197. Empregando o mesmo raciocínio, calcularemos agora o termo $\langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_5 \rangle$

$$\langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_5 \rangle = -2t \overbrace{\langle \psi_6 | \psi_6 \rangle}^1 = -2t. \quad (198)$$

Novamente, em uma analogia direta com a álgebra linear [68], o produto escalar entre um vetor e ele mesmo é igual a 1. Calculando agora o termo da segunda linha e primeira coluna $\langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle$ e lembrando o resultado obtido na Eq. 194, temos

$$\langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle = \langle \psi_5 | (-2t|\psi_5\rangle + U|\psi_6\rangle). \quad (199)$$

Utilizando os mesmos argumentos em termos de álgebra linear, obtemos

$$\langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle = -2t \overbrace{\langle \psi_5 | \psi_5 \rangle}^1 + U \overbrace{\langle \psi_5 | \psi_6 \rangle}^0 = -2t. \quad (200)$$

Analisando agora o termo da segunda linha e segunda coluna, ou seja, $\langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_6 \rangle$ e empregando o mesmo raciocínio, temos

$$\begin{aligned} \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_6 \rangle &= \langle \psi_6 | (-2t|\psi_5\rangle + U|\psi_6\rangle) \\ &= -2t \overbrace{\langle \psi_6 | \psi_5 \rangle}^0 + U \overbrace{\langle \psi_6 | \psi_6 \rangle}^1 = U. \end{aligned} \quad (201)$$

Substituindo os resultados obtidos na Eq. 195, obtemos

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_5 \rangle \\ \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_6 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix}. \quad (202)$$

Neste ponto, fazemos uso da chamada equação de auto-valores e auto-vetores para H , leia-se [68]

$$\det \hat{H} = \left[\begin{pmatrix} \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_5 \rangle \\ \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_6 \rangle & \langle \psi_6 | \hat{H} | \psi_6 \rangle \end{pmatrix} - E \mathbb{I} \right], \quad (203)$$

onde E são os auto-valores associados a ψ_5 e ψ_6 e \mathbb{I} a matriz identidade. Então, substituindo a Eq. 195 na Eq. 203, temos que [52]

$$\det \hat{H} = \left[\begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right], \quad (204)$$

$$\left[\begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix} \right] = \begin{vmatrix} -E & -2t \\ -2t & (U - E) \end{vmatrix}, \quad (205)$$

Portanto, calculando o determinante, temos que

$$-E(U - E) - 4t^2 = 0 \implies E^2 - UE - 4t^2 = 0, \quad (206)$$

de forma que os últimos dois auto-valores E_+ e E_- associados, respectivamente, a $|\psi_5\rangle$ e $|\psi_6\rangle$ são dados por [52]

$$E_{\pm} = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}. \quad (207)$$

Finalmente, considerando todas as auto-energias com-

auto-estado	auto-energia
$ \psi_1\rangle$	$E_1 = 0$
$ \psi_2\rangle$	$E_2 = 0$
$ \psi_3\rangle$	$E_3 = 0$
$ \psi_4\rangle$	$E_4 = U$
$ \psi_5\rangle$	$E_5 = (U + \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$
$ \psi_6\rangle$	$E_6 = (U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$

Tabela II. Auto-estados e suas respectivas auto-energias para o dímero de Mott.

putadas para cada auto-estado, conforme a Tabela II, a energia do estado fundamental, ou seja, a menor energia do sistema, é associada a $|\psi_6\rangle$, sendo dada por [52, 112]

$$E_{gs} = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}, \quad < 0 \quad \forall U, t \quad (208)$$

onde o sub-índice gs indica o *ground-state*, ou seja, o estado fundamental. Neste ponto, sugerimos ao leitor/leitora se referir à Fig. 1 da Ref. [112] onde são plotadas todas as auto-energias em função de U/t para uma visualização apropriada de que a auto-energia associada ao auto-estado $|\psi_6\rangle$ é a menor. Note que em tal referência, os resultados das auto-energias dos seis estados possíveis do sistema são mostrados, porém o passo a passo detalhado não é apresentado. Reescrevendo a Eq. 208, obtemos

$$E_{gs} = \frac{U}{2} \left[1 - \sqrt{1 + (4t/U)^2} \right]. \quad (209)$$

Este resultado pode ser visto como a “**cereja do bolo**”, pois nos dá a dependência de E_{gs} em termos de U e t para o dímero de Mott. Analisando o caso limite onde U/t se torna “muito grande”, ou seja, $U \rightarrow \infty$, o estado fundamental correspondente $|\psi_{gs}\rangle$ é [52]

$$|\psi_{gs}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle - |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle), \quad (210)$$

o qual representa um estado isolante antiferromagnético [52]. Mais especificamente, $|\psi_{gs}\rangle$ representa uma superposição entre os estados com *spin-up* no sítio i e *spin-down* no sítio j e vice-versa, sendo que ambos os estados representam uma configuração antiferromagnética. Já para o caso no qual $U/t \rightarrow 0$, ou seja, $U \rightarrow 0$, o sistema é metálico com $|\psi_{gs}\rangle$ dada por [52]

$$|\psi_{gs}\rangle = \frac{1}{2} (|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle + |i_{\uparrow}; j_{\downarrow}\rangle - |i_{\downarrow}; j_{\uparrow}\rangle + |j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle). \quad (211)$$

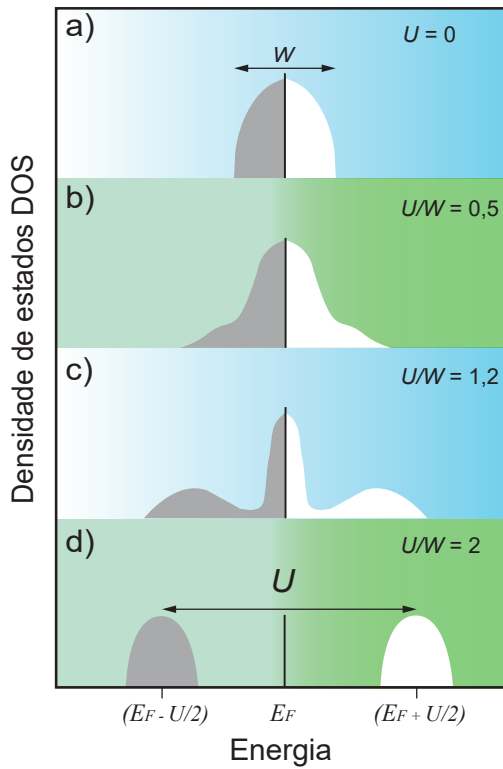


Figura 8. Representação esquemática da evolução da densidade de estados [do Inglês: *Density of States* (DOS)] à medida que a repulsão coulombiana U entre elétrons no mesmo sítio da rede cristalina aumenta. Em a), não há repulsão coulombiana ($U = 0$), de modo que a DOS assume a forma de uma semi-ellipse. Em b), U agora possui um valor finito, portanto, a DOS começa a ser alterada. Em c), a DOS continua a ser afetada com o aumento de U . Em d), U alcança um valor crítico ($U/W = 2$, onde W é a largura de banda, fazendo com que seja energeticamente favorável para o elétron localizar, devido ao fato de que, para que dois elétrons de *spins* opostos ocupem duplamente o mesmo sítio, é necessário “pagar” uma energia de valor igual a U , de modo que o estado de menor energia é aquele em que os elétrons estão localizados e apresentam ocupação simples. O caráter localizado dos elétrons pode ser visualizado pela abertura da lacuna de energia U entre as bandas com energia $(E_F - U/2)$ e $(E_F + U/2)$, onde E_F é a energia de Fermi. Figura baseada na Ref. [119].

Desta forma, à medida que U é “ligado”, os estados de dupla ocupação $|i_{\uparrow}i_{\downarrow}\rangle$ e $|j_{\uparrow}j_{\downarrow}\rangle$ na Eq. 211 serão suprimidos continuamente até que o estado fundamental se torne um isolante antiferromagnético e $|\psi_{gs}\rangle$ da Eq. 210 seja recuperado, conforme Fig. 8.

B. Analisando a energia do estado fundamental do dímero de Mott à luz do parâmetro de Grüneisen

Em se tratando de fenômenos críticos, ou seja, a investigação de grandezas termodinâmicas na vizinhança de pontos críticos, o ponto crítico associado à transição líquido-gás da água constitui um proeminente exemplo, visto que na proximidade deste ponto há uma competição entre escalas de energia que dá origem a um aumento ex-

pressivo na entropia [120]. Neste regime, é dito que o comprimento de correlação, o qual incorpora a distância máxima em que duas partículas “se perceberão”, também aumenta expressivamente, ou seja, flutuações críticas são observadas em todas as escalas de comprimento do sistema [121]. Neste contexto, o chamado parâmetro de Grüneisen efetivo Γ_{eff} é uma ferramenta apropriada para se explorar fenômenos críticos, visto que o mesmo incorpora diversas grandezas físicas como a expansão térmica e o calor específico, por exemplo, os quais quantificam variações de entropia em função de T e de um parâmetro de controle. Vale mencionar que Γ_{eff} incorpora a chamada razão Grüneisen Γ , a qual representa a contribuição singular de Γ_{eff} e é definida como [122, 123]

$$\Gamma = \frac{\alpha_g}{c_g} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial g \partial T}\right)}{T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_g} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial g}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial g}\right)_S, \quad (212)$$

sendo α_g a expansão térmica, c_g o calor específico, F a energia livre, S a entropia e g um parâmetro de controle como campo magnético ou pressão, por exemplo. Note que a Eq. 212 diz respeito à razão Grüneisen Γ [122]. Logo, medidas sistemáticas de expansão térmica e calor específico permitem explorar fenômenos críticos no laboratório [15, 16, 21, 22]. No entanto, para $T = 0$ K a entropia é igual a zero de acordo com a terceira lei da Termodinâmica e tanto Γ quanto Γ_{eff} se tornam indeterminados [123]. Isto só é válido para a consideração de sistemas cristalinos perfeitos, sem nenhum tipo de desordem, visto que em sistemas reais, *spin-ice* por exemplo, S apresenta um valor residual mesmo em $T = 0$ K [124]. Visando estender o conceito de Γ para fenômenos genuinamente quânticos, ou seja, $T = 0$ K, alguns de nós recentemente propusemos uma versão quântica do parâmetro de Grüneisen Γ^{0K} em analogia à definição de Γ , sendo definido como [123]

$$\Gamma^{0K} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial h \partial g}\right)}{h \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial h^2}\right)}, \quad (213)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental e h um outro parâmetro de controle ou escala típica de energia do sistema. Portanto, à luz de Γ^{0K} , será feita no que segue uma análise para $E_0 = E_{gs}$, obtida através da diagonalização do Hamiltoniano de Hubbard para o dímero de Mott. Consideramos inicialmente $h = U$ e $g = t$, sendo $t \propto W$ [125], e calculamos $(\partial^2 E_0 / \partial t \partial U)$ da forma

$$\frac{\partial^2 E_0}{\partial t \partial U} = \frac{\partial^2}{\partial t \partial U} \left(\frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \right) \quad (214)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial U} \right) - \frac{\partial \sqrt{U^2 + 16t^2}}{\partial U} \right] \quad (215)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(1 - \frac{U}{\sqrt{U^2 + 16t^2}} \right) \quad (216)$$

$$= \frac{8Ut}{(U^2 + 16t^2)^{3/2}}. \quad (217)$$

Derivando agora o termo no denominador da Eq. 213

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_0}{\partial U^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial U} \left(1 - \frac{U}{\sqrt{U^2 + 16t^2}} \right), \\ &= -\frac{8t^2}{(U^2 + 16t^2)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (218)$$

Agora, substituindo as Eqs. 217 e 218 na Eq. 213, Γ^{0K} resulta em

$$\Gamma^{0K} = -\frac{1}{U} \frac{\frac{8Ut}{(U^2+16t^2)^{3/2}}}{\frac{8t^2}{(U^2+16t^2)^{3/2}}} = \frac{1}{t}. \quad (219)$$

