

4

Aplicação ao Modelo de Hubbard Estendido

4.1 Introdução

O modelo de Hubbard estendido tem sido usado extensivamente na literatura para descrever várias classes de materiais considerados como sistemas quasi-unidimensionais. Estes materiais formam cadeias unidimensionais e apresentam uma forte anisotropia estrutural, tendo periodicidade intra-cadeia inferior à distância entre as cadeias: a integral de transferência intra-cadeias é bem maior do que a inter-cadeias.

Nos condutores orgânicos conhecidos como sais de Bechgaard^{13,14}, como os de radicais cátions, $(TMTSF)_2X$ (tetrametiltetraseteiofulvalena) e $(TMTTF)_2X$ (tetrametiltetratriafulvalena), onde X são ânions monovalentes como ClO_4^- , PF_6^- , ReO_4^- ..., a pequena interação entre as cadeias dá origem à competição entre várias fases, dependendo dos parâmetros da teoria: ondas de densidade de spin (SDW) ou de carga (CDW), por exemplo. A banda nestes sais é anisotrópica e corresponde a preenchimento 1/4. (Para uma apresentação geral destes sais ver [15] e referências aí contidas).

Os sais de transferência de carga¹⁶ do $TCNQ$, como o $Q_n(TCNQ)_2$, sal de quenolina, e $NMP - TCQN$ (N-metilfenazona-tetracianoquinodimetano), apresentam uma boa condutividade elétrica a uma temperatura da ordem de $250K$ que decresce com a temperatura devido à anisotropia das moléculas de Q_n ou NMP . Em $T = 0K$, estes materiais também apresentam fases isolantes SDW e CDW. A banda de condução nestes sais corresponde a preenchimento 1/2.

Os condutores poliméricos¹⁷ tais como o poliacetileno $(CH)_x$ dopado com I_3^- ou $FeCl_4^-$ e o polipirrol $(C_4NH_3)_x$ dopado com PF_6^- , constituem uma outra classe de materiais quasi-unidimensionais que, como no exemplo anterior, apresentam preenchimento 1/2.

Estes são alguns exemplos de materiais para os quais a hamiltoniana de Hubbard ($U \neq 0$, $V_1 = 0$, $V_2 = 0$) se mostra insuficiente, sendo necessário a inclusão dos termos de interação de longo alcance para reproduzir, analítica ou numericamente, os resultados experimentais.

4.2 A hamiltoniana de Hubbard estendida

A hamiltoniana de Hubbard estendida com interação até segundos vizinhos é dada por:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V_1 \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{i+1\sigma'} + V_2 \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{i+2\sigma'} , \quad (4.1)$$

com interações repulsivas (U, V_1 e V_2) > 0 .

No espaço dos momentos temos

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \frac{U}{N} \sum_{kp} a_{k\uparrow}^+ a_{k+q\uparrow} a_{p\downarrow}^+ a_{p-q\downarrow} + \\ & + \frac{V_1}{N} \sum_{\substack{kpq \\ \sigma\sigma'}} \cos q a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma} a_{p\sigma'}^+ a_{p-q\sigma'} \\ & + \frac{V_2}{N} \sum_{\substack{kpq \\ \sigma\sigma'}} \cos 2q a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma} a_{p\sigma'}^+ a_{p-q\sigma'} , \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde ε_k é dada por (2.14). Em uma notação mais compacta,

$$H = H_H + H'$$

onde H_H é a hamiltoniana de Hubbard, eq.(2.13) e

$$H' = \frac{1}{N} \sum_{q\sigma\sigma'} F(q) \rho_{q\sigma} \rho_{-q\sigma'} \quad (4.3)$$

com $F(q)$ dado por

$$F(q) = V_1 \cos q + V_2 \cos 2q \quad (4.4)$$

e $\rho_{q\sigma}$, expresso pela eq.(2.15),

$$\rho_{q\sigma} = \sum_k a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma} . \quad (4.5)$$

