

Beatriz Godina Prado

**Funções de Green recursivas: modelos de
elétrons em uma e duas dimensões**

Uberlândia

2017

Beatriz Godina Prado

Funções de Green recursivas: modelos de elétrons em uma e duas dimensões

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para conclusão do curso.

Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Instituto de Física

Orientador: Prof^ª. Dra. Mariana Mieko Odashima

Uberlândia

2017

Beatriz Godina Prado

Funções de Green recursivas: modelos de elétrons em uma e duas dimensões

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para conclusão do curso.

Uberlândia, 15 de Dezembro de 2017.

Prof^a. Dra. Mariana Mieko Odashima
Orientador - INFIS/UFU

Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli
INFIS/UFU

Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto
INFIS/UFU

Uberlândia
2017

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele não teria chegado até aqui.

Agradeço à minha orientadora Mariana, que com toda a sua paciência e conhecimento me auxiliou no caminho da pesquisa nesses últimos anos de graduação. Gostaria de agradecer ao professor Edson Vernek, por me orientar, mesmo que por pouco tempo, e por ter me ajudado no início da minha iniciação científica. Agradeço também a todos os professores e técnicos do Instituto de Física, e de outros institutos dentro da UFU que, de alguma forma contribuíram na minha formação.

Um agradecimento especial aos meus pais, Raul e Elizabete, que com muito esforço, conseguiram me sustentar durante esses anos de estudo e que me apoiaram a sempre continuar, mesmo com as dificuldades. Meus agradecimentos ao meu irmão, Diego, que esteve sempre junto comigo e me deu bons conselhos quando eu precisei.

Um muito obrigada aos meus amigos, - Erika, Eduardo, Jeann, Rogério, Dalila, Gabriel e Julia - pelas risadas, pela força que sempre me deram, por todos os momentos bons e ruins que passamos e por tudo que aprendi com a presença deles na minha vida. Agradeço também aos colegas de curso pela ajuda compartilhada nos momentos difíceis e por todas as experiências que tivemos juntos na vida acadêmica.

A todos que, de alguma forma, me incentivaram e me ajudaram na minha graduação, obrigada!

“Eu sei que a gente se acostuma. Mas não devia.[...] A gente se acostuma, para não se ralar na aspereza, para preservar a pele. Se acostuma para evitar feridas, sangramentos, para esquivar-se da faca e baioneta, para poupar o peito. A gente se acostuma para poupar a vida. Que aos poucos se gasta, e que, de tanto se acostumar, se perde em si mesma.”

(Marina Colassanti.)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	6
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1	Funções de Green clássicas	7
2.2	Função de Green para a equação de Schrödinger	9
2.3	Função de Green quântica do elétron	11
2.4	Método das equações de movimento	14
3	FUNÇÕES DE GREEN EM MODELOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE	16
3.1	Cadeia linear não interagente	16
3.2	Molécula de hidrogênio	17
3.3	Cadeia linear semi-infinita	19
3.4	Cadeia linear infinita	22
3.5	Cadeia linear infinita via tight-binding	23
4	FUNÇÕES DE GREEN RECURSIVAS	27
4.1	Decimação de uma cadeia de três sítios	27
4.2	Funções de Green em 2D (escada)	32
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
	REFERÊNCIAS	37

1 Introdução

As funções de Green correspondem a um poderoso método matemático de resolução de equações diferenciais lineares. Essas funções foram desenvolvidas pelo físico e matemático britânico George Green (1793-1841) (1) em problemas de eletrostática. As funções de Green quânticas foram introduzidas na teoria quântica de campos nas décadas de 1950 e 60 por Feynman e Schwinger como propagadores ou funções de correlação, contribuindo também para a mecânica quântica de muitos corpos. Assim como a função de onda, as funções de Green contêm informações para descrever algumas propriedades do sistema, porém sem exigir a solução direta da equação de Schrödinger (2, 3).

Em física da matéria condensada, as funções de Green são utilizadas para resolver problemas diversos como espalhamento, transporte eletrônico, de susceptibilidades, condutâncias, cálculo de densidade de estados, cálculos de estrutura eletrônica, entre outros. Esta ferramenta teórica antiga, porém poderosa, ainda encontra grande utilidade na investigação de materiais. A modelagem eletrônica de sistemas baixa dimensionalidade tem sido motivada pelos avanços tecnológicos em escala meso e nanoscópica¹ (4, 5, 6).

Neste trabalho, desenvolvemos o formalismo de funções de Green para propriedades de equilíbrio, isto é, onde o sistema não está sendo perturbado por campos dependentes do tempo. Aplicamos as funções de Green em sistemas discretos, redes de átomos descritas por hamiltonianos “tight-binding”² de bases atômicas localizadas, ou, similarmente, utilizando operadores fermiônicos na linguagem de “segunda quantização”(8), obtendo soluções analíticas e numéricas. Nosso objetivo é compreender em detalhes como os métodos das equações de movimento e das funções de Green recursivas, podem ser utilizados para estudar modelos de sistemas de baixa dimensionalidade, finitos ou estendidos.

Apesar de sua vasta aplicabilidade, funções de Green são conhecidas por serem uma técnica trabalhosa e intrincada. Neste trabalho exercitamos o uso de funções de Green exemplificando em sistemas discretos, no equilíbrio e não-interagentes. Esperamos que este trabalho auxilie futuros estudantes na compreensão desse método e estimule sua aplicação em problemas avançados em mecânica quântica de muitos corpos e nanociências.

¹ Sistemas mesoscópicos são aqueles que se encaixam numa escala de dimensões que vai de um conjunto de átomos até materiais que medem micrômetros ($1\mu m = 10^{-6}m$), já sistemas nanoscópicos são sistemas de dimensões da ordem do nanômetro ($1nm = 10^{-9}m$).

² Na física de estado sólido, o modelo de ligações fortes (tight-binding model ou TB model) é um método utilizado para calcular estrutura de bandas. Essa aproximação trata o caso em que a sobreposição das funções de onda atômicas são suficientes para requerer correções à ideia de átomo isolado, mas não ao ponto de tornar a descrição atômica completamente irrelevante (7).

2 Fundamentos teóricos

2.1 Funções de Green clássicas

Formalmente, uma função de Green é uma solução de uma equação diferencial linear com uma fonte não-homogênea singular, uma delta de Dirac, com condições de contorno homogêneas.

Uma equação diferencial linear depende linearmente da função em questão e de suas derivadas. Por exemplo, seja

$$a_1(x)f(x) + a_2(x)f'(x) + \cdots + a_n(x)f^{(n)}(x) = g(x), \quad (2.1)$$

com $n = (1, 2, \dots, N)$. Para ser uma equação diferencial linear, cada coeficiente a_n e o termo de não homogeneidade só podem depender da variável independente, no caso x . Se em uma equação diferencial, tiver um termo do lado direito da equação que depende da função $f(x)$, classificamos como sendo uma equação diferencial não homogênea.

Por exemplo, se a equação (2.1) fosse homogênea, teria $g(x) = 0$ e, se fosse não homogênea, a fonte $g(x)$ seria não nula ou seria uma constante $c \neq 0$ (9).

A fonte de inhomogeneidade que estamos tratando é a distribuição delta de Dirac, $\delta(x - x')$, também conhecida como função impulso unitário, definida pela sua característica singular,

$$\delta(x - x') = \begin{cases} \infty, & \text{em } x = x', \\ 0, & \text{se } x \neq x', \end{cases} \quad (2.2)$$

e normalizada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx = 1. \quad (2.3)$$

Uma das principais propriedades da delta de Dirac (10, 11) é projetar integrais de funções contínuas:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x') dx'. \quad (2.4)$$

No que diz respeito às condições de contorno nas soluções, ou seja, condições sobre a função ou sobre a sua derivada no limite onde elas estão definidas; se os valores dessas condições é igual a zero, chamamos de condições homogêneas.

Voltando às funções de Green, imaginamos agora que gostaríamos de resolver uma equação diferencial parcial não homogênea, do tipo

$$Df(x) = g(x), \quad (2.5)$$

onde D é um operador diferencial, $f(x)$ é a solução desejada e $g(x)$ é a fonte não homogênea. A solução particular $f(x)$ pode ser encontrada formalmente com a adição de uma função $G(x, x')$:

$$f(x) = \int G(x, x')g(x')dx', \quad (2.6)$$

onde a função de Green $G(x, x')$ é definida como a solução da equação diferencial com uma fonte singular:

$$DG(x, x') = \delta(x - x'). \quad (2.7)$$

Podemos analisar a equação (2.6) e considerar as funções de Green como “blocos de construção” para achar a solução particular $f(x)$, uma vez que elas são soluções para funções singulares ou funções “impulso”. Vejamos um exemplo, como forma de ilustrar a ideia das funções de Green clássicas (3).

Consideramos o problema bastante conhecido de achar o potencial elétrico ϕ dada uma distribuição fixa de carga ρ_e . Para isso, utiliza-se a equação de Poisson

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho_e(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

A equação diferencial correspondente com uma fonte singular lê-se:

$$\nabla^2G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

A solução $\phi(\mathbf{r})$ pode ser escrita, como vimos na equação (2.6), em termos de uma função de Green $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$:

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'). \quad (2.10)$$

É fácil verificar que essa expressão é uma solução para a equação (2.8) operando o laplaciano $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ nos dois lados da equação (2.10) e depois usando a equação (2.9).