Analisando os casos limites, temos que para $t \rightarrow 0 \Rightarrow \Gamma^{0K} \rightarrow \infty$ e ao considerar $t \rightarrow \infty \Rightarrow \Gamma^{0K} \rightarrow 0$. Calculando agora Γ^{0K} para o caso em que $h = t$ e $g = U$, temos que a derivada cruzada de E_0 em relação a t e U é dada pela Eq. 217. Considerando a segunda derivada de E_0 em relação a t , temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_0}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial \sqrt{U^2 + 16t^2}}{\partial t} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{8t}{(U^2 + 16t^2)^{1/2}} \right] \\ &= \frac{U^2}{(U^2 + 16t^2)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (220)$$

Portanto, Γ^{0K} é obtido da forma

$$\Gamma^{0K} = -\frac{1}{h} \frac{\frac{8Ut}{(U^2+16t^2)^{3/2}}}{\frac{8U^2}{(U^2+16t^2)^{3/2}}} = -\frac{1}{U}. \quad (221)$$

Novamente, analisando os casos limites da Eq. 221 temos que para $U \rightarrow 0 \Rightarrow \Gamma^{0K} \rightarrow -\infty$ e para $U \rightarrow \infty \Rightarrow \Gamma^{0K} \rightarrow 0$. Vale mencionar que as escalas de energia típicas de t e U são da ordem de $t = 0,25$ eV e $U = 0,78$ eV em sistemas quase-bidimensionais da classe κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ na fase antiferromagnética de Mott [114]. Para fins comparativos, a energia térmica associada à temperatura ambiente ($T = 300$ K) é da ordem de 0,0259 eV. Note que com base nas expressões para Γ^{0K} dadas pelas Eqs. 219 e 221 e nos limites apresentados, não extraímos muita informação física. Seguindo discussões da Ref. [123], como temos uma competição entre escalas de energia, leia-se U e t , devemos analisar separadamente o numerador e denominador de Γ^{0K} em função do parâmetro de controle $\lambda = U/t$, o qual do ponto de vista experimental corresponde à aplicação de pressão. Ao fazermos tal análise, conforme a Fig. 9, observamos que Γ^{0K} atinge um valor máximo para $\lambda \sim 2,84$, o qual indica uma mudança de regime no sistema. Estritamente falando, aqui não podemos utilizar o termo transição de fase pelo fato de estarmos analisando apenas 2 sítios.

Para valores de U/t pequenos, ou seja, $U \rightarrow 0$, o estado fundamental do sistema é delocalizado (metal) e governado pela competição entre os estados $|C\rangle$, $|D\rangle$, $|E\rangle$ e $|F\rangle$ (Fig. 9) [52]. Ao aumentarmos U , os estados de dupla ocupação são continuamente suprimidos até que para valores de U/t “muito grandes”, ou seja, $U \rightarrow \infty$, o sistema se torna um isolante do tipo antiferromagnético com seu estado fundamental dado pela superposição entre $|C\rangle$ e $|D\rangle$, conforme a Fig. 9 [52]. Experimentalmente, para sistemas reais, ocorre uma transição de isolante para um metal ao se aplicar pressão hidrostática (Fig. 1), conforme observado para metais moleculares, ou seja, $U/t \propto P^{-1}$, onde P é a pressão aplicada [126]. O máximo em Γ^{0K} (Fig. 9) indica o valor de λ no qual a “competição” entre as fases metálica e isolante é máxima, sendo a fase metálica dominante para $\lambda < 2,84$ e a isolante para $\lambda > 2,84$. Em outras palavras, ao analisar o comportamento de E_0 em função de λ , cf. painel interno da Fig. 9, nota-se que E_0 varia mais expressivamente para $\lambda < 2,84$. Porém, a determinação do valor exato de λ no qual há uma variação máxima de E_0 se torna possível através da análise em termos de Γ^{0K} . Desta forma, o parâmetro de Grüneisen se mostra como uma ferramenta importante para se detectar esta mudança de regime, bem como para se explorar pontos críticos [16, 120–123, 127, 128]. Ainda, vale mencionar que a investigação do dímero de Mott considerando componentes de campos elétrico e magnético no Hamiltoniano de Hubbard é reportada [129], bem como a exploração do dímero de Mott no contexto do Hamiltoniano de Hubbard estendido [130].

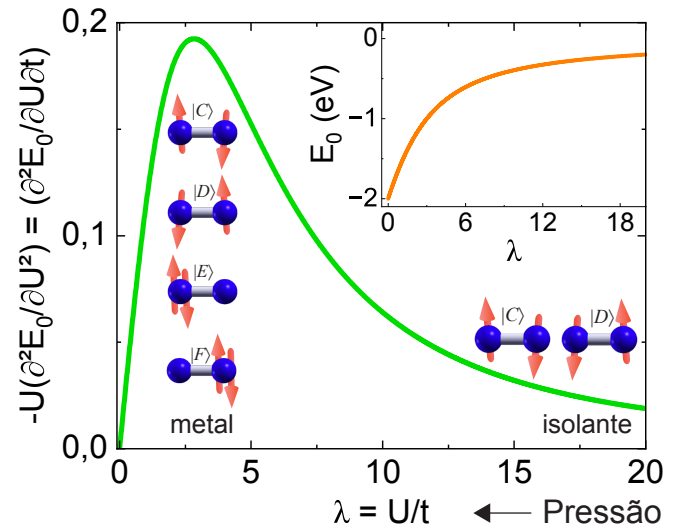


Figura 9. Segunda derivada $-U(\partial^2 E_0 / \partial U^2)$ e derivada cruzada $(\partial^2 E_0 / \partial U \partial t)$ da energia do estado fundamental E_0 para o dímero de Mott. Para valores de U/t pequenos, ou seja, $U \rightarrow 0$, o sistema é metálico com uma superposição entre os estados $|C\rangle$, $|D\rangle$, $|E\rangle$ e $|F\rangle$ [52]. Ao se aumentar a magnitude de U/t os estados com dupla ocupação são suprimidos e, no regime de $U/t \rightarrow \infty$, o sistema se torna um isolante do tipo antiferromagnético [52]. Note que $U/t \propto P^{-1}$, onde P é a pressão aplicada [126]. Painel interno: E_0 versus λ .

IV. “FERRAMENTARIA” TEÓRICA ADICIONAL

Existem tratamentos teóricos mais complexos do que os apresentados até aqui, sendo um caso que merece destaque a abordagem do Hamiltoniano de Hubbard que considera dimensões infinitas ($d = \infty$) [131]. Através do uso de teoria de perturbação, funções de onda variacionais e a aproximação de campo médio, é possível obter a auto-energia do estado fundamental, a qual fornece uma boa aproximação para o caso $d = 3$ [131, 132]. Vale ressaltar que ao se tomar o limite $d \rightarrow \infty$ os parâmetros que aparecem no Hamiltoniano de Hubbard devem ser reescalados a fim de que tanto a energia cinética quanto potencial em cada sítio sejam finitas [131]. Discutiremos a seguir brevemente alguns modelos teóricos e *approaches* usados para descrever sistemas eletrônicos fortemente correlacionados em diferentes contextos.

A. Uma breve discussão sobre a celebrada teoria BCS

O fenômeno da supercondutividade pode ser visto como um dos tópicos mais intrigantes na Física, visto que, conforme discussões anteriores, ao atingir uma fase supercondutora o material conduz corrente elétrica sem a dissipação de energia através do efeito Joule [34]. Desde a sua descoberta em 1911 por K. Onnes (1853 – 1926), tal fase da matéria vem despertando interesse na comunidade científica. Neste contexto, diversos modelos teóricos foram propostos para tentar explicar a fase supercondutora e no presente trabalho faremos uma breve revisão acerca de um desses modelos, a renomada teoria BCS. Embora proposta há várias décadas, mais especificamente em 1957 [36], a teoria de maior sucesso até o momento na descrição da fase supercondutora é a teoria BCS, proposta por John Bardeen (1908 - 1991), Leon Cooper (1930 - 2024) e John Robert Schrieffer (1931 - 2019), cujo Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H}^{BCS} = \sum_{k > k_F} \mathcal{E}_k n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{k < k_F} |\mathcal{E}_k| (1 - n_{\vec{k}\sigma}) + \hat{H}_{\text{Coul}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma, \sigma', \vec{\kappa}} \frac{2\hbar\omega_{\kappa} |M_{\kappa}|^2 a_{\vec{k}' - \vec{\kappa}, \sigma'}^{\dagger} a_{\vec{k}', \sigma'} a_{\vec{k} + \vec{\kappa}, \sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}, \sigma}}{(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k+\kappa})^2 - (\hbar\omega_{\kappa})^2}, \quad (222)$$

onde o primeiro termo do lado direito do Hamiltoniano dado pela Eq. 222 está associado à energia cinética dos elétrons que estão acima do nível de Fermi, sendo $\mathcal{E}_k = (E_k - E_F)$ a energia de Bloch medida em relação a E_F , o segundo termo se refere à energia cinética dos buracos que estão abaixo do nível de Fermi; H_{Coul} , conforme a notação usada no artigo original [36], se refere à energia de repulsão coulombiana entre os elétrons e, por último mas não menos importante, o termo final está associado à interação elétron-fônon M_{κ} , sendo ω_k a frequência do fônon e $\vec{\kappa}$ o vetor transferência de momento entre o fônon

e o elétron. Tal interação atrativa entre elétrons e fônons no sistema dá origem aos chamados pares de Cooper. Em outras palavras, os pares de Cooper são pares de elétrons cuja interação é mediada por fônons. No entanto, ao elevarmos a temperatura do sistema acima da temperatura de transição, os pares de Cooper são “quebrados” e então a fase supercondutora é suprimida. Encontrar um material que apresente uma fase supercondutora próximo a temperatura ambiente constitui um tópico atual de pesquisa, bem como a teoria para explicar esse fenômeno. Antes de encerrarmos esta Seção, ressaltamos que L. Cooper também era neurocientista [133], além de ser um físico laureado com o prêmio Nobel pela proposta da teoria BCS juntamente com J. Bardeen e J.R. Schrieffer.

B. O modelo de Fermi-Hubbard

Outras “variantes” do modelo de Hubbard podem ser utilizadas dependendo do sistema físico de interesse. Aqui vale mencionar o modelo de Fermi-Hubbard, usualmente aplicado para o caso de armadilhas ópticas, cujo Hamiltoniano é dado por [134]

$$\hat{H}^{FH} = -t \sum_{i,\sigma} \left(a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i+1\sigma} + \text{H.c.} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} + \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i \hat{n}_{i,\sigma}, \quad (223)$$

onde ε_i está associado ao potencial da armadilha óptica. Em geral, tais armadilhas podem ser descritas por potenciais harmônicos, resultando no confinamento dos átomos na região central da mesma. Em suma, o Hamiltoniano dado pela Eq. 223 se difere do Hamiltoniano da Eq. 68 pelo termo $\sum_{i,\sigma} \varepsilon_i \hat{n}_{i,\sigma}$. O Hamiltoniano dado pela Eq. 223 vem sendo amplamente utilizado na exploração das propriedades físicas dos chamados férmions ultra frios [134].

