



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Modelo de Hubbard em clusters: interações competitivas e frustração geométrica

(Hubbard model on clusters: competing interactions and geometrical frustration)

Raffael Chaves Juliano

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Miguel A. C. Gusmão e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre
Dezembro/2019

Agradecimentos

Trazendo à lembrança meus sonhos de alguns anos atrás, devo dizer que, após quatro anos de doutorado na UFRGS, não imaginava chegar até aqui com tantas conquistas. Se, por um lado, tive que trabalhar duro para alcançá-las, por outro, pude contar com ótimas pessoas, com as quais tive a oportunidade de viver, trabalhar e aprender.

Antes de tudo, quero agradecer a meu orientador, o Prof. Miguel Gusmão, com o qual tive o prazer de trabalhar até agora. Através da sua orientação e experiência, devo o meu amadurecimento como pesquisador em vários sentidos. Especialmente no que se refere à interpretação dos problemas físicos, a qual é tão importante na pesquisa científica como na vida de uma maneira geral. Olhando para trás, tenho comigo que a sua orientação foi um separador de águas na minha carreira. Como pessoa ou cientista, ele sempre terá a minha admiração.

Na sequência, meu agradecimento ao Prof. Sérgio Magalhães, por seus incentivos nesse tempo e seu apreço a minha pesquisa, ressaltando a relevância dela nos dias atuais. Por sua preocupação com a minha estabilidade e a continuação da minha pesquisa após o doutorado, sempre apontando perspectivas e caminhos. Posso dizer que tive a chance de conhecer um pesquisador muito competente, mas também preocupado com as necessidades dos seus alunos e colaboradores. Ainda agradeço ao Prof. Edgar Santos, da UNIPAMPA, por suas discussões e contribuições para a minha pesquisa. Sobretudo por seu interesse e entusiasmo nas nossas reuniões, nas quais tive a possibilidade de trabalhar com uma ótima pessoa.

Agradeço também a todos os meus amigos e colegas no Instituto de Física da UFRGS, especialmente os das salas M203 e M204, pela companhia ao longo do tempo, principalmente durante as pausas para o café e descanso, as quais foram essenciais ao longo desses anos. Preciso estender este agradecimento aos funcionários e professores do Instituto, pois estiveram presentes no dia a dia do meu trabalho e foram, de alguma forma, participantes no processo de doutorado.

Devo confessar que a caminhada não foi fácil, mas não teria chegado até aqui sem o apoio da minha família: meus irmãos Juliano Júnior, Sttefany e Syllas, minha sobrinha Valentiva, meus pais Silvana e Rogério, além do meu tão admirável padraсто Marcorélio e da minha madraста Rozeli. Agradeço a cada um pela paciência e compreensão através desses anos, pois me ajudaram a chegar mais longe nas minhas conquistas, e finalizo meus agradecimentos dedicando este trabalho a eles.

Resumo

Com foco em efeitos de frustração geométrica, realizamos um estudo detalhado de algumas propriedades termodinâmicas do modelo de Hubbard estendido, com interação local (U) e entre vizinhos mais próximos (V), em clusters de três sítios. Em linhas gerais, esta investigação foi conduzida através de uma análise comparativa dos resultados de diagonalização exata para clusters nas geometrias triangular e linear. Além do cluster isolado, com número fixo de elétrons, também consideramos o caso de cluster “aberto”, com número médio de ocupação controlado através do ajuste do potencial químico, com o objetivo de investigar efeitos de dopagem. A partir da diagonalização exata da matriz do hamiltoniano em uma base adequada, calculamos quantidades físicas como dupla ocupação de um sítio, calor específico, entropia e correlações de spin em função da temperatura, variando os parâmetros de interação do modelo e a densidade eletrônica. Em particular, destacamos a existência de sinalizações claras de frustração no comportamento térmico do calor específico eletrônico em clusters triangulares, o que nos permite sugerir que medidas de calor específico podem ser uma importante ferramenta experimental para detectar frustração geométrica em sistemas de elétrons correlacionados.

Abstract

With focus on geometrical-frustration effects, we have performed a detailed study of some thermodynamic properties of the extended Hubbard model, with local (U) and nearest-neighbor (V) interactions, on three-site clusters. In general lines, this investigation was conducted through of a comparative analysis of exact-diagonalization results for clusters in triangular and linear geometries. Besides the isolated cluster, with fixed electron number, we also consider the “open-cluster” case, with average occupation number controlled by adjusting the chemical potential, aiming to investigate doping effects. Starting with the exact diagonalization of the Hamiltonian matrix in a convenient basis, we evaluate physical quantities such as double occupancy of a site, specific heat, entropy, and spin correlations as functions of temperature, varying interaction parameters of the model and electron density. In particular, we highlight the existence of clear signatures of frustration in the thermal behavior of the electronic specific heat in triangular clusters, which allows us to suggest that specific-heat measurements may be an important experimental tool to detect geometrical frustration in correlated-electron systems.

Sumário

1. Introdução	1
2. Modelo e Metodologia	7
2.1 Banda de energia no limite <i>tight-binding</i>	7
2.2 Modelo de Hubbard estendido	8
2.2.1 Simetrias do modelo de Hubbard	10
2.3 Clusters de três sítios	10
2.3.1 Construção da base de estados	10
2.3.2 Diagonalização exata	12
2.3.3 Cálculo de quantidades termodinâmicas	12
3. Resultados	13
3.1 Autovalores de energia	13
3.2 Quantidades termodinâmicas	16
3.2.1 Dupla ocupação	16
3.2.2 Calor específico	19
3.2.3 Entropia	23
3.2.4 Correlações de spin	25
4. Conclusões e perspectivas	27
A. Matrizes do hamiltoniano do trímero	29
Referências Bibliográficas	40

Capítulo 1

Introdução

O estudo de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados tem sido, ao longo das últimas décadas, um dos mais importantes e desafiadores campos de pesquisa na área de Física da Matéria Condensada [1, 2]. Nesses sistemas, o comportamento dos elétrons de condução não pode ser descrito pela aproximação de elétrons independentes, ou mesmo pela teoria do funcional da densidade (DFT) na aproximação de densidade local (LDA), mas devem ser levadas em conta as interações (fortemente) repulsivas entre os elétrons. Ao longo do tempo, teorias de elétrons independentes falharam na descrição adequada dos comportamentos observados em compostos de elétrons fortemente correlacionados, especialmente a baixas temperaturas. Isso porque nessa classe de sistemas o movimento de um elétron não pode ser simplesmente descrito como o de uma partícula independente imersa no campo médio efetivo gerado pelas demais. Em vez disso, o movimento de um elétron deve depender da posição dos outros elétrons, buscando a minimização dos efeitos da interação repulsiva entre eles.

Na década de 1930, a importância das interações entre elétrons em um sólido começou a ser percebida para compostos com elétrons fortemente correlacionados. Em 1937, de Boer e Verwey [3] chamaram a atenção para óxidos de metais de transição, com bandas 3d parcialmente preenchidas, que tinham características semelhantes a isolantes, embora devessem ser metálicos pelas teorias usuais de estrutura eletrônica. A partir daí, NiO (óxido de níquel) passou a ser um exemplo conhecido de isolante correlacionado. Esse trabalho levou Mott e Peierls [4] a apontarem que as interações eletrostáticas entre os elétrons poderiam ser a origem do comportamento isolante observado naqueles óxidos, atualmente caracterizados (juntamente com muitos outros compostos) como *isolantes de Mott*.

Passados vários anos, no início da década de 1960, fenômenos físicos intrigantes ainda permaneciam abertos nesse campo de elétrons fortemente correlacionados. Um exemplo era a transição metal-isolante (MIT – do inglês *Metal-Insulator Transition*) [5] observada para muitos óxidos de metais de transição (ou terras raras) com a variação de parâmetros controláveis, tais como pressão, temperatura ou dopagem. Um outro exemplo, descoberto experimentalmente em 1934 [6], era que a resistência elétrica de metais nobres (como ouro ou prata) mostra um mínimo a baixas temperaturas quando contêm pequenas con-

centrações de metais de transição, vistos como impurezas magnéticas. A partir de 1964, quando J. Kondo apresentou a teoria que explica o mínimo observado na resistência [7], esse efeito passou a ser conhecido como efeito Kondo [8]. Uma década mais tarde, uma nova classe de compostos de terras raras foi descoberta, na qual os elétrons têm valor de massa efetiva dezenas ou centenas de vezes maior que a massa de elétrons livres, o que deu origem à denominação *sistemas de férmions pesados* [9]. Nos anos seguintes, a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica [10] deu novo impulso à pesquisa em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, que apresentam uma grande variedade de fenômenos cujo ponto em comum é a importância das correlações eletrônicas entre elétrons interagentes.

Conforme comentamos acima, os métodos usuais de cálculo de estrutura eletrônica, baseados na teoria do funcional da densidade, não incorporam apropriadamente as correlações e frequentemente apontam para sistemas metálicos quando se tem, na verdade, isolantes de Mott. Dada essa carência de métodos de primeiros princípios para sistemas fortemente correlacionados, uma abordagem teórica amplamente utilizada é baseada em hamiltonianos modelo. Os termos dominantes nesses hamiltonianos correspondem à interação coulombiana entre os elétrons, que pode ser local, isto é, em um sítio da rede, ou não local, geralmente envolvendo sítios vizinhos. O termo cinético é modelado como o tunelamento de elétrons entre os átomos, no contexto da aproximação *tight-binding*, dando origem aos chamados termos de *hopping*.

Um modelo paradigmático no contexto de sistemas eletrônicos correlacionados é conhecido como *modelo de Hubbard*. Ele foi proposto em 1963, em trabalhos independentes de Martin C. Gutzwiller [11], John Hubbard [12] e Junjiro Kanamori [13]. Sua aplicação inicial foi na compreensão do comportamento de certos compostos de metais de transição, como NiO, já comentado, também incluindo FeO e CoO, todos isolantes antiferromagnéticos previstos como metálicos pela teoria de bandas convencional. O modelo de Hubbard adiciona a um hamiltoniano *tight-binding* simples (uma única banda) uma energia de repulsão coulombiana U quando dois elétrons ocupam o mesmo sítio da rede. Esse ingrediente mostrou-se suficiente para produzir um estado metálico ou isolante dependendo do valor relativo entre U e o parâmetro de *hopping* t . O modelo de Hubbard é tido como o mais simples capaz de capturar a essência de fenômenos físicos associados a correlações eletrônicas em sistemas sólidos. Como uma curiosidade histórica, o tão conhecido U teve a notação I nos trabalhos iniciais de Hubbard [12, 14].

Uma quantidade considerável de trabalhos tem sido dedicada à solução do modelo de Hubbard desde a sua introdução na década de 60. Apesar da simplicidade do modelo, excetuando-se as soluções triviais do limite não interagente ($U = 0$) e do limite atômico ($t = 0$), existe apenas um resultado exato no limite termodinâmico. Trata-se da solução do caso unidimensional, obtida em 1968 por E. H. Lieb e F. Y. Wu [15], utilizando o *ansatz* de Bethe. Por outro lado, no limite de acoplamento forte ($U/t \gg 1$), a supressão de

estados duplamente ocupados no setor de baixa energia reproduz o modelo de Heisenberg antiferromagnético para spins ($S = 1/2$) localizados nos sítios da rede [16].

Um dos maiores avanços, relativamente recente, foi o desenvolvimento da Teoria de Campo Médio Dinâmico (DMFT) [17–19], que se torna formalmente exata em dimensão espacial infinita, reduzindo o problema ao de um único sítio, mas na presença de um campo médio dinâmico. Porém, a solução desse problema de um sítio não é trivial, e tem sido intensivamente investigada através de métodos numéricos, como teoria de perturbação iterativa, diagonalização exata, Monte Carlo Quântico dependente do tempo, e outros [19]. Por outro lado, sistemas de baixa dimensionalidade espacial podem ser tratados por métodos como Grupo de Renormalização por Matriz Densidade (DMRG – do inglês *Density Matrix Renormalization Group*) [20] ou Monte Carlo Quântico (QMC – do inglês *Quantum Monte Carlo*) [21]. De modo geral, quantidades físicas são calculadas a partir de funções de Green apropriadamente definidas, cujo cálculo pode envolver diversos métodos de aproximação, frequentemente baseados em abordagens diagramáticas de vários graus de sofisticação, que incluem, por exemplo, a *Random Phase Approximation* (RPA) [22,23].

Além da já mencionada renovação do interesse pelo modelo de Hubbard e, mais geralmente, pelo campo de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, a partir da descoberta de sistemas de férmions pesados [24] e supercondutores de alta temperatura [25], um novo impulso ao estudo de modelos desse tipo ocorreu mais recentemente com os avanços no campo de confinamento óptico de átomos frios [26] nas décadas de 1990 e 2000.

Para sistemas reais, a combinação DFT+DMFT é considerada a teoria mais poderosa para lidar com correlações eletrônicas em sólidos [27]. Porém, por construção, DMFT se baseia no cálculo de funções de Green de uma partícula com uma autoenergia puramente local. Isso impede a abordagem de extensões do modelo de Hubbard envolvendo a presença de interações coulombianas não locais, bem como o cálculo de quaisquer correlações inter-sítios. Neste contexto, o estudo de clusters com poucos sítios, possibilitando a diagonalização exata, é um primeiro passo para ter em conta esse tipo de interação e sua inter-relação com a interação local. Os resultados podem servir de base para diversos métodos de aproximação para redes macroscópicas, como *Cluster Dynamical-Mean-Field Theory* (CDMFT) [28] e *Variational Cluster Approximation* (VCA) [29]. Além disso, muitas vezes refletem diretamente aspectos importantes das propriedades de sistemas reais, com a vantagem de não envolverem aproximações adicionais à própria formulação do modelo. É neste contexto que se insere o trabalho descrito nesta tese.

Ao longo do tempo, o modelo de Hubbard tem sido aplicado no estudo de clusters atômicos pequenos, consistindo de um número definido de sítios de rede. No caso de clusters muito pequenos, uma ampla gama de soluções exatas é reportada na literatura, tanto envolvendo métodos analíticos [30–56], quanto soluções numéricas [57–88] ou uma combinação dos dois casos [89–95]. Já para clusters maiores, as técnicas numéricas são indispensáveis [96–99].

Nessa linha teórica, destacamos um estudo detalhado [87] do efeito da repulsão coulombiana entre sítios vizinhos em uma versão simplificada do modelo de Hubbard estendido [100], o *dímero de Mott*. Esse sistema de apenas dois sítios pode ser considerado a unidade básica de um sistema de elétrons correlacionados. Para o dímero com interação somente local, os resultados para quantidades físicas como a dupla ocupação e o calor específico são surpreendentemente comparáveis aos obtidos para o modelo de Hubbard de uma banda via DMFT. Também foi observada a tendência à formação de *doublons*, isto é, sítios duplamente ocupados [101], com o aumento da interação entre sítios, evidenciando a competição entre os efeitos das interações coulombianas local e não local.

Entretanto, precisamos ir além do dímero para explorar um aspecto interessante de certos sistemas de spins localizados ou de elétrons fortemente correlacionados que é a frustração geométrica da ordem magnética [102]. De modo geral, este tipo de frustração ocorre porque as interações de troca competitivas entre os momentos magnéticos localizados, ou spins, não podem ser satisfeitas simultaneamente dentro da geometria do sistema [103–106]. O exemplo mais simples de frustração pela geometria pode ser visualizado no triângulo equilátero da Fig. 1.1, onde não é possível estabilizar uma ordem antiferromagnética entre os spins dos três vértices. Em vez disso, dependendo das circunstâncias, os spins do triângulo flutuam ou ordenam-se de uma maneira menos óbvia. Essa não estabilidade das correlações antiferromagnéticas na geometria de um sistema magnético dá origem, por consequência, a uma grande degenerescência do estado fundamental, a qual, por sua vez, está relacionada com novos e exóticos fenômenos físicos em sistemas fortemente correlacionados. Exemplos dos efeitos de frustração geométrica incluem os chamados “líquidos de spin” e “gelo de spin”, que descrevem estados magnéticos desordenados.

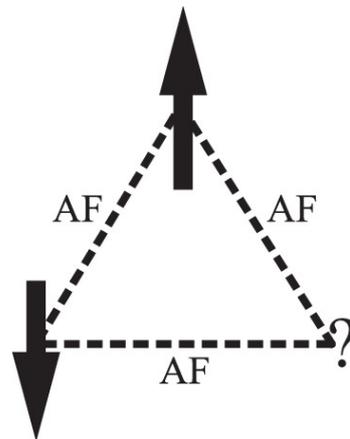


Fig. 1.1: Dois spins nos vértices de um triângulo preferem uma configuração antiferromagnética (AF), minimizando, assim, a energia de interação entre eles. Da mesma forma, um terceiro spin tenta se alinhar AF com os seus vizinhos, mas essa configuração é frustrada em uma geometria triangular, como indicado pelo sinal de interrogação (?). Figura retirada da Ref. [106].

Do ponto de vista experimental, muitos compostos têm sido investigados, incluindo pirocloros tridimensionais [107] e compostos quase bidimensionais contendo estruturas planares geralmente identificáveis como uma rede triangular ou uma estrutura do tipo kagomé [108–110]. Os representantes para os óxidos de pirocloros incluem os compostos contendo íons de terras raras (Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, etc., ou Y) e íons de metais de transição não magnéticos (Ti, Sn, Mo, Mn, etc.). Historicamente, os compostos mais conhecidos incluem os titanatos isolantes $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, além de $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, que são sistemas altamente frustrados e quase completamente clássicos. Exemplos de outros compostos de pirocloros, para uma ampla variedade de comportamentos, são $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (fracamente frustrado), $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (altamente frustrados), e (aleatoriamente desordenado) [111]. Por outro lado, a frustração pode não ser de origem geométrica, mas sim ser o resultado de competição entre muitas interações, de alcance e intensidade variáveis, em geral refletindo efeitos de desordem. Um exemplo entre os pirocloros é o $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, enquanto compostos que apresentam fenômenos como líquidos de spin quânticos incluem Cs_2CuCl_4 e FeSc_2S_4 [112], dentre muitos outros. Embora os exemplos citados tenham focado sistemas magnéticos, o fenômeno de frustração de algum tipo de ordem pode se manifestar em cristais líquidos, cristais moleculares (N_2 sólido) e redes de junções de Josephson, entre outros sistemas não magnéticos [106].

