

III - Modelo de Hubbard

Quando o potencial da rede cristalina não pode ser desprezado, e a suposição de elétrons quase livres não é uma boa aproximação é preciso partir para uma outra descrição.

Isso é geralmente o caso para:

• Metais de transição: Nesse caso, é comum termos bandas de caráter predominantemente determinadas pelos orbitais d ~~s~~ parcialmente preenchidos. Os orbitais d têm a característica de

(i) Serem mais compactos que os orbitais s ou p e, portanto, são mais ~~o~~ fortemente ligados aos íons da rede \Rightarrow aproximação de elétrons quase livres é ruim

(ii) Além disso, por serem mais compactos, a repulsão coulombiana entre elétrons nesses orbitais é mais forte que em orbitais s e p \Rightarrow efeitos de interação de curto alcance são intensos

• Terras raras ou actínídeos: Bandas ou orbitais localizados de carácter f ($4f \rightarrow$ terras raras; $5f \rightarrow$ actínídeos) parcialmente preenchidos.

(i) As mesmas considerações sobre a natureza compacta e a intensidade da interacção coulombiana local se aplicam a esses compostos. Esses efeitos são aqui mais fortes ainda que nos metais de transição.

(ii) Diferentemente dos metais - d, aqui a interacção spin-órbita é bem mais intensa (pois Z é maior) e as orbitais locais são determinadas após a consideração da física atômica dos iões, que são posteriormente embutidos na matriz metálica.

Em suma:

\Rightarrow O aumento da importância das interacções locais entre os elétrons vai dar origem a uma série de novos efeitos físicos nesses compostos.

O modelo de Hubbard é usualmente encarado como o modelo mais simples a capturar pelo menos um pouco da física dos compostos de metais de transição (para os actínides e terras raras, ver adiante nos modelos de Anderson e Kondo).

O primeiro passo para se construir o MH é assumir uma descrição de "tight binding" para uma banda derivada de orbitais não-degenerados (um por sítio, podendo abrigar um elétron de spin \uparrow ou um elétron de spin \downarrow ou os dois ou nenhum). Esses orbitais são, na verdade, os orbitais de Wannier. (Para maiores explicações sobre "tight binding" e orbitais de Wannier, ver Ashcroft + Mermin, "Solid State Physics"). A descrição segundo-quantizada dessa banda é dada por:

$$H_0 = -t \sum_{i, \delta} (c_{i+\delta}^\dagger c_i + H.c.)$$

Na notação acima i denota um sítio da rede (vamos supor, por simplicidade, uma rede de Bravais simples), δ é um vetor que liga i aos seus primeiros vizinhos (também fazemos a hipótese simplificada de haver amplitude de transferência ou "hopping" apenas entre primeiros vizinhos), σ denota o spin do elétron, t é a amplitude de "hopping" e

"H.c." representa o Hermitiano conjugado do termo anterior.

A amplitude $-t$ deve ser encarada como o elemento de matriz da parte do Hamiltoniano que é operador de um ~~o~~ corpo, entre os estados de Wannier dos primeiros vizinhos, p. ex.

$$-t = \int d^3r \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \phi(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta})$$

onde $U(\vec{r})$ é o potencial iônico.

• Assim é acrescentado um termo de energia local

$$E_0 \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$$

que determina a energia do orbital local

• O modelo acima pode ser feito mais realista com a inclusão de mais de um orbital de Wannier por sítio, "hopping" entre sítios mais afastados, etc.

Obviamente os operadores $c_{i\sigma}^\dagger, c_{i\sigma}$ satisfazem:

$$\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} = \{c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma'}^\dagger\} = 0$$

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

A transformação para a base de quasi-momenta \vec{k} (é a primeira zona de Brillouin apropriada à rede de Bravais em questão) "diagonaliza" H_0 :

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger, \text{ etc.}$$

Acima, N_s é o número de sítios da rede.

Vamos também assumir que $|\vec{\delta}| = 1$.

