

Termodinâmica do Modelo de Hubbard de Dois Átomos

(Thermodynamics of the Two-Atom Hubbard Model)

Marcelo A. Macêdo e Cláudio A. Macêdo

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe 49100-00 - São Cristóvão, SE, Brasil

E-mail: cmacedo@sergipe.ufs.br

Recebido em 16 de junho, 1998

Um sistema magnético composto de dois sítios atômicos e dois elétrons é estudado sob a ótica do modelo de Hubbard. Os autovalores de energia são obtidos por diagonalização algébrica exata do hamiltoniano do modelo. As funções termodinâmicas calor específico, entropia, energia interna, magnetização e susceptibilidade magnética são determinadas a partir do cálculo da função de partição dependente de um campo magnético externo h utilizando o método do ensemble canônico. O sistema, representado no formalismo da segunda quantização, apresenta uma estrutura conceitual e matemática acessível a alunos cursando o último ano de graduação, e os resultados mostram uma grande riqueza de fenômenos físicos com detalhes que viabilizam o aprofundamento da compreensão dos mecanismos quânticos envolvidos nas propriedades termodinâmicas e dos métodos empregados para obtê-las.

A system composed of two atomic sites and two electrons is studied under the optics of the Hubbard model. The energy eigenvalues are obtained from the exact algebraic diagonalization of the Hamiltonian model. The thermodynamic functions specific heat, entropy, internal energy, magnetization, and magnetic susceptibility are determined from of the calculation of the partition function dependent of an external magnetic field h utilizing the canonical ensemble method. The system, represented in the second quantization formalism, presents a conceptual and mathematical structure accessible to students of the last year of under-graduate course, and the results show a rich variety of physics phenomena with details that make feasible a deeper comprehension of the quantum mechanisms involved in the thermodynamics properties and of the methods employed to obtain such properties.

I Introdução

No ensino de mecânica estatística raramente empregam-se modelos de sistemas magnéticos no formalismo de segunda quantização. As razões principais para isso são as dificuldades matemáticas e conceituais envolvidas com o formalismo.

Neste trabalho, resolve-se o problema do cálculo das propriedades termodinâmicas de um sistema magnético de dois sítios atômicos, com dois elétrons, submetido a um campo magnético estático e uniforme, sob a dinâmica do modelo de Hubbard [1,2], utilizando o método do ensemble canônico. Trata-se de um sistema com solução algébrica exata e uma estrutura conceitual e matemática acessível a alunos cursando o último ano de graduação [3].

Os resultados mostram uma grande riqueza de fenômenos físicos, com as propriedades das grandezas estudadas expressando detalhes que permitem o aprofundamento do aprendizado dos conceitos de diversas

funções termodinâmicas e de métodos da mecânica estatística.

O modelo de Hubbard para dois sítios, o cálculo algébrico das autoenergias e a análise do estado fundamental do sistema são apresentados na seção II. A seção III é dedicada à determinação e análise das funções termodinâmicas calor específico, entropia, energia interna, magnetização e susceptibilidade magnética. As conclusões são expressas na seção IV.

II O modelo e o espectro de energias

O modelo de Hubbard [1,2], em sua versão mais simples, descreve os efeitos de correlação dos elétrons em uma rede cristalina considerando-se uma banda s como hipoteticamente estreita. O hamiltoniano do modelo consiste de duas partes essenciais: o termo que expressa a dinâmica eletrônica intersítios (“hopping”), caracte-

rizado pela integral de transferência eletrônica entre sítios vizinhos t , e o termo de repulsão coulombiana intrasítio, representado pela energia U . Para um sistema

de dois sítios atômicos, \mathbf{a} e \mathbf{b} , submetido a um campo magnético estático e uniforme na direção z (H^Z), podemos escrever o hamiltoniano como

$$H = -t \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma} + b_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - h \sum_{\sigma} \sigma (n_{a\sigma} + n_{b\sigma}), \quad (1)$$

onde, a_{σ}^{\dagger} (b_{σ}^{\dagger}) e a_{σ} (b_{σ}) são operadores de criação e destruição de elétrons [4], respectivamente, do sítio \mathbf{a} (\mathbf{b}), σ é o índice do spin (+1, -1 ou \uparrow , \downarrow), $n_{a\sigma} = a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}$ ($n_{b\sigma} = b_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}$) é o operador número para elétrons no sítio \mathbf{a} (\mathbf{b}), e $h = \mu_B H^Z$.