O jeito mais fácil de encontrar $G(\mathbf{r})$ é pela transformada de Fourier (11), que nos dá

$$-k^2 G(\mathbf{k}) = 1 \Rightarrow G(\mathbf{k}) = -\frac{1}{k^2}, \quad (2.11)$$

e, conseqüentemente

$$G(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k^2} = -\frac{1}{4\pi r}. \quad (2.12)$$

Quando inserimos essa equação na (2.10), obtemos um potencial bem conhecido criado pela distribuição de carga

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.13)$$

Como vimos, funções de Green podem ser utilizadas para encontrar soluções de equações diferenciais lineares em eletrostática, mas também em eletrodinâmica, em condução térmica, propagação de ondas e acústica, teoria quântica de campos, entre outros. Vamos agora examinar uma de suas aplicações em mecânica quântica de muitos corpos.

2.2 Função de Green para a equação de Schrödinger

Para falarmos do elétron, temos que definir a função de Green para a equação de Schrödinger (3, 8). Na sua forma dependente do tempo, a equação de Schrödinger lê-se:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = H \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.14)$$

Sabemos que essa é uma equação diferencial parcial homogênea, porém, podemos rearranjar os termos de forma que teremos uma fonte não-homogênea na equação:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.15)$$

Observamos que o lado direito da equação depende de $\Psi(\mathbf{r}, t)$, então de fato a equação não é homogênea. Para achar $\Psi(\mathbf{r}, t)$, precisaríamos de uma solução recursiva ou um processo iterativo, porém, podemos usar a função de Green como solução do problema não-homogêneo ao invés de resolver a equação de Schrödinger. A partir da teoria da função de Green já apresentada, podemos escrever uma equação para $\Psi(\mathbf{r}, t)$ de uma forma similar à equação (2.6)

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t') d^3 r', \quad (2.16)$$

onde $G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ vai ser uma equação do tipo delta.

Em textos de teoria de campos a função de Green é frequentemente denominada “propagador” ou função de correlação de dois pontos, pois ela está relacionada à probabilidade de se medir um campo em uma certa posição e tempo, dado que a fonte estava localizada em outra posição e instante de tempo. A função de Green da equação de Schrödinger é também um propagador. Para hamiltonianos independentes do tempo, podemos escrever a evolução da função de onda usando um operador de evolução temporal,

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i\theta(t - t')\langle \mathbf{r} | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.17)$$

onde a função Heaviside, ou degrau, $\theta(t - t')$ é definida por

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{para } t > 0, \\ 0, & \text{para } t < 0. \end{cases} \quad (2.18)$$

Podemos calcular o propagador em uma base diferente supondo que ele está em um estado $|\phi_{n'}\rangle$ no tempo t' , portanto, o propagador no estado $|\phi_n\rangle$ é:

$$G(n, t; n', t') = -i\theta(t - t')\langle \phi_n | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} | \phi_{n'} \rangle. \quad (2.19)$$

A função de Green está relacionada com uma simples mudança de base:

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i\theta(t - t')\langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle G(n, t; n', t') \langle \phi_{n'} | \mathbf{r}' \rangle. \quad (2.20)$$

Se escolhermos a base de estados $|\phi_n\rangle$ como os autoestados do hamiltoniano, então a função de Green fica da forma:

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \sum_n \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle \langle \phi_{n'} | \mathbf{r}' \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t')}. \quad (2.21)$$

Nas décadas de 50 e 60, as funções de Green foram introduzidas como propagadores na teoria quântica de campos por Feynman (12, 13) e Schwinger. Na teoria quântica de campos não se trabalha com funções de onda, mas sim com um estado especial, o vácuo $|0\rangle$ e operadores de criação (c_i^\dagger) e aniquilamento (c_i), onde já assumimos que se tratam de campos fermiônicos.

Feynman introduziu um novo propagador de campo quântico. Ele considerou a propagação de partículas e antipartículas virtuais, que se propagam para frente e para trás no espaço-tempo, inserindo um símbolo de ordenamento temporal de Wick (14) T , que garante a causalidade do ordenamento temporal. O propagador de Feynman é definido como

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \langle T[\Psi(\mathbf{r}, t)\Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')] \rangle \\
&= \theta(t - t') \langle \Psi(\mathbf{r}, t)\Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \rangle \\
&\quad - \theta(t' - t) \langle \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')\Psi(\mathbf{r}, t) \rangle.
\end{aligned} \tag{2.22}$$

É possível ainda obter a densidade local de estados do sistema¹. Em termos dos autoestados de H , a densidade local de estados lê-se:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n |\langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle|^2 \delta(\omega - \varepsilon_n). \tag{2.23}$$

Pode-se mostrar que parte imaginária da função de Green retardada fornece justamente a densidade de estados local (15). Nossa definição de função de Green de física de muitos corpos será escrita em uma outra linguagem, a de segunda quantização.

2.3 Função de Green quântica do elétron

Em física de muitos corpos, a função de Green para um único elétron é definida como o valor esperado de um produto de dois operadores fermiônicos, onde escolhemos uma base discreta de sítios $\{i\}$ sem spin. Tratando-se de elétrons, vale lembrar que nossos operadores satisfazem $\{c_i, c_j\} = 0$, $\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0$ e $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$; onde a anticomutação é definida como $\{A, B\} = AB + BA$ e a delta de Kronecker δ_{ij} assume os valores 0 se $i \neq j$, e 1 se $i = j$ (3).

Apresentemos inicialmente a forma denominada “causal”

$$G_{ij}^c(t, t') = -i \langle T[c_i(t)c_j^\dagger(t')] \rangle, \tag{2.24}$$

que descreve a propagação do elétron. O operador c_j^\dagger cria um elétron no sítio j no tempo t' enquanto c_i aniquila um elétron em i no instante t . A causalidade é garantida através do operador de ordenamento temporal, definido como

$$T[c_i(t)c_j^\dagger(t')] = \theta(t - t')c_i(t)c_j^\dagger(t') - \theta(t' - t)c_j^\dagger(t')c_i(t), \tag{2.25}$$

onde a função Heaviside $\theta(t - t')$ foi definida na equação (2.18).

Além da função de Green causal (equação (2.24)), outras funções de Green podem ser definidas a partir das quais certas propriedades são mais imediatas de serem extraídas.

¹ Em física estatística e física da matéria condensada, a densidade de estados de um sistema descreve o número de estados por intervalo de energia, em cada nível de energia disponível.

Por exemplo, para tempos $t \gtrsim t'$ definem-se as chamadas funções de Green retardada e avançada,

$$G_{i,j}^r(t, t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left\{ c_i(t), c_j^\dagger(t') \right\} \right\rangle, \quad (2.26)$$

$$G_{i,j}^a(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left\{ c_i(t), c_j^\dagger(t') \right\} \right\rangle, \quad (2.27)$$

onde G^r é não-nula para tempos $t \geq t'$, de forma que podemos calcular a resposta em um tempo t devido à uma perturbação anterior, em t' , portanto denominada função de Green retardada. A função de Green avançada é seu operador adjunto, $[G^r]^\dagger = G^a$, de forma que na prática, em posse de uma não é necessário calcular a outra.

Função de Green no domínio de energias

Caso o hamiltoniano não possua dependência explícita no tempo, podemos considerar que o sistema está em equilíbrio e que as propriedades do sistema são invariantes sob translações temporais. Neste caso, as funções de Green podem ser descritas em termos de diferenças de tempos e podemos trabalhar no espaço de energias, através de uma transformada de Fourier

$$G_{ij}^r(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} G_{ij}^r(\omega), \quad (2.28)$$

$$G_{ij}^r(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G_{ij}^r(t). \quad (2.29)$$

Para ilustrar as funções de Green no espaço das energias, consideramos uma representação espectral para um caso especial do hamiltoniano de uma partícula livre, o qual pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_m \varepsilon_m c_m^\dagger c_m, \quad (2.30)$$

onde c_m^\dagger cria um elétron (e c_m aniquila) no m -ésimo autoestado da partícula única do sistema com energia ε_m .

Na representação de Heisenberg, operadores evoluem no tempo através da equação de Heisenberg, onde o hamiltoniano está presente. Para um operador arbitrário A , temos a equação

$$i \frac{dA}{dt} = [A, H] + i \frac{\partial}{\partial t} A, \quad (2.31)$$

onde o último termo considera uma possível dependência temporal do operador, que no nosso caso, é descartada.

Utilizando a equação (2.31), as equações de movimento para os operadores são:

$$\frac{dc_n}{dt} = -i [c_n, H] = -i\varepsilon_n c_n, \quad (2.32)$$

$$\frac{dc_n^\dagger}{dt} = -i [c_n^\dagger, H] = i\varepsilon_n c_n^\dagger. \quad (2.33)$$

No entanto, os operadores de criação e aniquilamento evoluem no tempo como $c_n(t) = e^{-i\varepsilon_n t} c_n$ e $c_n^\dagger(t) = e^{i\varepsilon_n t} c_n^\dagger$. Para essas expressões, as funções de Green (2.26) e (2.27) para a partícula livre são funções dependentes da diferença de tempo $t - t'$:

$$G_{nn'}^r(t - t') = -i \theta(t - t') e^{-i\varepsilon_n(t-t')} \delta_{nn'}, \quad (2.34)$$

$$G_{nn'}^a(t - t') = i \theta(t' - t) e^{i\varepsilon_n(t'-t)} \delta_{nn'}, \quad (2.35)$$

onde usamos a relação $\langle \{c_n, c_{n'}^\dagger\} \rangle = \delta_{nn'}$. Observamos que a função de Green é diagonal na base das energias, o que não acontece no caso geral interagente, onde a evolução temporal do operador da partícula única, envolve diferente estados. Aqui, assumimos que a partícula tem um autoestado de um hamiltoniano não-interagente.