Temos como perspectiva futura o estudo do modelo de Hubbard estendido em redes geometricamente frustradas. Esse estudo deve envolver uma divisão da rede em clusters, cujas conexões sejam tratadas de forma aproximada, como exemplificado na Fig. 1.2 para as redes triangular e kagomé. Como uma primeira etapa, nesta tese focamos no menor cluster que apresenta efeitos de frustração geométrica, o cluster triangular. No caso de um elétron por sítio e no limite de interação local forte, o modelo de Hubbard reproduz o modelo de Heisenberg antiferromagnético. Este modelo, com interações de troca antiferromagnéticas entre spins nos vértices de um triângulo equilátero é o exemplo típico de

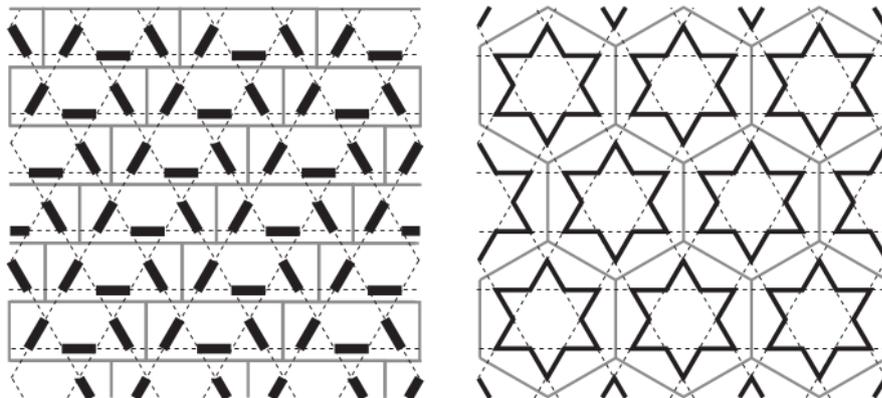


Fig. 1.2: Dois possíveis “tilings” da rede kagomé (linhas tracejadas) com clusters. As linhas mais fortes indicam conexões com maior correlação de spins no contexto de *valence-bond solids* abordado na Ref. [29], da qual esta figura foi adaptada.

frustração, pois não é possível estabilizar uma ordem antiferromagnética (colinear) entre os três vértices.

Nosso estudo detalhado do cluster triangular será desenvolvido em paralelo com o do cluster linear de três sítios, para fins de comparação entre esses trímeros. A partir dos autovalores de energia obtidos para todas as possíveis ocupações de cada trímero, estudamos propriedades termodinâmicas em duas situações distintas: trímero isolado e, portanto, com um número fixo de elétrons, e trímero em contato com um reservatório de partículas, para o qual o número médio de elétrons por sítio é ajustado pela escolha apropriada do potencial químico. Embora o cálculo numérico seja simplificado para um número fixo de partículas, é obrigatório ajustar o potencial químico se queremos estudar efeitos de dopagem através da imposição de ocupações fracionárias no cluster.

Os capítulos restantes desta tese estão organizados conforme a descrição a seguir.

No capítulo 2, é, inicialmente, apresentado o modelo de Hubbard estendido e discutidas suas propriedades de simetria. Na sequência, descrevemos a aplicação desse modelo ao cluster de três sítios, nas geometrias triangular e linear, para as abordagens de cluster isolado e aberto. No contexto da diagonalização exata, descrevemos uma representação matricial para o hamiltoniano a partir de uma escolha da base inicial. Com o auxílio das simetrias estudadas, separamos essa matriz do hamiltoniano em matrizes menores, as quais estão associadas a subespaços definidos pelo número de elétrons (N) e pela componente de spin na direção z (S_z), o que reduz a diagonalização a matrizes de pequenas dimensões.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados numéricos obtidos, começando pelos autovalores de energia. A partir do cálculo da função de partição, nas abordagens de cluster isolado e aberto, calculamos quantidades termodinâmicas – dupla ocupação, calor específico, entropia e correlações de spin – como funções da temperatura, variando parâmetros de interação e densidade eletrônica.

O Capítulo 4 apresenta as conclusões deste estudo, acrescentando breves comentários sobre possibilidades de futuros desdobramentos.

Capítulo 2

Modelo e Metodologia

No capítulo anterior, apresentamos um breve relato histórico do modelo de Hubbard. Em sua forma original, o hamiltoniano contém apenas dois termos, sendo um cinético, descrevendo o movimento dos elétrons na rede, e outro de interação coulombiana local entre dois elétrons de spins opostos. Neste capítulo vamos introduzir uma de suas possíveis generalizações, ou seja, uma das formas do *modelo de Hubbard estendido* [100], neste caso incluindo a repulsão coulombiana entre elétrons em sítios vizinhos. Além disso, discutimos algumas simetrias conhecidas para o modelo original, as quais serão úteis na sequência. Aplicamos, então, este modelo ao problema proposto nesta tese: o cluster de três sítios (trímero), analisado nas geometrias triangular e linear. Em seguida, discutimos a obtenção dos autovalores de energia e autovetores, culminando com a construção da matriz densidade (para o ensemble escolhido) e o cálculo das quantidades termodinâmicas relevantes.

2.1 Banda de energia no limite *tight-binding*

Antes de introduzir o modelo de Hubbard, através do seu hamiltoniano, vamos considerar como podemos descrever o movimento e as interações dos elétrons em um sólido de maneira simples [113, 114]. Começamos com uma abordagem *tight-binding* para redes cristalinas, na qual supõe-se que os elétrons podem apenas ocupar estados centrados nos átomos em cada sítio da rede. Por outro lado, em um modelo de banda única, assume-se que cada sítio atômico possui um único estado orbital não degenerado. Obviamente, átomos em sólidos reais tendem a ter mais de um orbital ocupado, o que pode gerar uma estrutura de bandas mais complexa. A ideia por trás da construção do modelo é que os elétrons em outros estados não são relevantes na determinação da física de baixa energia e podem ser “esquecidos”. Por fim, supõe-se que os elétrons podem passar de um átomo para outro através de processos de “tunelamento” de barreira de potencial (*tunnelling*), o que é conhecido como *hopping* entre átomos (sítios) vizinhos. Uma representação esquemática dessa aproximação é mostrada na Fig. 2.1.

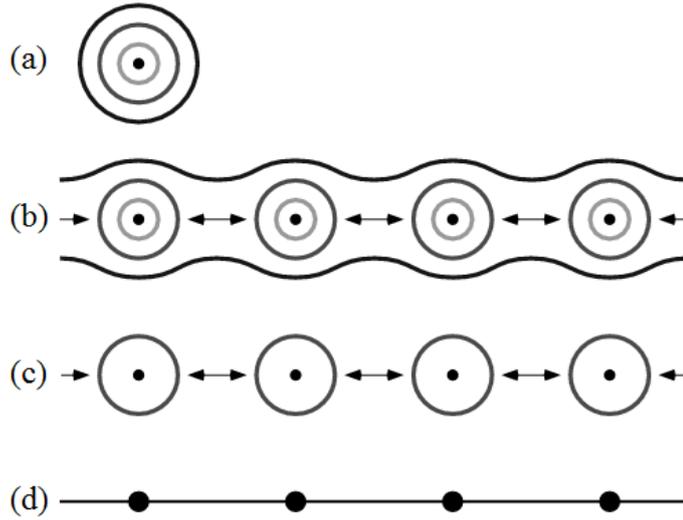


Fig. 2.1: Aproximação *tight-binding*. (a) Um átomo com vários orbitais eletrônicos. (b) Em uma rede periódica de átomos, os elétrons nos orbitais externos (de valência) tornam-se itinerantes, enquanto os elétrons nos orbitais internos ficam bastante localizados, com alguns (linhas cinzas) possuindo uma pequena probabilidade de *tunnelling* entre os átomos. (c) Apenas um orbital de valência, o mais importante para a física de baixa energia, é considerado, ficando os outros orbitais atômicos inalterados. (d) Simplificadamente, consideram-se os sítios da rede, cada um podendo conter até dois elétrons, e com uma determinada probabilidade de *hopping* entre sítios vizinhos. Figura adaptada da Ref. [113].

De maneira geral, a aproximação *tight-binding* simplifica os átomos em um sólido para uma coleção de sítios, cada um possuindo um único orbital eletrônico, conforme visto na Fig. 2.1. O modelo de Hubbard parte desse limite particular e adiciona uma interação entre os elétrons, como veremos a seguir.

2.2 Modelo de Hubbard estendido

Em sua forma original, o modelo de Hubbard descreve os elétrons de uma única banda em uma rede cristalina, no limite *tight-binding* e com uma interação coulombiana (repulsiva) **local**. A forma mais simples do assim chamado *modelo de Hubbard estendido* [100] inclui ainda uma repulsão coulombiana entre elétrons em sítios vizinhos. Em uma representação de Wannier do espaço de Fock, o hamiltoniano do modelo é escrito na forma

$$\mathcal{H} = \varepsilon \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} - t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j, \quad (2.1)$$

com a notação usual de operadores de criação ($c_{i\sigma}^\dagger$), aniquilação ($c_{i\sigma}$) e número de elétrons ($n_{i\sigma}$) com autovalor $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ da componente z do spin, e ocupando o estado de Wannier associado ao sítio i da rede, sendo $n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$. A energia de partícula única do estado local é ε , o parâmetro de *hopping* entre os sítios é representado por t , a interação coulomb-

biana entre dois elétrons (de spins opostos) no mesmo sítio é U , e V é a interação entre elétrons em sítios vizinhos. A notação $\langle ij \rangle$ indica que a soma é sobre os possíveis pares de sítios vizinhos mais próximos na rede. A Fig. 2.2 ilustra de forma qualitativa possíveis processos dinâmicos e configurações relevantes para o hamiltoniano de Hubbard estendido. É comum esse hamiltoniano aparecer explicitamente com um termo adicional de potencial químico (geralmente incorporado ao termo de energia local), que é utilizado para controlar o preenchimento eletrônico médio do sistema quando se permitem flutuações no número total de elétrons. Aqui, optamos por incluir esse termo explicitamente na abordagem de ensemble gran-canônico e não como parte do hamiltoniano.

Os operadores de criação e aniquilação obedecem as relações de anticomutação

$$\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \{c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} = 0, \quad (2.2)$$

que garantem que tais operadores decrevem partículas fermiônicas. Uma consequência imediata delas é que o operador $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ pode assumir apenas os valores 0 ou 1. Ou seja, a ocupação máxima de um sítio particular (que contém um único orbital) para uma dada orientação de spin é 1. Esta situação reflete o princípio de exclusão de Pauli. Como consequência, os sítios do hamiltoniano \mathcal{H} ficam restritos a quatro configurações: vazio, um único elétron de spin *up*, um único elétron de spin *down*, ou dupla ocupação (um par de elétrons de spins opostos). Além disso, as relações de anticomutação asseguram o caráter fermiônico dos elétrons, cujas funções de onda mudam de sinal frente uma troca de dois elétrons entre estados distintos.

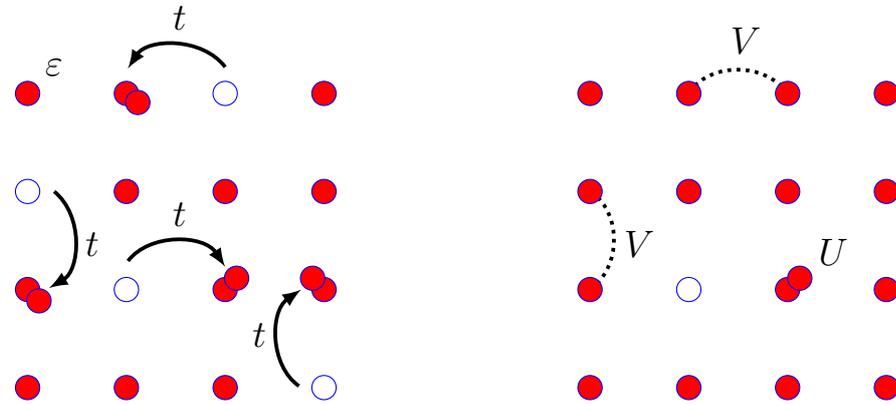


Fig. 2.2: Representação pictórica dos termos no hamiltoniano de Hubbard. No desenho da esquerda, os elétrons podem ter energia ϵ se o sítio é ocupado por um único elétron, e se mover via processos de *hopping* t entre os sítios, como indicado pelas setas. Por outro lado, os elétrons percebem uns aos outros via interações local U e não local V , como indicado pela linha pontilhada. Essa figura foi adaptada com base na ilustração da Ref. [115].

2.2.1 Simetrias do modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard possui várias simetrias [114–118]. As mais úteis para os nossos objetivos podem ser verificadas por inspeção direta nos termos do hamiltoniano (2.1). O número de elétrons é conservado, pois operadores de criação e aniquilação só aparecem aos pares. Além disso, o número de elétrons em cada estado de spin é conservado, o que significa que tanto o spin total como sua projeção sobre um eixo são conservados. Finalmente, considerando-se a ausência de campo magnético, o hamiltoniano é invariante frente à inversão de spin. Ter em conta essas simetrias permitirá a escolha de uma base conveniente para a representação matricial do hamiltoniano, bem como a identificação de subespaços degenerados em relação aos autovalores de energia. Outras simetrias, como frente a transformações de *gauge*, ou a simetria partícula-buraco, que não se aplica aos clusters que vamos analisar, não serão discutidas.

2.3 Clusters de três sítios

A utilização do hamiltoniano (2.1) para um cluster é direta, envolvendo apenas a limitação do número de sítios e a observação de como eles estão conectados (por hopping e interação não local). Conforme mencionado na Introdução, aqui consideramos um cluster de três sítios (trímero), em duas geometrias distintas: uma triangular, onde os três sítios são equivalentes e conectados de forma cíclica, e uma linear, com extremidades livres conectadas ao sítio central.

O objetivo principal é estudar o comportamento de propriedades termodinâmicas do sistema. Tais quantidades devem ser escritas em termos dos operadores relevantes, e o cálculo de suas médias térmicas envolve o conhecimento da matriz densidade, que envolve a função de partição. Uma vez que o hamiltoniano é conhecido, é conveniente construir a matriz densidade na representação de energia, o que passa pela solução da equação de autovalores do hamiltoniano,

$$\mathcal{H} |E_m\rangle = E_m |E_m\rangle. \quad (2.3)$$

A solução dessa equação, obtendo os autovalores E_m e os respectivos autovetores $|E_m\rangle$, envolve a diagonalização de uma representação matricial do hamiltoniano construída em uma base inicial adequada. A construção dessa base será discutida a seguir.

2.3.1 Construção da base de estados

Uma base ortonormal natural para o modelo de Hubbard é a base de autoestados de energia na ausência de hopping, que são especificados pelos **números de ocupação** de cada estado de spin em cada sítio para cada subespaço de número total de elétrons. Ou seja, esses estados descrevem todas as distribuições possíveis de N elétrons nos \mathcal{N}

sítios do sistema. Para um cluster de três sítios, os estados teriam a forma genérica $|p\rangle = |n_{1\uparrow}n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}, n_{3\uparrow}n_{3\downarrow}\rangle$, sendo p um número de identificação do estado, escolhido de maneira conveniente. Esses estados seriam os mesmos nas duas geometrias, mas sujeitos à clara especificação de como são numerados os sítios. Uma notação alternativa, um pouco mais visualizável, denota os sítios vazios por 0 (zero) e as ocupações explicitamente por setas indicadoras dos estados de spin: \uparrow , \downarrow , ou $\uparrow\downarrow$.

Considerando que o número de estados distintos em um único sítio é 4, o número total de estados da base é $4^{\mathcal{N}}$. Esta é a dimensão da matriz que contempla todas as ocupações possíveis, sendo apropriada para cálculos no ensemble gran-canônico. Mas essa matriz é diagonal por blocos correspondentes aos possíveis números totais. Só um desses blocos precisa ser considerado quando se escolhe um número fixo de elétrons (ensemble canônico). No caso particular do cluster de três sítios, isto é, $\mathcal{N} = 3$, a matriz completa tem dimensão $4^3 = 64$, mas o maior bloco, correspondente a 3 elétrons (semi-preenchimento) tem dimensão $(6)!/(3!)^2 = 20$.

As relações completas de estados da base para ambas as geometrias é apresentada em detalhes no Apêndice A. Os elementos diagonais das matrizes do hamiltoniano \mathcal{H} são os autovalores correspondentes a $t = 0$, enquanto o hopping aparece nos elementos não diagonais, que conectam pares de estados da base relacionados pela passagem de um elétron de um sítio para outro. Para exemplificar como os termos de hopping são gerados na matriz, a Fig. 2.3 mostra pictoricamente, para cada geometria, quais estados da base estão conectados via processos de hopping com um determinado estado escolhido como referência. A relação completa das matrizes do hamiltoniano em blocos de N e S_z definidos é apresentada no Apêndice A.