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar um mesmo sítio. Assim, um sistema de dois sítios com dois elétrons apresenta seis possíveis configurações de spins, conforme estão apresentadas na Tabela I.

Na Tabela I e no que segue abaixo são apresentados os vetores de estado $|A\rangle, \dots, |F\rangle$, correspondentes às configurações de spins em termos do estado vazio (vácuo), $|0\rangle$, definido tal que um operador de criação agindo sobre $|0\rangle$ cria um elétron nesse sítio [$(a_{\sigma}^{\dagger}|0\rangle = |1\rangle)$, $(b_{\sigma}^{\dagger}|0\rangle = |1\rangle)$], e um operador de destruição agindo sobre o estado vazio destrói o estado [$(a_{\sigma}|0\rangle = 0)$, $(b_{\sigma}|0\rangle = 0)$].

Considerando os valores de S^z no que segue, os estados do sistema são separados em dois grupos, $S^z = \sigma$ e $S^z = 0$.

Configurações de spins		Vetores de estado	Componentes z de spins (S^z)
sítio \mathbf{a}	sítio \mathbf{b}		
\uparrow	\uparrow	$ A\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} b_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1
\downarrow	\downarrow	$ B\rangle = a_{\downarrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1
\uparrow	\downarrow	$ C\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
\downarrow	\uparrow	$ D\rangle = a_{\downarrow}^{\dagger} b_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
$\uparrow\downarrow$		$ E\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
	$\uparrow\downarrow$	$ F\rangle = b_{\uparrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	0

Tabela I - Configurações de spins.

(a) Estados com $S^z = \sigma$

Definindo

$$|\Psi_1\rangle = |A\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi_2\rangle = |B\rangle, \quad (2)$$

e aplicando o operador hamiltoniano, encontra-se

$$\begin{aligned} H|\Psi_{1,2}\rangle &= -t \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle - t \sum_{\sigma} b_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle \\ &+ U a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle + U b_{\uparrow}^{\dagger} b_{\uparrow} b_{\downarrow}^{\dagger} b_{\downarrow} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle \\ &+ h \sum_{\sigma} \sigma a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle - h \sum_{\sigma} \sigma b_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Utilizando as relações de anticomutação para férmions [4] o primeiro termo do lado esquerdo da Eq. (3) fornece

$$\begin{aligned}
 -t \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle &= t \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle = \\
 &= t \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}^{\dagger} (\delta_{\sigma\sigma'} - b_{\sigma'}^{\dagger} b_{\sigma}) |0\rangle = t \sum_{\sigma} \delta_{\sigma\sigma'} a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma'}^{\dagger} |0\rangle = t a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle = 0 .
 \end{aligned}$$

Com procedimento análogo encontra-se facilmente que o segundo, o terceiro e o quarto termo da Eq. (3) também são nulos, e que o quinto e o sexto termo fornecem

$$-h \sum_{\sigma'} \sigma' a_{\sigma'}^{\dagger} a_{\sigma'} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle - h \sum_{\sigma'} \sigma' b_{\sigma'}^{\dagger} b_{\sigma'} a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle = -2h \sigma a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}^{\dagger} |0\rangle .$$

Assim,

$$H|\Psi_1\rangle = -2h|\Psi_1\rangle \quad e \quad H|\Psi_2\rangle = 2h|\Psi_2\rangle \quad (4)$$

e desse modo, as autoenergias para os estados com $S^z = \sigma$ são $E_1 = -2h$ e $E_2 = 2h$.

(b) Estados com $S^z = 0$

Definindo

$$\begin{aligned}
 |\Psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle - |D\rangle) \\
 |\Psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|E\rangle - |F\rangle) \\
 |\Psi_{5'}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle + |D\rangle) \\
 |\Psi_{6'}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|E\rangle + |F\rangle),
 \end{aligned} \quad (5)$$

encontra-se

$$\begin{aligned}
 H|\Psi_3\rangle &= 0 \\
 H|\Psi_4\rangle &= U|\Psi_4\rangle \\
 H|\Psi_{5'}\rangle &= -2t|\Psi_{6'}\rangle \\
 H|\Psi_{6'}\rangle &= -2t|\Psi_{5'}\rangle + U|\Psi_{6'}\rangle.
 \end{aligned} \quad (6)$$

Os estados $|\Psi_3\rangle$ e $|\Psi_4\rangle$ têm autoenergias, respectivamente, $E_3 = 0$ e $E_4 = U$. As demais autoenergias são determinadas pela solução do sistema determinado a partir das relações para $|\Psi_{5'}\rangle$ e $|\Psi_{6'}\rangle$ em (6):

$$\begin{vmatrix} -E & -2t \\ -2t & U - E \end{vmatrix} = E^2 - EU - 4t^2 = 0, \quad (7)$$

que tem soluções dadas por

$$E_5 = \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \quad e \quad E_6 = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}. \quad (8)$$

A energia do estado fundamental com campo magnético nulo é E_6 como pode ser visto facilmente através das curvas da Fig. 1.