Segue que:

$$H_0 = -t \sum_{i\sigma} \left[\frac{1}{N_s} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{R}_i + \vec{\delta})} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{p}\sigma} + \text{H.c.} \right]$$

$$\text{Usando } \sum_i \frac{e^{i(\vec{p}-\vec{k}) \cdot \vec{R}_i}}{N_s} = \delta_{\vec{p}, \vec{k}}$$

$$\Rightarrow H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \left(-t \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \text{H.c.}$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \left[-2t \sum_{\vec{\delta}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\delta}) \right] c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \equiv \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}$$

Para uma rede cúbica simples em 3-D

$$E_{\vec{k}} = -2t [\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z]$$

Isso corresponde ao Hamiltoniano de uma banda de dispersão $E_{\vec{k}}$

Podemos agora adicionar interações. De modo geral, se $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ representa a interação coulombiana entre elétrons em \vec{r}_i e \vec{r}_j , devemos calcular os elementos de matriz:

~~$$\langle ij | V | lm \rangle = \int d^3r d^3r' \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_j) V(\vec{r} - \vec{r}') \times \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_m)$$~~

$$\langle ij | V | lm \rangle = \int d^3r d^3r' \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_j) V(\vec{r} - \vec{r}') \times \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_m)$$

Como a interação coulombiana decai com a distância e como os orbitais são (supostamente) razoavelmente localizados perto dos sítios em que são centrados, é claro que o termo:

$$\langle ij | V | ij \rangle \text{ é o maior deles pois envolve}$$

apenas orbitais em um só sítio.

Se chamarmos esse elemento de matriz de

$$U \equiv \langle j j | v | j j \rangle$$

de dá origem ao termo:

$$H_1 = \frac{U}{2} \sum_{j \sigma \sigma'} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'} c_{j\sigma}$$

Por anti-simetria de $c_{j\sigma'} c_{j\sigma}$ (e $c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger$) segue que $\sigma = -\sigma'$:

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{U}{2} \sum_{j\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{j-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} c_{j\sigma} \\ &= U \sum_j c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{j\uparrow} \end{aligned}$$

$$= U \sum_j c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

A origem física desse termo é óbvia. Ele leva em conta a interação coulombiana entre os elétrons quando eles ocupam um mesmo orbital (com spins opostos, obviamente).

O Hamiltoniano simplificado:

$$H = H_0 + H_1 = -t \sum_{i\delta\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

é chamado de Hamiltoniano de Hubbard ou modelo de Hubbard.

Vejam os alguns limites desse modelo

(U=0)

(i) Não-interagente! Já vimos que isso corresponde a uma banda "tight-binding". Se o número de elétrons n é menor que $2N_s$ (banda parcialmente preenchida) \Rightarrow sistema metálico.

(ii) Limite atômico: ($\frac{U}{t} \rightarrow \infty$) Nesse caso, temos apenas

$$H_1 = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

e os sítios são desacoplados. Para cada sítio temos:

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 0 \Rightarrow E_0 = 0$$

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 1 \Rightarrow E_2 = U$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{\uparrow} = 1 ; n_{\downarrow} = 0 \\ n_{\uparrow} = 0 ; n_{\downarrow} = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow E_1 = 0$$

Os sítios duplamente ocupados são proibidos no limite $U \rightarrow +\infty$ e só há sítios vazios ou com ocupação simples.

Se $N = N_s$ (1 e^- por sítio), devido ao vínculo de $U \rightarrow \infty$, esses e^- 's não podem se mover de sítio para sítio, e o sistema é isolante

Também é intuitivo que como para $N = N_s$:

$$(i) \frac{t}{U} = \infty \Rightarrow \text{METAL}$$

$$(ii) \frac{t}{U} = 0 \Rightarrow \text{ISOLANTE}$$

O sistema deve exibir uma TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE P/ ALGUM $U = U_c$. Essa transição é a chamada transição de Mott-Hubbard e é intensivamente estudada até hoje.