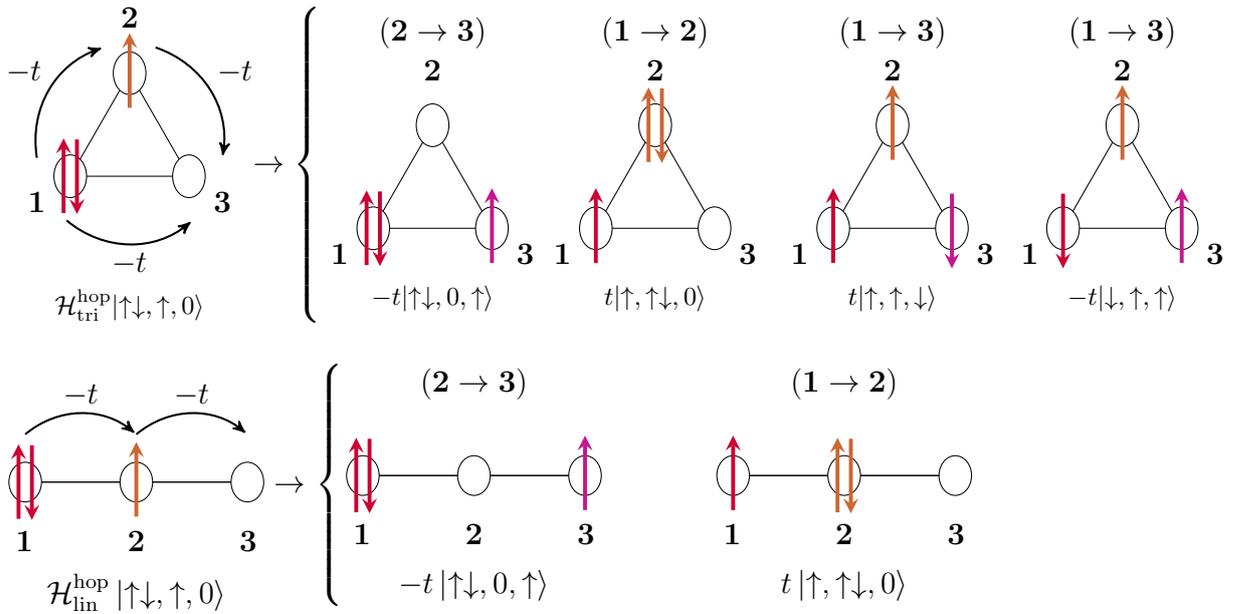


Fig. 2.3: Exemplos de processos de *hopping* em clusters de ambas as geometrias. Pela ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{tri}}^{\text{hop}}$ ou $\mathcal{H}_{\text{lin}}^{\text{hop}}$, o estado inicial, configuração eletrônica mais à esquerda, é levado a cada uma das configurações à direita.

2.3.2 Diagonalização exata

Conforme comentamos no Capítulo 1, um grande número de trabalhos na literatura da área é dedicado a estudos do espectro de energias e várias propriedades físicas do modelo de Hubbard e correlatos. Em muitos casos, são obtidas e analisadas em detalhe expressões analíticas para os autovalores de energia. Para o nosso objetivo, é mais conveniente o método de diagonalização numérica direta, para o qual existem diversas rotinas computacionais de livre utilização, lembrando que a matriz completa de um cluster de três sítios para qualquer número de ocupação tem dimensão 64 e o seu maior bloco é 20×20 .

A construção dos estados da base já foi discutida na seção anterior, bem como a geração da matriz que representa o hamiltoniano nessa base. A matriz é construída para cada conjunto de parâmetros do modelo e para cada geometria do cluster. Ela é, então, diagonalizada numericamente, o que equivale a resolver a equação

$$\det[\mathcal{H} - E_m I] = 0, \quad (2.4)$$

onde a matriz identidade I tem a mesma dimensão da matriz do hamiltoniano. Como resultado, temos um conjunto de autovalores de energia e seus respectivos autovetores. Estes últimos, organizados conjuntamente em forma matricial, constituem a matriz unitária de transformação entre a representação inicial e a de energia.

2.3.3 Cálculo de quantidades termodinâmicas

Uma vez obtidos os autovalores de energia e os respectivos autovetores para um determinado conjunto de parâmetros (t, U, V) do modelo, pode-se calcular o valor médio de uma quantidade genérica, associada a um operador X , como

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_m e^{-\bar{E}_m/T} \langle E_m | X | E_m \rangle}{\sum_m e^{-\bar{E}_m/T}}, \quad (2.5)$$

onde $\bar{E}_m = E_m$ no ensemble canônico (cluster isolado) e $\bar{E}_m = E_m - N_m \mu$ no ensemble gran-canônico (cluster aberto), sendo μ o potencial químico e N_m o autovalor do operador número total no autoestado com energia E_m .

As quantidades termodinâmicas estudadas neste trabalho foram a dupla ocupação, o calor específico, a entropia e a correlação de spin, conforme detalhado no Capítulo 3. Para o cluster aberto, é necessário calcular também o número médio de elétrons no cluster, ajustando o potencial químico de forma a obter a ocupação desejada.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos para o modelo de Hubbard estendido em um trímero, nas duas geometrias (triangular e linear). Iniciamos apresentando os autovalores de energia para números determinados de partículas e diferentes valores dos parâmetros do sistema. Posteriormente, apresentamos resultados para propriedades termodinâmicas, nas situações de cluster isolado e aberto, calculadas a partir do espectro de autovalores como discutido no Capítulo 2.

3.1 Autovalores de energia

Tendo em vista que cabem até seis elétrons no sistema, analisamos em maior detalhe as situações não triviais de um, dois e três elétrons ($N = 1, 2, 3$) no cluster. O estado de zero elétrons é trivial, e as demais ocupações são relacionadas a estas por uma transformação partícula-buraco.

O espectro de energias de uma única partícula (caso $N = 1$) é simples, e os autovalores podem ser obtidos analiticamente, pois se trata da diagonalização de uma matriz 3×3 para uma dada orientação de spin (*up* ou *down*). Incluindo na notação para os autovalores de energia um conjunto de índices superiores que indicam o número de partículas e a geometria ($L = \text{linear}$, $T = \text{triangular}$), temos para a geometria triangular

$$E_1^{1T} = \varepsilon - 2t, \quad E_2^{1T} = E_3^{1T} = \varepsilon + t, \quad (3.1)$$

e para a geometria linear

$$E_1^{1L} = \varepsilon - \sqrt{2}t, \quad E_2^{1L} = \varepsilon, \quad E_3^{1L} = \varepsilon + \sqrt{2}t. \quad (3.2)$$

Para $N > 1$ os autovalores são dependentes dos parâmetros de interação U e V . Em todos os resultados apresentados a seguir escolhemos, sem perda de generalidade, a energia do nível de partícula única em cada sítio como $\varepsilon = 0$.

A Fig. 3.1 mostra a dependência em U dos autovalores de energia para ocupação eletrônica total $N = 2$ em ambas as geometrias e considerando a ausência ou presença

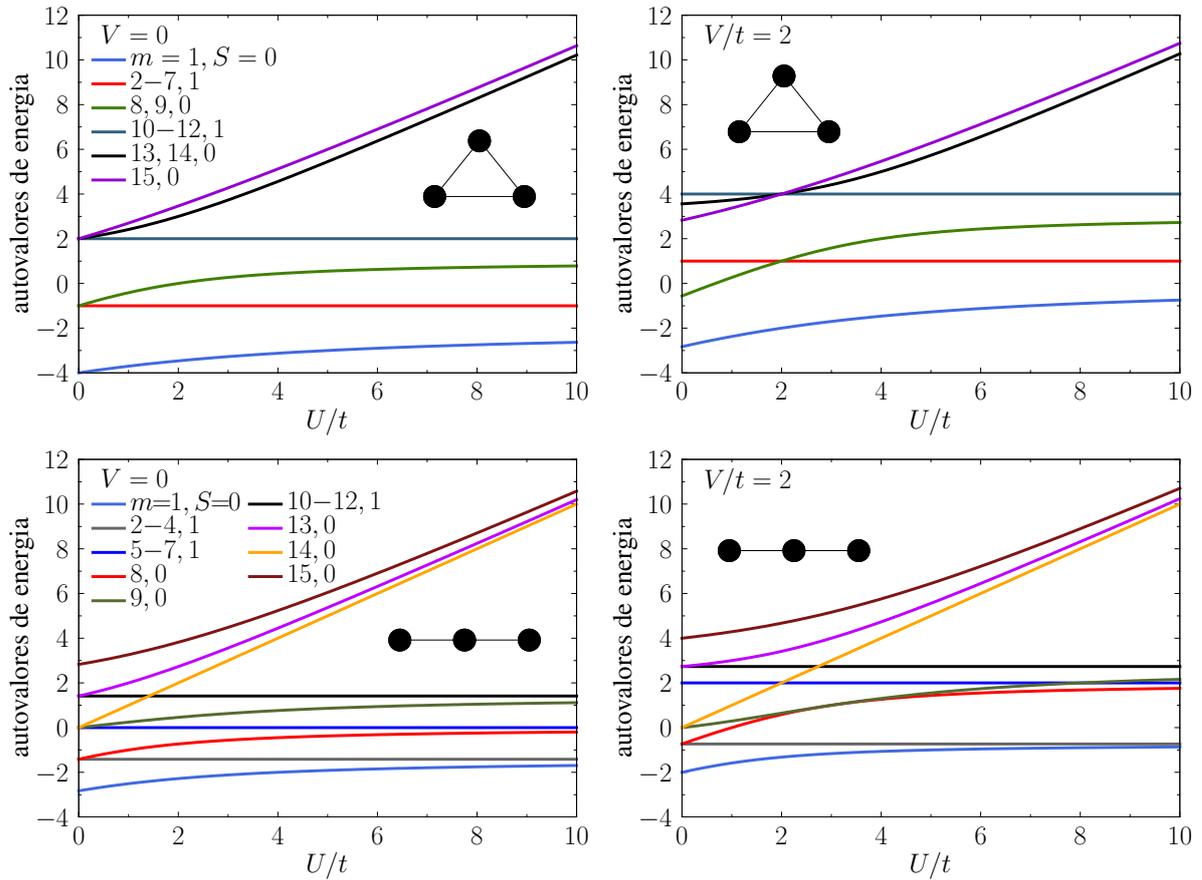


Fig. 3.1: Autovalores de energia do trímico em função da interação coulombiana local U para $N = 2$, nas geometrias triangular e linear, com $V = 0$ (painéis da esquerda) e $V = 2$ (painéis da direita). Os estados são numerados em ordem crescente dos valores de suas energias na região $U \gg t$. São indicados os autovalores do spin total para cada estado ou conjunto de estados degenerados.

de interação não local ($V = 0$ e $V = 2$). São indicados os valores do número quântico S associado ao spin total, evidenciando que as degenerescências são, em grande parte, relacionadas à conservação de S^2 e S^z . Para $V = 0$, é fácil verificar os valores das energias no limite $U = 0$ analisando as possíveis formas de distribuir dois elétrons não interagentes nos estados de partícula única dados pelas Eqs. (3.1) e (3.2). Fora do limite não interagente, observa-se que as energias dos estados de $S = 1$ não têm dependência em U , pois não pode haver dupla ocupação envolvendo elétrons de mesmo spin. Já para $V \neq 0$, nota-se a redução da energia dos estados de $S = 0$, pois V favorece a dupla ocupação. Isso leva a um cruzamento de estados excitados singleto e tripleto no ponto $U = V$, mas o estado fundamental não muda, exceto pelo aumento global de energia devido à interação repulsiva entre sítios.

Um outro aspecto digno de nota na Fig. 3.1 é a maior dispersão de autovalores na geometria linear. Isso reflete a perda da simetria entre os três sítios do cluster, levando a uma redução de degenerescências. Daí resultam cruzamentos entre singletos e tripletos em função de U mesmo para $V = 0$. Deve-se ter em mente que, neste caso, não existe

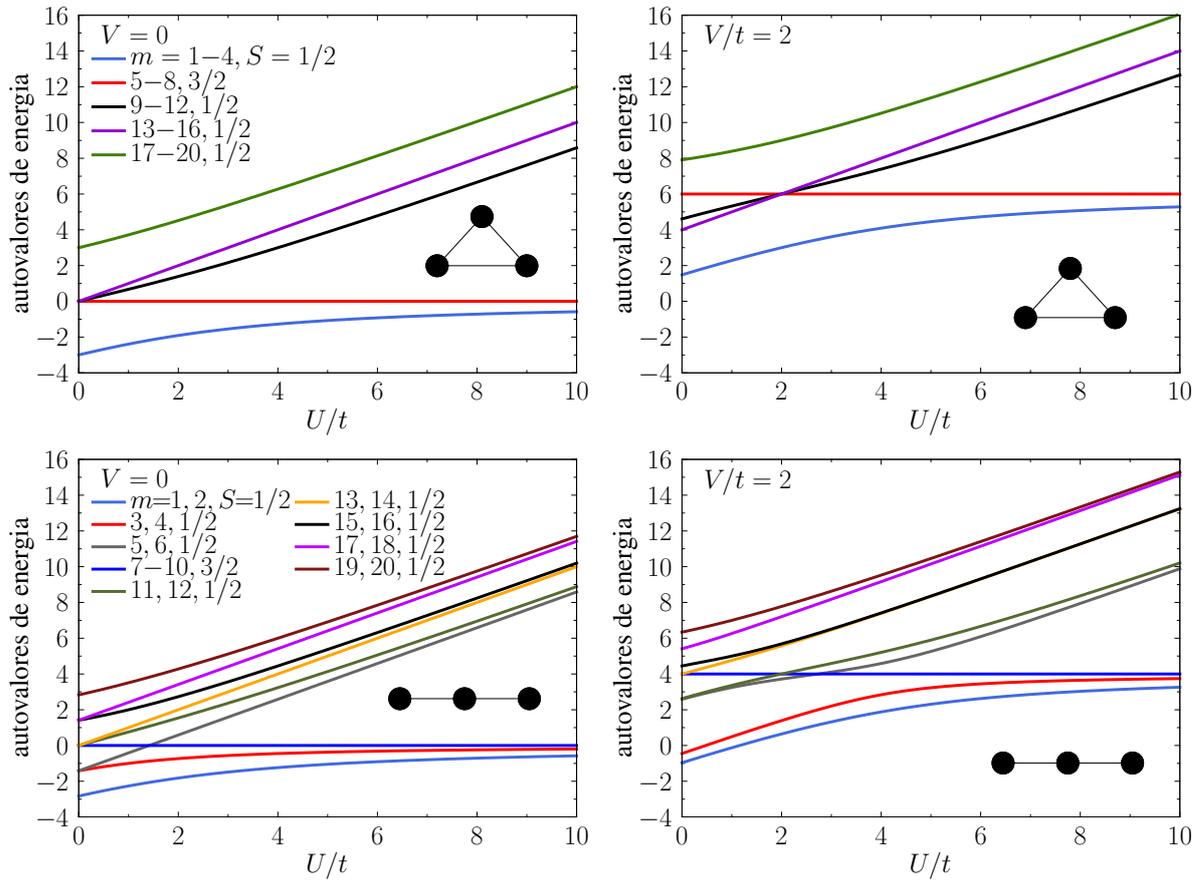


Fig. 3.2: Autovalores de energia apresentados como na Fig. 3.1, mas para ocupação $N = 3$. As linhas horizontais especificam os estados com autovalor de spin $S = 3/2$, os quais possuem degenerescência 4, enquanto as linhas restantes são os estados com $S = 1/2$, com degenerescência adicional no triângulo devido à equivalência de todos os sítios.

hopping direto nem interação não local entre os sítios das extremidades, mas somente entre eles e o sítio central.

Na Fig. 3.2 exibimos os autovalores de energia em função de U para $N = 3$, novamente nas duas geometrias e para os valores de V utilizados no caso anterior. Agora, os possíveis valores do número quântico de spin total S são $3/2$ e $1/2$. Só existe um conjunto de estados com $S = 3/2$, cujos estados de máximo $|S_z|$ correspondem aos três elétrons no mesmo estado de spin, um em cada sítio do cluster, sem possibilidade de movimento e, portanto, com energia nula na ausência de interação entre sítios. Esse é o conjunto de estados cuja energia é independente de U , representado pela linha horizontal em todos os painéis da Fig. 3.2. A mudança de posição dessa linha por efeito da interação não local (painéis à direita) é diferente entre as duas geometrias devido ao número de interações entre vizinhos, duas no caso linear e três no triangular. As linhas dependentes de U na figura correspondem a estados de $S = 1/2$, que envolvem uma dupla ocupação.

3.2 Quantidades termodinâmicas

Com base no espectro de energias determinado exatamente, podemos construir a função de partição e estudar propriedades termodinâmicas. Vamos analisar como se comportam em função da temperatura a dupla ocupação, o calor específico, a entropia e as correlações de spin. Concentramos nossa atenção na situação em que as correlações eletrônicas são mais relevantes, que corresponde ao regime de *banda semicheia* em um sistema macroscópico. Os valores dos parâmetros de interação (e energias em geral) serão relativos ao hopping t , o mesmo acontecendo com a temperatura (omitimos a constante de Boltzmann, expressando a temperatura na forma T/t , correspondente a $k_B T/t$).