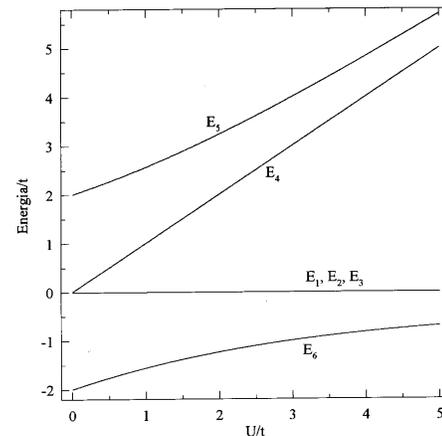


Figura 1. Autoenergias em função de U para $h = 0$.

Com um campo magnético aplicado, o estado que corresponde a E_1 passa a competir com o de E_6 , e o estado fundamental fica duplamente degenerado para valores de h que tornam $E_1 = E_6$. Estes valores, denotados por h_c e referidos neste trabalho por campos críticos, são determinados a partir de

$$h_c = -\frac{1}{4}(U - \sqrt{U^2 + 16t^2}). \quad (9)$$

A Fig. 2 mostra a competição entre os estados correspondentes a E_1 e E_6 para o caso particular de $U/t = 0,5$. Para campos menores do que h_c a energia do estado fundamental é E_6 e para campos maiores do que h_c é E_1 . Para $h = h_c$ o estado fundamental é duplamente degenerado.

III As funções termodinâmicas

A função de partição é dada por

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{i=1}^6 e^{-\beta E_i} = 1 + 2 \cosh(2\beta h) + 2e^{-\beta U/2} \cosh \left[\frac{1}{2} \beta (U^2 + 16t^2)^{1/2} \right] + e^{\beta U}, \quad (10)$$

sendo $\beta = 1/k_B T$.

Através da função de partição pode-se determinar diretamente as funções termodinâmicas calor específico, entropia, energia interna, magnetização e susceptibili-

dade magnética.

Calor específico

A capacidade calorífica é dada por

$$C_v = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B \beta^2 \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

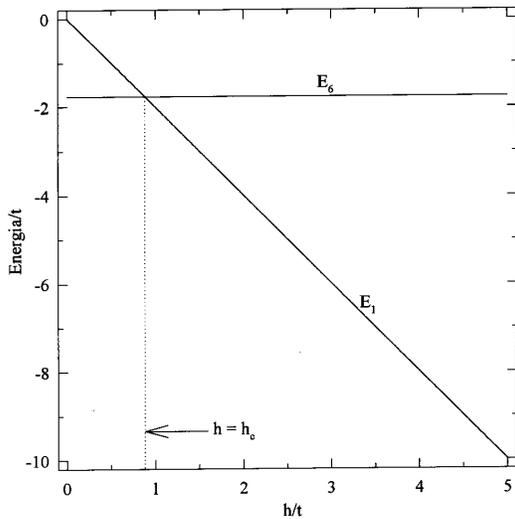


Figura 2. E_1 e E_6 em função do campo magnético h para $U/t = 0,5$. $h_c/t = 0,883$.

A Fig. 3 mostra o calor específico ($C_v/2k_B$) em função da temperatura e do campo magnético aplicado para vários valores de U . O número 2 que aparece dividindo o valor de C_v , corresponde ao número de sítios, e aparecerá também em outras grandezas.