Para derivar a hamiltoniana efetiva auto-consistente, $\mathcal{H}_{k\sigma p\sigma'}^{SC}(q)$, um procedimento análogo ao usado no capítulo 2 será adotado e basta nos limitarmos à contribuição de H' . Assim, para $\mathcal{G}_{k\sigma, p\sigma'}(q, \omega)$ definido em (2.19) e usando o comutador ($\varepsilon = +$)

$$\begin{aligned} (\Delta \mathcal{H}_{k\sigma p\sigma'}^{SC}(q)) &= \langle [[a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma}, H'], a_{p+q\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \rangle \mathcal{N}_{p\sigma', p\sigma'}^{-1}(q) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{q'\sigma_1\sigma_2} F(q') \langle [[a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma}, \rho_{q'\sigma_1} \rho_{-q'\sigma_2}^+], a_{p+q\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \rangle \mathcal{N}_{p\sigma', p\sigma'}^{-1}(q) \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde a matriz \mathcal{N} é a mesma que em eq.(2.20). O primeiro comutador fornece

$$\begin{aligned} & \sum_{q'\sigma_1\sigma_2} F(q') [a_{k\sigma}^+ a_{k+q\sigma}, \rho_{q'\sigma_1} \rho_{-q'\sigma_2}^+] \\ &= \sum_{q'\sigma_2} F(q') \left\{ \left(a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} \rho_{-q'\sigma_2} - a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \rho_{-q'\sigma_2} \right) \right. \\ & \left. + \left(\rho_{q'\sigma_2} a_{k\sigma}^+ a_{k+q-q'\sigma} - \rho_{q'\sigma_2} a_{k+q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Para a contribuição do segundo comutador, o primeiro termo em (4.7) dá

$$\begin{aligned} & \sum_{q'\sigma_2} F(q') [a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} \rho_{-q'\sigma_2}, a_{p+q\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \\ &= \sum_{\sigma_2} F(p-k) a_{k\sigma}^+ a_{p\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \rho_{k-p\sigma_2} - \sum_{q'\sigma_2} F(q') a_{p+q\sigma'}^+ a_{k+q+q'\sigma} \delta_{pk} \delta_{\sigma\sigma'} \rho_{-q'\sigma_2} \\ & + \sum_{q'} F(q') \left(a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} a_{p+q+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'} - a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} a_{p+q\sigma'}^+ a_{p-q'\sigma'} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

a contribuição do segundo é

$$\begin{aligned} & - \sum_{q'\sigma_2} F(q') [a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \rho_{-q'\sigma_2}, a_{p+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \\ &= \sum_{\sigma_2} F(k-p) a_{p+q\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \rho_{p-k\sigma_2} \delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{q'\sigma_2} F(q') a_{k-q'\sigma}^+ a_{p\sigma'} \rho_{-q'\sigma_2} \delta_{pk} \delta_{\sigma\sigma'} \\ & + \sum_{q'} F(q') \left(a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} a_{p+q\sigma'}^+ a_{p-q'\sigma'} - a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} a_{p+q+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'} \right), \end{aligned} \quad (4.9)$$

enquanto que as contribuições do terceiro e quarto termos são, respectivamente

$$\begin{aligned} & \sum_{q'\sigma_1} F(q') [\rho_{q'\sigma_2} a_{k\sigma}^+ a_{k+q-q'\sigma}, a_{p+q\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \\ &= \sum_{\sigma_2} F(k-p) \rho_{k-p\sigma_2} a_{k\sigma}^+ a_{p\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{q'\sigma_2} F(q') \rho_{q'\sigma_2} a_{p+q\sigma'}^+ a_{k+q-q'\sigma} \delta_{pk} \delta_{\sigma\sigma'} \\ & + \sum_{q'} F(q') \left(a_{p+q-q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k+q-q'\sigma} - a_{p+q\sigma'}^+ a_{p+q'\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k+q-q'\sigma} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

e

$$\begin{aligned} & - \sum_{q'\sigma_2} F(q') [\rho_{q'\sigma_2} a_{k+q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma}, a_{p+q\sigma'}^+ a_{p\sigma'}] \\ &= \sum_{\sigma_2} F(p-k) \rho_{p-k,\sigma_2} a_{p+q\sigma'}^+ a_{k+q\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{q'\sigma_2} F(q') \rho_{q'\sigma_2} a_{k+q'\sigma}^+ a_{p\sigma} \delta_{kp} \delta_{\sigma\sigma'} \\ & + \sum_{q'} F(q') \left(a_{p+q\sigma'}^+ a_{p+q'\sigma'} a_{k+q'\sigma'}^+ a_{k+q\sigma} - a_{p+q-q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'} a_{k+q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Vamos agrupar a contribuição para $\Delta\mathcal{H}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q)$ dos termos (4.8)–(4.11) com fator $\delta_{kp}\delta_{\sigma\sigma'}$:

$$A' \equiv -\frac{(n_{p\sigma'} - n_{p+q\sigma'})^{-1}}{N} \delta_{kp} \delta_{\sigma\sigma'} \left\{ \sum_{q'} 2F(q') \langle \sum_{\sigma_2} (a_{p+q\sigma}^+ a_{p+q+q'\sigma} + a_{p-q'\sigma}^+ a_{p\sigma}) \rho_{-q'\sigma_2} \rangle \right. \\ \left. + \sum_{q'} F(q') (n_{p+q-q'\sigma'} - n_{p+q\sigma'} + n_{p\sigma'} - n_{p+q'\sigma'}) \right\}. \quad (4.12)$$