3.2.1 Dupla ocupação

Em equilíbrio termodinâmico, define-se a medida da dupla ocupação por sítio como

$$D = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle, \quad (3.3)$$

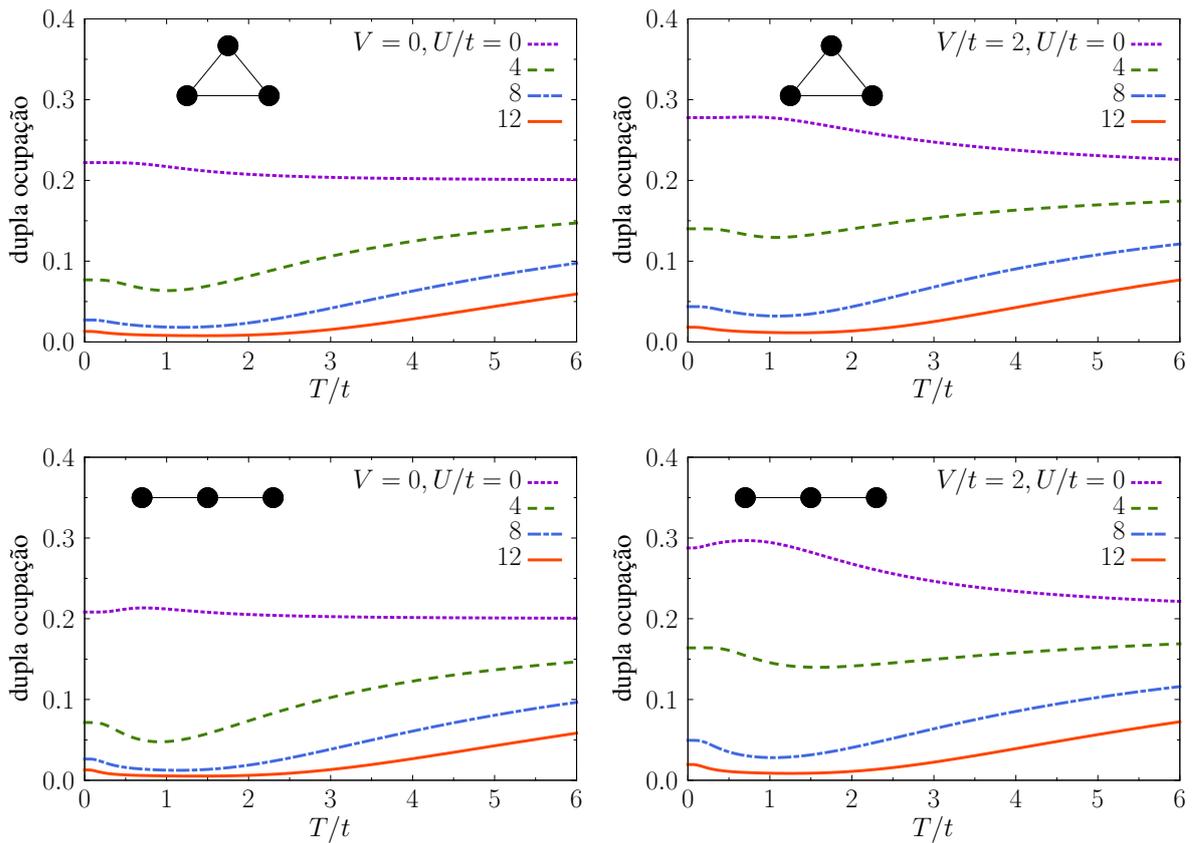


Fig. 3.3: Dupla ocupação como função da temperatura T para o trîmero isolado ($N = 3$ fixo), nas geometrias triangular e linear, para $V = 0$ (esquerda) e $V = 2$ (direita).

onde a soma é sobre os \mathcal{N} sítios do sistema. No cluster triangular, como em um sistema macroscópico, essa definição equivale ao valor médio em um sítio genérico. Mantemos a mesma definição também para o trímico linear, embora não haja equivalência entre todos os sítios. Para comparação, apresentaremos resultados do cálculo em trímico isolado e aberto, com a média na Eq. (3.3) feita, respectivamente, no ensemble canônico ou grand-canônico, como discutido no Capítulo 2.

A Fig. 3.3 mostra a dupla ocupação em função da temperatura no caso do trímico isolado ($N = 3$ fixo), para diversos valores de U e nos casos de $V = 0$ e 2. As características globais mais visíveis são a redução da dupla ocupação com o aumento de U , o seu aumento com V relativamente aos mesmos valores de U e o seu aumento para altas temperaturas. Já o decréscimo inicial com T em temperaturas muito baixas no cluster triangular pode ser relacionado com a existência de dupla ocupação no estado fundamental mas não necessariamente (ou com menor probabilidade) nos estados excitados, enquanto o acréscimo inicial na geometria linear tem a ver com a existência de um estado excitado próximo, como pode ser visto por inspeção dos autoestados de energia na Fig. 3.2.

Os resultados correspondentes ao cluster aberto, com número de ocupação médio $\langle N \rangle = 3$, são mostrados na Fig. 3.4. Os comportamentos com U e V são similares ao cluster isolado, mas nota-se um aumento global dos valores de dupla ocupação, mais

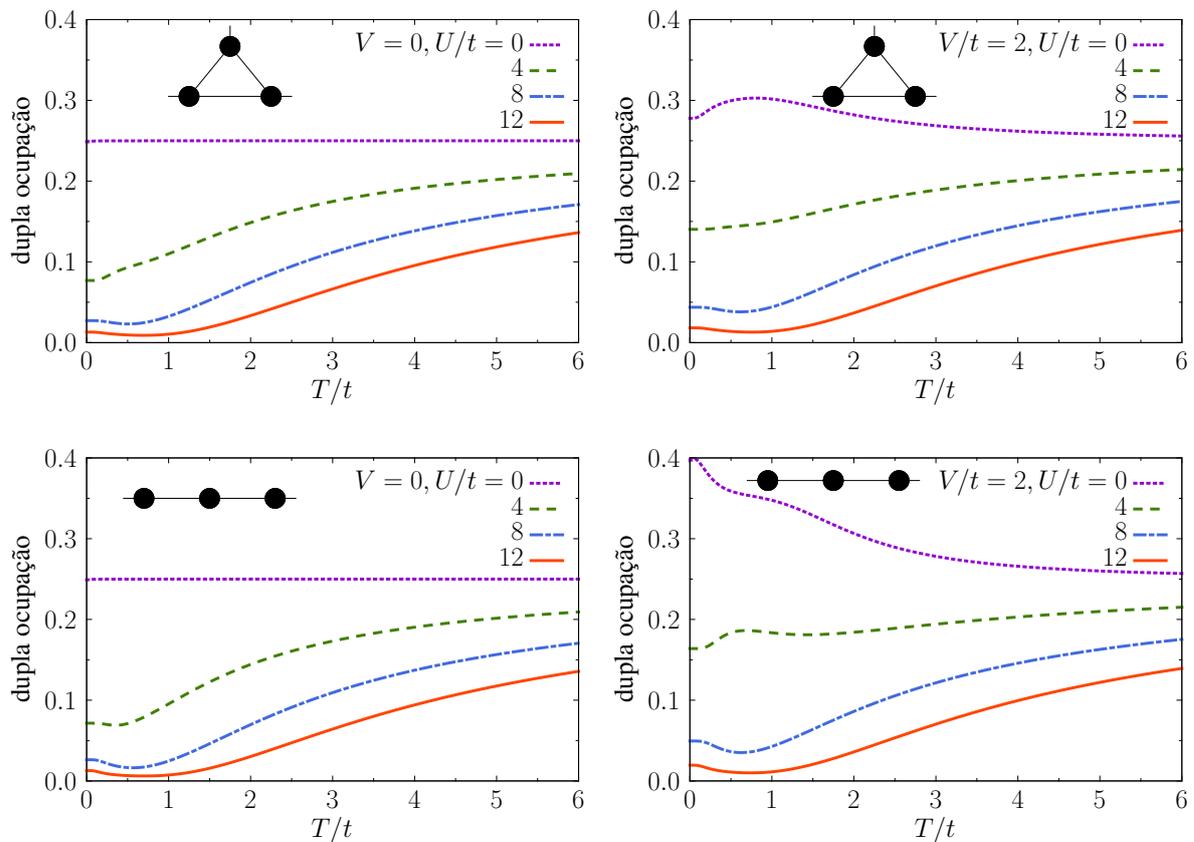


Fig. 3.4: Dupla ocupação como na Fig. 3.3, mas para o trímico aberto, com ocupação média $\langle N \rangle = 3$.

significativo no regime de baixas temperaturas, onde a queda observada na Fig. 3.3 não acontece (a não ser para $U \gg t$). Isso pode ser interpretado como um efeito de flutuação de carga no cluster pela troca de elétrons com o meio externo (reservatório). Nesse sentido, cabe observar que a dupla ocupação torna-se independente de temperatura e de geometria no limite não interagente ($U = V = 0$).

Exceto no caso $U = 0$, esses resultados mostram o efeito de uma interação fraca entre sítios, que deve ser a situação mais realista do ponto de vista experimental. No entanto, do ponto de vista teórico podemos explorar mais livremente o espaço dos parâmetros, até mesmo considerando uma interação entre sítios dominante, quando teríamos a estabilidade de pares de elétrons em um mesmo sítio (*doublons*), que tem sido objeto de alguma investigação, principalmente com foco em propriedades dinâmicas [119, 120]. De modo semelhante ao que discutimos para spins com U grande, em redes bipartidas no regime semicheio um V grande deve produzir ordem de densidade de carga, com *doublons* alternados e sítios vazios (*holons*). Mas poderia-se argumentar que este tipo de ordem também deveria ser frustrado em estruturas de base triangular. Em um único cluster de três sítios, com uma média de um elétron por sítio, podemos ter no máximo uma dupla ocupação, um sítio vazio e um único spin. Todavia, a diferença entre clusters linear e triangular aparece na fração de sítios duplamente ocupados, como mostrado na Fig. 3.5, onde vemos que existe uma região maior de estabilidade de dupla ocupação (densidade próxima a $1/3$) no trímero linear. Isto é facilmente entendido pelo fato de que uma dupla

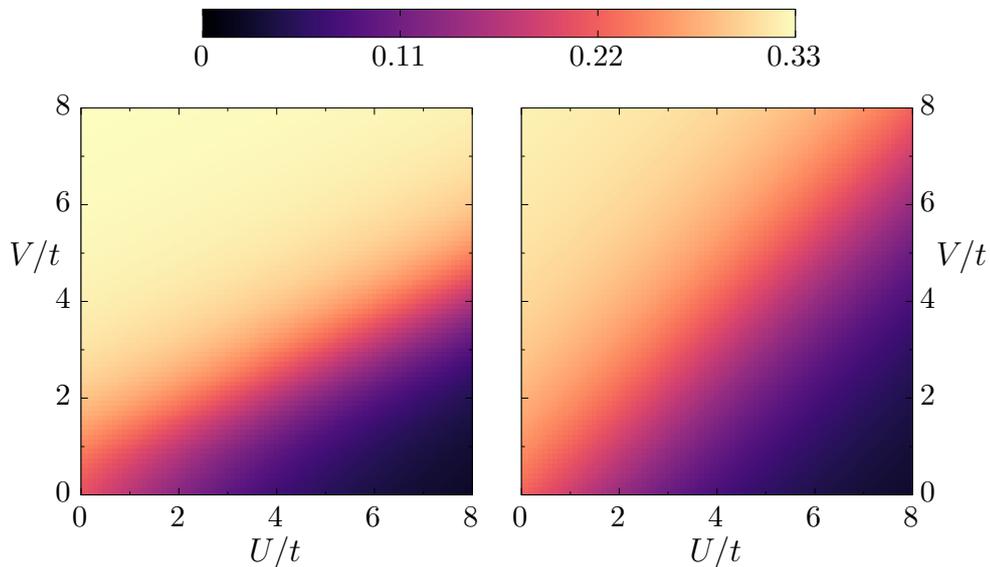


Fig. 3.5: Fração de sítios duplamente ocupados (escala de cor) em clusters de três sítios linear (esquerda) e triangular (direita), no regime de baixa temperatura ($T = 0.1 t$), para acoplamentos local e vizinho mais próximo U e V , variando sobre um amplo intervalo de valores.

ocupação e um único elétron podem permanecer nos sítios das extremidades, deixando o sítio do meio vazio, enquanto a repulsão entre sítios V não pode ser evitada em uma geometria triangular. Obviamente, a complexidade aumenta se essas unidades simples são conectadas para formar uma rede, com V atuando também como interação entre cluster e movimento de elétrons não restrito a um único cluster.

3.2.2 Calor específico

Como vimos no Capítulo 2, o calor específico (eletrônico) é dado pela derivada da energia média em função da temperatura, $C(T) = \mathcal{N}^{-1} d\langle E \rangle / dT$. Essa média é facilmente calculada a partir dos autovalores de energia, salientando, mais uma vez, que esse cálculo é feito tanto no ensemble canônico (N fixo) como no gran-canônico. Neste último caso, a solução numérica é iterada para diferentes valores do potencial químico, até que o valor médio desejado (neste caso, $\langle N \rangle = 3$) seja obtido para o número de ocupação. Em nossa solução, a derivada da energia média em relação à temperatura é realizada numericamente.

A Fig. 3.6 mostra a dependência do calor específico com a temperatura para as mesmas situações consideradas na análise da dupla ocupação. As características gerais, principal-

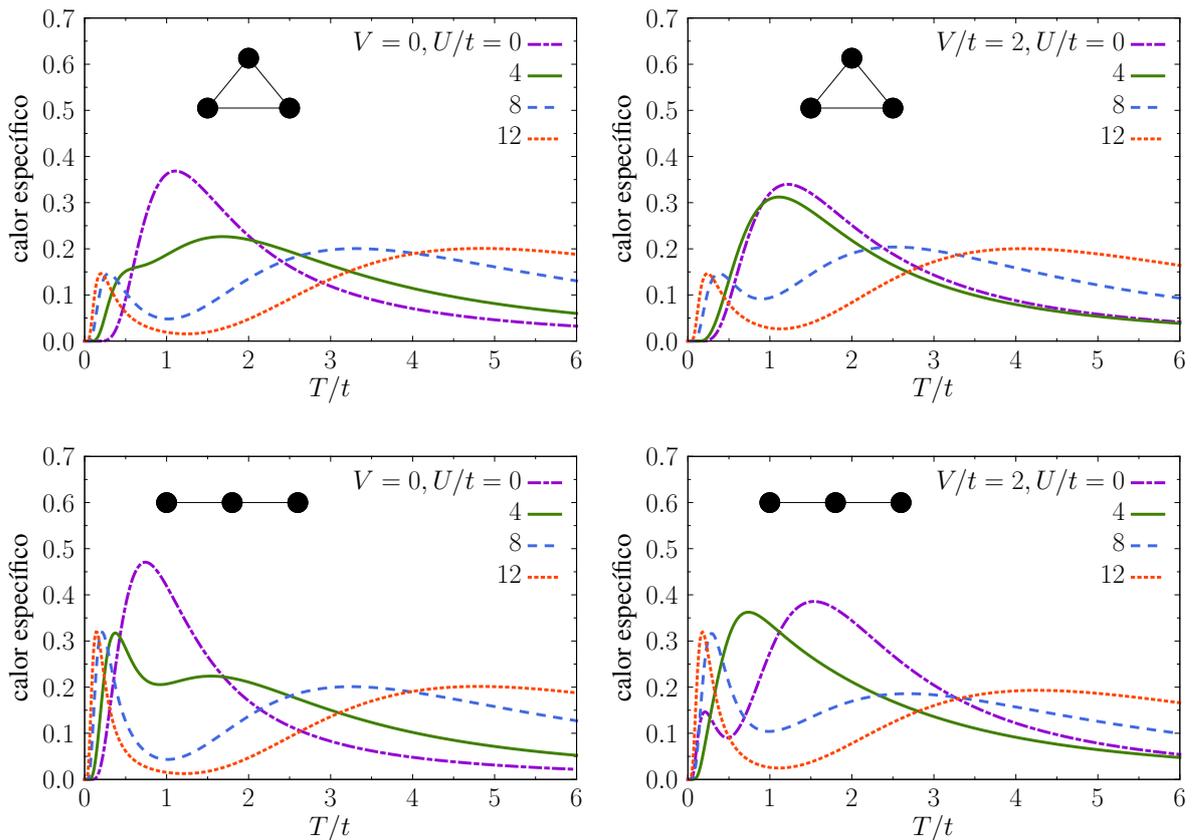


Fig. 3.6: Calor específico como função da temperatura para o trímico isolado ($N = 3$ fixo), nas geometrias triangular e linear, nos casos $V = 0$ (painéis da esquerda) e $V = 2$ (painéis da direita), com os valores de U indicados para cada linha.

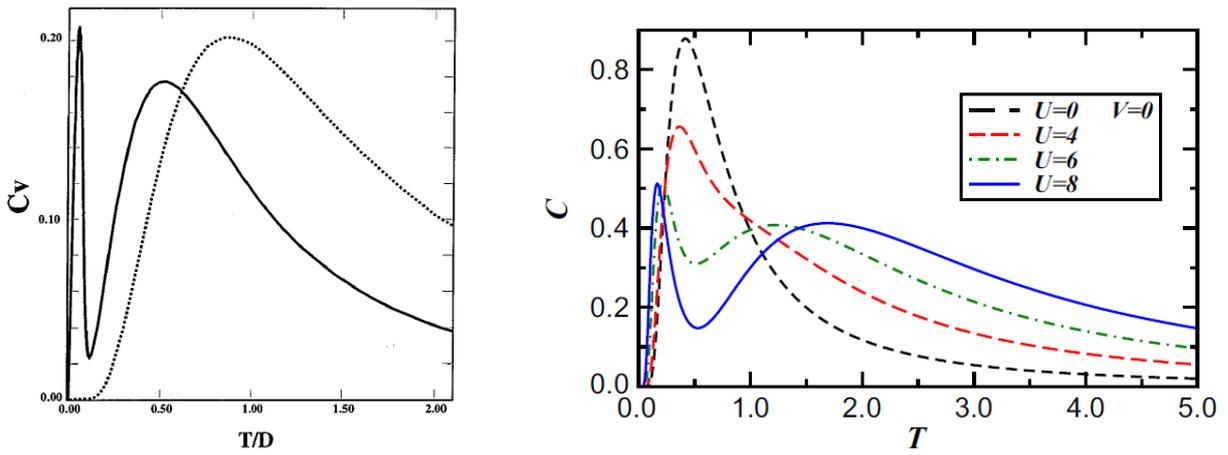


Fig. 3.7: Calor específico em função da temperatura no modelo de Hubbard via DMFT (esquerda) [19] e o cálculo exato para um cluster de dois sítios (direita) [87].

mente no cluster linear, são surpreendentemente similares ao que se observa em sistemas extensos via DMFT [18, 19], bem como em um cluster de dois sítios [87], como mostra a Fig. 3.7. Existe um pico mais largo associado a excitações de carga, que é o único pico existente no limite não interagente, quando o seu máximo corresponde a uma temperatura da ordem do parâmetro de hopping. Para U grande, esse pico desloca-se para temperaturas mais altas, devido ao aumento de energia dos estados com dupla ocupação. Por outro lado, um pico estreito aparece a baixas temperaturas. Ele é interpretado como um pico de excitações de spin.

