

Solução dos problemas de Introdução ao Magnetismo Escola de Inverno do IFGW 2015

1. Considere o modelo de Hubbard para dois sítios a e b , representando dois íons em uma rede. O modelo supõe que existe apenas um orbital por sítio, que pode ser ocupado por zero, um ou dois elétrons. Quando ocupado por um elétron, a projeção em z de spin σ do mesmo pode apontar para cima ($\sigma = \uparrow$) ou para baixo ($\sigma = \downarrow$). As funções de onda espaciais dos orbitais são $\phi_a(\mathbf{r})$ e $\phi_b(\mathbf{r})$. Na notação de Dirac, podemos usar os kets $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Supomos que os orbitais são ortogonais $\langle a|b\rangle = 0$. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$H = H_a + H_b + V_{ab}. \quad (1)$$

O termo H_i corresponde à energia do sítio $i = a$ ou b e V_{ab} descreve processos entre os sítios. Quando não há nenhum elétron no sítio i , sua energia é zero. Quando há apenas um elétron no sítio i , sua energia é E_0 (independente de i) e quando há dois elétrons num mesmo sítio, sua energia é $2E_0 + U$. A energia $U > 0$ aqui corresponde à energia de interação coulombiana entre os elétrons quando no mesmo sítio

$$U = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (2)$$

Finalmente, o termo V_{ab} corresponde à possibilidade de um elétron saltar de um sítio ao outro, mantendo sua projeção de spin ao fazê-lo. Vamos supor que

$$\langle a|V_{ab}|b\rangle = \langle b|V_{ab}|a\rangle = -t. \quad (3)$$

Vamos focar no caso em que há ao todo apenas dois elétrons no sistema.

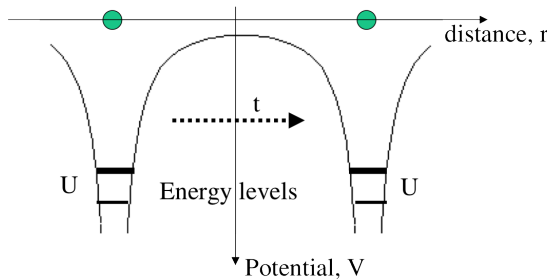


Figura 1: Modelo de Hubbard de dois sítios.

(a) Como o Hamiltoniano comuta com os spins dos elétrons, podemos trabalhar na base de spin total $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ bem definido. Escreva a parte de spin (normalizada) das funções de onda que correspondem ao spin total $S = 0$ e $M_S = 0$ (singleto) e $S = 1$ e $M_S = -1, 0$, ou $+1$ (triplete), onde $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$ e M_S é a projeção do spin total em z . Determine se cada função de onda é simétrica ou anti-simétrica sob permutação dos spins.

(b) A função de onda total deve ser anti-simétrica sob a permutação simultânea de variáveis de spins e de coordenadas espaciais. Escreva as partes espaciais que correspondem a cada parte de spin determinada no item (a).

(c) Encontre a matriz correspondente a H no sub-espço do triplete e ache as auto-energias e auto-funções de H .

(d) Encontre a matriz correspondente a H no sub-espço do singleto e ache as auto-energias e auto-funções de H .

(e) Ordene em ordem crescente as auto-energias dos itens (c) e (d). Qual são os spins totais do estado fundamental e do primeiro estado excitado?

(f) Mostre que no limite relevante para isolantes de Mott $U \gg t$, os dois estados de mais baixa energia tem pequena probabilidade de se encontrar dupla ocupação de cada um dos sítios. Em outras palavras, os elétrons estão fortemente confinados a cada sítio, caracterizando um isolante.

(g) Encontre a diferença $\Delta E \equiv J$ entre os estados de mais baixa energia no limite $U \gg t$, relevante para isolantes de Mott. Mostre que o sub-espço desses dois estados de energia mais baixos pode ser descrito pelo Hamiltoniano efetivo

$$H_{eff} = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \text{const.}, \quad (4)$$

onde $J > 0$. Esse é o mecanismo de “supertroca” (“superexchange”).