C. O modelo de Bose-Fermi-Hubbard

Ainda, considerando a presença de interação férmion-bóson, o modelo de Hubbard pode ser estendido para o chamado modelo de Bose-Fermi-Hubbard [135]

$$\hat{H}^{FB} = -t_B \sum_i \left(b_i^{\dagger} b_{i+1} + b_{i+1}^{\dagger} b_i \right) + \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_i (\hat{n}_i - 1) - t_F \sum_i \left(a_i^{\dagger} a_{i+1} + a_{i+1}^{\dagger} a_i \right) + \mathcal{V} \sum_i \hat{n}_i \hat{m}_i, \quad (224)$$

onde t_B e t_F representam o termo de *hopping* relacionado aos bósons e férmions, respectivamente; b^{\dagger} e b aos operadores bosônicos de criação e aniquilação, \hat{m} o operador número bosônico e \mathcal{V} a interação entre férmions e bósons. Note que o último termo do lado direito da Eq. 224 representa a interação entre férmions e bósons, o

qual é importante para se investigar sistemas onde a interação, por exemplo, entre elétrons (férmions) e fônons (bósons) é relevante, como é o caso da supercondutividade [136]. Ainda, outras “variantes” do modelo de Hubbard são reportadas na literatura e exploradas amplamente, como o chamado modelo de Hubbard-Holstein, o qual leva em consideração no Hamiltoniano de Hubbard o acoplamento elétron-fônon [137]. Desta forma, fica evidente que o aprofundamento e o entendimento sobre as inúmeras variantes do modelo de Hubbard é um tema que dá origem a diversas ramificações de linhas de pesquisa no campo de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Indo além do modelo de Hubbard e suas variações, faremos no que segue uma breve discussão sobre o modelo de Anderson de uma única impureza.

D. O modelo de Anderson de uma impureza

Motivado pela descoberta de um comportamento anômalo na resistência elétrica em alguns metais de transição devido à presença de impurezas magnéticas [138], P.W. Anderson (1923 – 2020) fez a proposta do que viria a ser chamado de modelo de Anderson de uma impureza visando explicar tal comportamento até então não previsto na teoria [139]. O celebrado modelo de Anderson, o qual, em palavras simples, pode ser visto como uma “ferramenta” para descrever as propriedades físicas de metais na presença de uma impureza magnética [139], é discutido no que segue. Tal modelo também é descrito em linguagem de segunda quantização e seu Hamiltoniano é dado por [139]

$$\begin{aligned} \hat{H}^{Anderson} = & \overbrace{\sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}}^{H_{0f}} + \overbrace{\epsilon_d (a_{d\uparrow}^\dagger a_{d\uparrow} + a_{d\downarrow}^\dagger a_{d\downarrow})}^{H_{0d}} \\ & + \overbrace{U a_{d\uparrow}^\dagger a_{d\uparrow} a_{d\downarrow}^\dagger a_{d\downarrow}}^{H_{corr}} + \overbrace{\sum_{k,\sigma} V_{dk} (a_{k\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + a_{d\sigma}^\dagger a_{k\sigma})}^{H_{sd}}. \end{aligned} \quad (225)$$

O termo H_{0f} representa a energia não-perturbada dos elétrons livres considerando a energia cinética ϵ_k de um elétron com momento k na banda de condução, H_{0d} a energia dos estados na camada d da impureza, H_{corr} (seguindo a notação original de Anderson [139]) leva em conta a repulsão coulombiana no sítio da impureza quando o mesmo está duplamente ocupado e, por fim, H_{sd} se refere à contribuição de hibridização que acopla a banda de condução com a impureza através do termo de hibridização V_{dk} . O modelo de Anderson é relevante, em particular, para o entendimento do efeito Kondo e da Física de pontos quânticos [140]. Apenas para mencionar, o modelo de Hubbard em dimensões infinitas, conforme discutido na Seção IV, pode ser aproximado para o modelo de Anderson de uma impureza. Porém, ainda é necessário conhecer a dependência com a frequência da

auto-energia do modelo da impureza de Anderson, sendo uma excelente aproximação obtida através da técnica do grupo de renormalização numérico [141].

E. O modelo de Su–Schrieffer–Heeger (SSH)

Além dos modelos teóricos até então discutidos, outro modelo importante que merece destaque é o modelo Su–Schrieffer–Heeger (SSH), o qual incorpora o nome dos três cientistas que o desenvolveram: Wu-Pei Su, John Robert Schrieffer e Alan J. Heeger, sendo os dois últimos agraciados com o Prêmio Nobel, respectivamente, pelo desenvolvimento da teoria BCS da supercondutividade e pela contribuição na área de polímeros condutores, os chamados metais sintéticos. O modelo SSH é utilizado para descrever sistemas unidimensionais com ligações alternadas, sendo fundamental no estudo, por exemplo, de isolantes topológicos [142]. O Hamiltoniano do modelo SSH é dado, conforme as Refs. [143, 144], por

$$\begin{aligned} \hat{H}^{SSH} = & - \sum_i \left(t_{i+1,i} a_{i+1\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \text{H.c.} \right) \\ & + \sum_i \frac{1}{2} K (u_{i+1} - u_i)^2 \\ & + \sum_i \frac{1}{2} M \dot{u}_i^2. \end{aligned} \quad (226)$$

O primeiro termo da Eq. 226 representa a *hopping* $t_{i+1,i}$ dos elétrons com *spin* σ entre sítios vizinhos i e $(i+1)$, sendo $t_{i+1,i} = t_0 - \vartheta(u_{i+1} - u_i)$ [143], onde t_0 é o termo de *hopping* para a cadeia não dimerizada, ϑ é a constante de acoplamento elétron-rede e u_i a posição de equilíbrio do átomo no sítio i . O segundo termo quantifica a componente elástica associada aos átomos da rede como osciladores harmônicos acoplados. Por fim, o terceiro termo representa a energia de vibração dos átomos da rede, sendo M a massa dos íons e $\dot{u}_i = du_i/dt$ a velocidade de deslocamento em torno de u_i . O modelo SSH tem sido, desde então, um exemplo paradigmático na descrição de um sistema unidimensional que suporta o fracionamento de carga [145] e caráter topológico [142], sendo tema atual de pesquisa [146] e particularmente relevante para descrever sólitons no polyacetileno [147].

F. O modelo t - J

Outro modelo importante para se explorar fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados é o chamado modelo t - J , cujo Hamiltoniano é dado por [148]

$$\hat{H}^{t-J} = -t \sum_{ij\sigma} (1 - n_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} (1 - n_{j\bar{\sigma}}) + J \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (227)$$

onde $J = 2t^2/U$, $\bar{\sigma} = -\sigma$ e \vec{S}_i e \vec{S}_j são os chamados operadores de *spin*. O modelo é uma versão do modelo de

Hubbard no limite $U \gg W$ [148] e descreve o *hopping* de elétrons para sítios vizinhos excluindo sítios que já estão ocupados, o qual é quantificado pelo termo $(1 - n_{i\bar{\sigma}})$. Tal característica do Hamiltoniano de não “permitir” estados duplamente ocupados é equivalente ao aparecimento de uma interação de troca efetiva J entre elétrons em sítios vizinhos [148]. O modelo ganhou muita popularidade depois que P.W. Anderson sugeriu que as propriedades eletrônicas de supercondutores de alta temperatura crítica do grupo de óxidos metálicos podiam ser descritas pelo Hamiltoniano da Eq. 227 [149].

G. O estado da ligação de valência ressonante [do Inglês: *Resonance valence bond (RVB)*]

O chamado estado da ligação de valência ressonante (RVB), ou também conhecido como líquido quântico de *spin*, foi proposto por Anderson em 1973 [150] e foi revisitado por este em 1987 na tentativa de se explicar supercondutividade em altas temperaturas em cupratos, ou seja, sistemas que contém óxido de cobre CuO_2 , considerando que o mecanismo de formação de pares de elétrons está naturalmente embutido na estrutura de tais sistemas [149]. Neste ponto, vale mencionar que o líquido de *spin* é uma fase exótica da matéria onde não há a quebra de simetria rotacional dos *spins*, ou seja, não há ordenamento magnético de longo alcance mesmo em baixíssimas temperaturas [151, 152]. A ligação química de átomos vizinhos de Cu se dá por meio de compartilhamento de elétrons de valência com *spins* opostos. Normalmente, tal ligação mantém estes pares de elétrons “ligados” mas localizados [149]. No entanto, quando o sistema é dopado, os pares de elétrons se tornam itinerantes e as ligações de valência se transformam em pares de Cooper que se condensam em um estado supercondutor [149]. Vale mencionar que o modelo RVB se refere à uma proposta de estado fundamental para um sistema dopado em termos das ligações de valência ressonantes e pode ser aplicado, por exemplo, tanto para o modelo de Hubbard quanto para o modelo t - J [149]. Em outras palavras, a dopagem em sistemas do tipo cuprato dá origem ao caráter itinerante do par de elétrons inerente da ligação de valência entre os átomos de Cu, o qual está naturalmente incorporado nos modelos de Hubbard e t - J no termo de *hopping*.

H. O modelo da rede de Kondo e o diagrama de Doniach

Em compostos onde os elétrons do tipo f são fortemente correlacionados, a presença de impurezas pode dar origem a um comportamento anômalo, como por exemplo, na resistividade elétrica ρ em função da temperatura, de um determinado sistema. Se considerarmos um sistema metálico, como o Au, ao diminuirmos a temperatura, sua resistividade diminui. Porém, se doparmos um metal com uma impureza magnética, por exemplo

com Fe, e analisarmos o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$, onde x é a concentração de átomos de Fe, um mínimo é observado. Em outras palavras, abaixo de uma certa T , a resistência elétrica aumenta com a diminuição da temperatura [153]. Isto ocorre pois, em uma dada T , o espalhamento elétron-impureza aumenta expressivamente o que faz com que a resistividade elétrica aumente com a diminuição da temperatura, de modo que fenomenologicamente $\rho(T) \propto T^5 - c \log T$ [153], onde c é a concentração de impurezas. Vale mencionar que a temperatura na qual ρ apresenta um mínimo é chamada de temperatura de Kondo T_K . Este efeito foi explicado pioneiramente por Jun Kondo e foi batizado com seu nome, sendo referido na literatura como efeito Kondo [154, 155], o qual ocorre em diversos sistemas à base de Cério (Ce), Itérbio (Yb) e Urânio (U) [156], sendo que, em alguns sistemas, há uma competição em baixas temperaturas entre o efeito Kondo e ordenamento magnético [154, 155]. Tais compostos possuem bandas de energia f parcialmente preenchidas e exibem forte correlação eletrônica e criticalidade quântica [156]. Neste contexto, destacam-se os sistemas CeCu_6 e CeRu_2Si_2 [157, 158], o YbRh_2Si_2 que apresenta criticalidade quântica [156] e o UBe_{13} , o qual é um férmion pesado que exhibe supercondutividade não-convencional [159]. O chamado diagrama de fases de Doniach [160] desses compostos captura a competição entre dois mecanismos físicos fundamentais: *i*) o efeito Kondo, no qual os elétrons de condução blindam os momentos magnéticos locais, formando estados singletos não magnéticos e favorecendo um estado de líquido de Fermi; e *ii*) a interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), que é uma interação indireta mediada pelos elétrons de condução que tende a alinhar os momentos magnéticos localizados. O Hamiltoniano da rede de Kondo é dado por

$$\hat{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J_K \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (228)$$

onde $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$) cria (aniquila) um elétron de condução com momento k e *spin* σ , ϵ_k é a dispersão eletrônica, $J_K > 0$ é o acoplamento de troca antiferromagnético entre o *spin* \mathbf{S}_i localizado e o *spin* \mathbf{s}_i de um elétron de condução no sítio i . As principais escalas de energia são: T_K e a interação RKKY, sendo T_K dada por

$$T_K \sim D \exp\left(-\frac{1}{\rho J_K}\right), \quad (229)$$

onde D é a largura de banda dos elétrons de condução e $\rho \equiv \rho(E_F)$ é a densidade de estados eletrônica no nível de Fermi. A componente do Hamiltoniano H_{RKKY} relacionada com a interação RKKY surge em segunda ordem em J_K de modo que

$$H_{\text{RKKY}} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (230)$$

com

$$J_{ij} \sim J_K^2 \chi_{ij}, \quad (231)$$

onde χ_{ij} é a susceptibilidade de spin dos elétrons de condução. A escala de energia característica associada é

$$T_{\text{RKKY}} \sim J_K^2 \rho. \quad (232)$$

Desta forma, a competição entre T_K e T_{RKKY} determina o diagrama de Doniach: para J_K pequeno, T_K diminui expressivamente, conforme Eq. 229, de modo que a interação RKKY domina e o sistema apresenta ordem magnética; para J_K grande, o efeito Kondo prevalece [154, 155].