NOTAS :

(a) Exemplo ~~Sílica~~ ~~real~~ onde se supõe que essa transição tenha a natureza descrita acima e é dado pelo óxido de vanádio V_2O_3 . Nesse caso, faz-se a sintonia ~~de~~ da razão $\frac{t}{U}$ através

da aplicação de pressão (externa ou química, essa última sendo caracterizada pela substituição de V ou O por um ión de tamanho diferente que expande ou comprime a rede). Mesmo nesse caso do V_2O_3 não está clara toda a física do sistema pois acredita-se que o modelo simplificado de Hubbard ~~é~~ é insuficiente, por supor apenas orbitais não-degenerados. ESSE É AINDA UM PROBLEMA ABERTO.

50
-9-

(b) Embora não ~~exista~~ haja uma solução exata do MH em dimensões $D \geq 2$, nem mesmo um consenso sobre uma solução aproximada adequada, existe uma solução exata para $D=1$ (Lieb+Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968)). Curiosamente, nesse caso, $U_c = 0$, ou seja, qualquer valor de U , não importa quão pequeno, torna o sistema semi-preenchido um isolante!

. Modelos de Heisenberg com "superexchange":

Mesmo o sistema semi-preenchido e com U suficientemente grande, de tal forma que $U \gg U_c$ e que os graus de liberdade de carga dos elétrons estejam essencialmente congelados, não é trivial. Isso porque restam os graus de liberdade de spin.

Na verdade, há 2^{N_s} estados possíveis:

$$|\sigma_1 \dots \sigma_{N_s}\rangle = a_{\pm\sigma_1}^+ a_{\pm\sigma_2}^+ \dots a_{\pm\sigma_{N_s}}^+ |0\rangle$$

correspondentes a todos os valores possíveis de $(\sigma_1 \dots \sigma_{N_s})$.

Se U é muito grande mas não infinito, essa degenerescência é levantada pelo termo de "hopping" ~~interação~~.

Isso pode ser calculado em teoria de perturbação de 2ª ordem (o termo de 1ª ordem é obviamente nulo)

$$H^{\text{PERT}(2)} = P_1 H_0 P_2 \frac{1}{E_0 - H_0} P_2 H_0 P_1$$

onde P_1 e P_2 projetam nos sub-espacos de ocupação simples e no seu complemento, respectivamente e H_0 e H_1 são os termos de "hopping" e interação do MH já definidos.

Uma forma mais familiar é:

$$H_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_m \frac{\langle \alpha | H_0 | m \rangle \langle m | H_0 | \beta \rangle}{E_0 - E_m}$$

Os estados $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ representam estados quaisquer do sub-espaço de ocupação simples (grados por $|\sigma_1, \dots, \sigma_N\rangle$). Os ~~estados~~ estados $|m\rangle$ são estados gerados pela aplicação de H_0 (Hamiltonianos de "hopping") no subespaço $|\sigma_1, \dots, \sigma_N\rangle$. Obviamente os estados $|m\rangle$ correspondem à destruição de um elétron num sítio e à sua criação num primeiro vizinho, preservando o spin. A energia E_m é obviamente dada por \underline{U} e ~~Logo~~ $E_0 = 0$

$$\Rightarrow H_{\alpha\beta}^{(2)} = -\frac{1}{U} \sum_m \langle \alpha | H_0 | m \rangle \langle m | H_0 | \beta \rangle$$

Podemos agora estender a soma sobre $|m\rangle$ a todos os estados do espaço de Hilbert, porque, para aqueles estados que não correspondem à presença de 1 sítio duplamente ocupado, o elemento de matriz ~~o~~ $\langle m | H_0 | \beta \rangle$ é nulo.