Para escrever a representação espectral das equações (2.34) e (2.35), consideramos a representação integral da função degrau de Heaviside:

$$\theta(t - t') = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega + i\eta}, \quad (2.36)$$

onde $\eta \rightarrow 0^+$ é um número real positivo infinitesimal. Substituindo essa expressão na equação (2.34), obtemos

$$G_{nn}^r(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i(\omega+\varepsilon_n)(t-t')}}{\omega + i\eta}. \quad (2.37)$$

Podemos fazer uma mudança de variáveis do tipo $\omega + \varepsilon_n \rightarrow \omega$, assim temos

$$G_{nn}^r(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (2.38)$$

Como $G_{nn}^r(t - t')$ é a transformada de Fourier de $G^r(\omega)$, podemos identificar o último termo dentro da integral da equação (2.38) como sendo

$$G_{nn}^r(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (2.39)$$

Analogamente, obtemos a função de Green avançada para o caso não-interagente,

$$G_{nn}^a(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_n - i\eta}. \quad (2.40)$$

Há muitas propriedades físicas escondidas na função de Green. Podemos extrair duas importantes propriedades das funções de Green retardada e avançada:

1. Para um hamiltoniano não-interagente, os pólos da função de Green correspondem exatamente às autoenergias;
2. A parte imaginária da diagonal da função de Green ($j = i$), nos fornece a densidade local de estados do sistema. Para uma base de sítios discretos, trata-se de uma projeção no termo diagonal, sobre o sítio i (15):

$$\rho_i(\omega) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{ii}^{r,a}(\omega)\}. \quad (2.41)$$

2.4 Método das equações de movimento

Através da função de Green, é possível extrair informações sobre o sistema em questão, a princípio em diferentes posições e tempos. A evolução temporal da função de Green é obtida através de sua equação de movimento e do hamiltoniano.

Para acharmos a equação de movimento, usaremos a função degrau (equação (2.18)). Utilizando a equação (2.31) para o operador $c_i(t)$ e derivando a função de Green retardada (2.26), em relação ao tempo, temos:

$$\begin{aligned} \partial_t G_{ij}^r(t, t') &= -i\partial_t \theta(t - t') \langle \{c_i(t), c_j^\dagger(t')\} \rangle \\ &\quad - i\theta(t - t') \langle \{\dot{c}_i(t), c_j^\dagger(t')\} \rangle, \\ &= -i\delta(t - t')\delta_{ij} \\ &\quad (-i)\{-i\theta(t - t') \langle \{[c_i, H](t), c_j^\dagger(t')\} \rangle\}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

onde usamos a relação $\langle \{c_i, c_j^\dagger\} \rangle = \delta_{ij}$.

Notamos no resultado que a equação de movimento vai acoplar a função de Green original à uma nova função e que, a dependência com o hamiltoniano vai influenciar a dinâmica.

Utilizaremos uma notação simplificada, adaptada do Zubarev (16) para a função de Green no espaço das energias,

$$G_{ij}^r(\omega) = \langle \langle c_i; c_j^\dagger \rangle \rangle. \quad (2.43)$$

Fazendo a transformada de Fourier na função de Green (equação (2.42)), vamos obter um fator $i\omega$ a esquerda vindo da derivada temporal. Uma vez que a transformada de Fourier da função delta é igual a 1, a representação espectral da função de Green lê-se:

$$\omega G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \langle\langle [c_i, H]; c_j^\dagger \rangle\rangle. \quad (2.44)$$

É importante enfatizar que o método das equações de movimento não é restrito à sistemas não-interagentes. No entanto, se o hamiltoniano descreve interação entre dois elétrons (portanto com quatro operadores de criação/aniquilamento), não há uma forma geral de conseguir um sistema fechado de equações, como mostrado anteriormente. Se a equação de movimento para a função de Green de uma partícula acopla essa função a outras funções de maior ordem, obtém-se um número crescente de operadores resultando num sistema algébrico que possui dimensão infinita (3). Na prática, é possível truncar o sistema, o que não é uma tarefa fácil.

Podemos encontrar outros modelos da equação de movimento nas referências (3) e (15), onde são abordados exemplos de interação entre partículas e outras formas de abordar esses problemas.

3 Funções de Green em modelos de baixa dimensionalidade

Pesquisas em nanotecnologia se encontram em amplo crescimento, tanto em trabalhos teóricos como experimentais (17). Dessa forma, a nanotecnologia tem impulsionado nas últimas décadas um interesse no estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, devido as propriedades que surgem devido ao confinamento nas nanoestruturas.

Neste capítulo, vamos utilizar o método de equações de movimento para obter a função de Green e a densidade de estados de sistemas unidimensionais.

3.1 Cadeia linear não interagente

Vamos investigar primeiramente uma cadeia linear de átomos, representando um sistema confinado em uma dimensão, como um fio quântico; procurando obter a equação de movimento da função de Green eletrônica (equação (2.44)).

A cadeia será descrita por um hamiltoniano não interagente contendo um único orbital por sítio e um termo cinético, que conecta todos os primeiros vizinhos através de um parâmetro de ligação t :

$$\begin{aligned} H &= \sum_l \varepsilon_l c_l^\dagger c_l + \sum_l (t_{l+1,l} c_l^\dagger c_{l+1} + t_{l,l+1} c_{l+1}^\dagger c_l), \\ &= h_p + h_c. \end{aligned} \tag{3.1}$$

A primeira soma na equação (3.1) corresponde ao potencial externo local que é diagonal na base de sítios. O segundo termo corresponde à energia cinética, descrevendo a destruição da partícula no sítio $l + 1$ e a criação de uma outra partícula no sítio l , com amplitude de probabilidade $t_{l+1,l}$. O terceiro termo descreve o processo reverso, que torna o hamiltoniano hermitiano¹, pois representa um observável; no caso, a energia total do sistema.

Para encontrar a equação de movimento, precisamos calcular o comutador $[c_i, H] = [c_i, h_p] + [c_i, h_c]$ ²:

¹ Operador Hermitiano é um operador linear em um espaço vetorial que é igual ao seu conjugado hermitiano.

² Utilizaremos as seguintes relações: $[AB, C] = A\{B, C\} - \{A, C\}B$ e $[A, B] = -[B, A]$.

$$[c_i, h_p] = \sum_l \varepsilon_l [c_i, c_l^\dagger c_l] = \sum_l \varepsilon_l \delta_{il} c_l = \varepsilon_i c_i, \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} [c_i, h_c] &= \sum_l \left\{ t_{l+1,l} [c_i, c_l^\dagger c_{l+1}] + t_{l,l+1} [c_i, c_{l+1}^\dagger c_l] \right\}, \\ &= \sum_l (t_{l+1,l} \delta_{i,l} c_{l+1} + t_{l,l+1} \delta_{i,l+1} c_l), \\ &= \sum_l (t_{i+1,i} c_{i+1} + t_{i-1,i} c_{i-1}) = \sum_{j=\pm 1} t_{i+j,i} c_{i+j}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Com esses resultados, podemos voltar na equação (2.44) e teremos a função de Green para a cadeia linear não interagente

$$(\omega - \varepsilon_i + i\eta) G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{k=\pm 1} t_{i+k,i} G_{i+k,j}^r(\omega), \quad (3.4)$$

onde η é um número real positivo infinitesimal³. Na equação (3.4) vemos que o propagador $G_{ij}^r(\omega)$ acopla outros propagadores através do primeiro vizinho.

Nas seções seguintes iremos aplicar a equação (3.4) para diferentes sistemas, calculando a densidade de estados correspondente.

3.2 Molécula de hidrogênio

Na química quântica, um modelo de dois sítios é um protótipo da ligação molecular entre dois núcleos de hidrogênio. Consideremos uma cadeia de dois sítios idênticos (figura 1). As funções de Green deste sistema serão úteis para o estudo da cadeia linear.

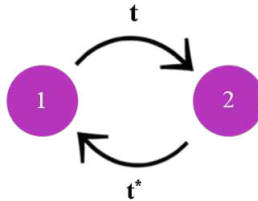


Figura 1 – Cadeia finita com dois sítios e dois elementos de matriz t e t^* .

No modelo da molécula de hidrogênio, a proximidade dos dois átomos permite a hibridização dos seus orbitais com um elemento de sobreposição (ligação) t . Esse sistema acoplado tem duas soluções, dois orbitais moleculares com simetria de inversão espacial par e ímpar, conhecidos como estados ligantes e antiligantes. Estes orbitais têm energias $\varepsilon_0 \mp |t|$, como ilustrado na figura 2.

³ A substituição de ε_i por $\varepsilon_i + i\eta$ é feita para evitar que a função de Green divirja quando $\omega = \varepsilon_i$, ou seja, para suavizar a curva da função.