I. Uma panorâmica sobre a Teoria do Funcional da Densidade

A busca por uma teoria que descreva o problema de muitos corpos na Mecânica Quântica é tópic de interesse desde a criação da mesma [161, 162]. Neste contexto, P. Hohenberg (1934 – 2017) e W. Kohn (1923 – 2016) propuseram o que viria a ser chamado Teoria do Funcional da Densidade [163]. A Teoria do Funcional da Densidade é uma das abordagens mais populares e bem-sucedidas da Mecânica Quântica para o estudo de propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e magnéticas de sistemas de muitos corpos [164]. Na Mecânica Quântica elementar, o estado de um sistema é completamente descrito por sua função de onda $\psi(\vec{r}, t)$. No caso do dímero de Mott, discutido na Seção III A, há apenas dois sítios e dois *spins*, resultando em seis funções de onda. Assim, é possível determinar a energia do estado fundamental de forma analítica. Entretanto, a função de onda de um sistema de N partículas é definida em um espaço de configurações $3N$ -dimensional e um espaço de *spin* com 2^N estados fermiônicos possíveis. Nesse cenário, a descrição analítica dos estados de sólidos torna-se inviável [165]. Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg [163] demonstraram formalmente que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ descreve univocamente o potencial externo do sistema, podendo, portanto, ser utilizada como variável-chave na formulação de uma abordagem para determinar a energia do estado fundamental. Um corolário importante mostra que qualquer grandeza, como por exemplo a energia do estado fundamental do sistema, é um funcional da densidade, $E[n]$. Daí a denominação de Teoria do Funcional da Densidade [do Inglês: *Density Functional Theory* (DFT)]. Tal formalismo é particularmente vantajoso para a implementação computacional de soluções numéricas para sistemas de muitos corpos, pois $n(\vec{r})$ depende apenas das três coordenadas espaciais e não diretamente do número de partículas. O problema, no entanto, é que não há uma prescrição para a obtenção do funcional exato. Em 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham [166] apresentaram um método autoconsistente, análogo ao método de Hartree-Fock [167], implementando na prática o formalismo da DFT. Nesta proposta, Kohn e Sham propuseram resolver equações do tipo-Schrödinger de um sistema auxiliar

não interagente sob ação de um potencial efetivo

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \right] \varphi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}}, \quad (233)$$

onde φ_i^{KS} são os denominados orbitais de Kohn-Sham e representam funções de onda auxiliares que descrevem elétrons “fictícios” não interagentes, ϵ_i^{KS} são os autovalores associados a cada orbital, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ é o potencial externo, geralmente o potencial nuclear no caso de átomos e moléculas, $V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} n(\vec{r}') d^3r'$ é o potencial de Hartree e $V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{\text{xc}}[n]$ é o potencial de troca e correlação, que contém os efeitos quânticos da repulsão entre elétrons, sendo obtido pela derivada funcional da energia de troca/correlação, E_{xc} . O vínculo entre o sistema auxiliar de Kohn-Sham e o sistema de partículas interagentes se dá impondo que ambos tenham a mesma densidade, de forma que podemos escrever

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{ocup}}} |\varphi_i^{\text{KS}}|^2, \quad (234)$$

onde N_{ocup} é o número de orbitais ocupados. Esta formulação de Kohn-Sham motivou a implementação da DFT em códigos computacionais, culminando no prêmio Nobel de Química de 1998 atribuído a Walter Kohn e John A. Pople [168]. Embora a DFT seja uma teoria exata, sua implementação por meio das equações de Kohn-Sham, conforme as Eqs. 233 e 234, insere evidentemente algumas imprecisões inerentes ao método. Uma das principais está associada ao potencial de troca/correlação, obtido a partir da derivada do funcional de troca/correlação e que descreve os efeitos puramente quânticos de troca/correlação. Este termo é fundamental na implementação da DFT, mas sua forma exata mesmo na formulação de Kohn-Sham é desconhecida, exigindo assim aproximações. A primeira aproximação para o funcional de troca/correlação $E_{\text{xc}}[n]$ é a chamada aproximação de densidade local [do Inglês: *Local Density Approximation* (LDA)], proposta por Kohn e Sham já no trabalho seminal de 1965 [166]. A LDA assume que, em cada ponto, a densidade eletrônica de um sistema real pode ser tratada como se correspondesse à densidade de um gás homogêneo de elétrons interagentes. Desta forma, a energia de troca/correlação é estimada localmente, considerando que os efeitos eletrônicos em cada região do espaço são análogos aos de um sistema uniformemente distribuído. O termo de troca é conhecido analiticamente e o termo de correlação pode ser calculado com precisão arbitrária. A LDA fornece relativamente bons resultados para estruturas eletrônicas de sólidos, parâmetros de rede, energias de coesão e propriedades magnéticas de metais de transição. Apesar de subestimar *gaps* eletrônicos, descreve bem bandas eletrônicas e ligações químicas em sistemas cristalinos.

Outra aproximação importante para o funcional $E_{\text{xc}}[n]$ é denominada aproximação do gradiente generalizado [do Inglês: *Generalized Gradient Approximation* (GGA)],

que leva em consideração o gradiente da densidade eletrônica, $\nabla n(\vec{r})$, enquanto a LDA considera apenas a densidade local. Exemplos de funcionais GGA incluem a importante implementação de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [169]. A inclusão da dependência do gradiente da densidade permite que o GGA forneça descrições mais precisas de sistemas com variações rápidas na densidade, como moléculas, superfícies e sistemas com fortes gradientes de densidade como sólidos cristalinos complexos, incluindo sistemas com defeitos pontuais e ligas. A aproximação do gradiente meta-generalizado (meta-GGA), por sua vez, é uma extensão da aproximação GGA para o funcional de troca/correlação na DFT. Enquanto a GGA depende de $n(\vec{r})$ e de $\nabla n(\vec{r})$, a meta-GGA inclui uma dependência adicional do Laplaciano da densidade $\nabla^2 n(\vec{r})$ ou da densidade de energia cinética $\tau(\vec{r})$, que é a densidade da energia cinética orbital-resolvida. Tal inclusão aprimora a precisão na descrição dos efeitos de correlação/troca, embora aumente o custo computacional dos cálculos. Além destes funcionais, os funcionais híbridos são uma importante classe de funcionais na DFT que combinam parte do termo de troca exato, obtido do formalismo de Hartree-Fock, com funcionais aproximados de troca/correlação da DFT, como GGA ou meta-GGA

$$E_{xc}^{\text{híbrido}} = aE_x^{\text{HF}} + (1 - a)E_x^{\text{DFT}} + E_c^{\text{DFT}}, \quad (235)$$

onde a é um parâmetro ajustável, geralmente determinado empiricamente ou por primeiros princípios. Essa abordagem visa corrigir deficiências dos funcionais puramente baseados na densidade, especialmente a subestimação dos *gaps* eletrônicos e a descrição inadequada de estados excitados. A combinação de uma fração da troca de Hartree-Fock E_x^{HF} com a troca de um funcional DFT E_x^{DFT} , além de um termo de correlação, resulta em uma descrição mais precisa das interações eletrônicas, embora a um custo computacional maior. Exemplos de funcionais híbridos incluem o B3LYP [171], o PBE0 [172] e o HSE06 [173], que são amplamente utilizados em cálculos de moléculas e sólidos.

Vale mencionar que ferramentas de inteligência artificial (IA) estão sendo amplamente utilizadas para auxiliar a chamada área de Ciência de Materiais Computacionais, tanto no “treino” de redes neurais para simular a dinâmica molecular e se obter as propriedades estruturais e físicas do sistema, quanto na realização de tarefas mais simples, como escrever um *script* de visualização de dados [174, 175]. Atualmente, com o uso de IA em tal área, avanços significativos estão sendo feitos na predição das propriedades de sistemas de interesse, bem como em simulações da síntese de determinados compostos [176], fazendo com que em muitos casos a IA e a robótica sejam unidas na busca pela descoberta de novos materiais com potencial de aplicações tecnológicas [177]. Apresentamos aqui um exemplo da utilização de DFT para se gerar orbitais moleculares na molécula de benzeno (C_6H_6) como um caso de estudo. A Fig. 10 mostra a molécula de benzeno e os 16 orbitais moleculares da molécula obtidos via cálculo de primeiros princípios utilizando o soft-

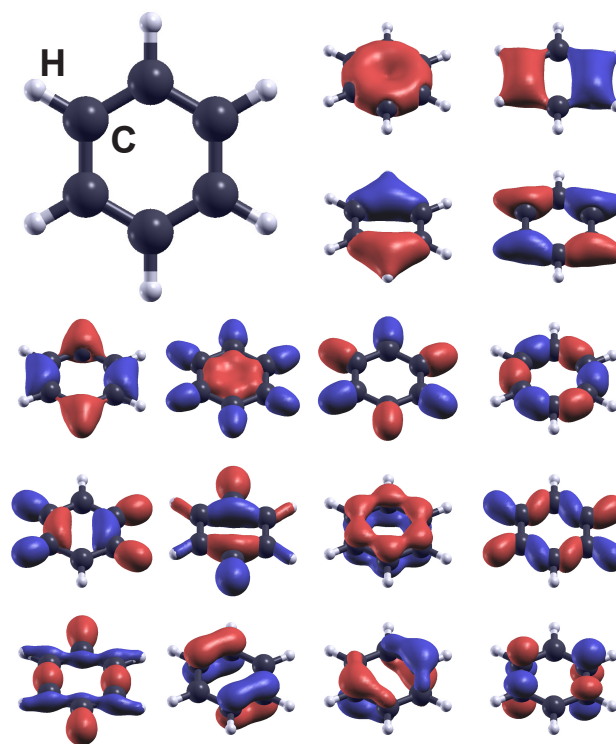


Figura 10. Molécula de benzeno (C_6H_6), onde os átomos na cor preta são C e os na cor branca H, e seus respectivos orbitais moleculares, sendo que as cores azul e vermelho representam as duas fases opostas da parte orbital da função de onda. Figura gerada com base nos códigos disponibilizados na Ref. [170].

ware Quantum Espresso [178]. A Fig. 10 demonstra a utilização do DFT para um caso de estudo real, os quais podem ser estendidos para situações físicas mais complexas, ver, por exemplo, as Refs. [152, 179].