Para os termos com apenas $\delta_{\sigma\sigma'}$ obtemos

$$B' \equiv \frac{(n_{p\sigma'} - n_{p+q\sigma'})^{-1}}{N} \delta_{\sigma\sigma'} F(p-k) \left\{ \sum_{\sigma_2} 2 \langle a_{k\sigma}^+ a_{p\sigma} \rho_{k-p,\sigma_2} + a_{p+q\sigma}^+ a_{k+q\sigma} \rho_{p-k,\sigma_2} \rangle \right. \\ \left. + (n_{p\sigma} - n_{k\sigma'} + n_{k+q\sigma} - n_{p+q\sigma}) \right\} \quad (4.13)$$

Os demais dão

$$C' \equiv -\frac{(n_{p\sigma'} - n_{p+q\sigma'})^{-1}}{N} \left\{ \sum_{q'} F(q') \langle (a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} - a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma}) \right. \\ \times (a_{p+q\sigma}^+ a_{p-q'\sigma'} - a_{p+q+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'}) + (a_{p+q\sigma}^+ a_{p-q'\sigma'} - a_{p+q+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'}) \\ \left. \times (a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} - a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma}) \right\rangle. \quad (4.14)$$

Usando que $O_1 O_2 + O_2 O_1 = 2O_1 O_2 + [O_2, O_1]$ podemos transformar esta parcela em

$$C' \equiv -\frac{(n_{p\sigma'} - n_{p+q\sigma'})^{-1}}{N} \left\{ \sum_{q'} 2F(q') \langle (a_{k\sigma}^+ a_{k+q+q'\sigma} - a_{k-q'\sigma}^+ a_{k+q\sigma}) \right. \\ \times (a_{p+q\sigma}^+ a_{p-q'\sigma'} - a_{p+q+q'\sigma'}^+ a_{p\sigma'}) \rangle + \\ \left. + \sum_{q'} F(q') (n_{k-q'\sigma} - n_{p+q\sigma} + n_{k\sigma} - n_{p+q+q'\sigma}) \delta_{kp} \delta_{\sigma\sigma'} + \right. \\ \left. + \delta_{\sigma\sigma'} F(p-k) (n_{p+q\sigma} - n_{k\sigma} + n_{k+q\sigma} - n_{p\sigma}) \right\}. \quad (4.15)$$

Sejam A', B', C' definidos agora por (4.12), (4.13) e (4.15) respectivamente mas sem os termos de um corpo. Todos estes termos de um corpo somados dão $\frac{2F(p-k)}{N} \delta_{\sigma\sigma'}$. Por outro lado vamos transformar os valores médios nestas fórmulas em cumulantes usando a (2.35). Sejam A, B, C essas novas expressões sem os termos de um corpo e com os valores médios envolvendo cumulantes. Então

$$\Delta(\mathcal{H}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q)) = \frac{2F(p-k)\delta_{\sigma\sigma'}}{N} - \frac{2F(q)}{N} (n_{k+q\sigma} - n_{k\sigma}) + A + B + C. \quad (4.16)$$

4.3 RPA renormalizada

Como na seção (2.5) vamos definir

$$\mathcal{H}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q) = \delta_{pk}\delta_{\sigma\sigma'}(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k) + (n_{k\sigma} - n_{k+q\sigma})\mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q)$$

Então, de (4.16) podemos encontrar o kernel $\mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q)$. Este, outra vez, será separado em

$$\mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^{SC}(q) = \mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^{RPA}(q) + \mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^C(q) \quad (4.17)$$

com

$$\mathcal{K}_{k\sigma,p\sigma'}^{RPA}(q) = \delta_{\sigma,-\sigma'} \frac{U}{N} + \frac{2F(q)}{N} \quad (4.18)$$

que tem uma forma mais simples e portanto pode ter sua contribuição numericamente calculada. Da equação (4.18) e (2.45) podemos encontrar