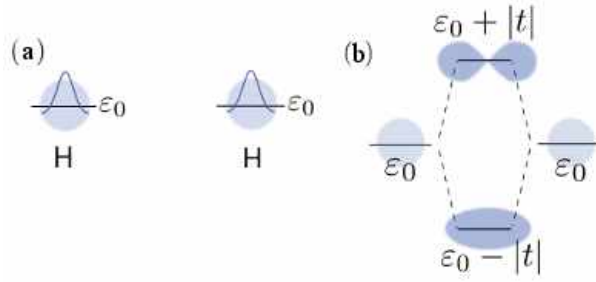


Figura 2 – (a) O sistema de dois sítios é um protótipo onde cada sítio é representado como um núcleo de hidrogênio com energia ε_0 . (b) Diagrama de níveis de energia, onde vemos a formação de dois orbitais moleculares. Fonte: Odashima, M., 2017 (8).

Para este caso, com $N = 2$, o hamiltoniano (equação (3.1)) lê-se⁴

$$H = \varepsilon_0 (n_1 + n_2) + t c_2^\dagger c_1 + t^* c_1^\dagger c_2, \quad (3.5)$$

onde definimos ε_0 como a energia local, $n_i = c_i^\dagger c_i$ como o operador numeral e $t_{21} = t$ o elemento da matriz de ligação.

Neste problema, podemos diferenciar o hamiltoniano para os dois sítios isolados, \mathbf{h}_0 , e uma perturbação \mathbf{V} (acoplamento entre os sítios). A representação matricial do hamiltoniano (3.5) na base de sítios $\{1, 2\}$ fica da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}_0 + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & t^* \\ t & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Observando o que foi mostrado na seção anterior, vemos que a função de Green local para o primeiro sítio, $G_{11}^r(t, t') = -i\theta(t - t')\langle\{c_1(t), c_1^\dagger(t')\}\rangle$ é acoplada à função de Green não-local $G_{21}^r(t, t') = -i\theta(t - t')\langle\{c_2(t), c_1^\dagger(t')\}\rangle$.

Calculando os comutadores, como fizemos anteriormente, obtemos as equações de movimento no domínio das energias:

$$(\omega - \varepsilon_0 + i\eta)G_{11}^r(\omega) = 1 + t G_{21}^r(\omega), \quad (3.7)$$

$$(\omega - \varepsilon_0 + i\eta)G_{21}^r(\omega) = t^* G_{11}^r(\omega). \quad (3.8)$$

A partir dessas equações, podemos observar que, no limite $t \rightarrow 0$, temos a função de Green local para um único sítio isolado

$$g^r(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0 + i\eta} = g_1^r(\omega) = g_2^r(\omega). \quad (3.9)$$

⁴ Aqui, assim como na referência (8) não consideramos as contribuições de spin-órbita no hamiltoniano.

Essa função sem acoplamento (não perturbada) é diagonal na base de sítios. Nesse modelo da molécula de hidrogênio (figura 1), a função de Green que descreve o acoplamento possui termos não diagonais. Na forma matricial temos a seguinte representação:

$$\mathbf{g}^r = \begin{pmatrix} g_1^r & 0 \\ 0 & g_2^r \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \mathbf{G}^r = \begin{pmatrix} G_{11}^r & G_{12}^r \\ G_{21}^r & G_{22}^r \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

onde, pela simetria do problema, podemos escrever $G_{22}^r(\omega) = G_{11}^r(\omega)$.

Em termos da função de Green não perturbada (equação (3.9)), obtemos o sistema acoplado de equações:

$$G_{11}(\omega) = g^r(\omega) + g^r(\omega) t G_{21}^r(\omega), \quad (3.11)$$

$$G_{21}(\omega) = g^r(\omega) t^* G_{11}^r(\omega). \quad (3.12)$$

Substituindo (3.12) em (3.11), obtemos a função de Green do primeiro sítio:

$$G_{11}(\omega) = \frac{g^r(\omega)}{1 - |t|^2 [g^r(\omega)]^2}. \quad (3.13)$$

Para escrever os termos de uma maneira mais explícita, vamos substituir a função de Green livre $g^r(\omega)$ (equação (3.9)):

$$G_{11}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0 - |t|^2 g^r(\omega) + i\eta} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0 - |t|^2 (\omega - \varepsilon_0) + i\eta}. \quad (3.14)$$

A equação acima pode ser reescrita em termos de frações parciais, onde vemos claramente o espectro discreto da molécula de hidrogênio

$$G_{11}(\omega) = \frac{1/2}{\omega - (\varepsilon_0 - |t|) + i\eta} + \frac{1/2}{\omega - (\varepsilon_0 + |t|) + i\eta}, \quad (3.15)$$

com dois pólos nas energias do orbital ligante e antiligante $\varepsilon_0 \mp |t|$, que pode ser verificado em uma densidade de estados singular nestas duas energias (8).

A partir deste estudo vamos utilizar esses conceitos na próxima rede, semi-infinita.

3.3 Cadeia linear semi-infinita

Um exemplo interessante, que nos fornece uma solução analítica exata das equações de movimento, é a cadeia linear semi-infinita (figura 3). Essa cadeia estendida pode ser



Figura 3 – Cadeia semi-infinita unidimensional de sítios atômicos.

considerada como um modelo simples de um cristal ou de um eletrodo semi-infinito em uma junção.

O número infinito de sítios não permite a diagonalização direta do hamiltoniano no operador resolvente, a aplicação da função de Green (equação (3.4)) nos leva à uma infinita hierarquia de propagadores. Portanto, para simular uma cadeia semi-infinita, vamos utilizar esse modelo da molécula de hidrogênio supondo que podemos adicionar mais sítios nela. Faremos isso de um jeito que sempre renormalizaremos a função de Green do sítio $\tilde{2}$, para que sempre volte a ser um sistema de dois sítios. Assim, teremos uma molécula efetiva como a de hidrogênio (figura 4), com a diferença que os sítios não serão mais idênticos.

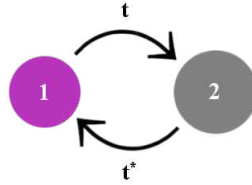


Figura 4 – Molécula de hidrogênio efetiva para o cálculo da função de Green da cadeia semi-infinita.

Aqui assumimos que já encapsulamos um grande número de sítios no sítio $\tilde{2}$, que está acoplado ao primeiro sítio (não perturbado). No limite assintótico, esse sítio nos dará a mesma resposta da cadeia linear semi-infinita.

Simplificando a notação das equações (3.11) e (3.12), temos

$$G_{11} = g_1 + g_1 t G_{21}, \quad (3.16)$$

$$G_{21} = \tilde{G}_2 t^* G_{11}, \quad (3.17)$$

onde g_1 e \tilde{G}_2 são, respectivamente, as funções de Green não perturbada e perturbada. Observemos que no limite infinito de sítios, o sítio efetivo $\tilde{2}$ descreve, ele próprio, a cadeia semi-infinita, portanto podemos dizer que $\tilde{G}_2 = G_{11}$.

Podemos agora resolver o sistema descrito pelas equações (3.16) e (3.17), resultando em uma equação de segundo grau para G_{11} :

$$g_1 |t|^2 G_{11}^2 - G_{11} + g_1 = 0. \quad (3.18)$$

As duas soluções retardadas para a equação (3.18), correspondem a:

$$G_{11} = \frac{1}{2g_1|t|^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4|t|^2g_1^2} \right), \quad (3.19)$$

ou, substituindo g_1 pela equação (3.9):

$$G_{11} = \frac{\omega - \epsilon_0 + i\eta}{|t|^2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)^2}} \right]. \quad (3.20)$$

Podemos determinar a solução física examinando as propriedades da função de Green (15). No limite de $|\omega| \rightarrow \infty$, queremos uma solução que não divirja, portanto, escolhemos:

$$G_{11} = \frac{\omega - \epsilon_0 + i\eta}{|t|^2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)^2}} \right]. \quad (3.21)$$

Se fatorarmos -1 para fora da raiz da equação (3.20), nós obtemos a contribuição imaginária, que é não-nula somente na região $|\omega - \epsilon_0| < 2|t|$, isto é, dentro da largura da banda. Isso nos dá a densidade de estados na borda, ou na “superfície” do sítio:

$$\begin{aligned} \rho_1(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_{11}(\omega), \\ &= \frac{1}{\pi|t|} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega - \epsilon_0}{2|t|} \right)^2} \\ &\quad \times \theta(2|t| - |\omega - \epsilon_0|), \end{aligned} \quad (3.22)$$

que forma um semi-círculo, como ilustrado na figura 5.

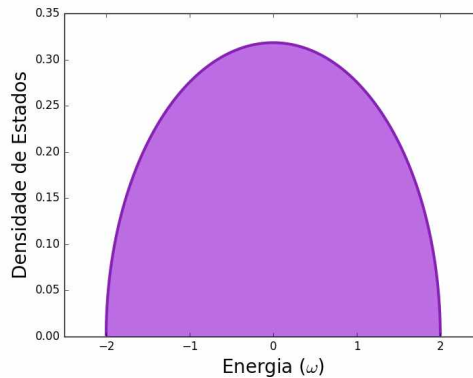


Figura 5 – Parte imaginária da função de Green de superfície em uma cadeia linear, que representa a densidade de estados desse sistema. Nesse gráfico, utilizamos $\eta = 0,0001$.

3.4 Cadeia linear infinita

Nessa seção iremos mostrar como calcular a densidade de estados de uma cadeia infinita em uma dimensão, utilizando os resultados anteriores.

A rede infinita pode ser visualizada como o acoplamento de duas cadeias semi-infinitas, como mostrado na figura 6(a).