J. Teoria do Funcional da Densidade (DFT) + U

Embora os funcionais LDA e GGA forneçam resultados confiáveis e robustos para diferentes propriedades de sólidos, tais funcionais enfrentam importantes limitações ao lidar com a descrição de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Tais limitações incluem a fase de isolante de Mott em muitos compostos de metais de transição [180], principalmente devido à falta de aproximações eficazes e métodos computacionais apropriados, além do desafio fundamental de obter informações sobre correlações entre partículas com base apenas na densidade de uma única partícula [181]. Em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, o estado de cada elétron depende do estado dos outros elétrons do sistema, que estão acoplados, ou correlacionados entre si, por meio da interação de Coulomb. Assim, trata-se de um problema real de muitos corpos e a situação é muito diferente do comportamento de um gás eletrônico homogêneo. Embora funcionais meta-GGA e híbridos possam melhorar a descrição de sistemas moderadamente correla-

cionados, os mesmos também apresentam dificuldades inerentes em “capturar” adequadamente os efeitos de forte correlação eletrônica, necessitando assim de abordagens adicionais, como a inclusão de correções de Hubbard na DFT, método denominado DFT+U [182, 183], ou métodos além da DFT, como a Teoria de Campo Médio Dinâmico [do Inglês: *Dynamical Mean-Field Theory* (DMFT)] [184]. O formalismo DFT+U é comumente utilizado para descrever bandas parcialmente preenchidas de elétrons d ou f quando há uma forte interação não local entre os elétrons localizados. A interação de Coulomb para a dupla ocupação do mesmo nível de energia como no modelo de Hubbard requer um valor elevado de U se o auto-estado é localizado, o que não é bem descrito pelos funcionais LDA e GGA. Seguindo o modelo de Hubbard, conforme a Eq. 68, o formalismo propõe introduzir um termo de Hubbard U sobre a energia total obtida no formalismo Kohn-Sham DFT (LDA ou GGA) [180], da forma

$$E^{\text{DFT+U}} = E^{\text{DFT}} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{UN(N-1)}{2}, \quad (236)$$

onde n_i descreve os números de ocupação dos orbitais localizados d ou f e N representa o número total de elétrons nestes orbitais, ou seja, $N = \sum_i n_i$, com o sub-índice i podendo incluir *spin*. O DFT+U é relativamente “barato” em termos computacionais e amplamente implementado nos principais códigos da DFT, como VASP, Quantum Espresso e SIESTA, dentre outros. O DFT+U corrige a subestimação do *gap* de energia em isolantes de Mott, fornecendo melhores estimativas para propriedades eletrônicas de sistemas com elétrons $3d$ e $4f$. Entretanto, o valor de U não é determinado automaticamente, *a priori*, geralmente sendo ajustado empiricamente ou calculado por métodos como o da Aproximação de Fase Randômica [do Inglês: *Random Phase Approximation* (RPA)] [185], DFT restrita [186], Gunnarsson [187] e o de resposta linear [188]. Timrov, Marzari e Cococcioni propuseram um código computacional que implementa um método baseado na Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade [do Inglês: *Density Functional Perturbation Theory* (DFPT)] para determinar U de forma autoconsistente e por primeiros princípios [189]. Essa abordagem evita o uso de supercélulas e reduz o “custo” computacional, proporcionando uma forma mais sistemática e eficiente de determinar U em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Por fim, vale mencionar que o DFT + U é apropriado para se descrever a fase metálica ou isolante já estabelecidas, não sendo possível capturar a transição metal-isolante de Mott variando o valor de U por tal abordagem. Vale mencionar que em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, o DFT+U tem sido empregado para se determinar a estabilidade estrutural e termodinâmica de óxidos que contêm Molibdênio (Mo), como por exemplo na família AMoO_2 ($A = \text{Li, Na}$ ou K) [190].

K. Aproximação GW

Paralelamente ao desenvolvimento do DMFT e do DFT+DMFT, a aproximação GW (GWA) [191] surgiu dentro do formalismo da teoria de perturbação de muitos corpos. Tal abordagem é fundamentada nas equações de Hedin, nas quais a auto-energia é expressa como o produto da função de Green interagente G e da interação coulombiana blindada W_* = $\hat{\epsilon}^{-1}\nu$, onde $\hat{\epsilon}$ representa a constante dielétrica complexa, evidenciando que o potencial de Coulomb ν é reduzido pela blindagem, conforme descrito pelo conceito de quasipartículas [192]. Vale mencionar que W_* e $\hat{\epsilon}$ foram utilizados neste ponto para não confundir com outras grandezas definidas neste trabalho. Na GWA, os efeitos da função vértice são negligenciados, resultando em uma descrição simplificada da auto-energia Σ^{GW} , sendo computado como

$$\Sigma^{GW}(1; 2) = i \int G(1, 3) W_*(3^+, 2) d(3), \quad (237)$$

onde os números nos argumentos representam as coordenadas espaciais e temporais, como por exemplo $1 = \vec{r}_1, t_1$, e $t_3^+ = t_3 + 0^+$ representa um tempo infinitesimalmente posterior a t_3 para garantir a ordenação temporal correta. A Eq. 237 é frequentemente representada também por meio de diagramas de Feynman, da forma [193]

$$\Sigma^{GW} = iGW_* = \begin{array}{c} \text{---} W_* \text{---} \\ | \quad \quad | \\ \bullet \quad \quad \bullet \\ | \quad \quad | \\ 1 \quad \quad 2 \\ \text{---} G \text{---} \end{array}. \quad (233)$$

Os diagramas de Feynman representam pictoricamente termos individuais de expansões perturbativas na teoria de muitos corpos. Na Eq. 233, Σ^{GW} corresponde ao diagrama de ordem mais baixa de uma expansão em série da auto-energia em termos de interações efetivas. Assumindo que $\Sigma^{GW} - V_{xc}$ é pequeno e pode ser utilizado como potencial perturbativo, a diferença entre a equação de quasipartícula

$$\left[\hat{h}_0 + \Sigma(\epsilon_i^{\text{QP}}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{\text{QP}} \psi_i(\vec{r}), \quad (239)$$

onde \hat{h}_0 é o Hamiltoniano de Hartree-Fock, e a equação de Kohn-Sham, conforme a Eq. 233, assumindo que os auto-estados de Kohn-Sham descrevem bem os estados de quasipartícula, resulta em

$$\epsilon_i^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{KS}} = \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_i^{\text{QP}}) - V_{xc} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle. \quad (240)$$

A auto-energia depende da energia de quasipartícula ϵ_i^{QP} , tornando a equação de quasipartículas não trivial de se resolver. Para obter uma estimativa prática de ϵ_i^{QP} , expandimos Σ em torno da energia de Kohn-Sham ϵ_i^{KS} , assumindo que $\Sigma(\omega)$ varia suavemente nessa região

$$\Sigma(\epsilon_i^{\text{QP}}) \approx \Sigma(\epsilon_i^{\text{KS}}) + \left. \frac{d\Sigma(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\epsilon_i^{\text{KS}}} (\epsilon_i^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{KS}}). \quad (241)$$

Substituindo o resultado da expansão perturbativa na Eq. 240 e rearranjando os termos, obtemos

$$\epsilon_i^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{KS}} \approx \frac{\langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_i^{\text{KS}}) - V_{xc} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle}{\left[1 - \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_i^{\text{KS}}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle \right]}. \quad (242)$$

Definindo o fator de renormalização Z^* como

$$Z^* = \left[1 - \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_i^{\text{KS}}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle \right]^{-1}, \quad (243)$$

podemos expressar a correção na energia da quasipartícula como

$$\epsilon_i^{\text{QP}} \approx \epsilon_i^{\text{KS}} + Z^* \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_i^{\text{KS}}) - V_{xc} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle. \quad (244)$$

Esta equação representa a aproximação de quasipartícula e descreve como a auto-energia Σ corrige os autovalores de Kohn-Sham [194]. A aproximação GWA é uma abordagem adequada para determinar a lacuna de energia eletrônica de materiais, pois descreve de forma acurada os estados excitados. A inclusão dos efeitos de quasipartícula, que são inerentes ao formalismo das funções de Green, permite uma predição confiável das propriedades eletrônicas, alinhando-se com resultados experimentais obtidos por técnicas como a espectroscopia de fotoemissão com resolução angular [do Inglês: *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* (ARPES)]. Enquanto a DMFT aprimora a descrição das correlações locais, a abordagem *GW* contribui para uma melhor descrição da estrutura de bandas de fundo ao incluir correlações de longo alcance, permitindo que efeitos de forte correlação eletrônica locais sejam adequadamente incorporados. Isso leva naturalmente à combinação *GW*+DMFT, que combina as vantagens de ambas as metodologias.

L. Teoria de Campo Médio Dinâmico (DMFT)

No final dos anos 1990, o desenvolvimento da DMFT trouxe um grande avanço na descrição de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Essa abordagem permitiu ir além do método DFT+U, incorporando efeitos dinâmicos na auto-energia local, que não são capturados pela aproximação estática de Hartree-Fock. Isso levou ao surgimento do DFT+DMFT, um método amplamente bem-sucedido na simulação de sistemas eletrônicos complexos [195]. A DMFT é formulada considerando que cada sítio atômico de um cristal se comporta como um problema de impureza embebido em um meio eletrônico auto-coerente, sendo o Hamiltoniano de Hubbard, conforme a Eq. 68, frequentemente utilizado como ponto de partida. Na DMFT, a auto-energia na representação de Lehmann, $\Sigma(\omega)$, depende apenas da frequência ω e não de \vec{k} , ou seja, considera-se uma aproximação local para

os efeitos de correlação em termos da função de Green $G_{\vec{k}}(\omega)$, da forma [184]

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{1}{\omega + \mu - E_{\vec{k}} - \Sigma(\omega)}. \quad (245)$$

A auto-energia $\Sigma(\omega)$ pode ser determinada autoconsistentemente resolvendo um problema de impureza quântica, geralmente por métodos numéricos como Monte Carlo Quântico [do Inglês: *Quantum Monte Carlo* (QMC)], diagonalização exata, ou Grupo de Renormalização Numérica [do Inglês: *Numerical Renormalization Group* (NRG)]. Com isso, a energia total em DMFT pode ser expressa como [184]

$$E^{\text{DMFT}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}, \sigma} + \frac{1}{2} U \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle, \quad (246)$$

onde $n_{\vec{k}, \sigma}$ é a ocupação eletrônica determinada pela função de Green corrigida pela auto-energia $\Sigma(\omega)$.

A combinação de DFT com DMFT, por exemplo, tem se mostrado muito relevante para se explorar, em particular, a nemática orbital e a supercondutividade do tipo *s-wave* no sistema supercondutor NdNiO₂ [196].

V. A FÍSICA EXPERIMENTAL NA INVESTIGAÇÃO DE FENÔMENOS ORIUNDOS DE FORTE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Todos sabemos que a Física é uma Ciência empírica, ou seja, é necessária a comprovação experimental de teorias, modelos e abordagens teóricas [197, 198]. Dentro do escopo do que foi discutido neste trabalho, um tópico de grande interesse é como se explorar experimentalmente os fenômenos aqui discutidos. Neste contexto, tais fenômenos podem ser explorados, por exemplo, através da investigação dos condutores moleculares das famílias κ -(BEDT-TTF)₂Y e (TMTTF)₂X, conforme a Fig. 1, onde BEDT-TTF representa a molécula de bisetilenoditio-tetratriafulvaleno, TMTTF a molécula tetrametiltetratriafulvaleno; X e Y contra-ânions monovalentes. Tais sistemas têm despertado interesse da comunidade científica devido a sua baixa dimensionalidade, a qual está associada com a possibilidade de se obter uma fase supercondutora em altas temperaturas [199]. De acordo com os diagramas de fases mostrados na Fig. 1, pode-se observar que é possível alterar o *ground-state* destes compostos ao substituir o contra-ânion, conforme a Fig. 11, de modo que a sobreposição de orbitais será afetada alterando assim as propriedades físicas do material. Uma outra maneira de alterar o estado fundamental é aplicar pressão hidrostática no sistema [15, 16].

Uma das possíveis técnicas para se explorar experimentalmente como as propriedades dos materiais aqui discutidos são alteradas ao se variar um parâmetro de controle, como T , é a utilização do chamado método de contato elétrico de dois pontos para se medir constante dielétrica (Fig. 12). Para tal, duas das faces da

amostra de interesse são pintadas com uma tinta condutora, emulando as placas metálicas de um capacitor e a amostra, o dielétrico, conforme painel interno da Fig. 12. Assim, através de medidas sistemáticas da constante dielétrica, por exemplo para os sais de Fabre, é possível observar um máximo, podendo ser do tipo *peak-like* ou *bump-like*, da parte real da constante dielétrica na temperatura de transição de fase, conforme a Ref. [127]. Tal assinatura está associada à transição de fase no sistema de paraelétrico para ferroelétrico, uma vez que a constante dielétrica está relacionada com a polarização elétrica \vec{P} do sistema [58]. Desta forma, utilizando medidas de constante dielétrica, podemos verificar o estabelecimento de uma fase ferroelétrica de Mott-Hubbard, a qual pode ser descrita pela Eq. 69 [104, 127]. As famílias de sistemas aqui destacadas são amplamente investigadas por apresentarem tal fase ferroelétrica de Mott-Hubbard [15, 127, 200] e por existirem evidências de que tal fase possa ser magnetoelétrica/multiferroica [201, 202].