Para $h = 0$ e $U/t < 4$, as curvas do calor específico apresentam um pico e para $U/t \geq 4$ dois picos. O primeiro pico, que ocorre em baixas temperaturas, é devido ao ordenamento antiparalelo e o segundo pico, que surge em altas temperaturas, é devido à transição gradual metal-isolante. [5]

Quando é aplicado o campo magnético os spins dos elétrons tendem a se alinhar com o campo (direção z). Este alinhamento quebra o ordenamento antiparalelo. No caso de $U/t < 4$, a quebra do ordenamento antiparalelo é vista como uma diminuição do pico (Fig. 3(a)) até surgir um segundo pico (o menor deles) provocado pelo campo magnético. Ao se atingir o campo crítico, em que os dois picos se sobrepõem, ocorre a transição de ordenamento antiparalelo para paralelo, que vai diminuindo com o crescimento do campo, até restar um único pico (ordenamento paralelo). Com o aumento do campo magnético, este pico começará a crescer e se formará em regiões de temperaturas mais altas. Para $U/t \geq 4$, o fenômeno físico descrito acima ocorre, só que se tem também a presença do pico correspondente à transição gradual metal-isolante (Figs. 3(b) e 3(c)) que desaparecerá com campos acima do crítico.

Entropia

A entropia pode ser determinada de

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left(\ln Z - \frac{\beta}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right), \quad (12)$$

em que $F = -k_0 T \ln Z$ é a energia livre de Helmholtz.

A Fig. 4 mostra o comportamento da entropia em função da temperatura para $U/t = 0,5$ e vários valores de h . Pode-se observar que a entropia começa com o valor zero tanto para h menores do que h_c quanto para h maiores do que h_c ($h_c/t = 0,883$) ou começa com o valor $k \ln 2$ para $h = h_c$, em $T = 0$, e tende para $k \ln 6$

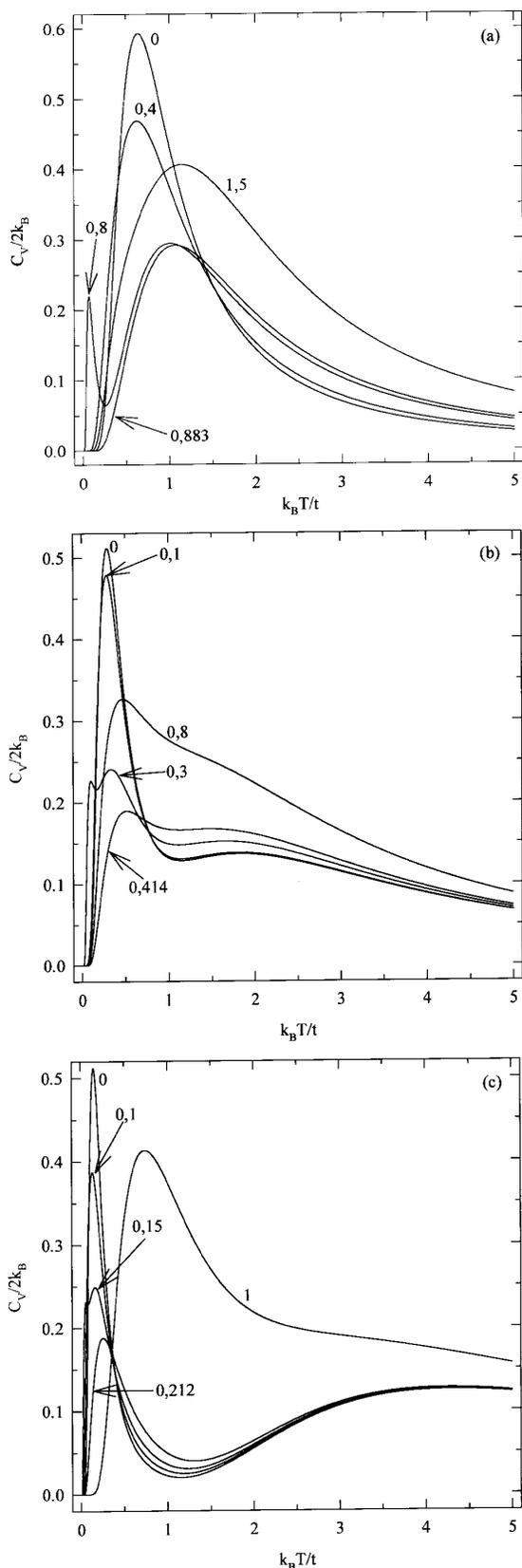


Figura 3. Calor específico em função da temperatura. (a) $U/t = 0,5$; $h_c/t = 0,883$. (b) $U/t = 4$; $h_c/t = 0,414$. (c) $U/t = 9$; $h_c/t = 0,212$. Os números que identificam as curvas são os valores de h/t .

em altas temperaturas. A razão para isso é que o estado fundamental do sistema é não-degenerado para $h \neq h_c$ e, como conseqüência, $S(T = 0) = k \ln 1 = 0$. Para $h = h_c$ o estado fundamental é duplamente degenerado e, portanto, $S(T = 0) = k \ln 2$. Com o aumento da temperatura, o efeito da energia térmica torna paulatinamente desprezíveis as diferenças de energias dos demais autoestados em relação à energia do estado fundamental independentemente do valor do campo h . A conseqüência disso é uma elevação sistemática da entropia com o aumento da temperatura, conduzindo no limite de altas temperaturas a uma competição entre todos os seis estados do sistema e, portanto, a $S(T \rightarrow \infty) = k \ln 6$.