Solução:

(a) Com a notação geral $|S, M_S\rangle$, o singlete é

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle),$$

e o tripleto é

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\uparrow, \uparrow\rangle, \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle), \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow, \downarrow\rangle. \end{aligned}$$

Evidentemente, o singlete é anti-simétrico e o tripleto é simétrico.

(b) Para que a função de onda total seja anti-simétrica, a parte espacial tem que ser simétrica para o singlete e anti-simétrica para o tripleto. A única combinação possível para o tripleto é

$$|T\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ab\rangle - |ba\rangle).$$

Já o singlete admite os seguintes estados espaciais

$$\begin{aligned} |S_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|ab\rangle + |ba\rangle), \\ |S_a\rangle &= |aa\rangle, \\ |S_b\rangle &= |bb\rangle. \end{aligned}$$

Há, portanto, ao todo, 3 estados tripleto e 3 estados singlete.

(c) O Hamiltoniano H atua apenas na parte espacial. O único elemento de matriz a ser calculado, portanto, é

$$\langle T|H|T\rangle = \langle T|H_a + H_b|T\rangle = 2E_0.$$

Note que V_{ab} conecta $|T\rangle$ com os estados $|S_a\rangle$ e $|S_b\rangle$, mas a parte de spin garante que os estados totais são ortogonais. O sub-espço do tripleto tem energia $2E_0$ e é triplamente degenerado com auto-valores $|T\rangle \otimes |1, M_S\rangle$.

(d) No sub-espço do singlete a atuação de H_i , que é diagonal, nos dá $2E_0$ para o estado $|S_0\rangle$ e $2E_0 + U$ para os estados $|S_a\rangle$ e $|S_b\rangle$. A atuação de V_{ab} é fora da diagonal. Temos que

$$\begin{aligned} V_{ab}|S_0\rangle &= -t \frac{2}{\sqrt{2}} (|aa\rangle + |bb\rangle), \\ V_{ab}|S_a\rangle &= -t (|ab\rangle + |ba\rangle), \\ V_{ab}|S_b\rangle &= -t (|ab\rangle + |ba\rangle). \end{aligned}$$

Logo

$$\begin{aligned} \langle S_a|V_{ab}|S_0\rangle &= -\sqrt{2}t = \langle S_0|V_{ab}|S_a\rangle, \\ \langle S_b|V_{ab}|S_0\rangle &= -\sqrt{2}t = \langle S_0|V_{ab}|S_b\rangle, \\ \langle S_b|V_{ab}|S_a\rangle &= \langle S_a|V_{ab}|S_b\rangle = 0. \end{aligned}$$

Finalmente, se a base for ordenada na seqüência $(|S_0\rangle, |S_a\rangle, |S_b\rangle)$,

$$H = \begin{pmatrix} 2E_0 & -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & 2E_0 + U & 0 \\ -\sqrt{2}t & 0 & 2E_0 + U \end{pmatrix}.$$

Diagonalizando

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & U - \lambda & 0 \\ -\sqrt{2}t & 0 & U - \lambda \end{vmatrix} = (U - \lambda) (\lambda^2 - U\lambda - 4t^2) = 0.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} E_1 &= 2E_0 + \lambda_1 = 2E_0 + U, \\ E_2 &= 2E_0 + \lambda_2 = 2E_0 + \frac{U}{2} + \Delta, \\ E_3 &= 2E_0 + \lambda_3 = 2E_0 + \frac{U}{2} - \Delta, \end{aligned}$$

onde $\Delta = \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}$, com os respectivos auto-vetores

$$\begin{aligned} |S_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_a\rangle + |S_b\rangle), \\ |S_2\rangle &= \sqrt{1 - \frac{U}{2\Delta}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} |S_0\rangle - \frac{\Delta + U/2}{4t} (|S_a\rangle + |S_b\rangle) \right], \\ |S_3\rangle &= \sqrt{1 + \frac{U}{2\Delta}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} |S_0\rangle + \frac{\Delta - U/2}{4t} (|S_a\rangle + |S_b\rangle) \right]. \end{aligned}$$

(e) Notando que $\Delta > U/2$, os estados em ordem crescente de energia são ($|S_3\rangle$, $|T\rangle$, $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$), sempre lembrando que o estado tripleto é triplamente degenerado. Portanto, o estado fundamental é um singlete e o primeiro estado excitado é o tripleto. Note que os outros estados estão bem acima (por energias $\sim U$ quando $U \gg t$) do primeiro estado excitado.