Existem atualmente diversas técnicas experimentais bem estabelecidas que são empregadas para se explorar as exóticas fases da matéria, como por exemplo medidas de calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética, apenas para citar alguns exemplos. Do ponto de vista microscópico, técnicas como ressonância magnética nuclear [do Inglês: *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)] [116, 203], ressonância paramagnética eletrônica [do Inglês: *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR)] [204, 205], espectroscopia Raman [206], entre outras, são empregadas para se explorar o possível caráter multiferroico/magnetoelétrico em sistemas da família TMTTF, permitindo ter acesso a modos de vibração específicos da molécula de TMTTF. Do ponto de vista macroscópico, medidas do coeficiente de expansão térmica de alta resolução desempenham um papel fundamental no estudo de transições de fase, visto que tal coeficiente incorpora em sua definição variações da energia livre F com relação ao volume v e a tempera-

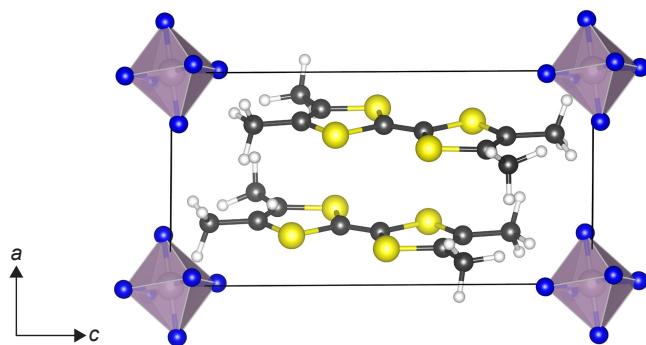


Figura 11. Estrutura cristalina da molécula de $(\text{TMTTF})_2\text{ZF}_6$ projetada no plano a - c . O contra-ânion ZF_6 ($Z = \text{P}, \text{Sb}$ e As , sendo Z o átomo centrado no octaedro) está representado como um octaedro nos vértices da célula unitária triclinica (linhas sólidas na cor preta). Os átomos representados são Enxofre (amarelo), Carbono (preto), Hidrogênio (branco) e Flúor (azul).

tura T , ou seja, $\alpha_p = -\kappa_T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T} \right)$ [50, 207], onde κ_T é a compressibilidade isotérmica. Portanto, ao passar por uma transição de fase, como por exemplo a transição MI de Mott, α_p apresenta uma assinatura neste regime pois a variação da energia livre ΔF é máxima na temperatura de transição, tornando α_p uma grandeza sensível na exploração de transições de fase experimentalmente, conforme as Refs. [16, 22]. Em geral, podemos explorar o rico diagrama de fases dos metais moleculares aqui mencionados através de variações de pressão e/ou temperatura. Vale mencionar que o composto $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ apresenta uma fase supercondutora com sua temperatura crítica de $T_c = 0,9 \text{ K}$ sob pressão de 12 kbar, sendo de interesse da comunidade científica para o estudo de fenômenos fortemente correlacionados [9].

A. A relevância da Física de baixas temperaturas e um exemplo de infra-estrutura experimental

O interesse da comunidade científica em explorar baixas temperaturas está associado ao estudo de excitações fundamentais da matéria [50, 209]. Conforme a temperatura do sistema é reduzida, a energia térmica do sistema é diminuída e assim outras escalas de energia presentes passam a se tornar dominantes, como por exemplo U e W , conforme discutido ao longo deste artigo. Desta forma, conseguimos ter acesso a excitações eletrônicas

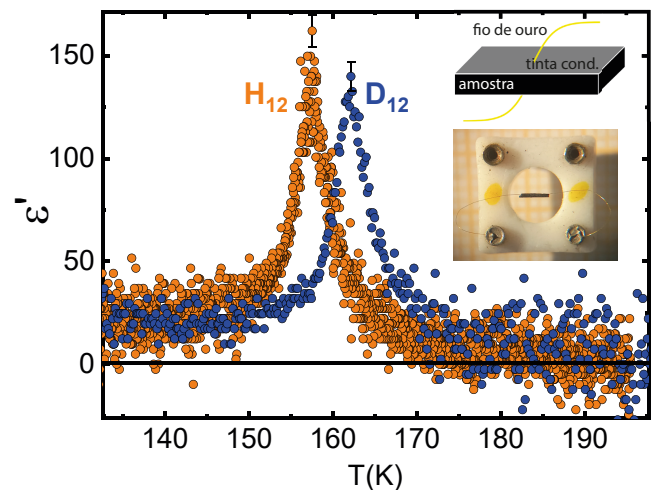


Figura 12. Parte real da constante dielétrica ϵ' versus temperatura T para as variantes hidrogenada (H_{12} - laranja) e deuterada (D_{12} - azul) do sistema $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$. O máximo de ϵ' está associado à transição ferroelétrica de Mott-Hubbard [127]. A barra de erro é indicada em cada um dos conjuntos de dados. Na parte superior do painel interno é mostrada uma representação esquemática do método padrão de contato elétrico de dois pontos: as faces paralelas da amostra são pintadas com uma tinta condutora e fios de ouro revenidos de $20 \mu\text{m}$ de diâmetro são fixados, de modo a simular um capacitor de placas paralelas, sendo a amostra o dielétrico. Na parte inferior do painel interno é mostrada uma foto real de uma amostra já contactada em um soquete isolante elétrico. Figura adaptada da Ref. [200].

de interesse, como por exemplo uma fase supercondutora [3], a transição MI de Mott [22] e a transição de carga ordenada [15], apenas para citar alguns exemplos. No contexto da supercondutividade, se T for aumentada acima da chamada temperatura crítica, os pares de Cooper são “quebrados”, fazendo com que o sistema deixe de ser supercondutor. Neste contexto, diversas técnicas de resfriamento são utilizadas para se explorar os vários tipo de excitações e manifestações exóticas da matéria aqui mencionadas, como por exemplo criostatos de diluição de ^4He e ^3He [50], resfriamento a laser [210, 211], desmagnetização adiabática [90, 212] e refrigeração nuclear [213].

Visando materializar um exemplo de infra-estrutura experimental que foi construída para se explorar, em particular, sistemas onde fenômenos de forte correlação eletrônica se manifestam, discutimos no que segue sobre o Laboratório de Física do Estado Sólido da Unesp de Rio Claro, SP (www.rc.unesp.br/mariano), conforme Fig. 14. Com o apoio financeiro da agência de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo no. 2011/22050-4) o laboratório conta com um criostato Teslatron-PT ($1,4\text{K} < T < 300\text{K}$; $B < 12\text{T}$) fornecido pela empresa *Oxford Instruments*, operando com um ciclo fechado do tipo tubo pulsado de ^4He .

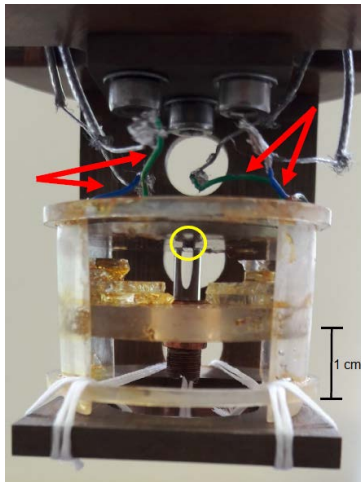


Figura 13. Célula dilatométrica *homemade* (não-comercial) de quartzo utilizada para se medir expansão térmica com resolução abaixo do raio de Bohr ($\Delta l \simeq 0,05 - 0,1\text{\AA}$) para amostras da ordem de 1 mm de comprimento (auxílio FAPESP número 2011/22050-4). Para se obter o coeficiente de expansão térmica, o método capacitivo é empregado [208]. A capacitância é medida utilizando quatro cabos, dois cabos em cada placa, representados pelas setas vermelhas. Desta forma, uma média da capacitância medida em um intervalo de tempo é realizada com o objetivo de minimizar os efeitos da falta de paralelismo entre as placas. A amostra (destacada pelo círculo amarelo) é posicionada na extremidade de um cilindro de quartzo e fica em contato direto com a placa móvel do capacitor. À medida que a temperatura é variada, a amostra contrai/expande e a distância entre as placas do capacitor é alterada, modificando a capacitância medida. Com base nos dados obtidos de capacitância *versus* temperatura, é possível se obter o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura.



Figura 14. Vista panorâmica do Laboratório de Física do Estado sólido na Unesp de Rio Claro, SP, o qual possui um criostato Teslatron de ciclo fechado que opera com ^4He em temperaturas da ordem de $1,4\text{K} < T < 300\text{K}$ com aplicação de campos magnéticos $B \leq 12\text{T}$ utilizando uma bobina supercondutora de NbTi. O laboratório foi idealizado especialmente para se realizar a exploração da física de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados (auxílio Fapesp número 2011/22050-4) via medidas de constante dielétrica quase-estática, polarização elétrica, expansão térmica de alta resolução em função de T e B e medidas de magnetostrição [25, 127, 200, 214–224], apenas para citar alguns exemplos.

O aparato experimental incorpora uma ponte de capacitância Andeen-Hagerling (frequência fixa $f = 1\text{kHz}$), capaz de medir capacitâncias da ordem de 10^{-6}pF , e uma célula dilatométrica (Figura 13) capaz de detectar variações de comprimento menores que o raio de Bohr ($\Delta l \approx 0,05 - 0,1\text{\AA}$; considerando uma amostra com $l \sim 1\text{mm}$). Vale mencionar que, até onde nos consta, um sistema capaz de medir o coeficiente de expansão térmica com tal resolução em um sistema de ciclo fechado é único no hemisfério sul. Essa infraestrutura, aliada aos equipamentos disponíveis, possibilita a realização de medidas sistemáticas em função da temperatura e campo magnético de resistência elétrica, polarização elétrica e expansão térmica, bem como medidas de magnetoestrição. Merece destaque o fato de que a contribuição iônica para a fase ferroelétrica de Mott-Hubbard e o comportamento do tipo Higgs próximo à transição MI de Mott/carga ordenada são exemplos de tópicos que vem sendo explorado no referido Laboratório de Física do Estado Sólido [127, 200]. Por fim, vale mencionar que tal base experimental motivou diversos outros trabalhos teóricos por alguns de nós acerca, por exemplo, da proposta de uma fase do tipo Griffiths [27], a maximização de efeitos calóricos na vizinhança de pontos críticos [122], proposta de realização de magnetização adiabática [212, 225] e a investigação do conceito de pressão negativa em diferentes contextos [226].

VI. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste artigo, introduzimos de forma compreensível os tópicos associados a alguns fenômenos decorrentes de forte correlação eletrônica. Apresentamos conceitos fundamentais neste campo, como o formalismo em segunda quantização do Hamiltoniano de Hubbard. Discutimos alguns tópicos atuais de pesquisa e sistemas de interesse,

bem como alguns métodos experimentais comumente utilizados para se explorar sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Isto inclui a competição entre a fase isolante de Mott e o aparecimento de supercondutividade, a relevância da Física de baixas temperaturas e medidas de expansão térmica de alta resolução, entre outros temas. Este trabalho foi escrito em Português visando servir como uma “porta de entrada” para o público amplo da língua portuguesa interessado em atuar no fascinante campo de pesquisa dos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Como perspectiva, destacamos o desafio de se entender o mecanismo físico que dá origem à emergência de uma fase supercondutora a partir de um isolante de Mott; materiais que se tornem supercondutores próximos à temperatura e pressão ambiente e a teoria correspondente para descrever tais sistemas, bem como o entendimento da transição supercondutor-isolante [227] e a realização de supercondutividade no Hidrogênio, conforme proposto por Ashcroft [228], apenas para citar alguns exemplos.