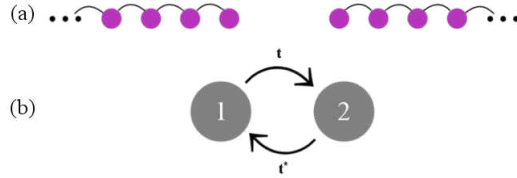


Figura 6 – (a) Cadeia linear infinita representada como o acoplamento de duas redes semi-infinitas. (b) Sítios efetivos que englobam as duas cadeias semi-infinitas.

Isso vai corresponder a dois sítios efetivos em um modelo de dois sítios, como na figura 6(b), com solução

$$G_{11} = \frac{\tilde{G}_1}{1 - \tilde{G}_1^2 |t|^2}, \quad (3.23)$$

onde G_{11} é a função de Green diagonal da cadeia infinita com acoplamento, enquanto o propagador efetivo $\tilde{G}_1 = \tilde{G}_2$ é a resposta da cadeia semi-infinita (equação (3.20)).

Outro acoplamento possível, mostrado na figura 7(a), é o acoplamento de um sítio isolado entre as duas cadeias semi-infinitas.

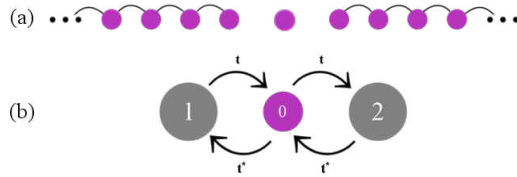


Figura 7 – Cadeia linear infinita representada como o acoplamento de duas redes semi-infinitas com um sítio isolado no meio.

Neste caso, as equações de movimento não vão somente para a frente, mas também vão para trás. A função de Green do sítio central fica da forma:

$$G_0 = \frac{g_0}{1 - 2|t|^2 g_0 \tilde{G}_1}, \quad (3.24)$$

onde \tilde{G}_1 é dada pela equação (3.20). Pode ser mostrado que as equações (3.23) e (3.24) são idênticas, desde que \tilde{G}_1 obedeça a equação (3.18) (com $g_1 = g_0$), que é exatamente o

caso aqui. Substituindo a equação (3.9) em g_0 na expressão de G_0 , obtemos

$$G_0 = \frac{-i}{2|t|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\omega - \varepsilon_0 + i\eta}{2|t|}\right)^2}}. \quad (3.25)$$

Na equação (3.25) podemos ver que a função de Green resultante da cadeia infinita possui uma singularidade na raiz quando $\omega - \varepsilon_0 = 2t$. O η infinitesimal contribui para suavizar a função ao redor dessa singularidade. Para valores $\omega - \varepsilon_0 < |2t|$, a função de Green é, em sua essência, puramente imaginária, com um perfil aproximado do inverso do semi-círculo que vimos na figura 5, porém com a presença de uma singularidade nas bordas da banda, ou seja, em $\omega - \varepsilon_0 = |2t|$.

A densidade de estados do sítio mais interno, obtido com a parte imaginária das equações (3.23) e (3.25), está plotada na figura 8.

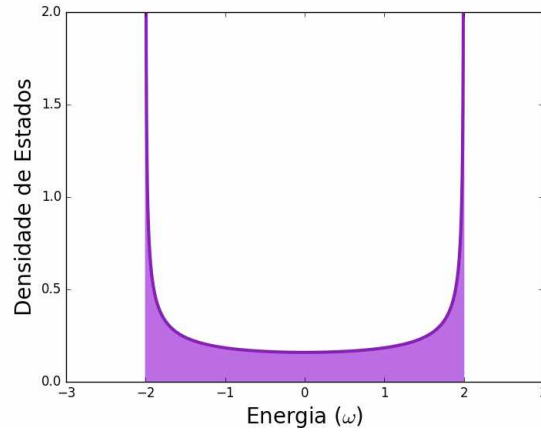


Figura 8 – Densidade de estados, equação (2.41), de uma cadeia linear infinita obtida pelo acoplamento de duas cadeias semi-infinitas.

O resultado acima pode ser obtido de forma analítica através de cálculos tight-binding.

3.5 Cadeia linear infinita via tight-binding

Podemos calcular a densidade de estados para sistemas unidimensionais através dos autoestados do hamiltoniano no modelo tight-binding (18). Consideramos o hamiltoniano de uma cadeia 1D com um átomo por sítio

$$H = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - \sum_{ij} (t_{ij} c_i^\dagger c_j + t_{ji} c_j^\dagger c_i). \quad (3.26)$$

Como a rede possui apenas um tipo de átomo, o potencial local ε_i pode ser considerado constante. Na segunda somatória, temos a energia cinética. O primeiro termo

$\sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j$ descreve o salto (ligação) do sítio j para o i , o segundo termo descreve o salto de i para j . Como H é hermitiano, temos que $t_{ij}^* = t_{ji}$ e que ε_i é um número real.

Podemos simplificar o hamiltoniano e escrevê-lo da seguinte forma:

$$H = - \sum_{ij} (t_{ij} c_i^\dagger c_j + t_{ij}^* c_j^\dagger c_i) + \varepsilon N, \quad (3.27)$$

onde $N = \sum_i c_i^\dagger c_i$ é o número total de elétrons no sistema. Como εN é constante, este termo apenas causa um deslocamento na energia total e não contém nenhuma outra contribuição física (pode ser ignorado nesse cálculo).

No modelo de ligação forte (tigh-binding), é comum assumir que os elétrons se acoplam apenas aos sítios mais próximos, portanto, só precisamos dos termos de acoplamento dos primeiros vizinhos $\langle ij \rangle$ para descrever o sistema,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) = -t \sum_j c_j^\dagger c_{j+1} + h.c., \quad (3.28)$$

onde $h.c.$ significa hermitiano conjugado.

Podemos agora utilizar a transformada de Fourier discreta para reescrever os operadores c_j no espaço k , onde k é uma variável discreta e periódica:

$$c_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k e^{ikx} c_k, \quad (3.29)$$

onde $x = aj$, sendo a a distância entre os átomos. Vamos considerar uma rede discretizada em uma dimensão, desde um sítio 1 até $N-1$, com separações a , de modo que o comprimento total é $L = Na$. Consideramos condições periódicas de contorno, $e^{ikL} = 1$, portanto o vetor de onda é $k = n \frac{2\pi}{L}$, onde n é um inteiro.

Assim, temos

$$c_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k e^{ikaj} c_k \quad \text{e} \quad c_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k e^{-ikaj} c_k^\dagger, \quad (3.30)$$

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_j e^{-ikaj} c_j. \quad (3.31)$$

Substituindo c_j e c_j^\dagger no hamiltoniano (equação (3.28)), temos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{j=-\infty}^{\infty} t \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k e^{-ika_j} c_k^\dagger \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k'} e^{ik'a(j+1)} c_{k'} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k'} e^{-ik'a(j+1)} c_{k'}^\dagger \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k e^{-ika_j} c_k \right]. \quad (3.32)
 \end{aligned}$$

Utilizando as propriedades da transformada de Fourier (11), podemos mostrar que:

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{kk'} e^{-ia(k-k')j} e^{ik'a} = \sum_k e^{ika}, \quad (3.33)$$

onde $\sum_{j=-\infty}^{\infty} e^{-ia(k-k')j} = 2\pi\delta_{k,k'}$. Substituindo o resultado da equação (3.33) no hamiltoniano (equação (3.32)), temos que

$$H = -t \sum_k \left[e^{ika} + e^{-ika} \right] c_k^\dagger c_k, \quad (3.34)$$

$$= \sum_k -2t \cos(ka) c_k^\dagger c_k. \quad (3.35)$$

A relação de dispersão $\varepsilon(k)$ é então uma função periódica em k :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka), \quad (3.36)$$

para uma energia potencial mínima ε_0 . A primeira zona de Brillouin está entre $-\pi/a$ a π/a .

Para determinar a densidade de estados vamos partir da contagem de estados e multiplicar por $\Delta k/\Delta k$:

$$N = \sum_{k=-\infty}^{\infty} 1 \cdot \frac{\Delta k}{\Delta k}. \quad (3.37)$$

A rede foi inicialmente discretizada em uma dimensão, onde $\Delta k = 2\pi/L$:

$$N = \frac{L}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \Delta k. \quad (3.38)$$

Tomando o limite contínuo, de L muito grande e Δk tendendo a zero:

$$N = \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk = \frac{L}{2\pi} 2 \int_0^{k_F} dk = \frac{L}{\pi} \int_0^{k_F} \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad \text{portanto,} \quad (3.39)$$

$$\frac{N}{L} = \int_0^{k_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.40)$$

Ou seja, a densidade de estados em uma dimensão por unidade de comprimento é

$$\rho(\varepsilon) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\varepsilon}. \quad (3.41)$$

Derivando a relação de dispersão da equação (3.36), encontramos que

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = a\sqrt{(2t)^2 - (2t \cos(ka))^2}. \quad (3.42)$$

Da equação (3.36), temos que $(2t \cos(ka))^2 = (\varepsilon - \varepsilon_0)^2$. Substituindo estes resultados na equação (3.41), encontramos a equação para a densidade de estados para uma cadeia de elétrons unidimensional:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - (\varepsilon - \varepsilon_0)^2}}. \quad (3.43)$$

Se esboçarmos um gráfico dessa função, percebemos que a curva é a mesma que encontramos no caso da cadeia linear infinita (figura 8).