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}^{(2)} &= -\frac{1}{U} \sum_m \langle \alpha | H_0 | m \rangle \langle m | H_0 | \beta \rangle \\ &= -\frac{1}{U} \langle \alpha | H_0^2 | \beta \rangle \end{aligned}$$

Agora:

$$H_0 = t^2 \sum_{\substack{i, \delta, \sigma \\ j, \delta', \sigma'}} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta, \sigma} + c_{i+\delta, \sigma}^\dagger c_{i\sigma}) (c_{j\sigma'}^\dagger c_{j+\delta, \sigma'} + c_{j+\delta, \sigma'}^\dagger c_{j\sigma'})$$

Temos termos do tipo:

$$c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta, \sigma} c_{j\sigma'}^\dagger c_{j+\delta, \sigma'}$$

que só é não-nulo no sub-espaço de ocupação simples
 \mathcal{R} :

$$\left. \begin{array}{l} i = j + \vec{\delta} \\ i + \vec{\delta} = j \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{\delta} = -\vec{\delta}$$

$$\Rightarrow \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta, \sigma} c_{i+\delta, \sigma'}^\dagger c_{i\sigma'}$$

$$= \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{i+\delta, \sigma} c_{i+\delta, \sigma'}^\dagger = - \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{i+\delta, \sigma'}^\dagger c_{i+\delta, \sigma}$$

$$+ \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} = 1 - \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{i+\delta, \sigma'}^\dagger c_{i+\delta, \sigma}$$

quando calculado no espaço de ocupação simples. O termo acima pode ser escrito como:

$$\sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \lambda, \mu}} [\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\lambda}] c_{i\alpha}^\dagger c_{i\beta} c_{i+\delta, \lambda}^\dagger c_{i+\delta, \mu} = (*)$$

Vamos agora usar a seguinte identidade:

$$\delta_{\kappa\mu} \delta_{\beta\lambda} = \frac{1}{2} [\delta_{\kappa\beta} \delta_{\lambda\mu} + \vec{\sigma}_{\kappa\beta} \cdot \vec{\sigma}_{\lambda\mu}]$$

(ou prova a seguir). Segue que:

$$(*) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\beta \\ \lambda\mu}} [\delta_{\kappa\beta} \delta_{\lambda\mu} + \vec{\sigma}_{\kappa\beta} \cdot \vec{\sigma}_{\lambda\mu}] c_{i\kappa}^+ c_{i\beta} c_{i+\delta,\lambda}^+ c_{i+\delta,\mu}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} c_{i\kappa}^+ c_{i\kappa} c_{i+\delta,\lambda}^+ c_{i+\delta,\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\beta \\ \lambda\mu}} (c_{i\kappa}^+ \vec{\sigma}_{\kappa\beta} c_{i\beta}) \cdot (c_{i+\delta,\lambda}^+ \vec{\sigma}_{\lambda\mu} c_{i+\delta,\mu})$$

$\frac{1}{2}$ no sub-espaço de ocupação simples

Portanto:

$$\sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^+ c_{i+\delta\sigma} c_{i+\delta\sigma'}^+ c_{i\sigma'} = \frac{1}{2} - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta}$$

onde $\vec{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\beta} c_{i\kappa}^+ \vec{\sigma}_{\kappa\beta} c_{i\beta}$, que, no sub-espaço de

ocupação única têm a mesma ação que o operador de spin com $S = \frac{1}{2}$ (Prove isso). Juntando-se

todos os outros termos obtemos (a menos de uma constante irrelevante):

$$H^{(2)} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde $\langle ij \rangle$ indica que i e j são primeiros vizinhos e a soma é sobre todos os pares distintos de primeiros vizinhos.

Esse é o chamado Hamiltoniano de Heisenberg e é o mais famoso Hamiltoniano de spin.

Importante:

$J = \frac{4t^2}{U} > 0 \Rightarrow$ Spins vizinhos tendem a assumir valores opostos da projeção em z , a fim de minimizar a energia

\Rightarrow Tendência a ordenamento anti-ferromagnético

Isso indica que o modelo de Hubbard semi-preenchido tem uma forte tendência ao ANTI-FERROMAGNETISMO.