AGRADECIMENTOS

MdeS agradece apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Fapesp (processos n^o 2011/22050-4, 2017/07845-7 e 2019/24696-0), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (processo n^o 303772/2023-9) e discussões com Prof. R.E. Lagos-Monaco ao longo das últimas décadas. ACS agradece CNPq (processo n^o 308695/2021-6). MSF agradece CNPq (processo n^o 311980/2021-0). ARR agradece apoio financeiro da Fapesp (processos n^o 23/09820-2, 23/11751-9 e 21/14335-0). LS agradece ao IGCE pela bolsa de pós-doutorado. SMS e LS contribuíram igualmente para este trabalho. Agradecemos os(as) Revisores(as) anônimos(as) pelas sugestões frutíferas, as quais enriqueceram o presente artigo.

-
- [1] P.W. Anderson, *Science* **177**, 393 (1972).
- [2] P. Coleman, *Introduction to Many-Body Physics* 1st ed., (Cambridge University Press, 2016).
- [3] D. van Delft, P. Kes, *Phys. Today* **63**, 38 (2010).
- [4] P. Kapitza, *Nat.* **141**, 74 (1938).
- [5] J.F. Allen, A.D. Misener, *Nat.* **141**, 75 (1938).
- [6] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995).
- [7] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [8] J.G. Bednorz, K.A. Mueller, *Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [9] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **41**, L95 (1980).
- [10] B.J. Powell, R.H. McKenzie, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R827 (2006).
- [11] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [12] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [13] N.F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 677 (1968).
- [14] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [15] M. de Souza, J-P. Pouget, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 343201 (2013).
- [16] M. de Souza, L. Bartosch, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 053203 (2015).
- [17] N.P. Armitage, P. Fournier, R.L. Greene, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421 (2010).
- [18] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 216403 (2008).
- [19] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997).
- [20] C. Varma, *Nat.* **468**, 184 (2010).
- [21] R.S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J.A. Schlueter, M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403 (2010).
- [22] M. de Souza, A. Brühl, Ch. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer, M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 037003 (2007).
- [23] M. Itoi, T. Nakamura, Y. Uwatoko, *Materials* **15**, 4638 (2022).
- [24] M. de Souza, P. Menegasso, R. Paupitz, A. Seridonio, R.E. Lagos, *Eur. J. Phys.* **37**, 055105 (2016).
- [25] S.M. Soares, *A discussion about strongly correlated phenomena in molecular conductors* (2024). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <https://hdl.handle.net/11449/258124>.
- [26] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
- [27] I.F. Mello, L. Squillante, G.O. Gomes, A.C. Seridonio, M. de Souza, *J. Appl. Phys.* **128**, 225102 (2020).
- [28] D.B. McWhan, T. M. Rice, J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).
- [29] E.C. Andrade, E. Miranda, V. Dobrosavljević, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206403 (2009).
- [30] D. Tanasković, E. Miranda, V. Dobrosavljević, *Phys. Rev. B* **70**, 205108 (2004).
- [31] D. Tanasković, V. Dobrosavljević, E. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 167204 (2005).
- [32] R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, (Oxford University Press, 2001).
- [33] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, (CRC Press, 1999).
- [34] A.V.I. Gurevich, R.G. Mints, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 941 (1987).
- [35] D.C. Johnston, *Adv Phys.* **59**, 803 (2010); K. Ishida, Y. Nakai, H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [36] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [37] K.G. Sandeman, G.G. Lonzarich, A.J. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167005 (2003).
- [38] H. Sakurai, Y. Ihara, K. Takada, *Phys. C: Supercond. Appl.* **514**, 378 (2015).
- [39] J. Linder, Y. Tanaka, T. Yokoyama, A. Sudbø, N. Nagaoosa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 067001 (2010).
- [40] I. Mazin, The PRX Editors, *Phys. Rev. X* **12**, 040002 (2022).
- [41] V.P. Mineev, *J. Exp. Theor. Phys.* **132**, 556 (2021).

- [42] J. Kang, O. Vafek, Phys. Rev. Lett. **122**, 246401 (2019).
- [43] M. Geier, K. Nazaryan, T. Zaklama, L. Fu, Phys. Rev. B **112**, 045119 (2025).
- [44] N. Mermin, N. Ashcroft, *Solid State Physics* 1st ed., (Brooks/Cole, 1976).
- [45] S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, (Springer-Verlag, 1988).
- [46] W. Buckel, *Supraleitung* 5th ed., (Wiley-VCH, 1994).
- [47] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions* 2nd ed., (Cambridge University Press, 2011).
- [48] P.W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics* 1st ed., (Westview Press/Addison-Wesley, 1997).
- [49] P. Phillips, *Advanced Solid State Physics* 2nd ed., (Cambridge University Press, 2012).
- [50] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures* 1st ed., (Springer, 1992).
- [51] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 8th ed., (John Wiley and Sons, 2004).
- [52] S.H. Simon, *The Oxford Solid State Basics* 1st ed., (Oxford University Press, 2013).
- [53] I.S. Oliveira, V.L.B. de Jesus, *Introdução à Física do estado sólido* 3rd ed., (Livraria da Física, 2017).
- [54] C. Kittel, *Quantum theory of solids* 2nd ed., (Wiley, 1991).
- [55] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science* 2nd ed., (Springer, 1996).
- [56] R.C.C. Leite, A.R.B. de Castro, Física do estado sólido, (Editora Edgard Blücher e Unicamp, 1978).
- [57] W. Heisenberg, Zeit. Phys. **33**, 879 (1925).
- [58] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory* 4th ed., (Addison-Wesley, 1993).
- [59] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, Phys. Rev. **47**, 777 (1935).
- [60] T. Young, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **94**, 1 (1803).
- [61] L. de Broglie, C. R. Acad. Sci. **177**, 507 (1923).
- [62] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics, Volume 1* 1st ed., (Wiley, 1991).
- [63] H.E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, (Clarendon Press, 1971).
- [64] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Waveland Press, 2009).
- [65] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. **10**, 395 (1819).
- [66] M. Smidman, O. Stockert, E.M. Nica, Y. Liu, H. Yuan, Q. Si, F. Steglich, Rev. Mod. Phys. **95**, 031002 (2023).
- [67] A.T. Stewart, Phys. Rev. **133**, A1651 (1964).
- [68] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison-Wesley Publishing Company, 1994).
- [69] M. Le Bellac, *Quantum Physics* (Cambridge University Press, 2006).
- [70] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics, Volume 3: Fermions, Bosons, Photons, Correlations, and Entanglement* 1st ed., (Wiley-Vch, 2019).
- [71] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* 1st ed., (Cambridge University Press, 1995).
- [72] A. Pais, Sutil é o senhor: a ciência e a vida de Albert Einstein, (Nova Fronteira, 2005).
- [73] S. Lehtola, Int. J. Quantum Chem. **119**, e25968 (2019).
- [74] C. Zener, Phys. Rev. **36**, 51 (1930).
- [75] J.C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [76] C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 878 (1930).
- [77] L.D. Landau, Sov. Phys. J. **3**, 6 (1957).
- [78] D. Pines, P. Nozières, *The theory Of Quantum Liquids* (Advanced Books Classics) 1st ed., (CRC Press, 1989).
- [79] M. Dressel, Sci. Nat. **90**, 337 (2003).
- [80] S. Sachdev, *Quantum Phases of Matter* (Cambridge University Press, 2023).
- [81] T. Senthil, M. Vojta, S. Sachdev, Phys. Rev. B **69**, 035111 (2004).
- [82] S. Lederer, Y. Schattner, E. Berg, S.A. Kivelson, PNAS **114**, 4905 (2017).
- [83] E. Miranda, V. Dobrosavljević, G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **78**, 290 (1997).
- [84] H. Bethe, Ann. Phys. **87**, 55 (1928).
- [85] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 55 (1928).
- [86] F. Bloch, Z. Phys. **57**, 545 (1929).
- [87] J.H. de Boer, E.J.W. Verwey, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A **49**, 59 (1937).
- [88] N.F. Mott, R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A **49**, 72. (1937).
- [89] L.P. Kadanoff, *Statistical Physics: Statics, Dynamics and Renormalization*, (World Scientific Publishing Company, 2000).
- [90] R. Baierlein, *Thermal Physics* 1st ed., (Cambridge University Press, 1999).
- [91] N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949).
- [92] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [93] D. Vollhardt, Ann. Phys. (Berlin) **524**, 1 (2011).
- [94] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition, Volume 137*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997).
- [95] F.H.L. Essler, H. Frahm, F. Gohmann, A. Klumper, V.E. Korepin, *The One-dimensional Hubbard Model*, (Cambridge University Press, 2009).
- [96] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **281**, 401 (1964).
- [97] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **277**, 237 (1964).
- [98] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **285**, 542 (1965).
- [99] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **296**, 82 (1967).
- [100] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **296**, 100 (1967).
- [101] A. Montorsi, *The Hubbard Model: A Reprint Volume*, (World Scientific, 1992).
- [102] M. Rasetti, *The Hubbard Model: Recent Results*, (World Scientific, 1991).
- [103] K. Michielsen, Int. J. Mod. Phys. B **14**, 2571 (1993).
- [104] H. Seo, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1249 (1997).
- [105] L. Hedin, J. Phys.: Cond. Matt. **11**, R489 (1999).
- [106] K. Randles, D.V. Schroeder, B.R. Thomas, Am. J. Phys. **87**, 857 (2019).
- [107] J.E. Hirsch, Phys. Rev. B **22**, 206 (1980).
- [108] R.N. Lira, P.S. Riseborough, J. Silva-Valencia, M.S. Figueira, J. Phys.: Condens. Matter **35**, 245601 (2023).
- [109] T. Lancaster, S. Blundell, *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur* 1st ed., (Oxford University Press, 2014).
- [110] A.B. Pippard, *Response and stability: an introduction to the physical theory*, (Cambridge University Press, 1985).
- [111] L.D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)* 3rd ed., (Butterworth-Heinemann, 1981).
- [112] M.A. Macêdo, C.A. Macêdo, Rev. Bras. Ens. Fís. **21**, 3 (1999).
- [113] A.M.C. Souza, Scientia Plena **3**, 2 (2007).
- [114] H. Kino, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2158 (1996).