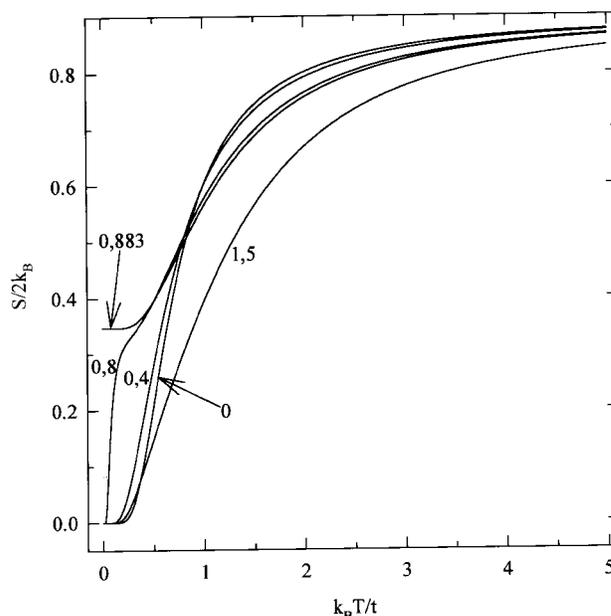


Figura 4. Entropia em função da temperatura para $U/t = 0,5$. $h_c/t = 0,883$. Os números que identificam as curvas são os valores de h/t .

Energia interna

A energia interna é definida como

$$E = \langle H \rangle = \frac{\text{Tr} H e^{-\beta H}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (13)$$

Os gráficos da Fig. 5 mostram a energia interna em função da temperatura para alguns valores de U e h . Eles indicam que com o aumento de U , para campo nulo, ocorre um aumento da energia interna, o que é facilmente entendido considerando-se que o termo de repulsão coulombiana é positivo no hamiltoniano do modelo. Entretanto, quando o campo magnético é aplicado, a energia interna cai porque a contribuição do termo devido ao campo magnético para o hamiltoniano do modelo tem o sinal negativo.

