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, $(TMTSF)_2X$ (tetrametiltetraseleniofulvalena) e $(TMTTF)_2X$ (tetrametiltetratiafulvalena), 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 carga[16] 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 poliméricos[17] 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, analitica 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 $(U, V_1 \text{ e } V_2) > 0$.

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, $\mathcal{H}^{SC}_{k\sigma p\sigma'}(q)$, 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 ($\varepsilon = +$)

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

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

$$\sum_{q'\sigma_1\sigma_2} F(q')[a^+_{k\sigma}a_{k+q\sigma}, \rho_{q'\sigma_1}\rho^+_{-q'\sigma_2}]$$

$$= \sum_{q'\sigma_2} F(q') \left\{ \left(a^+_{k\sigma}a_{k+q+q'\sigma}\rho_{-q'\sigma_2} - a^+_{k-q'\sigma}a_{k+q\sigma}\rho_{-q'\sigma_2} \right) \right.$$

$$\left. + \left(\rho_{q'\sigma_2}a^+_{k\sigma}a_{k+q-q'\sigma} - \rho_{q'\sigma_2}a^+_{k+q'\sigma}a_{k+q\sigma} \right) \right\} \quad (4.7)$$

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

$$\sum_{q'\sigma_2} F(q')[a^+_{k\sigma}a_{k+q+q'\sigma}\rho_{-q'\sigma_2}, a^+_{p+q\sigma'}a_{p\sigma'}]$$

$$= \sum_{\sigma_2} F(p-k)a^+_{k\sigma}a_{p\sigma'}\delta_{\sigma\sigma'}\rho_{k-p\sigma_2} - \sum_{q'\sigma_2} F(q')a^+_{p+q\sigma'}a_{k+q+q'\sigma}\delta_{pk}\delta_{\sigma\sigma'}\rho_{-q'\sigma_2}$$

$$+ \sum_{q'} F(q') \left(a^+_{k\sigma}a_{k+q+q'\sigma}a^+_{p+q+q'\sigma'}a_{p\sigma'} - a^+_{k\sigma}a_{k+q+q'\sigma}a^+_{p+q\sigma'}a_{p-q'\sigma'} \right) \quad (4.8)$$

a contribuição do segundo é

$$- \sum_{q'\sigma_2} F(q')[a^+_{k-q'\sigma}a_{k+q\sigma}\rho_{-q'\sigma_2}, a^+_{p+q'\sigma'}a_{p\sigma'}]$$

$$= \sum_{\sigma_2} F(k-p)a^+_{p+q\sigma}a_{k+q\sigma}\rho_{p-k\sigma_2}\delta_{\sigma'\sigma} - \sum_{q'\sigma_2} F(q')a^+_{k-q'\sigma}a_{p\sigma'}\rho_{-q'\sigma_2}\delta_{pk}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$+ \sum_{q'} F(q') \left(a^+_{k-q'\sigma}a_{k+q\sigma}a^+_{p+q\sigma'}a_{p-q'\sigma'} - a^+_{k-q'\sigma}a_{k+q\sigma}a^+_{p+q+q'\sigma'}a_{p\sigma'} \right), \quad (4.9)$$

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

$$\sum_{q'\sigma_1} F(q')[\rho_{q'\sigma_2}a^+_{k\sigma}a_{k+q-q'\sigma}, a^+_{p+q\sigma'}a_{p\sigma'}]$$

$$= \sum_{\sigma_2} F(k-p)\rho_{k-p\sigma_2}a^+_{k\sigma}a_{p\sigma'}\delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{q'\sigma_2} F(q')\rho_{q'\sigma_2}a^+_{p+q\sigma'}a_{k+q-q'\sigma}\delta_{pk}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$+ \sum_{q'} F(q') \left(a^+_{p+q-q'\sigma'}a_{p\sigma'}a^+_{k\sigma}a^+_{k+q-q'\sigma} - a^+_{p+q\sigma'}a_{p+q'\sigma'}a^+_{k\sigma}a_{k+q-q'\sigma} \right) \quad (4.10)$$

e

$$- \sum_{q'\sigma_2} F(q')[\rho_{q'\sigma_2}a^+_{k+q'\sigma}a_{k+q\sigma}, a^+_{p+q\sigma'}a_{p\sigma'}]$$

$$= \sum_{\sigma_2} F(p-k)\rho_{p-k,\sigma_2}a^+_{p+q\sigma'}a_{k+q\sigma'}\delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{q'\sigma_2} F(q')\rho_{q'\sigma_2}a^+_{k+q'\sigma}a_{p\sigma}\delta_{kp}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$+ \sum_{q'} F(q') \left(a^+_{p+q\sigma'}a_{p+q'\sigma'}a^+_{k+q'\sigma'}a_{k+q\sigma} - a^+_{p+q-q'\sigma'}a_{p\sigma'}a^+_{k+q'\sigma}a^+_{k+q\sigma} \right) . \quad (4.11)$$

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

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

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

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

Os demais dão

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

Usando que $O_1O_2 + O_2O_1 = 2O_1O_2 + [O_2, O_1]$ podemos transformar esta parcela em

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

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

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

4.3 RPA renormalizada

Como na seção (2.5) vamos definir

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

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

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

com

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

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

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

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

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

e

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

onde

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

e χ^0_σ é dada por (2.53).

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

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

enquanto que a susceptibilidade de spin vale

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

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

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

Por outro lado, o numerador de (4.23) fica

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

e o de (4.24) se transforma em

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

o que então leva a

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

e

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

No próximo capítulo exploraremos as consequências destas expressões e apresentamos resultados numéricos para este modelo. Veremos que êles 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.