Esse cenário pode ser entendido pela inspeção do comportamento dos autovalores de energia com U na Fig. 3.2, inicialmente focando no caso de $V = 0$. Para U pequeno, todos os estados excitados estão próximos em energia, e a uma distância em relação ao estado fundamental que é consistente com o pico largo de alta temperatura no calor específico. Na região de U grande, o subespaço do estado fundamental, de $S = 1/2$, tem sua energia fracamente dependente de U e situa-se próximo ao primeiro tripleto de estados excitados, com $S = 3/2$. Portanto, excitações de spin de baixa energia são facilmente geradas, produzindo o pico pequeno que se separa do principal à medida que as energias dos outros estados crescem com U . O papel de V , como se pode observar nos painéis do lado direito da Fig. 3.6, é reduzir o efeito de U , baixando a temperatura do máximo do pico de carga, pois a repulsão entre elétrons em sítios vizinhos reduz o custo energético da dupla ocupação de um sítio do cluster.

A partir dos comentários acima, fica claro que o pico de baixa temperatura do calor específico pode ser reconhecido como do tipo Schottky [121]. Em particular, a altura do pico no cluster triangular para U grande apresenta ótima concordância com os resultados gerais para um sistema de dois níveis se utilizamos os dados da Tabela 1 da Ref. [121] e os valores de gap aqui determinados entre os dois estados envolvidos. As temperaturas dos máximos também são reproduzidas através da expressão geral reportada na mesma

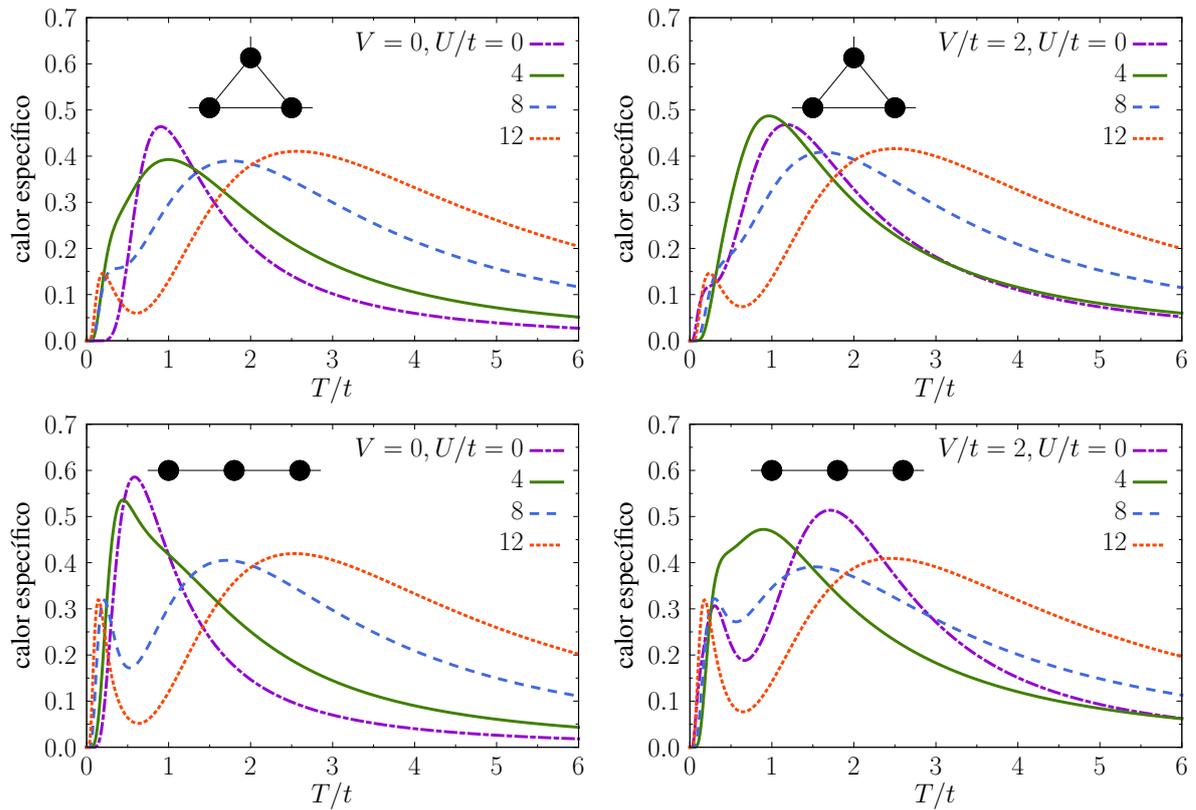


Fig. 3.8: Calor específico em função da temperatura para o trímico aberto, nas mesmas condições empregadas na Fig. 3.6.

referência. A concordância não é tão boa para o cluster linear devido à existência de um par de níveis excitados muito próximos em energia no limite de U grande. Neste caso, uma estimativa menos precisa, considerando-os como um único nível com degenerescências somadas e um gap médio, ainda dá valores razoavelmente consistentes para a posição e altura do pico de baixa temperatura.

Cabe ainda mencionar que no limite de U grande e a baixas temperaturas, onde as flutuações de carga são essencialmente congeladas, o comportamento do calor específico que obtemos se reduz àquele do modelo de Heisenberg de spin $1/2$, como esperado. Por exemplo, nosso pico de baixa temperatura para $U = 12t$ reproduz a curva $C(T)$ apresentada por M. Isoda [122] para o modelo de Heisenberg em um triângulo, desde que a escala do eixo de temperatura seja modificada para tê-lo em unidades do acoplamento de troca J , aqui dado por t^2/U .

Um cenário qualitativamente semelhante é observado para o cluster aberto, conforme mostrado na Fig. 3.8. As diferenças observadas são um aumento global da altura do pico principal e seu deslocamento para temperaturas mais baixas. Isso pode ser atribuído a flutuações de carga adicionais pela conexão do cluster com o meio externo.

Queremos ressaltar a diferença marcante entre as intensidades do pico de baixa temperatura quando comparamos as duas geometrias de cluster. Esse pico é significativamente mais acentuado na geometria linear, chegando a ser mais alto que o pico de carga no caso

do cluster isolado. Como mencionamos antes, este é um comportamento mais próximo dos obtidos em DMFT [19] ou em um cluster de dois sítios [87], mostrados na Fig. 3.7.

Considerando a associação do pico de mais baixa temperatura a excitações de spin, o que pressupõe a existência de correlações antiferromagnéticas, sugerimos que a baixa intensidade desse pico no cluster triangular reflete a **frustração** do ordenamento antiferromagnético nessa geometria. Esta interpretação é interessante pois sugere que, do ponto de vista experimental, o comportamento do calor específico com a temperatura pode ser indicativo de frustração geométrica.

Com o intuito de verificar mais cuidadosamente a interpretação de que a frustração geométrica está associada à redução do pico de baixa temperatura no calor específico em clusters triangulares, investigamos o efeito de dopagem em torno do regime semi-cheio nas duas geometrias (apenas no caso $V = 0$). Obviamente, a escolha de uma ocupação fracionária de sítio impõe a utilização do ensemble gran-canônico para o cálculo da energia média. A Fig. 3.9 mostra claramente o rápido crescimento do pico de spin com a dopagem por buracos ($n < 1.0$), enquanto as mesmas mudanças no número de ocupação quase não têm efeito no cluster linear. Também incluímos exemplos de dopagem por elétrons ($n > 1.0$) com o intuito de evidenciar a falta de simetria partícula-buraco no cluster triangular, como esperado (a pequena assimetria no cluster linear deve-se a efeitos de tamanho finito).

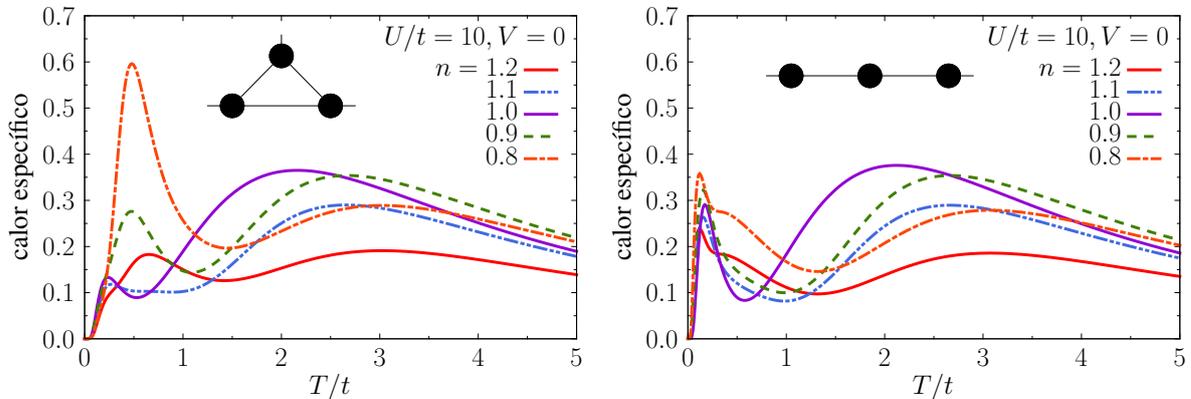


Fig. 3.9: Calor específico em função da temperatura para o trímico aberto, comparando o efeito de dopagem (variação da densidade de elétrons n) nas duas geometrias, para os valores indicados de U e V .

3.2.3 Entropia

As diferenças observadas no comportamento do calor específico podem ser correlacionadas com os graus de degenerescência dos estados de mais baixa energia, que devem ser também refletidas pelo comportamento da entropia. Para complementar a análise já feita, calculamos a entropia por sítio através da relação

$$S = \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\ln \mathcal{Z} + \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) \right], \quad (3.4)$$

onde \mathcal{Z} é a função de partição no ensemble gran-canônico e μ denota o potencial químico. Esta é a abordagem de cluster aberto. Quando o cálculo é para número fixo de elétrons, elimina-se o termo de potencial químico e utiliza-se a função de partição do ensemble canônico. Em todos os casos temos $\mathcal{N} = 3$.

A Fig. 3.10 mostra o comportamento da entropia de cluster isolado em função da temperatura para as mesmas situações consideradas na análise do calor específico. Pode-se observar que a entropia começa com um valor finito em $T = 0$, que é $(\ln 2)/3$ para o cluster linear e $(\ln 4)/3$ para o cluster triangular, refletindo as respectivas degenerescências do estado fundamental, como pode ser visto pelos autovalores de energia na Fig. 3.2.

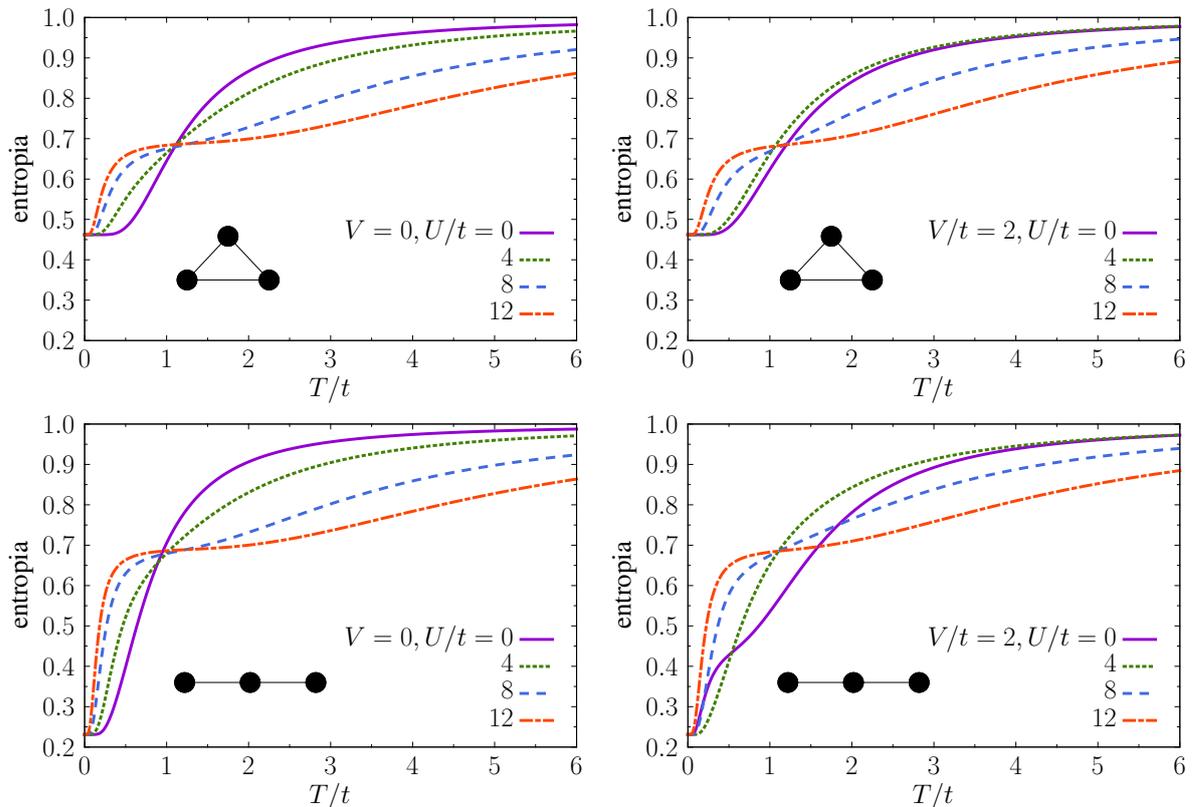


Fig. 3.10: Entropia como função da temperatura para o trímero isolado ($N = 3$ fixo), nas geometrias triangular e linear, nos casos $V = 0$ (painéis da esquerda) $V = 2$ (painéis da direita), com os valores de U sugeridos para cada linha.

Com o aumento da temperatura, os estados de energias mais altas passam a contribuir, observando-se o crescimento sistemático da entropia, que tende para o limite $(\ln 20)/3$ no regime de altas temperaturas, envolvendo todos os vinte estados do cluster com $N = 3$.

Uma característica interessante desses resultados de entropia é a existência de pontos quase perfeitamente definidos de cruzamento de todas as curvas no caso $V = 0$. A existência de tais pontos na evolução de quantidades termodinâmicas como funções de algum parâmetro foi amplamente discutida na literatura [123, 124]. Aqui, fica claro que tais pontos marcam o limite entre a região na qual predominam excitações de spin e o regime de maior volume de excitações de carga à medida que a temperatura aumenta.

Esse cenário na entropia pode ser diretamente correlacionado com o comportamento do calor específico dos dois clusters no que se refere à diferença entre os picos de baixa temperatura, pela comparação das Figs. 3.6 e 3.10. A maior entropia residual do cluster triangular implica em uma menor diferença de entropia até o ponto de cruzamento, sendo essa diferença correspondente à integral de $C(T)/T$ na região do primeiro pico.

Nos painéis à direita na Fig. 3.10, pode-se observar que a inclusão da interação inter-sítios V tem um efeito mais complexo que uma simples redução do U efetivo, sendo notável o desaparecimento dos pontos de cruzamento das curvas, principalmente para U baixo.

Os resultados para o cluster aberto, com número de ocupação médio $\langle N \rangle = 3$, são mostrados na Fig. 3.11. Embora os comportamentos globais sejam essencialmente pre-

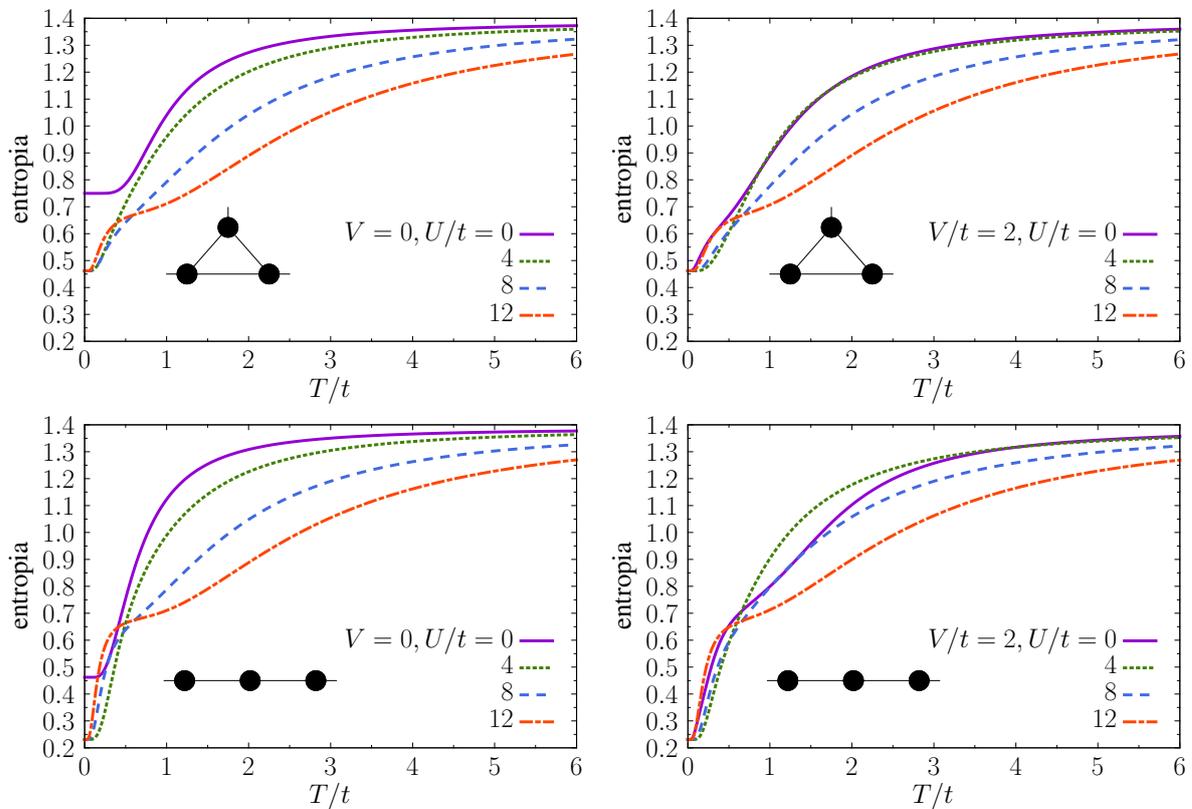


Fig. 3.11: Entropia em função da temperatura para o trímero aberto, nas mesmas condições empregadas na Fig. 3.10.

servados, deixam de existir os pontos de cruzamento das curvas de entropia em função da temperatura, mesmo no caso $V = 0$. Além disso, observa-se um aumento da entropia residual para $U = V = 0$, sendo $(\ln 4)/3$ para o cluster linear e aproximadamente $(\ln 10)/3$ para o cluster triangular. Esses valores de entropia são consistentes com a coincidência dos menores autovalores gran-canônicos ($E - \mu N$) de 2, 3 e 4 partículas quando o potencial químico μ é ajustado para um número de ocupação médio $\langle N \rangle = 3$.