(f) O estado tripleto tem probabilidade nula de apresentar dupla ocupação. No limite $U \gg t$,

$$\Delta \approx \frac{U}{2} + \frac{4t^2}{U},$$

e

$$|S_3\rangle \approx \left[|S_0\rangle + \frac{\sqrt{2}t}{U} (|S_a\rangle + |S_b\rangle) \right].$$

A probabilidade deste estado apresentar dupla ocupação é $\sim 4t^2/U^2 \ll 1$.

(g) O primeiro gap de excitação é

$$J = 2E_0 - E_3 = \Delta - \frac{U}{2} \approx \frac{4t^2}{U}.$$

Usando a definição do spin total

$$\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2,$$

e

$$\mathbf{S}_T^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2,$$

podemos escrever

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \left[S(S+1) - 2 \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = \frac{1}{2} S(S+1) - \frac{3}{4},$$

que assume os valores $-3/4$ e $1/4$ para o singlete e para o tripleto, respectivamente. Portanto, dentro desse sub-espaço podemos escrever o Hamiltoniano efetivo

$$H_{eff} = E_3 + \frac{3J}{4} + J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \approx 2E_0 - \frac{J}{4} + J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = 2E_0 + J \left(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{4} \right).$$

2. Na teoria do magnetismo, a integral de troca direta (“direct exchange integral”) tem um papel muito importante. Ela está por trás da primeira regra de Hund e também na origem do ferromagnetismo de alguns isolantes. Sua expressão matemática é

$$J_{ij} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2), \quad (5)$$

onde $\phi_i(\mathbf{r})$ e $\phi_j(\mathbf{r})$ são duas funções de onda orbitais diferentes. Note que a integral pode ser escrita como a auto-interação de uma distribuição de carga *complexa*

$$J_{ij} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \rho_{ij}^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_{ij}(\mathbf{r}_2), \quad (6)$$

onde

$$\rho_{ij}(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Um fato importante a respeito de J_{ij} é que ela é **real e positiva**.

- (a) Mostre diretamente da definição que $J_{ij} \in \mathbb{R}$.
 (b) Usando que

$$\int d^3 r \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|} = \frac{4\pi}{k^2}, \quad (8)$$

mostre $J_{ij} \geq 0$.

Solução:

Definindo as transformadas de Fourier direta e inversa da distribuição de carga

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}) &= \int d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho_{ij}(\mathbf{r}), \\ \rho_{ij}(\mathbf{r}) &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}), \end{aligned}$$

e levando na Eq. (6)

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}_1} \tilde{\rho}_{ij}^*(\mathbf{k}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \int \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}_2} \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}_2) \\ &= \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} \tilde{\rho}_{ij}^*(\mathbf{k}_1) \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}_2) \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{e^2 e^{i(\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}_2)}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} \tilde{\rho}_{ij}^*(\mathbf{k}_1) \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}_2) \int d^3 R \int d^3 r \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\cdot\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\cdot\mathbf{r}/2}}{|\mathbf{r}|}, \end{aligned}$$

onde, na última linha, fizemos a seguinte troca de variáveis

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \end{aligned}$$

Note que o Jacobiano da troca é 1. Usando que

$$\int d^3 R e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\cdot\mathbf{R}} = (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2),$$

obtemos

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} |\tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}_1)|^2 \int d^3 r \frac{e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|}, \\ &= \left(\frac{e^2}{\epsilon_0} \right) \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \frac{|\tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{k}_1)|^2}{k^2}. \end{aligned}$$

O integrando é claramente positivo definido e a integral só poder ser ≥ 0 .