- [115] M. Matlak, T. Slomska, B. Grabiec, Phys. Status Solidi B **242**, 317 (2005).
- [116] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, (John Wiley & Sons, 1998).
- [117] Michael A. Nielsen, Isaac L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition*, (Cambridge University Press, 2011).
- [118] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials* 3rd ed., (Springer, 1970).
- [119] G. Kotliar, D. Vollhardt, Phys. Today **57**, 53 (2004).
- [120] G.O. Gomes, H.E. Stanley, M. de Souza, Sci. Rep. **9**, 12006 (2019).
- [121] L. Bartosch, M. de Souza, M. Lang, Phys. Rev. Lett. **104**, 245701 (2010).
- [122] L. Squillante, Isys F. Mello, A.C. Seridonio, M. de Souza, Mat. Res. Bull. **142**, 111413 (2021).
- [123] L. Squillante, L.S. Ricco, A.M. Ukpong, R.E. Lagos-Monaco, A.C. Seridonio, M. de Souza, Phys. Rev. B. **108**, L140403 (2023).
- [124] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, B. S. Shastry, Nature **399**, 333 (1999).
- [125] J. Huang, M. Kertesz, J. Chem. Phys. **122**, 234707 (2005).
- [126] H. Menke, M. Klett, K. Kanoda, A. Georges, M. Ferrero, T. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **133**, 136501 (2024).
- [127] M. de Souza, L. Squillante, C. Sônego, P. Menegasso, P. Foury-Leilekian, J.-P. Pouget, Phys. Rev. B **97**, 045122 (2018).
- [128] S.M. Soares, L. Squillante, H.S. Lima, C. Tsallis, M. de Souza, Phys. Rev. B **111**, L060409 (2025).
- [129] K. Szalowski, T. Balcerzak, J. Magn. Magn. Mater. **527**, 167767 (2021).
- [130] S.-H. Chen, Y.-C. Cheng, Phys. Rev. B **18**, 3465 (1978).
- [131] A. George, G. Kotliar, Phys. Rev. B **45**, 12 (1992).
- [132] W. Metzner, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 3 (1989).
- [133] G. Ferry, Nat. **636**, 37 (2024).
- [134] M. Boll, T.A. Hilker, G. Salomon, A. Omran, J. Nespolo, L. Pollet, I. Bloch, C. Gross, Science **353**, 1257 (2016).
- [135] A. Mering, M. Fleischhauer, Phys. Status Solidi B **256**, 1900256 (2019).
- [136] T.S. Mysakovych, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 355601 (2010).
- [137] E. Berger, P. Valášek, W. von der Linden, Phys. Rev. B **52**, 4806 (1995).
- [138] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., **16**, 1 (1956).
- [139] P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [140] A.C. Hewson, *The Kondo problem to heavy fermions*, (Cambridge University Press, 2009).
- [141] K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
- [142] S. Ryu, A.P. Schnyder, A. Furusaki, A.W.W. Ludwig, N. J. Phys. **12**, 065010 (2010).
- [143] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
- [144] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [145] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- [146] A.N. Carroll, H. Hirzler, C. Miller, D. Wellnitz, S.R. Muleady, J. Lin, K.P. Zamarski, R.R.W. Wang, J.L. Bohn, A.M. Rey, J. Ye, Science **388**, 381 (2025).
- [147] E.J. Meier, F.A. An, B. Gadway, Nat. Commun. **7**, 13986 (2016).
- [148] Y.A. Izyumov, Phys. Usp. **40**, 445 (1997).
- [149] P.W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
- [150] P.W. Anderson, Mat Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [151] C. Broholm, R.J. Cava, S. A. Kivelson, D.G. Nocera, M.R. Norman, T. Senthil, Science **367**, 6475 (2020).
- [152] H.O. Jeschke, M. de Souza², R. Valentí, R.S. Manna, M. Lang, J.A. Schlueter, Phys. Rev. B **85**, 035125 (2012).
- [153] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [154] B. Coqblin, J.R. Iglesias, N.B. Perkins, S.G. Magalhães, F.M. Zimmer, JMMM **320**, 1989 (2008).
- [155] B. Coqblin, M.D. Núñez-Regueiro, A. Theumann, J.R. Iglesias, S. G Magalhães, Phil. Mag. **86**, 2567 (2006).
- [156] P. Gegenwart, Q. Si, F. Steglich, Nat. Phys. **4**, 186 (2008).
- [157] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H.G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, T. Trappmann, Phys. Rev. Lett. **72**, 3262 (1994).
- [158] J. Flouquet, Prog. Low Temp. Phys. **15**, 139 (2005).
- [159] G. R. Stewart, J. Low Temp. Phys. **195**, 1 (2019).
- [160] S. Doniach, Physica B+C **91**, 231 (1977).
- [161] D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **A150**, 9 (1935).
- [162] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [163] P. Honenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [164] K. Capelle, Braz. J. Phys. **36**, 1318 (2006).
- [165] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* (Cambridge university press, 2006).
- [166] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [167] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Dover Publications, 1996).
- [168] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [169] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [170] https://gitlab.com/QEF/material-for-ljubljana-qe-summer-school/-/tree/master/Day-1/example1.benzene?ref_type=heads.
- [171] A. D. Becke, C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, J. Chem. Phys. **89**, 2185 (1988).
- [172] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [173] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [174] Z. Hong, Energy Mater. Adv. **4**, 0026 (2023).
- [175] M.S. Gomes-Filho, A. Torrest, A.R. Rocha, L.S. Pedroza, J. Phys. Chem. B **127**, 1422 (2023).
- [176] E.O. Pyzer-Knapp, Matteo Manica, P. Staar, L. Morin, P. Ruch, T. Laino, J.R. Smith, A. Curioni, Npj Comput. Mater. **11**, 61 (2025).
- [177] E.O. Pyzer-Knapp, J.W. Pitera, P.W.J. Staar, S. Takeda, T. Laino, D.P. Sanders, J. Sexton, J.R. Smith, A. Curioni, Npj Comput. Mater. **8**, 84 (2002).
- [178] www.quantum-espresso.org.
- [179] S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E; Nishiori, K. Sugimoto, M. Takata, T. Nakamura, Phys. Rev. Lett. **119**, 065701 (2017).
- [180] F. Nilsson, F. Aryasetiawan, Computation **6**, 26 (2018).
- [181] K. Capelle, V.L. Campo Jr., Phys. Rep. **528**, 91 (2013).
- [182] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [183] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. Lichtenstein, J. Phys. Cond. Matter **9**, 767 (1997).

- [184] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [185] I. Solov'yev, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 293201 (2008).
- [186] P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2512 (1984).
- [187] O. Gunnarsson, O.K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
- [188] W.E. Pickett, S.C. Erwin, E.C. Ethridge, *Phys. Rev. B* **58**, 1201 (1998).
- [189] I. Timrov, N. Marzari, M. Cococcioni, *Comput. Phys. Commun.* **279**, 108455 (2022).
- [190] T.-C. Liu, D. Gaines, H. Kim, A. Salgado-Casanova, S.B. Torrisi, C. Wolverton, *Phys. Rev. Mat.* **9**, 055402 (2025).
- [191] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [192] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [193] D. Golze, M. Dvorak, P. Rinke, *Front. Chem.* **7**, 377 (2019).
- [194] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 237 (1998).
- [195] H. Park, A. J. Millis, C. A. Marianetti, *Phys. Rev. B* **90**, 235103 (2014).
- [196] L. Craco, *Condens. Matt.* **10**, 18 (2025).
- [197] M.H. Shamos, *Great experiments in Physics: firsthand accounts from Galileo to Einstein*, (Dover publications, 1987).
- [198] M.A. Rothman, *Discovering the natural laws: the experimental basis of Physics*, (Dover publications, 1989).
- [199] W.A. Little, *Phys. Rev. A* **134**, 1416 (1964).
- [200] L. Squillante, G.O. Vitor, S.M. Soares, A.C. Seridonio, R.E. Lagos-Monaco, M. de Souza, *Sci. Rep.* **15**, 31991 (2025).
- [201] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 123 (2005).
- [202] G. Giovannetti, R. Nourafkan, G. Kotliar, M. Capone, *Phys. Rev. B* **91**, 125130 (2015).
- [203] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, (Oxford University Press, 1961).
- [204] C.P. Slichter, *Principles of magnetic resonance* 3rd ed., (Springer, 1989).
- [205] R.S. Alger, *Electron paramagnetic resonance: techniques and applications*, (John Wiley and Sons, 1968).
- [206] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, M. Masino, *Crystals* **2**, 528 (2012).
- [207] T.H.K. Barron, J.G. Collins, G.K. White, *Adv. Phys.* **29**, 609 (1980).
- [208] R. Pott, R. Schefzyk, *J. Phys. E: Sci. Instr.* **16**, 444 (1983).
- [209] K. Mendelssohn, *The quest for absolute zero: the meaning of low temperature physics*, (McGraw-Hill, 1966).
- [210] D.J. Wineland, R.E. Drullinger, F.E. Walls, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1639 (1978).
- [211] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. Toschek, H. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 233 (1978).
- [212] L. Squillante, I.F. Mello, G.O. Gomes, A.C. Seridonio, R.E. Lagos-Monaco, H.E. Stanley, M. de Souza, *Sci. Rep.* **10**, 7981 (2020).
- [213] K. Gloos, P. Smeibidl, C. Kennedy, A. Singsaas, P. Sekowski, R.M. Mueller, F. Pobell, *J. Low Temp. Phys.* **73**, 101 (1988).
- [214] M. Boldrin, A. Bagri, D. Barlettani, E. Teather, L. Squillante, M. de Souza, R. B. Pontes, A.G. Silva, T.J.A. Mori, R. Perry, R. Lora-Serrano, E. Granado, E.M. Bittar, L.S.I. Veiga, L. Bufaical, *Phys. Rev. Materials* **9**, 094403 (2025).
- [215] L. Squillante, *Investigation of molecular conductors, the magneto-caloric effect and the binary alloy FeSe_{1-x}* (2017). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <https://hdl.handle.net/11449/152558>.
- [216] L. Squillante, *The Grüneisen parameter applied to critical phenomena and experimental investigations of correlated phenomena in molecular conductors* (2023). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/244127>.
- [217] I.F. Mello, *Investigação das propriedades físicas de metais moleculares, da terra preta de índio e o parâmetro de Grüneisen fonônico* (2019). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/182471>.
- [218] I.F. Mello, *Efeitos de correlação eletrônica em condutores moleculares e o estudo do parâmetro de Grüneisen para a coexistência de fases* (2024). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <https://hdl.handle.net/11449/258007>.
- [219] C.A. Sônego, *Dilatometria de sólidos com resolução subatômica* (2015). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/131808>.
- [220] C.A. Sônego, *Explorando as propriedades elétricas e efeitos da irradiação em sais de transferência de carga* (2017). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/152544>.
- [221] P.E.M. Filho, *Investigação da fase de carga ordenada em sistemas orgânicos quase-unidimensionais* (2012). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/119958>.
- [222] P.E.M. Filho, *Investigação das propriedades de transporte da fase ferroelétrica de Mott-Hubbard em condutores moleculares* (2016). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <http://hdl.handle.net/11449/138332>.
- [223] F.F. Barbosa, *Exploration of the non-ideal Bose-Einstein condensation under the light of the Grüneisen parameter* (2024). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <https://hdl.handle.net/11449/258150>.
- [224] G.O. Vitor, *Exotic manifestations of matter, low temperature physics and phase transitions* (2024). Orientador: Prof. Dr. Mariano de Souza. <https://hdl.handle.net/11449/258153>.
- [225] L. Squillante, I.F. Mello, A.C. Seridonio, M. de Souza, *Sci. Rep.* **11**, 9431 (2021).
- [226] F.F. Barbosa, L. Squillante, L. Ricco, R.E. Lagos-Monaco, A.C. Seridonio, M. de Souza, *Am. J. Phys.* **93**, 314 (2025).
- [227] V.M. Vinokur, T.I. Baturina, M.V. Fistul, A.Y. Mironov, M.R. Baklanov, C. Strunk, *Nat.* **452**, 613 (2008).
- [228] N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).

Este preprint foi submetido sob as seguintes condições:

- Os autores declaram que os necessários Termos de Consentimento Livre e Esclarecido de participantes ou pacientes na pesquisa foram obtidos e estão descritos no manuscrito, quando aplicável.
- Os autores declaram que a elaboração do manuscrito seguiu as normas éticas de comunicação científica.
- Os autores declaram que estão cientes que são os únicos responsáveis pelo conteúdo do preprint e que o depósito no SciELO Preprints não significa nenhum compromisso de parte do SciELO, exceto sua preservação e disseminação.
- Os autores declaram que os dados, aplicativos e outros conteúdos subjacentes ao manuscrito estão referenciados.
- O manuscrito depositado está no formato PDF.
- Os autores declaram que a pesquisa que deu origem ao manuscrito seguiu as boas práticas éticas e que as necessárias aprovações de comitês de ética de pesquisa, quando aplicável, estão descritas no manuscrito.
- Os autores declaram que uma vez que um manuscrito é postado no servidor SciELO Preprints, o mesmo só poderá ser retirado mediante pedido à Secretaria Editorial do SciELO Preprints, que afixará um aviso de retratação no seu lugar.
- Os autores concordam que o manuscrito aprovado será disponibilizado sob licença [Creative Commons CC-BY](#).
- O autor submissor declara que as contribuições de todos os autores e declaração de conflito de interesses estão incluídas de maneira explícita e em seções específicas do manuscrito.
- Os autores declaram que o manuscrito não foi depositado e/ou disponibilizado previamente em outro servidor de preprints ou publicado em um periódico.
- Caso o manuscrito esteja em processo de avaliação ou sendo preparado para publicação mas ainda não publicado por um periódico, os autores declaram que receberam autorização do periódico para realizar este depósito.
- O autor submissor declara que todos os autores do manuscrito concordam com a submissão ao SciELO Preprints.