3.2.4 Correlações de spin

A investigação do comportamento das correlações de spin é um complemento necessário do nosso estudo sobre efeitos de frustração geométrica. Devido à ausência de anisotropia de spin ou ordem magnética, podemos focalizar em uma única componente de spin, calculando o valor médio $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ para dois sítios distintos do cluster, com $S_i^z = (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})/2$. Todos os pares de sítios são equivalentes no triângulo, enquanto as correlações centro-borda e borda-borda devem ser diferentes no trímero linear. O cálculo desse valor médio é simples, uma vez que os estados da base são autovetores de S_i^z , mas é necessário utilizar a matriz de transformação para efetuar a média na representação de energia.

A Fig. 3.12 mostra as correlações de spin entre sítios vizinhos em função da tempe-

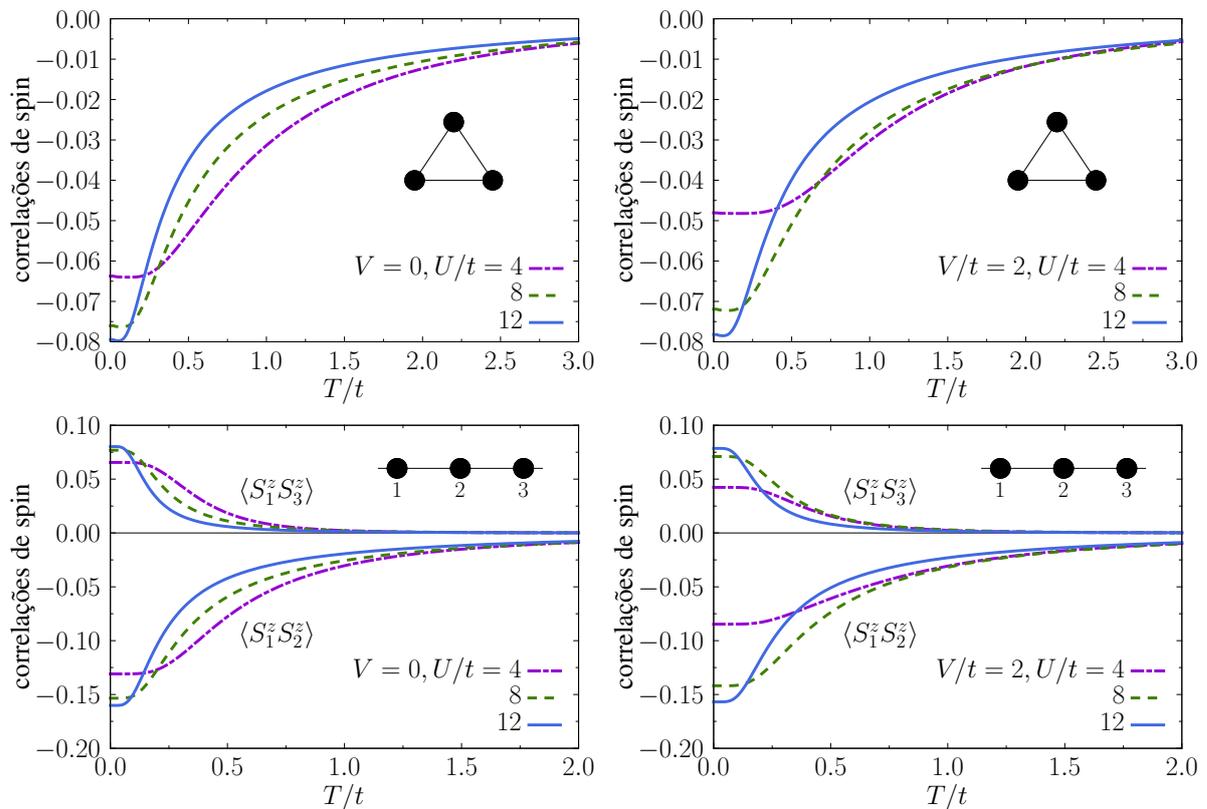


Fig. 3.12: Correlações de spin variando com a temperatura para o trímero isolado ($N = 3$ fixo), nas geometrias triangular e linear, nos casos $V = 0$ (painéis da esquerda) e $V = 2$ (painéis da direita), com valores de U conhecidos.

ratura no caso do trímero isolado ($N = 3$), para diferentes valores de U e na ausência ($V = 0$) ou presença ($V = 2$) da interação não local. No cluster linear, pode-se observar que existem correlações antiferromagnéticas (AF) razoavelmente fortes entre os sítios da borda e o sítio central, enquanto os dois sítios de borda são ferromagneticamente correlacionados. Esse padrão de correlação é consistente com uma tendência a ordenamento AF, que é facilmente entendido pelo mecanismo de troca usual, com processos de hopping virtuais permitidos apenas se os sítios vizinhos estão individualmente ocupados e os elétrons possuem spins opostos.

Pelo mesmo mecanismo, mas com resultado diferente, correlações no cluster triangular são sempre AF, e seus valores absolutos consideravelmente menores são indicativos de frustração geométrica das interações AF entre sítios vizinhos. Quando U aumenta, o limite de temperatura zero se aproxima de $\langle S_i^z S_j^z \rangle = -1/12$, que é o valor exato do modelo de Heisenberg no triângulo [125].

A Fig. 3.12 também mostra que o papel de V como redutor do efeito de U , bastante notável no calor específico, também está presente nas curvas da correlação de spin, mas torna-se menos evidente quando U aumenta.

Os resultados correspondentes ao cluster aberto, com número de ocupação médio $\langle N \rangle = 3$, mostram um comportamento geral das correlações de spin com a temperatura e os parâmetros de interação U e V sem diferenças significativas em relação ao cluster isolado.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

Apresentamos nesta tese um estudo detalhado do modelo de Hubbard estendido, com interação repulsiva local e entre sítios vizinhos, em clusters de três sítios. Essa escolha teve como objetivo a investigação de efeitos de frustração geométrica em um cluster triangular, utilizando um trímero linear para comparação. O método de cálculo teve por base a diagonalização numérica exata da matriz do hamiltoniano e obtivemos quantidades termodinâmicas através de médias estatísticas nos ensembles canônico (cluster com número fixo de elétrons) e gran-canônico (cluster “aberto”). Foram obtidas curvas de probabilidade de dupla ocupação de um sítio, calor específico, entropia e correlações de spin em função da temperatura, para diversos conjuntos de parâmetros do modelo e alguns valores da densidade eletrônica, com ênfase no caso de um elétron por sítio, mais suscetível aos efeitos de frustração geométrica.

Ressaltamos como particularmente interessante o comportamento do calor específico eletrônico com a temperatura. Apesar de se tratar de um cluster de poucos sítios, o panorama geral observado para essa quantidade em abordagens mais complexas é reproduzido: uma estrutura de dois máximos, um mais alargado, a altas temperaturas, refletindo excitações de carga na presença de interações repulsivas, e um mais estreito, a baixas temperaturas, refletindo flutuações de spin. Neste sentido, chama a atenção o fato de que o pico de baixa temperatura tem uma intensidade significativamente reduzida no cluster triangular em relação ao linear e ao comportamento geralmente observado em redes. Interpretamos esse efeito como devido à frustração geométrica das interações antiferromagnéticas no cluster triangular. Essa interpretação é corroborada por nossa análise de efeitos de dopagem, na qual observamos um claro aumento do pico de baixa temperatura sob dopagem por buracos no cluster triangular, com quase nenhum efeito no cluster linear. Além disso, através da análise da entropia foi possível associar as diferenças de intensidade dos picos do calor específico de baixa temperatura nas duas geometrias à maior entropia residual verificada no cluster triangular, que reflete o maior grau de degenerescência do estado fundamental. Esse fato é consistente com a identificação do pico de baixa temperatura como do tipo Schottky.

Complementamos nossa análise com uma investigação de correlações de spin para as duas geometrias. O estudo do cluster linear mostrou correlações antiferromagnéticas

entre um sítio de borda e o sítio central, mas ferromagnéticas entre os dois sítios das extremidades, refletindo um padrão com tendência a ordenamento antiferromagnético. Por outro lado, no cluster triangular obtivemos somente correlações antiferromagnéticas, e seus valores consideravelmente menores são indicativos de frustração geométrica das interações antiferromagnéticas entre sítios vizinhos.

Ressaltamos, em especial, os resultados relativos à estrutura de dois picos no calor específico eletrônico, pois eles indicam a possibilidade de usar medidas de calor específico como um teste da presença de frustração geométrica em sistemas de elétrons correlacionados. Neste sentido, cabe observar que uma redução do pico de spin pode não ser facilmente percebida em experimentos, uma vez que é usual focalizar a razão C/T , aumentando consequentemente os valores de baixa temperatura.

Como perspectiva para desenvolvimentos futuros com base neste estudo, o próximo passo seria abordar o modelo de Hubbard em redes bidimensionais com frustração geométrica, como as redes triangular e kagomé, construídas como sistemas de clusters triangulares acoplados. Existem alguns métodos que utilizam esse tipo de abordagem, como *Self-energy-functional theory* [126], *Variational-cluster approach* [127, 128] e *Cluster perturbation theory* [129]. As diferenças residem na forma de tratar a conexão entre clusters, que não pode evitar algum tipo de aproximação, mas a solução exata da unidade básica, o cluster, é um ingrediente obrigatório.

Apêndice A

Matrizes do hamiltoniano do trímero

Tendo em conta a base inicial descrita no capítulo 2, que consiste de 64 estados, apresentamos aqui as representações matriciais do hamiltoniano \mathcal{H} , as quais estão organizadas em conjuntos de estados (blocos/subespaços) definidos pelo número de elétrons (N) e pela sua componente de spin na direção z (S_z). Os subíndices “tri” e “lin” indicam as respectivas geometrias do trímero: triangular e linear. As diferenças entre elas ocorrem no número de termos não diagonais (hopping) e na dependência em V dos elementos diagonais, as quais são facilmente identificáveis nas equações do texto. Organizados antes das matrizes, esses conjuntos ainda incluem todas as equações obtidas pela aplicação de \mathcal{H} na base inicial escolhida, bem como todos os estados desta. Todos esses resultados são apresentados agora.

Estados com $N = 0$:

$$|1\rangle = |0, 0, 0\rangle, \quad \mathcal{H}_{\text{tri}} |1\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |1\rangle = 0, \quad (\text{A.1})$$

Estados com $N = 1$, $S_z = \pm 1/2$:

$$\begin{aligned} |2\rangle &= |\uparrow, 0, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |3\rangle &= |0, \uparrow, 0\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |4\rangle &= |0, 0, \uparrow\rangle = c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, \\ |5\rangle &= |\downarrow, 0, 0\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |6\rangle &= |0, \downarrow, 0\rangle = c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |7\rangle &= |0, 0, \downarrow\rangle = c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tri}} |2\rangle &= -t(|3\rangle + |4\rangle) + w |2\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |2\rangle - t |4\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |3\rangle &= -t(|2\rangle + |4\rangle) + w |3\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |3\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |4\rangle &= -t(|2\rangle + |3\rangle) + w |4\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |4\rangle - t |2\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |5\rangle &= -t(|6\rangle + |7\rangle) + w |5\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |5\rangle - t |7\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |6\rangle &= -t(|5\rangle + |7\rangle) + w |6\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |6\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |7\rangle &= -t(|5\rangle + |6\rangle) + w |7\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |7\rangle - t |5\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 2| \\ \langle 3| \\ \langle 4| \\ \langle 5| \\ \langle 6| \\ \langle 7| \end{array} \begin{array}{c} |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \\ |7\rangle \end{array} \begin{pmatrix} w & -t & -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & w & -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & -t & w & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & w & -t & -t \\ 0 & 0 & 0 & -t & w & -t \\ 0 & 0 & 0 & -t & -t & w \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 2| \\ \langle 3| \\ \langle 4| \\ \langle 5| \\ \langle 6| \\ \langle 7| \end{array} \begin{array}{c} |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \\ |7\rangle \end{array} \begin{pmatrix} w & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & w & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & w & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & w & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & w & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & w \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

onde escolhemos $w = \varepsilon - \mu$ para simplificar a escrita das matrizes no texto.

Estados com $N = 2$, $S_z = 0$:

$$\begin{aligned} |8\rangle &= |\uparrow\downarrow, 0, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |9\rangle &= |\uparrow, \downarrow, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |10\rangle &= |\uparrow, 0, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |11\rangle &= |\downarrow, \uparrow, 0\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |12\rangle &= |\downarrow, 0, \uparrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |13\rangle &= |0, \uparrow\downarrow, 0\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |14\rangle &= |0, \uparrow, \downarrow\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |15\rangle &= |0, \downarrow, \uparrow\rangle = c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |16\rangle &= |0, 0, \uparrow\downarrow\rangle = c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tri}} |8\rangle &= -t(|9\rangle + |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle) + (U + 2w) |8\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |8\rangle -t |10\rangle +t |12\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |9\rangle &= -t(|8\rangle + |10\rangle + |13\rangle - |15\rangle) + (V + 2w) |9\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |9\rangle +t |15\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |10\rangle &= -t(|8\rangle + |9\rangle + |14\rangle + |16\rangle) + (V + 2w) |10\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |10\rangle -t(|8\rangle + |16\rangle), \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |11\rangle &= -t(-|8\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle) + (V + 2w) |11\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |11\rangle +t |14\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |12\rangle &= -t(-|8\rangle + |11\rangle + |15\rangle - |16\rangle) + (V + 2w) |12\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |12\rangle +t(|8\rangle + |16\rangle), \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |13\rangle &= -t(|9\rangle - |11\rangle + |14\rangle - |15\rangle) + (U + 2w) |13\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |13\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |14\rangle &= -t(|10\rangle - |11\rangle + |13\rangle + |16\rangle) + (V + 2w) |14\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |14\rangle +t |11\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |15\rangle &= -t(-|9\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |16\rangle) + (V + 2w) |15\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |15\rangle +t |9\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |16\rangle &= -t(|10\rangle - |12\rangle + |14\rangle - |15\rangle) + (U + 2w) |16\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |16\rangle -t |10\rangle +t |12\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 8| \\ \langle 9| \\ \langle 10| \\ \langle 11| \\ \langle 12| \\ \langle 13| \\ \langle 14| \\ \langle 15| \\ \langle 16| \end{array} \begin{array}{c} |8\rangle \\ |9\rangle \\ |10\rangle \\ |11\rangle \\ |12\rangle \\ |13\rangle \\ |14\rangle \\ |15\rangle \\ |16\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U & -t & -t & t & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & V & -t & 0 & 0 & -t & 0 & t & 0 \\ -t & -t & V & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & -t \\ t & 0 & 0 & V & -t & t & t & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & -t & V & 0 & 0 & -t & t \\ 0 & -t & 0 & t & 0 & U & -t & t & 0 \\ 0 & 0 & -t & t & 0 & -t & V & 0 & -t \\ 0 & t & 0 & 0 & -t & t & 0 & V & t \\ 0 & 0 & -t & 0 & t & 0 & -t & t & U \end{pmatrix} + 2wI, \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 8| \\ \langle 9| \\ \langle 10| \\ \langle 11| \\ \langle 12| \\ \langle 13| \\ \langle 14| \\ \langle 15| \\ \langle 16| \end{array} \begin{array}{c} |8\rangle \\ |9\rangle \\ |10\rangle \\ |11\rangle \\ |12\rangle \\ |13\rangle \\ |14\rangle \\ |15\rangle \\ |16\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U & -t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & V & -t & 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & V & -t & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \\ 0 & -t & 0 & t & 0 & U & -t & t & 0 \\ 0 & 0 & -t & 0 & 0 & -t & V & 0 & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & t & 0 & V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & t & U \end{pmatrix} + 2wI, \quad (\text{A.9})$$

onde I é a representação matricial do operador identidade, que possui, naturalmente, a mesma dimensão de \mathcal{H} .