Esse tipo de interação AFM entre vizinhos é chamado de SUPEREXCHANGE (P.W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2, 195) e é sempre AFM.

Quando os orbitais são completamente ortogonais, a interação coulombiana dá origem a uma outra interação magnética, que é chamada de

EXCHANGE DIRETA (esse é o efeito de troca usual).
 Esse efeito será visto nas listas de exercícios. Ele é sempre Ferromagnético ($J < 0$) e é o remanescente das regras de Hund da teoria atômica.
 Esses dois tipos de EXCHANGE (e outros) competem para determinar o sinal de J .

Notas:

(a) Vários óxidos de metais de transição (MnO , NiO , La_2CuO_4 , etc.) que são usualmente descritos por modelos de Hubbard semi-preenchidos são ISOLANTES AFM, o que concorda com a teoria acima.

(b) O modelo de Heisenberg é resolvido exatamente em 1-D ^($S=1/2$) apenas e sabe-se que o estado fundamental não é ordenado, mas crítico.

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = \frac{(-1)^{i-j}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \rightarrow \infty$$

(c) Note que a origem física de J é coulombiana e não tem nada a ver com a interação dipolo-dipolo entre spins que é muito mais fraca e não poderia explicar NUNCA a magnitude das temperaturas críticas observadas pois $T_c \sim |J|$

Prova de:

$$\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\lambda} = \frac{1}{2} [\delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\mu} + \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \vec{\sigma}_{\lambda\mu}]$$

Sabe-se que as matrizes de Pauli $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ e a identidade formam uma base completa para matrizes Hermitianas 2×2 :

$$M = m_0 \tilde{I} + \vec{m} \cdot \vec{\sigma}$$

onde \tilde{I} é a identidade 2×2 . Os coeficientes (m_0, \vec{m}) são dados por:

$$\text{tr} M = m_0 \text{tr} \tilde{I} = 2m_0 \quad \text{já que } \text{tr}(\vec{\sigma}) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{e } \text{tr}(M\sigma_a) &= m_0 \text{tr}(\sigma_a \sigma_b) = m_b \text{tr}(\delta_{ab} + i\epsilon^{abc} \sigma_c) \\ &= m_a \cdot 2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m_0 = \frac{1}{2} \text{tr} M \\ m_a = \frac{1}{2} \text{tr}(M\sigma_a) \end{cases}$$

$$\Rightarrow M = \frac{1}{2} \text{tr} M \tilde{I} + \frac{1}{2} \text{tr}(M\sigma_a) \sigma_a$$

$$\Rightarrow M_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} M_{\lambda\mu} \delta_{\lambda\mu} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} M_{\lambda\mu} (\sigma_a)_{\lambda\mu} (\sigma_a)_{\alpha\beta}$$

Como $M_{\alpha\beta}$ é arbitrária :

$$\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\lambda} = \frac{1}{2} [\delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\mu} + \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \vec{\sigma}_{\lambda\mu}]$$



Finalmente, se $N < N_s$ (menos de um elétron por sítio) e $U \gg t$, podemos derivar um Hamiltoniano efetivo para energias $E \ll U$ que é:

$$H_{tJ} = -t \sum_{\langle ij \rangle} P (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) P + \left(\frac{4t^2}{U} \right) \sum_{\langle ij \rangle} [\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{n_i n_j}{4}]$$

onde P é um projetor no sub-espaço de ocupações simples ou sítios vazios. Esse Hamiltoniano é conhecido como modelo $t-J$ e é muito usado por representar um modelo mais simples que o modelo de Hubbard.

Tanto o modelo de Hubbard quanto o $t-J$, em $D=2$ são muito estudados como boas descrições dos planos de CuO_2 nos supercondutores de alta temperatura crítica ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, etc.) e também nesse contexto (e principalmente nele) a ausência de consenso sobre as propriedades físicas do modelo é quase total (Lopez, 1998).