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{k\sigma,p\sigma'}^{RPA}(q, \omega) = & \delta_{pk}\delta_{\sigma\sigma'}\mathcal{G}_{k\sigma}^0(q, \omega) + \mathcal{G}_{k\sigma}^0(q, \omega) \sum_{p''} \left\{ \frac{\tilde{U}}{N} \mathcal{G}_{p''\sigma, -\sigma, p\sigma'}^{RPA} \right. \\ & \left. + \frac{2F(q)}{N} \mathcal{G}_{p''\sigma, p\sigma'}^{RPA} \right\}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde $\tilde{U} = U + 2F(q)$. Outra vez fazendo a (4.19) para $\sigma' = \sigma$ e $\sigma' = -\sigma$ e iterando podemos desacoplar $\mathcal{G}_{k\sigma,p\sigma}^{RPA}$ e $\mathcal{G}_{k\sigma,p,-\sigma}^{RPA}$:

$$\mathcal{G}_{k\sigma,p\sigma}^{RPA}(q, \omega) = \mathcal{G}_{k\sigma}^0(q, \omega)\delta_{kp} + \frac{\mathcal{G}_{k\sigma}^0(P_{-\sigma} + 2R_{-\sigma}F(q))\mathcal{G}_{p\sigma}^0}{N(R_{-\sigma}R_{\sigma} - \chi_{\sigma}^0P_{-\sigma})}. \quad (4.20)$$

e

$$\mathcal{G}_{k\sigma,p,-\sigma}^{RPA}(q, \omega) = \frac{\mathcal{G}_{k\sigma}^0\tilde{U}}{N} \frac{\mathcal{G}_{p,-\sigma}^0}{(R_{-\sigma}R_{\sigma} - \chi_{\sigma}^0P_{-\sigma})}. \quad (4.21)$$

onde

$$\begin{aligned} P_{-\sigma} &= \tilde{U}\chi_{-\sigma}^0\tilde{U}; \\ R_{-\sigma} &= 1 - 2\chi_{-\sigma}^0F(q); \end{aligned} \quad (4.22)$$

e χ_{σ}^0 é dada por (2.53).

Da equação (2.56) a susceptibilidade de carga é dada por

$$\chi^{ch}(q, \omega) = \sum_{\sigma} \frac{\chi_{\sigma}^0\tilde{U}\chi_{-\sigma}^0 + \chi_{\sigma}^0R_{-\sigma}}{(R_{-\sigma}R_{\sigma} - \chi_{\sigma}^0P_{-\sigma})}, \quad (4.23)$$

enquanto que a susceptibilidade de spin vale

$$\chi^{sp}(q, \omega) = \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \frac{-\chi_{\sigma}^0\tilde{U}\chi_{-\sigma}^0 + \chi_{\sigma}^0R_{-\sigma}}{(R_{-\sigma}R_{\sigma} - \chi_{\sigma}^0P_{-\sigma})}, \quad (4.24)$$

É fácil ver que no caso paramagnético, o denominador de (4.23) e de (4.24) se fatora em

$$R_{-\sigma}R_{\sigma} - \chi_{\sigma}^0 P_{-\sigma} = (1 + U\chi^0)(1 - \chi^0(U + 4F))$$

Por outro lado, o numerador de (4.23) fica

$$\chi_{\sigma}^0 \tilde{U} \chi_{-\sigma}^0 + \chi_{\sigma}^0 R_{-\sigma} = \chi^0(1 + U\chi^0)$$

e o de (4.24) se transforma em

$$-\chi_{\sigma}^0 \tilde{U} \chi_{-\sigma}^0 + \chi_{\sigma}^0 R_{-\sigma} = \chi^0(1 - \chi^0(U + 4F))$$

o que então leva a

$$\chi^{ch}(q, \omega) = \frac{2\chi^0}{1 - \chi^0(U + 4F)} \quad (4.25)$$

e

$$\chi^{sp}(q, \omega) = \frac{\frac{1}{2}\chi^0}{1 + U\chi^0} . \quad (4.26)$$

No próximo capítulo exploraremos as consequências destas expressões e apresentamos resultados numéricos para este modelo. Veremos que eles se comparam muito bem com os obtidos por outros métodos. Mas a aproximação RPA renormalizada, uma vez que os n_k tenham sido determinados por auto-consistência, se implementa com relativa simplicidade através de fórmulas analíticas, como este capítulo ilustra.