Estados com $N = 2$, $S_z = \pm 1$:

$$\begin{aligned} |17\rangle &= |\uparrow, \uparrow, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |18\rangle &= |\uparrow, 0, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |19\rangle &= |0, \uparrow, \uparrow\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, \\ |20\rangle &= |\downarrow, \downarrow, 0\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |21\rangle &= |\downarrow, 0, \downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |22\rangle &= |0, \downarrow, \downarrow\rangle = c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |17\rangle &= -t(|18\rangle - |19\rangle) + (V + 2w) |17\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |17\rangle + t |19\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |18\rangle &= -t(|17\rangle + |19\rangle) + (V + 2w) |18\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |18\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |19\rangle &= -t(-|17\rangle + |18\rangle) + (V + 2w) |19\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |19\rangle + t |17\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |20\rangle &= -t(|21\rangle - |22\rangle) + (V + 2w) |20\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |20\rangle + t |22\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |21\rangle &= -t(|20\rangle + |22\rangle) + (V + 2w) |21\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |21\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |22\rangle &= -t(-|20\rangle + |21\rangle) + (V + 2w) |22\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |22\rangle + t |20\rangle,
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{matrix} \text{base} & |17\rangle & |18\rangle & |19\rangle & |20\rangle & |21\rangle & |22\rangle \\ \langle 17| & \left(\begin{array}{cccccc} V + 2w & -t & t & 0 & 0 & 0 \\ -t & V + 2w & -t & 0 & 0 & 0 \\ t & -t & V + 2w & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V + 2w & -t & t \\ 0 & 0 & 0 & -t & V + 2w & -t \\ 0 & 0 & 0 & t & -t & V + 2w \end{array} \right) & & & & & & \\ \langle 18| & & & & & & & & & & & \\ \langle 19| & & & & & & & & & & & \\ \langle 20| & & & & & & & & & & & \\ \langle 21| & & & & & & & & & & & \\ \langle 22| & & & & & & & & & & & \end{matrix} \tag{A.12}$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{matrix} \text{base} & |17\rangle & |18\rangle & |19\rangle & |20\rangle & |21\rangle & |22\rangle \\ \langle 17| & \left(\begin{array}{cccccc} V + 2w & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & 2w & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & V + 2w & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V + 2w & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 2w & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & V + 2w \end{array} \right) & & & & & & \\ \langle 18| & & & & & & & & & & & \\ \langle 19| & & & & & & & & & & & \\ \langle 20| & & & & & & & & & & & \\ \langle 21| & & & & & & & & & & & \\ \langle 22| & & & & & & & & & & & \end{matrix} \tag{A.13}$$

Estados com $N = 3$, $S_z = 1/2$:

$$\begin{aligned}
 |23\rangle &= |\uparrow\downarrow, \uparrow, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |24\rangle &= |\uparrow\downarrow, 0, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |25\rangle &= |\uparrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\
 |26\rangle &= |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |27\rangle &= |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |28\rangle &= |\uparrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\
 |29\rangle &= |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |30\rangle &= |0, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |31\rangle &= |0, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle,
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |23\rangle &= -t(|24\rangle - |25\rangle - |26\rangle + |29\rangle) + (U + 2V + 3w) |23\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |23\rangle + t |26\rangle - t |29\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |24\rangle &= -t(|23\rangle + |27\rangle - |28\rangle - |29\rangle) + (U + 2V + 3w) |24\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |24\rangle + t |28\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |25\rangle &= -t(-|23\rangle + |26\rangle - |27\rangle + |30\rangle) + (U + 2V + 3w) |25\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |25\rangle - t |30\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |26\rangle &= -t(-|23\rangle + |25\rangle + |28\rangle - |31\rangle) + (3V + 3w) |26\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |26\rangle + t(|23\rangle + |31\rangle), \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |27\rangle &= -t(|24\rangle - |25\rangle - |28\rangle + |30\rangle) + (3V + 3w) |27\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |27\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |28\rangle &= -t(-|24\rangle + |26\rangle - |27\rangle + |31\rangle) + (U + 2V + 3w) |28\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |28\rangle + t |24\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |29\rangle &= -t(|23\rangle - |24\rangle - |30\rangle + |31\rangle) + (3V + 3w) |29\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |29\rangle - t(|23\rangle + |31\rangle), \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |30\rangle &= -t(|25\rangle + |27\rangle - |29\rangle - |31\rangle) + (U + 2V + 3w) |30\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |30\rangle - t |25\rangle, \\
 \mathcal{H}_{\text{tri}} |31\rangle &= -t(-|26\rangle + |28\rangle + |29\rangle - |30\rangle) + (U + 2V + 3w) |31\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |31\rangle + t |26\rangle - t |29\rangle,
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 23| \\ \langle 24| \\ \langle 25| \\ \langle 26| \\ \langle 27| \\ \langle 28| \\ \langle 29| \\ \langle 30| \\ \langle 31| \end{array} \begin{array}{c} |23\rangle \\ |24\rangle \\ |25\rangle \\ |26\rangle \\ |27\rangle \\ |28\rangle \\ |29\rangle \\ |30\rangle \\ |31\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U+2V & -t & t & t & 0 & 0 & -t & 0 & 0 \\ -t & U+2V & 0 & 0 & -t & t & t & 0 & 0 \\ t & 0 & U+2V & -t & t & 0 & 0 & -t & 0 \\ t & 0 & -t & 3V & 0 & -t & 0 & 0 & t \\ 0 & -t & t & 0 & 3V & t & 0 & -t & 0 \\ 0 & t & 0 & -t & t & U+2V & 0 & 0 & -t \\ -t & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 3V & t & -t \\ 0 & 0 & -t & 0 & -t & 0 & t & U+2V & t \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & -t & -t & t & U+2V \end{pmatrix} + 3wI, \tag{A.16}$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 23| \\ \langle 24| \\ \langle 25| \\ \langle 26| \\ \langle 27| \\ \langle 28| \\ \langle 29| \\ \langle 30| \\ \langle 31| \end{array} \begin{array}{c} |23\rangle \\ |24\rangle \\ |25\rangle \\ |26\rangle \\ |27\rangle \\ |28\rangle \\ |29\rangle \\ |30\rangle \\ |31\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U+2V & -t & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & U & 0 & 0 & -t & 0 & t & 0 & 0 \\ t & 0 & U+2V & -t & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & 2V & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & t & 0 & 2V & t & 0 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & t & U & 0 & 0 & -t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 2V & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & t & U+2V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & t & U+2V \end{pmatrix} + 3wI. \tag{A.17}$$

Estados com $N = 3$, $S_z = 3/2$:

$$|32\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, \quad (\text{A.18})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} |32\rangle = (3V + 3w) |32\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |32\rangle. \quad (\text{A.19})$$

Estados com $N = 3$, $S_z = -1/2$:

$$\begin{aligned} |33\rangle &= |\uparrow\downarrow, \downarrow, 0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |34\rangle &= |\uparrow\downarrow, 0, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |35\rangle &= |\uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |36\rangle &= |\downarrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |37\rangle &= |\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |38\rangle &= |\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, \\ |39\rangle &= |\downarrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |40\rangle &= |0, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |41\rangle &= |0, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tri}} |33\rangle &= -t(|34\rangle - |35\rangle - |36\rangle + |38\rangle) + (U + 2V + 3w) |33\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |33\rangle + t |35\rangle - t |38\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |34\rangle &= -t(|33\rangle + |35\rangle - |37\rangle - |39\rangle) + (U + 2V + 3w) |34\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |34\rangle + t |39\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |35\rangle &= -t(-|33\rangle + |34\rangle + |40\rangle - |41\rangle) + (3V + 3w) |35\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |35\rangle + t(|33\rangle + |41\rangle), \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |36\rangle &= -t(-|33\rangle + |37\rangle - |38\rangle + |40\rangle) + (U + 2V + 3w) |36\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |36\rangle - t |40\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |37\rangle &= -t(-|34\rangle + |36\rangle + |39\rangle - |40\rangle) + (3V + 3w) |37\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |37\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |38\rangle &= -t(|33\rangle - |36\rangle - |39\rangle + |41\rangle) + (3V + 3w) |38\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |38\rangle - t(|33\rangle + |41\rangle), \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |39\rangle &= -t(-|34\rangle + |37\rangle - |38\rangle + |41\rangle) + (U + 2V + 3w) |39\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |39\rangle + t |34\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |40\rangle &= -t(|35\rangle + |36\rangle - |37\rangle - |41\rangle) + (U + 2V + 3w) |40\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |40\rangle - t |36\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |41\rangle &= -t(-|35\rangle + |38\rangle + |39\rangle - |40\rangle) + (U + 2V + 3w) |41\rangle = \mathcal{H}_{\text{lin}} |41\rangle + t |35\rangle - t |38\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 33| \\ \langle 34| \\ \langle 35| \\ \langle 36| \\ \langle 37| \\ \langle 38| \\ \langle 39| \\ \langle 40| \\ \langle 41| \end{array} \begin{array}{c} |33\rangle \\ |34\rangle \\ |35\rangle \\ |36\rangle \\ |37\rangle \\ |38\rangle \\ |39\rangle \\ |40\rangle \\ |41\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U+2V & -t & t & t & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & U+2V & -t & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 \\ t & -t & 3V & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & t \\ t & 0 & 0 & U+2V & -t & t & 0 & -t & 0 \\ 0 & t & 0 & -t & 3V & 0 & -t & t & 0 \\ -t & 0 & 0 & t & 0 & 3V & t & 0 & -t \\ 0 & t & 0 & 0 & -t & t & U+2V & 0 & -t \\ 0 & 0 & -t & -t & t & 0 & 0 & U+2V & t \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & -t & -t & t & U+2V \end{pmatrix} + 3wI, \quad (\text{A.22})$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 33| \\ \langle 34| \\ \langle 35| \\ \langle 36| \\ \langle 37| \\ \langle 38| \\ \langle 39| \\ \langle 40| \\ \langle 41| \end{array} \begin{array}{c} |33\rangle \\ |34\rangle \\ |35\rangle \\ |36\rangle \\ |37\rangle \\ |38\rangle \\ |39\rangle \\ |40\rangle \\ |41\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U+2V & -t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & U & -t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 2V & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \\ t & 0 & 0 & U+2V & -t & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & -t & 2V & 0 & -t & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & 2V & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & t & U & 0 & -t \\ 0 & 0 & -t & 0 & t & 0 & 0 & U+2V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & t & U+2V \end{pmatrix} + 3wI. \quad (\text{A.23})$$

Estados com $N = 3$, $S_z = -3/2$:

$$|42\rangle = |\downarrow, \downarrow, \downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}}|42\rangle = (3V + 3w)|42\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V)|42\rangle. \quad (\text{A.25})$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 43| \\ \langle 44| \\ \langle 45| \\ \langle 46| \\ \langle 47| \\ \langle 48| \\ \langle 49| \\ \langle 50| \\ \langle 51| \end{array} \begin{array}{c} |43\rangle \\ |44\rangle \\ |45\rangle \\ |46\rangle \\ |47\rangle \\ |48\rangle \\ |49\rangle \\ |50\rangle \\ |51\rangle \end{array} \begin{pmatrix} 2U+4V-t & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & U+3V & 0 & -t & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & U+3V & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & -t & t & 2U & 0 & -t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 & U+4V & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & t & U+3V & 0 & 0 & -t \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & U+4V & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & t & U+3V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & t & 2U+4V \end{pmatrix} + 4wI. \quad (\text{A.29})$$

Estados com $N = 4$, $S_z = \pm 1$:

$$\begin{aligned} |52\rangle &= |\uparrow\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |53\rangle &= |\uparrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, \\ |54\rangle &= |\uparrow, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |55\rangle &= |\uparrow\downarrow, \downarrow, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |56\rangle &= |\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |57\rangle &= |\downarrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tri}} |52\rangle &= -t(-|53\rangle + |54\rangle) + (U + 5V + 4w) |52\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |52\rangle - t |54\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |53\rangle &= -t(-|52\rangle - |54\rangle) + (U + 5V + 4w) |53\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |53\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |54\rangle &= -t(|52\rangle - |53\rangle) + (U + 5V + 4w) |54\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |54\rangle - t |52\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |55\rangle &= -t(-|56\rangle + |57\rangle) + (U + 5V + 4w) |55\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |55\rangle - t |57\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |56\rangle &= -t(-|55\rangle - |57\rangle) + (U + 5V + 4w) |56\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + V) |56\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |57\rangle &= -t(|55\rangle - |56\rangle) + (U + 5V + 4w) |57\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |57\rangle - t |55\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 52| \\ \langle 53| \\ \langle 54| \\ \langle 55| \\ \langle 56| \\ \langle 57| \end{array} \begin{array}{c} |52\rangle \\ |53\rangle \\ |54\rangle \\ |55\rangle \\ |56\rangle \\ |57\rangle \end{array} \begin{pmatrix} U+5V & t & -t & 0 & 0 & 0 \\ t & U+5V & t & 0 & 0 & 0 \\ -t & t & U+5V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U+5V & t & -t \\ 0 & 0 & 0 & t & U+5V & t \\ 0 & 0 & 0 & -t & t & U+5V \end{pmatrix} + 4wI, \quad (\text{A.32})$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 52| \\ \langle 53| \\ \langle 54| \\ \langle 55| \\ \langle 56| \\ \langle 57| \end{array} \begin{array}{cccccc} |52\rangle & |53\rangle & |54\rangle & |55\rangle & |56\rangle & |57\rangle \\ \left(\begin{array}{cccccc} U+3V & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & U+4V & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & U+3V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U+3V & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & U+4V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & U+3V \end{array} \right) + 4wI. \quad (\text{A.33}) \end{array}$$

Estados com $N = 5$, $S_z = \pm 1/2$:

$$\begin{aligned} |58\rangle &= |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger |1\rangle, & |59\rangle &= |\uparrow\downarrow, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |60\rangle &= |\uparrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |61\rangle &= |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \\ |62\rangle &= |\uparrow\downarrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, & |63\rangle &= |\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tri}} |58\rangle &= -t(-|59\rangle - |60\rangle) + (2U + 8V + 5w) |58\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |58\rangle + t |60\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |59\rangle &= -t(-|58\rangle - |60\rangle) + (2U + 8V + 5w) |59\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 4V) |59\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |60\rangle &= -t(-|58\rangle - |59\rangle) + (2U + 8V + 5w) |60\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |60\rangle + t |58\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |61\rangle &= -t(-|62\rangle - |63\rangle) + (2U + 8V + 5w) |61\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |61\rangle + t |63\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |62\rangle &= -t(-|61\rangle - |63\rangle) + (2U + 8V + 5w) |62\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 4V) |62\rangle, \\ \mathcal{H}_{\text{tri}} |63\rangle &= -t(-|61\rangle - |62\rangle) + (2U + 8V + 5w) |63\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 2V) |63\rangle + t |61\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 58| \\ \langle 59| \\ \langle 60| \\ \langle 61| \\ \langle 62| \\ \langle 63| \end{array} \begin{array}{cccccc} |58\rangle & |59\rangle & |60\rangle & |61\rangle & |62\rangle & |63\rangle \\ \left(\begin{array}{cccccc} 2U+8V & t & t & 0 & 0 & 0 \\ t & 2U+8V & t & 0 & 0 & 0 \\ t & t & 2U+8V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2U+8V & t & t \\ 0 & 0 & 0 & t & 2U+8V & t \\ 0 & 0 & 0 & t & t & 2U+8V \end{array} \right) + 5wI, \quad (\text{A.36}) \end{array}$$

$$\mathcal{H}_{\text{lin}} = \begin{array}{c} \text{base} \\ \langle 58| \\ \langle 59| \\ \langle 60| \\ \langle 61| \\ \langle 62| \\ \langle 63| \end{array} \begin{array}{cccccc} |58\rangle & |59\rangle & |60\rangle & |61\rangle & |62\rangle & |63\rangle \\ \left(\begin{array}{cccccc} 2U+6V & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 2U+4V & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 2U+6V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2U+6V & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 2U+4V & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 2U+6V \end{array} \right) + 5wI. \end{array} \quad (\text{A.37})$$

Estados com $N = 6$:

$$|64\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\uparrow}^\dagger c_{3\downarrow}^\dagger |1\rangle, \quad (\text{A.38})$$

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} |64\rangle = (3U + 12V + 6w) |64\rangle = (\mathcal{H}_{\text{lin}} + 4V) |64\rangle. \quad (\text{A.39})$$

Referências Bibliográficas

- [1] A. S. Edelstein, “An overview of strongly correlated electron systems”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **256**, 430 (2003).
- [2] E. Y. Tsymbal, E. R. A. Dagotto, C.-B. Eom, and R. Ramesh, *Multifunctional Oxide Heterostructures*. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [3] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, “Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands”, *Proceedings of the Physical Society*, **49**, 59 (1937).
- [4] N. F. Mott and R. Peierls, “Discussion of the paper by de Boer and Verwey”, *Proceedings of the Physical Society*, **49**, 72 (1937).
- [5] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, “Metal-insulator transitions”, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039 (1998).
- [6] W. D. Haas and G. V. D. Berg, “The electrical resistance of gold and silver at low temperatures”, *Physica*, **3**, 440 (1936).
- [7] J. Kondo, “Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys”, *Progress of Theoretical Physics*, **32**, 37 (1964).
- [8] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press, 1993.
- [9] G. R. Stewart, “Heavy-fermion systems”, *Rev. Mod. Phys.*, **56**, 755 (1984).
- [10] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **64**, 189 (1986).
- [11] M. C. Gutzwiller, “Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals”, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 159 (1963).
- [12] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands”, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **276**, 238 (1963).
- [13] J. Kanamori, “Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals”, *Prog. Theor. Phys.*, **30**, 275 (1963).

- [14] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **277**, 237 (1964).
- [15] E. H. Lieb and F. Y. Wu, “Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension”, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1445 (1968).
- [16] P. W. Anderson, “New Approach to the Theory of Superexchange Interactions”, *Phys. Rev.*, **115**, 2 (1959).
- [17] A. Georges and G. Kotliar, “Hubbard model in infinite dimensions”, *Phys. Rev. B*, **45**, 6479 (1992).
- [18] A. Georges and W. Krauth, “Physical properties of the half-filled Hubbard model in infinite dimensions”, *Phys. Rev. B*, **48**, 7167 (1993).
- [19] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 13 (1996).
- [20] S. R. White, “Density matrix formulation for quantum renormalization groups”, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2863 (1992).
- [21] R. Blankenbecler, D. J. Scalapino, and R. L. Sugar, “Monte Carlo calculations of coupled boson-fermion systems. I”, *Phys. Rev. D*, **24**, 2278 (1981).
- [22] S. Schäfer and P. Schuck, “Dyson equation approach to many-body Green’s functions and self-consistent RPA: Application to the Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **59**, 1712 (1999).
- [23] M. Jemai, P. Schuck, J. Dukelsky, and R. Bennaceur, “Self-consistent random phase approximation: Application to the Hubbard model for finite number of sites”, *Phys. Rev. B*, **71**, 085115 (2005).
- [24] G. R. Stewart, “Heavy-fermion systems”, *Rev. Mod. Phys.*, **56**, 755 (1984).
- [25] E. Dagotto, “Correlated electrons in high-temperature superconductors”, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 763 (1994).
- [26] O. Morsch and M. Oberthaler, “Dynamics of Bose-Einstein condensates in optical lattices”, *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 179 (2006).
- [27] K. Held, O. K. Andersen, M. Feldbacher, A. Yamasaki, and Y.-F. Yang, “Band-structure meets many-body theory: the LDA+DMFT method”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 064202 (2008).