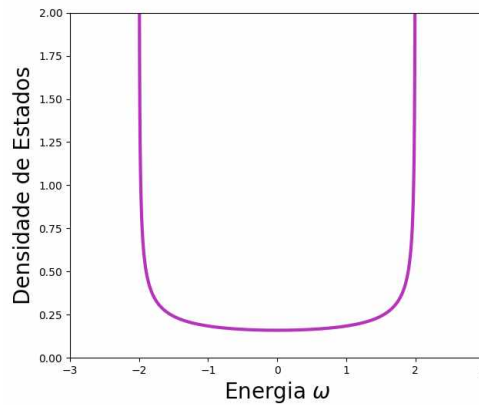


Figura 9 – Gráfico da densidade de estados de uma rede 1D infinita obtida pelo método tight-binding, onde $\varepsilon_0 = 0$ e $t = 1$.

Para pequenos valores de vetores de onda ($k \ll \pi/a$), a equação (3.36) pode ser expandida em série de Taylor

$$\varepsilon(k) \approx \varepsilon_0 - 2t \left(1 - \frac{(ka)^2}{2} \right), \quad (3.44)$$

recuperando o comportamento de um elétron livre, com relação de dispersão parabólica. Nesse regime o elétron é praticamente livre e não percebe a rede de átomos. A densidade de estados correspondente será proporcional à $\sqrt{\varepsilon}$.

4 Funções de Green recursivas

No começo dos anos 80, a investigação das propriedades de superfície e de volume dos metais, metais de transição e semicondutores, motivou o desenvolvimento de hamiltonianos efetivos e de técnicas iterativas para obter a densidade de estados. Técnicas recursivas em redes tight-binding foram reconhecidas como eficientes ferramentas para o estudo dos sólidos. Alguns trabalhos aplicam o método da função recursiva de Green para a computação de propriedades de transporte eletrônico, de folhas e nanofitas de grafeno (19, 20). Na sua essência, o método das funções de Green recursivas visa dividir o material em camadas, tratando-as como parte de uma cadeia, que estudamos no capítulo anterior.

4.1 Decimação de uma cadeia de três sítios

No método de funções de Green recursivas (FGR) são utilizadas técnicas de decimação que simulam materiais a partir de camadas efetivas (21) de forma recursiva. O método é um processo iterativo no qual as grandezas de interesse vão sendo recalculadas em várias etapas sucessivas. Em última instância, é uma estratégia para aproximar a solução de um sistema infinito começando de um sistema finito.

Vamos ilustrar esse procedimento usando uma cadeia linear de orbitais de um único sítio e uma versão da técnica recursiva que guarda informação a partir de sítios centrais (8). Isto faz-se relevante, pois poderemos ter acesso às propriedades de *bulk*, internas ao volume.

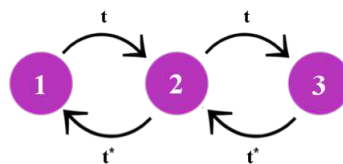


Figura 10 – Cadeia de três sítios com acoplamentos t e t^* entre os primeiros vizinhos.

Vamos considerar uma cadeia de três sítios, como mostrado na figura 10. Nossa cadeia é descrita pelo seguinte hamiltoniano não interagente:

$$H = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^3 n_i + t(c_2^\dagger c_1 + c_3^\dagger c_2) + t^*(c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_3). \quad (4.1)$$

Utilizaremos novamente o método de equações de movimento, equação (3.4), para encontrar as três funções de Green diagonais, G_{11} , G_{22} e G_{33} .

No caso da função de Green diagonal do primeiro sítio, temos a seguinte equação de movimento:

$$\boxed{G_{11} = g_1 + g_1 t G_{21}}. \quad (4.2)$$

As funções de Green não diagonais que apontam para o primeiro sítio satisfazem às equações de movimento:

$$G_{21} = g_2 t^* G_{11} + g_2 t G_{31}, \quad (4.3)$$

$$G_{31} = g_3 t^* G_{21}. \quad (4.4)$$

Para obter a expressão para G_{21} , substituímos a equação (4.4) na (4.3),

$$G_{21} = g_2 t^* G_{11} + g_2 t (g_3 t^* G_{21}), \quad (4.5)$$

$$G_{21} = \frac{g_2 t^* G_{11}}{(1 - g_2 t g_3 t^*)}. \quad (4.6)$$

Podemos eliminar G_{21} usando o resultado da equação (4.6) na equação (4.2), assim obtemos a função de Green perturbada para o primeiro sítio

$$G_{11} = \frac{g_1}{1 - \frac{g_1 t g_2 t^*}{1 - g_2 t g_3 t^*}}. \quad (4.7)$$

Podemos escrever a expressão para o sítio central usando o mesmo esquema utilizado anteriormente:

$$\boxed{G_{22} = g_2 + g_2 t^* G_{12} + g_3 t G_{32}}. \quad (4.8)$$

Uma vez que são apenas três sítios, as expressões para os propagadores do sítio 2 são:

$$G_{12} = g_1 t G_{22}, \quad (4.9)$$

$$G_{32} = g_3 t^* G_{22}. \quad (4.10)$$

Substituindo essas expressões na equação (4.8), obtemos a função de Green para o sítio 2

$$G_{22} = \frac{g_2}{1 - g_2 t^* g_1 t - g_2 t g_3 t^*}. \quad (4.11)$$

Para o sítio 3, temos a seguinte equação de movimento

$$\boxed{G_{33} = g_3 + g_3 t^* G_{23}}. \quad (4.12)$$

Para obter a expressão para G_{33} podemos trabalhar com as equações de movimento ou apenas fazer as substituições: $1 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$ e $t \rightarrow t^*$, na equação (4.2).

A expressão que obtemos é:

$$G_{33} = \frac{g_3}{1 - \frac{g_3 t^* g_2 t}{1 - g_2 t^* g_1 t}}. \quad (4.13)$$

Resolvido o problema de três sítios, vamos iniciar a decimação, que irá nos permitir obter resultados de uma cadeia maior.

Decimação

Para fazer a decimação, inserimos agora sítios em cada iteração. Primeiro vamos adicionar dois sítios a e b na cadeia linear, mostrada na figura 11. Vamos analisar os três sítios, as bordas e o sítio central.

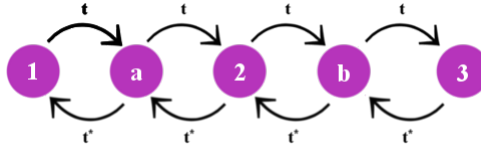


Figura 11 – Ilustração do primeiro passo da decimação, onde inserimos sítios a e b na cadeia de três sítios.

Para o primeiro sítio da figura 11, sabemos que

$$G_{11} = g_1 + g_1 t G_{a1}, \quad (4.14)$$

$$G_{a1} = g_a t^* G_{11} + g_a t G_{21}. \quad (4.15)$$

Substituindo a equação (4.15) dentro da (4.14), eliminamos a função não diagonal G_{a1} e obtemos:

$$G_{11} = \frac{g_1}{(1 - g_1 t g_a t^*)} + \frac{g_1 t g_a t}{(1 - g_1 t g_a t^*)} G_{21}. \quad (4.16)$$

Para simplificar, utilizaremos alguns termos normalizados,

$$\tilde{g}_1 = \frac{g_1}{(1 - g_1 t g_a t^*)} \quad \text{e} \quad \tilde{t} = t g_a t, \quad (4.17)$$

de forma que agora podemos reescrever a equação para G_{11} da mesma forma que a (4.2),

$$G_{11} = \tilde{g}_1 + \tilde{g}_1 \tilde{t} G_{21}. \quad (4.18)$$

O propagador em G_{11} corresponde à equação (4.7)

$$G_{11} = \frac{\tilde{g}_1}{1 - \frac{\tilde{g}_1 \tilde{t} \tilde{g}_2 t^*}{1 - \tilde{g}_2 t \tilde{g}_3 t^*}}, \quad (4.19)$$

com as funções efetivas \tilde{g}_2 e \tilde{g}_3 , que serão mostradas a seguir.

Vamos obter por completeza as funções de Green do sítio central e extremo direito da figura 11. O sítio 2 é relacionado pelas seguintes equações de movimento:

$$G_{22} = g_2 + g_2 t^* G_{a2} + g_2 t G_{b2}, \quad (4.20)$$

$$G_{a2} = g_a t G_{22} + g_a t^* G_{12}, \quad (4.21)$$

$$G_{b2} = g_b t G_{32} + g_b t^* G_{22}. \quad (4.22)$$

Eliminando as funções de Green (4.21) e (4.22), obtemos a equação (4.8)

$$G_{22} = \tilde{g}_2 + \tilde{g}_2 \tilde{t}^* G_{12} + \tilde{g}_2 \tilde{t} G_{32}, \quad (4.23)$$

onde usamos a função de Green renormalizada:

$$\tilde{g}_2 = \frac{g_2}{(1 - g_2 t^* g_a t - g_2 t g_b t^*)}. \quad (4.24)$$

Na equação (4.24), adotamos a mudança de variáveis $\tilde{t}^* = t^* g_a t^*$ e $\tilde{t} = t g_b t$, considerando $g_a = g_b$, isto é, os sítios livres são idênticos.