- [28] G. Biroli and G. Kotliar, “Cluster methods for strongly correlated electron systems”, *Phys. Rev. B*, **65**, 155112 (2002).
- [29] R. Higa and K. Asano, “Bond formation effects on the metal-insulator transition in the half-filled kagome Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **93**, 245123 (2016).
- [30] R. Schumann, “Analytical solution of extended Hubbard models on three- and four-site clusters”, *Physica C: Superconductivity*, **460-462**, 1015 (2007).
- [31] R. Schumann, “Rigorous solution of a Hubbard model extended by nearest-neighbour Coulomb and exchange interaction on a triangle and tetrahedron”, *Annalen der Physik*, **17**, 221 (2008).
- [32] J. Čisárová and J. Strečka, “Exact solution of a coupled spin–electron linear chain composed of localized Ising spins and mobile electrons”, *Physics Letters A*, **378**, 2801 (2014).
- [33] L. Gálisová and J. Strečka, “Magnetic Grüneisen parameter and magnetocaloric properties of a coupled spin–electron double-tetrahedral chain”, *Physics Letters A*, **379**, 2474 (2015).
- [34] A. B. Harris and R. V. Lange, “Single-Particle Excitations in Narrow Energy Bands”, *Phys. Rev.*, **157**, 295 (1967).
- [35] L. M. Falicov and R. A. Harris, “Two Electron Homopolar Molecule: A Test for Spin Density Waves and Charge Density Waves”, *The Journal of Chemical Physics*, **51**, 3153 (1969).
- [36] W.-H. Steeb, “Thermodynamic properties of a two-point doubly-degenerate Hubbard model”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **8**, L544 (1975).
- [37] W.-H. Steeb and E. Marsch, “Thermodynamics of a two-point doubly degenerate hubbard model in the half-filled case”, *physica status solidi (b)*, **78**, K39 (1976).
- [38] Y.-C. Cheng and K.-C. Liu, “Thermodynamic properties of a two-site Hubbard Hamiltonian: Half-filled-band case”, *Chinese J. Phys.*, **14**, 325 (1976).
- [39] M. A. Macedo and C. A. Macedo, “Thermodynamics of the Two-Atom Hubbard Model”, *Revista brasileira de Ensino de Física*, **21**, 321 (1999).
- [40] B. Alvarez-Fernández and J. A. Blanco, “The Hubbard model for the hydrogen molecule”, *European Journal of Physics*, **23**, 11 (2001).
- [41] C. Noce, M. Cuoco, and A. Romano, “Thermodynamical properties of the Hubbard model on finite-size clusters”, *Physica C: Superconductivity*, **282-287**, 1705 (1997).

- [42] J. Iglesias, M. Gusmão, M. Acquarone, A. Romano, and C. Noce, “Model calculation of the interaction terms and ground states of the extended Hubbard model on a dimer”, *Physica B: Condensed Matter*, **230-232**, 1047 (1997).
- [43] R. Schumann, “Thermodynamics of a 4-site Hubbard model by analytical diagonalization”, *Annalen der Physik*, **11**, 49 (2002).
- [44] M. Matlak, T. Słomska, and B. Grabiec, “Magnetic and superconducting competition within the Hubbard dimer. Exact solution”, *physica status solidi (b)*, **242**, 317 (2005).
- [45] B. Grabiec and M. Matlak, “Extended Hubbard model in a dimer Representation. I. Dimer Hamiltonian in the Large U Limit”, *Acta Physica Polonica A*, **101**, 537 (2002).
- [46] M. C. B. Souza and C. A. Macedo, “Thermodynamics properties of the Hubbard Model for a diatomic molecule AB”, *Scientia Plena*, **4**, 094401 (2008).
- [47] R. Schumann and D. Zwicker, “The Hubbard model extended by nearest-neighbor Coulomb and exchange interaction on a cubic cluster – rigorous and exact results”, *Annalen der Physik*, **522**, 419 (2010).
- [48] M. E. Amendola, A. Romano, and C. Noce, “Analytical diagonalization study of a two-orbital Hubbard model on a two-site molecule”, *Physica B: Condensed Matter*, **479**, 121 (2015).
- [49] M. Y. Ovchinnikova, “Spin Structures of the Hubbard Clusters and the Pseudogap”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**, 2845 (2013).
- [50] D. J. Carrascal, J. Ferrer, J. C. Smith, and K. Burke, “The Hubbard dimer: a density functional case study of a many-body problem”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, 393001 (2015).
- [51] E. Kamil, R. Schade, T. Pruschke, and P. E. Blöchl, “Reduced density-matrix functionals applied to the Hubbard dimer”, *Phys. Rev. B*, **93**, 085141 (2016).
- [52] S. Balasubramanian and J. K. Freericks, “Exact Time Evolution of the Asymmetric Hubbard Dimer”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **30**, 97 (2017).
- [53] T. Balcerzak and K. Szałowski, “Hubbard pair cluster in the external fields. Studies of the chemical potential”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **468**, 252 (2017).

- [54] T. Balcerzak and K. Szałowski, “Hubbard pair cluster in the external fields. Studies of the magnetic properties”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **499**, 395 (2018).
- [55] T. Balcerzak and K. Szałowski, “Hubbard pair cluster in the external fields. Studies of the polarization and susceptibility”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **512**, 1069 (2018).
- [56] T. Balcerzak and K. Szałowski, “Hubbard pair cluster with elastic interactions. Studies of thermal expansion, magnetostriction and electrostriction”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **531**, 121740 (2019).
- [57] H. Shiba and P. A. Pincus, “Thermodynamic Properties of the One-Dimensional Half-Filled-Band Hubbard Model”, *Physical Review B*, **5**, 1966 (1971).
- [58] K.-H. Heinig and J. Monecke, “Specific heat of the four-point hubbard model”, *physica status solidi (b)*, **49**, K139 (1972).
- [59] K.-H. Heinig and J. Monecke, “Magnetic properties of the four-point hubbard model”, *physica status solidi (b)*, **49**, K141 (1972).
- [60] J. D. Patterson, “Exact Eigenvalues of the Constant-Coupled One-Band Model with a Finite Number of Sites”, *Physical Review B*, **6**, 1041 (1972).
- [61] H. Shiba, “Thermodynamic Properties of the One-Dimensional Half-Filled-Band Hubbard Model. II: Application of the Grand Canonical Method”, *Progress of Theoretical Physics*, **48**, 2171 (1972).
- [62] D. Cabib and T. A. Kaplan, “Statistical Mechanics of the Half-Filled-Band Hubbard Model”, *Phys. Rev. B*, **7**, 2199 (1973).
- [63] T. L. Einstein, “Short-chain model of chemisorption: Exact and approximate results”, *Phys. Rev. B*, **11**, 577 (1975).
- [64] W. Löser and W. Tiersch, “Thermodynamics of Finite Non-Half-Filled-Band Hubbard Rings”, *physica status solidi (b)*, **74**, K43 (1976).
- [65] Y.-C. Cheng and S.-H. Chen, “Chemical potential and magnetic susceptibility of a two-site hubbard hamiltonian with arbitrary electron density”, *Physica B+C*, **85**, 299 (1976).
- [66] W. Löser, “Thermodynamic properties of a finite disordered hubbard cluster”, *physica status solidi (b)*, **83**, 299 (1977).

- [67] S.-H. Chen and Y.-C. Cheng, “Magnetic Susceptibility of A Non-Half-Filled Extended Hubbard Linear Chain: Effect of More-Distant Interactions”, *Chinese J. Phys.*, **17**, 149 (1979).
- [68] J. Spalek, A. Oleś, and K. Chao, “Thermodynamic properties of a two-site Hubbard model with orbital degeneracy”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **97**, 552 (1979).
- [69] A. Oleś, J. Spalek, and K. Chao, “Thermodynamic properties of small extended Hubbard rings”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **97**, 565 (1979).
- [70] J. Rössler, B. Fernández, and M. Kiwi, “Exact ground-state behavior of a four-atom generalized Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **24**, 5299 (1981).
- [71] D. Newman, K. Chan, and B. Ng, “On cyclic region solutions of the Hubbard model”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **45**, 643 (1984).
- [72] Y. Ishii and S. Sugano, “Electronic States and Geometrical Structures of Hubbard Clusters”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**, 3895 (1984).
- [73] L. M. Falicov and R. H. Victora, “Exact solution of the Hubbard model for a four-center tetrahedral cluster”, *Phys. Rev. B*, **30**, 1695 (1984).
- [74] J. Callaway, D. P. Chen, and R. Tang, “The Hubbard model for small clusters”, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **3**, 91 (1986).
- [75] J. Callaway, D. P. Chen, and R. Tang, “Ground-state and thermodynamic properties of the Hubbard model applied to small clusters”, *Phys. Rev. B*, **35**, 3705 (1987).
- [76] C. Chen, A. Reich, and L. M. Falicov, “Surface properties of a heavy-fermion system: An exact many-body solution to a periodic-cluster Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **38**, 12823 (1988).
- [77] A. M. S. Macêdo, M. D. Coutinho, and C. A. Macêdo, “Numerical studies of Hubbard clusters: exact diagonalization and Monte-Carlo simulation”, *Brazilian Journal of Physics*, **21**, 121 (1991).
- [78] J. Yepez, “A symbol solution of the Hubbard model for small clusters.” *Physics PhD Program*. Brandeis University, October 31, 1991 (unpublished).
- [79] G. M. Pastor, R. Hirsch, and B. Mühlischlegel, “Electron correlations, magnetism, and structure of small clusters”, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3879 (1994).

- [80] M. Cuoco, C. Noce, and A. Romano, “On the symmetries of the Hubbard model: application to finite-size clusters”, *Czechoslovak Journal of Physics*, **46**, 1875 (1996).
- [81] G. M. Pastor, R. Hirsch, and B. Mühlischlegel, “Magnetism and structure of small clusters: An exact treatment of electron correlations”, *Phys. Rev. B*, **53**, 10382 (1996).
- [82] C. Noce and M. Cuoco, “Exact-diagonalization method for correlated-electron models”, *Phys. Rev. B*, **54**, 13047 (1996).
- [83] M. Cuoco, C. Noce, and A. Romano, “Ferromagnetism in Hubbard Chains”, *Acta Physica Polonica A*, **91**, 387–390 (1997).
- [84] J. L. Ricardo-Chávez, F. López-Urías, and G. M. Pastor, *Thermal Properties of Magnetic Clusters*, pp. 23–32. Boston, MA: Springer US, 2001.
- [85] F. O. Freire and C. A. Macedo, “Properties of the one-dimensional half-filled-band extended Hubbard model”, *Journal of Physics: Conference Series*, **200**, 012108 (2010).
- [86] J. Yepez, “Lecture notes: Fermi-Hubbard model.” *Course Phys 711: Topics in Particles and Fields*. Lecture notes of the Department of Physics and Astronomy, University of Hawai’i at Mānoa, 2013 (unpublished).
- [87] R. Juliano, A. de Arruda, and L. Craco, “Coexistence and competition of on-site and intersite Coulomb interactions in Mott-molecular-dimers”, *Solid State Communications*, **227**, 51 (2016).
- [88] K. Szałowski, T. Balcerzak, M. Jaščur, A. Bobák, and M. Žukovicb, “Exact diagonalization study of an extended hubbard model for a cubic cluster at quarter filling”, *Acta Physica Polonica A*, **131**, 1012 (2017).
- [89] W. N. Mei and Y. C. Lee, “Cluster approach to the extended Hubbard model”, *Physical Review B*, **24**, 1111 (1981).
- [90] D. Antoniou and A. H. MacDonald, “Large-U cluster-Hamiltonian expansion of the Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **53**, 6855 (1996).
- [91] D. Shu-Sa and G. Shi-Jian, “Fermionic Concurrence in the Extended Hubbard Model”, *Chinese Physics Letters*, **22**, 804 (2005).
- [92] O. P. Matveev and A. M. Shvaika, “Charge and Magnetic States for the Hubbard Model on a Three-Site Cluster”, *Journal of Physical Studies*, **10**, 208 (2006).

- [93] C. C. Chen, “Thermodynamic and correlation functions of half-filled-band Hubbard dimer, dimerized, and uniform Hubbard chains”, *Phys. Rev. B*, **16**, 1312 (1977).
- [94] A. M. Shvaika, “Strong-coupling approach for strongly correlated electron systems”, *Phys. Rev. B*, **62**, 2358 (2000).
- [95] A. Avella, F. Mancini, and T. Saikawa, “The 2-site Hubbard and t-J models”, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, **36**, 445 (2003).
- [96] Y. Ohta, K. Tsutsui, W. Koshibae, and S. Maekawa, “Exact-diagonalization study of the Hubbard model with nearest-neighbor repulsion”, *Phys. Rev. B*, **50**, 13594 (1994).
- [97] F. Becca, A. Parola, and S. Sorella, “Ground-state properties of the Hubbard model by Lanczos diagonalizations”, *Phys. Rev. B*, **61**, R16287 (2000).
- [98] S. X. Yang, H. Fotso, J. Liu, T. A. Maier, K. Tomko, E. F. D’Azevedo, R. T. Scalettar, T. Pruschke, and M. Jarrell, “Parquet approximation for the 4×4 Hubbard cluster”, *Phys. Rev. E*, **80**, 046706 (2009).
- [99] T. X. R. Souza and C. A. Macedo, “Ferromagnetic Ground States in Face-Centered Cubic Hubbard Clusters”, *PLOS ONE*, **11**, 1 (2016).
- [100] J. E. Hirsch, “Charge-Density-Wave to Spin-Density-Wave Transition in the Extended Hubbard Model”, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2327 (1984).
- [101] F. Hofmann and M. Potthoff, “Doublon dynamics in the extended Fermi-Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **85**, 205127 (2012).
- [102] H. T. Diep, ed., *Frustrated Spin Systems*. Singapore: World Scientific, 2nd ed., 2013.
- [103] A. P. Ramirez, “Strongly Geometrically Frustrated Magnets”, *Annual Review of Materials Science*, **24**, 453 (1994).
- [104] R. Moessner, “Magnets with strong geometric frustration”, *Canadian Journal of Physics*, **79**, 1283 (2001).
- [105] R. Moessner and A. P. Ramirez, “Geometrical frustration”, *Physics Today*, **59**, 24 (2006).
- [106] A. A. Zvyagin, “New physics in frustrated magnets: Spin ices, monopoles, etc. (Review Article)”, *Low Temperature Physics*, **39**, 901 (2013).

- [107] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, “Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials”, *Science*, **294**, 1495 (2001).
- [108] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, and D. G. Nocera, “A Structurally Perfect $S = 1/2$ Kagomé Antiferromagnet”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 13462 (2005).
- [109] H. He, W. Müller, and M. C. Aronson, “New Kagome Metal $\text{Sc}_3\text{Mn}_3\text{Al}_7\text{Si}_5$ and Its Gallium-Doped Analogues: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties”, *Inorganic Chemistry*, **53**, 9115 (2014).
- [110] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. de Vries, and A. Harrison, “ ^{17}O NMR Study of the Intrinsic Magnetic Susceptibility and Spin Dynamics of the Quantum Kagome Antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 087202 (2008).
- [111] J. G. Rau and M. J. Gingras, “Frustrated Quantum Rare-Earth Pyrochlores”, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **10**, 357 (2019).
- [112] L. Balents, “Spin liquids in frustrated magnets”, *Nature*, **464**, 199 (2010).
- [113] H. Tasaki, “The Hubbard model - an introduction and selected rigorous results”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **10**, 4353 (1998).
- [114] S. G. Ovchinnikov and V. V. Val’kov, *Hubbard Operators in the Theory of Strongly Correlated Electrons*. Published by Imperial College Press and Distributed by World Scientific Publishing Co., Aug 2004.
- [115] E. Pavarini, E. Koch, J. van den Brink, and G. Sawatzky, *Quantum Materials: Experiments and Theory*, vol. 6 of *Modeling and Simulation*. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Sep 2016.
- [116] E. Pavarini, E. Koch, and P. Coleman, *Many-Body Physics: From Kondo to Hubbard*, vol. 5 of *Modeling and Simulation*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Sep 2015.
- [117] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. Series in Modern Condensed Matter Physics, Singapore: World Scientific, 1999.
- [118] F. H. L. Essler, H. Frahm, F. Göhmann, A. Klümper, and V. E. Korepin, *The One-Dimensional Hubbard Model*. Cambridge University Press, 2005.
- [119] T. Sato and H. Tsunetsugu, “Doublon dynamics of the Hubbard model on a triangular lattice”, *Phys. Rev. B*, **90**, 115114 (2014).

- [120] R. Rausch and M. Potthoff, “Filling-dependent doublon dynamics in the one-dimensional Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **95**, 045152 (2017).
- [121] K. Karlová, J. Strečka, and T. Madaras, “The Schottky-type specific heat as an indicator of relative degeneracy between ground and first-excited states: The case study of regular Ising polyhedra”, *Physica B: Condensed Matter*, **488**, 49 (2016).
- [122] M. Isoda, “A mechanism for the downturn in inverse susceptibility in triangle-based frustrated spin systems”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 315202 (2008).
- [123] D. Vollhardt, “Characteristic Crossing Points in Specific Heat Curves of Correlated Systems”, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1307 (1997).
- [124] N. Chandra, M. Kollar, and D. Vollhardt, “Nearly universal crossing point of the specific heat curves of Hubbard models”, *Phys. Rev. B*, **59**, 10541 (1999).
- [125] T. Ohashi, N. Kawakami, and H. Tsunetsugu, “Mott Transition in Kagomé Lattice Hubbard Model”, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 066401 (2006).
- [126] M. Potthoff, “Self-energy-functional approach: Analytical results and the Mott-Hubbard transition”, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, **36**, 335 (2003).
- [127] M. Potthoff, M. Aichhorn, and C. Dahnken, “Variational Cluster Approach to Correlated Electron Systems in Low Dimensions”, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 206402 (2003).
- [128] N.-H. Tong, “Extended variational cluster approximation for correlated systems”, *Phys. Rev. B*, **72**, 115104 (2005).
- [129] D. Sénéchal, *Cluster Perturbation Theory*, pp. 237–270. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.