Finalmente, temos a função de Green para o último sítio da figura 11:

$$G_{33} = g_3 + g_3 t^* G_{b3}, \quad (4.25)$$

$$G_{b3} = g_b t G_{33} + g_b t^* G_{23}. \quad (4.26)$$

Comparando essas expressões com a equação já obtida para G_{33} (4.12), vamos considerar $\tilde{t}^* = t^* g_b t^*$ na renormalização de g_3

$$\tilde{g}_3 = \frac{g_3}{(1 - g_3 t^* g_b t^*)}. \quad (4.27)$$

Na figura 12, podemos ver a renormalização das iterações e o mapeamento da cadeia de cinco sítios até a cadeia efetiva de três. No gráfico da figura 13 mostramos o resultado da densidade de estados desta cadeia de cinco sítios e a densidade de estado local para $N = 9$ iterações, ambas obtidas no primeiro sítio da cadeia.

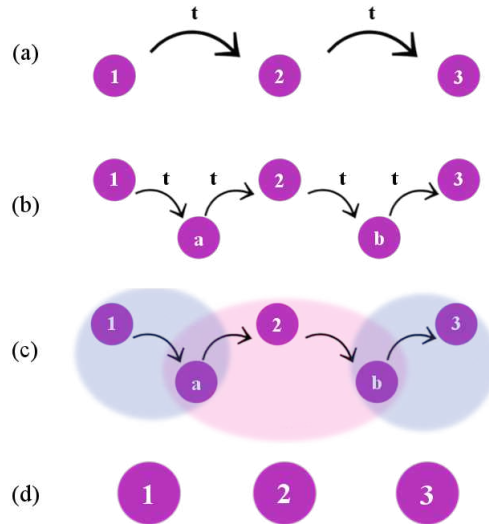


Figura 12 – (a) e (b) Ilustrações do processo iterativo onde adicionamos novos sítios entre os três que já tínhamos. (c) e (d) Ilustrações do processo recursivo de encapsular os novos sítios para obter, novamente, o sistema de três sítios. Figura adaptada da referência (8).

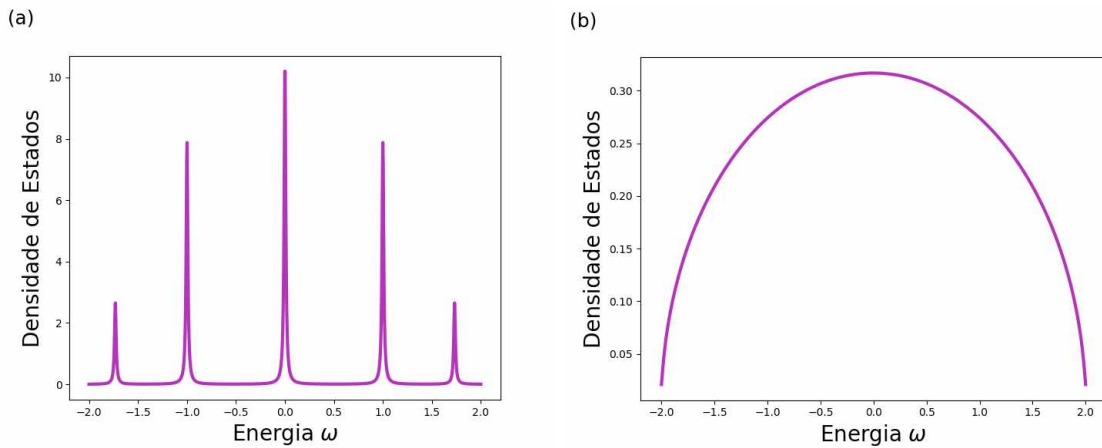


Figura 13 – (a) Densidade de estados do sítio 1 obtida através do processo de decimação de uma cadeia de 3 para 5 sítios. Consideramos $\varepsilon = 0$, $t = 1$ e $\eta = 0.01$ para uma melhor visualização. (b) Densidade de estados para 9 iterações de decimação, mostrando que de fato recupera-se a cadeia semi-infinita.

Podemos seguir iterando até um número muito grande de sítios. De uma cadeia de três sítios, acrescentamos dois, obtendo cinco. Nos interstícios destes podemos inserir mais 4, obtendo uma cadeia de nove. A cada iteração N da decimação, simula-se uma cadeia de $L = 3 + 2^N$ sítios. É possível então recuperar os resultados do capítulo 3 para cadeia semi-infinita e infinita de maneira numérica. Para obter o resultado da cadeia infinita, basta examinar a densidade de estados de G_{22} , que está no meio da cadeia.

4.2 Funções de Green em 2D (escada)

Até o momento trabalhamos essencialmente com sistemas unidimensionais. Mas materiais bidimensionais como grafeno e suas variantes possuem propriedades eletrônicas muito interessantes e de grande potencial tecnológico.

É possível generalizar o método de decimação e de funções de Green recursivas, dividindo uma região em camadas. Em duas dimensões, é conveniente adotar uma representação matricial das funções de Green e dos acoplamentos. Vamos aproximar essa generalização com um exemplo simples de uma escada 2D, onde acoplamos, verticalmente, duas cadeias de três sítios, como mostrado na figura 14.

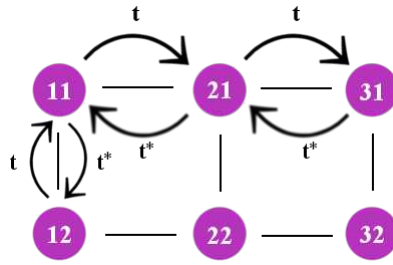


Figura 14 – Generalização da cadeia de três sítios para uma estrutura 2D, a qual nos referimos como uma “escada”. O novo sítio representado com ij corresponde à sua coluna i e à sua linha j .

Como convenção, utilizamos um parâmetro de ligação t para a direita e para cima e, t^* para a esquerda e para baixo. Cada sítio vai ser indexado por sua coluna (camada) i e por sua linha j . Vamos precisar obter os propagadores $G_{ij,i'j'}$.

Vamos considerar agora deslocamentos tanto na horizontal quanto na vertical. Por exemplo, o elétron no sítio 11 pode visitar os dois primeiros vizinhos, 21 e 12 (figura 14). A equação de movimento do primeiro sítio $G_{11,11}$ terá uma contribuição própria e dois propagadores não diagonais $G_{21,11}$ e $G_{12,11}$. As equações de movimento da primeira coluna ($i = 1$), são:

$$G_{11,11} = g_{11} + g_{11} t G_{21,11} + g_{11} t^* G_{12,11}, \quad (4.28)$$

$$G_{12,12} = g_{12} + g_{12} t G_{11,12} + g_{12} t G_{22,12}, \quad (4.29)$$

$$G_{11,12} = g_{11} t^* G_{12,12} + g_{11} t G_{21,12}, \quad (4.30)$$

$$G_{12,11} = g_{12} t G_{11,11} + g_{12} t G_{22,11}. \quad (4.31)$$

Arrumando essas equações na forma matricial, assim como fizemos na equação (3.10), obtemos:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} G_{11,11} & G_{11,12} \\ G_{12,11} & G_{12,12} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & g_{12} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & g_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & t^* \\ t & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11,11} & G_{11,12} \\ G_{12,11} & G_{12,12} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & g_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{21,11} & G_{21,12} \\ G_{22,11} & G_{22,12} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

A equação (4.32) corresponde apenas à primeira camada (coluna 1). Podemos identificar duas matrizes de ligação na equação (4.32),

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & t^* \\ t & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \mathbf{W} = \begin{pmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

sendo \mathbf{V} a matriz que representa a ligação entre sítios da mesma coluna e \mathbf{W} a ligação entre as colunas.

Denominando o lado esquerdo da equação (4.32) de \mathbf{G}_1 e a função não perturbada de \mathbf{g}_1 , temos a seguinte expressão:

$$\mathbf{G}_1 = \mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{G}_1 + \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{G}_{21}. \quad (4.34)$$

Isolando \mathbf{G}_1 , podemos escrever:

$$\mathbf{G}_1 = \bar{\mathbf{g}}_1 + \bar{\mathbf{g}}_1 \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{G}_{21}, \quad (4.35)$$

onde definimos $\bar{\mathbf{g}}_1$ como sendo novamente, uma função de Green renormalizada

$$\bar{\mathbf{g}}_1 = (\mathbf{I} - \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{V})^{-1} \mathbf{g}_1, \quad (4.36)$$

que representa a função de Green de uma única camada.

A partir da equação (4.35), podemos identificar a mesma estrutura de 3 sítios da equação (4.2), só que agora na forma matricial. Isso é muito conveniente, uma vez que seremos capazes de implementar a dizimação em duas dimensões. Podemos agora fazer um mapeamento para três sítios efetivos, cada um correspondendo à uma camada, como mostrado na figura 15.

O método de decimação pode ser aplicado nesses três sítios, permitindo a simulação de uma fita. Para seguirmos adiante com a escada, podemos generalizar \mathbf{V} e \mathbf{W} para camadas maiores. Essas matrizes ficarão grandes, porém continuarão a ter uma forma simples.

Em uma dada camada, o elétron pode subir ou descer uma linha. Pela nossa definição (figura 14), o termo de ligação para baixo é t^* , ou seja, o acoplamento entre

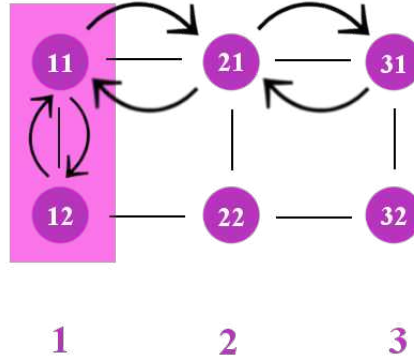


Figura 15 – Mapeamento da escada para um sistema de três novos sítios.

(i, j) e $(i, j + 1)$. Ordenando a base de acordo com a linha j , para a primeira coluna $i = 1$, teremos $\{11, 12, 13, \dots\}$. As ligações possíveis \mathbf{V} na primeira camada nos leva a uma matriz tridiagonal com a diagonal nula, refletindo o fato de que \mathbf{V} leva o elétron, de uma determinada camada, para diferentes linhas; para a de cima $(i, j + 1)$ ou para a de baixo $(i, j - 1)$:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 & t^* & 0 & 0 & \dots \\ t & 0 & t^* & 0 & \dots \\ 0 & t & 0 & t^* & \dots \\ 0 & 0 & t & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (4.37)$$

Para a matriz \mathbf{W} , o acoplamento é feito entre sítios de colunas diferentes. Até agora lidamos com três sítios efetivos, mas com o processo de dizimação, a rede pode crescer horizontalmente formando uma tira.

Neste processo, independentemente da coluna i , todas as linhas j da camada estarão conectadas. Para uma dada coluna $i = 1$, com ordem de base $\{11, 12, 13, \dots\}$, onde o segundo índice é a linha $j = 1, 2, 3, \dots$; as linhas estão conectadas entre si, o que significa que teremos uma matriz diagonal:

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (4.38)$$

Na figura 16, plotamos o gráfico das funções de Green de superfície, G_1 e G_3 , e a função de Green do volume, do meio da cadeia, G_2 ; para uma fita infinita de largura $L = 2$, conhecida como modelo de escada.

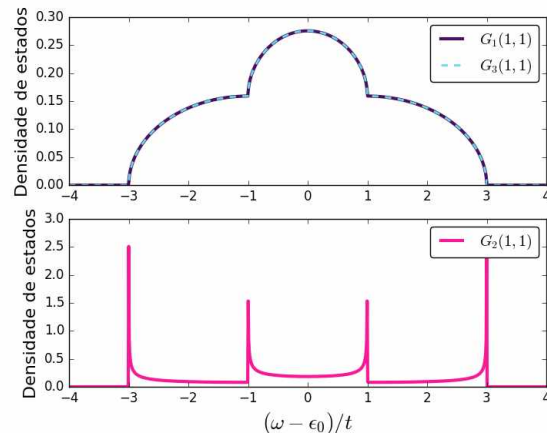


Figura 16 – Densidade de estados da “escada”, uma fita infinita de largura $L = 2$. Gráfico adaptado da referência (8) (*Source code 3*), utilizando a linguagem de programação Julia (22, 23).

Se aumentarmos a largura da fita, podemos simular uma rede bidimensional. Na figura 17 plotamos a densidade de estados de fitas de diferentes larguras calculadas no sítio mais interno 2. Em duas dimensões, o cálculo tight-binding de primeiros vizinhos na rede quadrada resulta em uma generalização da equação (3.36):

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + 2t \cos(k_x a) + 2t \cos(k_y a), \quad (4.39)$$

cuja densidade de estados resulta em uma integral elíptica de primeiro tipo (24). Na figura 17, mostramos também este resultado analítico da rede quadrada. Notemos que no limite de $k \rightarrow 0$, recupera-se a densidade de estados constante do elétron livre em duas dimensões.

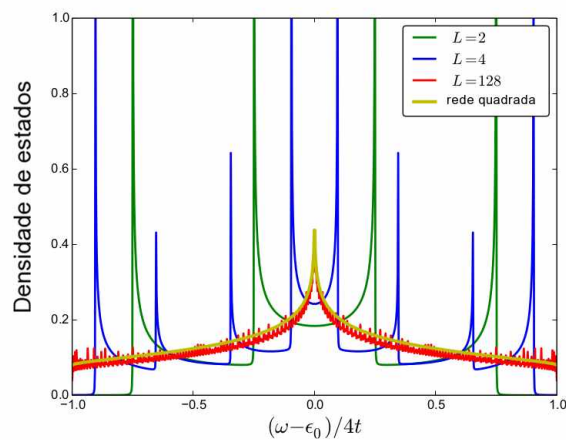


Figura 17 – Densidade de estados de uma rede bidimensional, considerando diferentes larguras, $L = 2$ (escada), $L = 4$, $L = 128$ e o resultado analítico de uma rede discreta quadrada da referência (24).

5 Considerações finais

Neste trabalho apresentamos as funções de Green, desde sua origem matemática até suas aplicações em modelos em baixa dimensionalidade. Também apresentamos os métodos das equações de movimento, das funções de Green recursivas e da decimação; que permitem obter, numericamente, a densidade de estados de sistemas estendidos.

Ao longo deste trabalho descrevemos os modelos e ferramentas utilizados, tendo em vista a aplicação futura deste material para outros estudantes. O método de funções de Green não é amplamente detalhado na literatura, de modo que esperamos que este seja útil para futuras pesquisas. Este trabalho foi publicado recentemente na Revista Brasileira de Ensino de Física (8).

Dentre as possíveis aplicações deste método, é possível generalizar para sistemas não-homogêneos contendo impurezas, hamiltonianos dependentes de spin, ou outras simetrias de redes bidimensionais. A partir das funções de Green também é possível determinar não somente densidade de estados, mas também propriedades de transporte. Esperamos que o trabalho possa contribuir na compreensão desta técnica e facilitar sua utilização através da física de matéria condensada.

Referências

- 1 CANNELL, D. M.; LORD, N. George green, mathematician and physicist 1793–1841. *The Mathematical Gazette*, Cambridge University Press, v. 77, n. 478, p. 26–51, 1993. Citado na página 6.
- 2 RICKAYZEN, G. *Green's functions and condensed matter*. USA: Academic Press, 1980. Citado na página 6.
- 3 BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. UK: Oxford University Press, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 6, 8, 9, 11 e 15.
- 4 VERNEK, E. *Propriedades de transporte de sistemas nanoscópicos: átomos e moléculas*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio de Janeiro, 2007. Citado na página 6.
- 5 CALSAVERINI, R. S. d. P. de et al. *Acoplamento spin-órbita inter-subbanda em heteroestruturas semicondutoras*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007. Citado na página 6.
- 6 DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. UK: Cambridge university press, 1997. Citado na página 6.
- 7 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. USA: Thomson Learning, 1976. Citado na página 6.
- 8 ODASHIMA, M. M.; PRADO, B. G.; VERNEK, E. Pedagogical introduction to equilibrium Green's functions: condensed-matter examples with numerical implementations. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 39, n. 1, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 6, 9, 18, 19, 27, 31, 35 e 36.
- 9 WEBER, H. J.; ARFKEN, G. B. *Essential Mathematical Methods for Physicists, ISE*. USA: Academic Press, 2003. Citado na página 7.
- 10 VALLE, M. E. *Aula 11 - Função Degrau e Função Impulso*. Campinas, 2016. Notas de Aula - MA311 - Cálculo III. Citado na página 7.
- 11 BUTKOV, E. *Física Matemática*. São Paulo: Editora LTC, 1988. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 25.
- 12 FEYNMAN, R. P. Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics. *Rev. Mod. Phys.*, Am. Physical Society, v. 20, p. 367–387, Apr 1948. Citado na página 10.
- 13 FEYNMAN, R. P. The Theory of Positrons. *Phys. Rev.*, Am. Physical Society, v. 76, p. 749–759, Sep 1949. Citado na página 10.
- 14 WICK, G.-C. The evaluation of the collision matrix. *Physical review*, APS, v. 80, n. 2, p. 268, 1950. Citado na página 10.
- 15 CUEVAS, J.; SCHEER, E. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. Singapore: World Scientific, 2010. v. 1. Citado 4 vezes nas páginas 11, 14, 15 e 21.

- 16 ZUBAREV, D. Double-time Green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 320, 1960. Citado na página 14.
- 17 CORREA, J. L. H. Estrutura eletrônica e propriedades de transporte quântico em nanoestruturas de grafeno e siliceno. 2014. Citado na página 16.
- 18 SUN, K. *Chapter 6: Tight-binding models*. Michigan, 2014. Lecture Notes - Condensed Matter Physics II (Fall 2014). Citado na página 23.
- 19 LEWENKOPF, C. H.; MUCCILOLO, E. R. The recursive Green's function method for graphene. *J. Comput. Electron.*, Springer, v. 12, n. 2, 2013. Citado na página 27.
- 20 SILVA, C. H. S. da. Propriedades do Transporte Eletrônico em Nanofitas de Grafeno. 2016. Monografia. Citado na página 27.
- 21 SANCHO, M. P. L. et al. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions. *J. Phys. F: Metal Phys.*, v. 15, n. 4, p. 851, 1985. Citado na página 27.
- 22 BEZANSON, J. et al. Julia: A fresh approach to numerical computing. *arXiv preprint arXiv:1411.1607*, 2014. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1411.1607>>. Citado na página 35.
- 23 FERREIRA, G. J. *Introduction to Computational Physics with examples in Julia*. unpublished, 2016. Disponível em: <<http://www.infis.ufu.br/images/users/geron/PhysComp/FisComp.pdf>>. Citado na página 35.
- 24 ECONOMOU, E. N. *Green's functions in quantum physics*. Alemanha: Springer, 2006. v. 7. Citado na página 35.