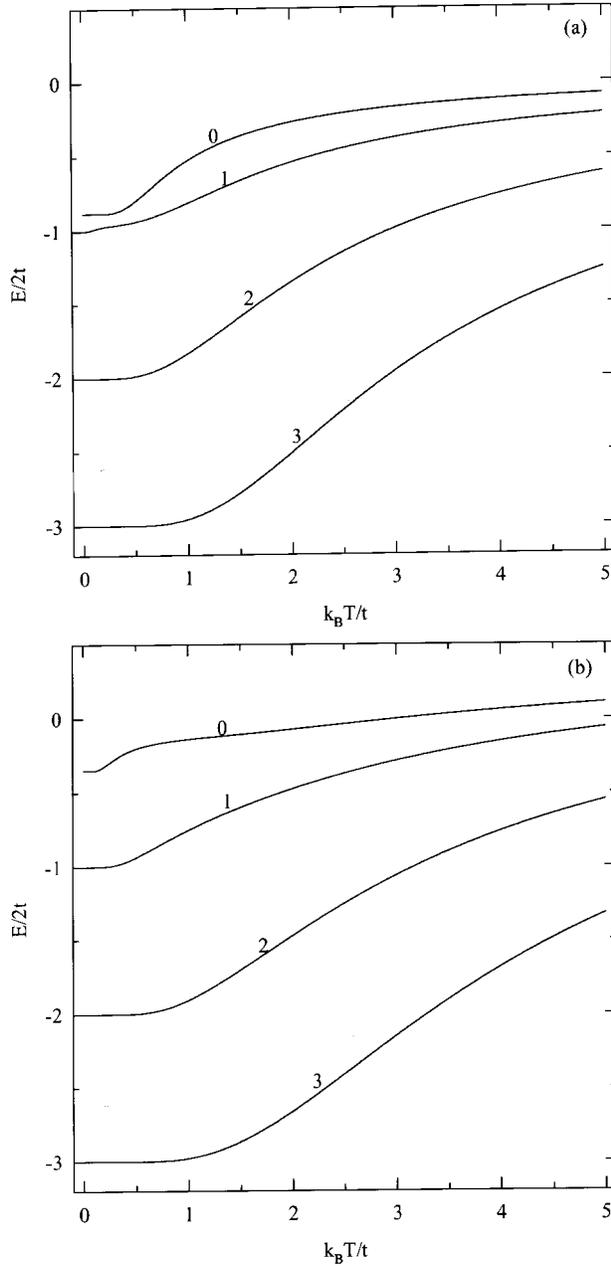


Figura 5. Energia interna em função da temperatura. (a) $U/t = 0,5$. (b) $U/t = 5$. Os números que identificam as curvas são os valores de h/t .

Magnetização

A magnetização na direção z é definida como

$$M_z = -\mu_B \left\langle \frac{\partial H}{\partial h} \right\rangle = \frac{\mu_B}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial h}. \quad (14)$$

A Fig. 6 apresenta os gráficos da magnetização na direção z em função da temperatura para $U/t = 0,5$ e vários valores de h . A magnetização abaixo do campo

crítico começa em zero para $T = 0$ pois o estado fundamental define o ordenamento antiparalelo dos spins ($S^z = 0$), e forma um pico que logo cai com aumento da temperatura. Este pico é devido à competição entre os efeitos do campo magnético que tende a alinhar o sistema e da temperatura que tende a destruir este alinhamento.

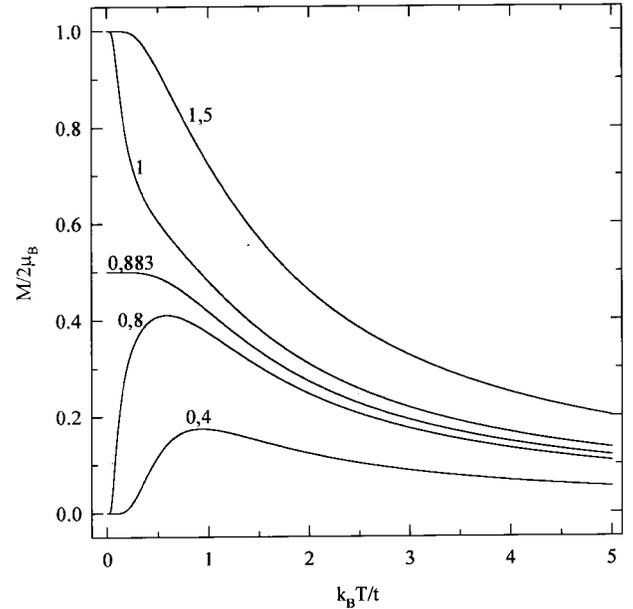


Figura 6. Magnetização em função da temperatura para $U/t = 0,5$. $h_c/t = 0,883$. Os números que identificam as curvas são os valores de h/t .

Quando o campo crítico é alcançado, independentemente do valor de U , a magnetização a baixas temperaturas sobe para um valor em torno de 0,5 porque ocorre uma degenerescência no estado fundamental entre estados de ordenamento paralelo ($S^z = 1$) e de ordenamento antiparalelo ($S^z = 0$). Depois, a magnetização começa a cair com o aumento da temperatura. Para campos acima do crítico, o sistema atinge o valor máximo de magnetização ($S^z = 1$) para baixas temperaturas (dois elétrons alinhados) e esse valor decresce com o aumento da temperatura pois esta tende a destruir o alinhamento em razão da competição com os demais estados provocada pela excitação térmica.

Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética é definida por

$$\chi_{zz} = \mu_B \left. \frac{\partial M_z}{\partial h} \right|_{h \rightarrow 0}. \quad (15)$$

Utilizando a Eq. (14), encontra-se que

$$\chi_{zz} = 8\mu_B^2\beta \left[3 + 2e^{-\beta U/2} \cosh \left[\frac{1}{2}\beta(U^2 + 16t^2)^{1/2} \right] + e^{-\beta U} \right]^{-1}. \quad (16)$$

O gráfico da susceptibilidade magnética representado na Fig. 7 exibe os dois picos que aparecem no calor específico. Em temperaturas baixas o pico do calor específico corresponde ao máximo da susceptibilidade. Na região de temperaturas altas, em que se encontra o segundo pico do calor específico, há uma mudança gradual da constante de Curie. Observa-se também que quanto maior for U , maior será o pico da susceptibilidade devido ao fato de que o sistema se torna mais localizado [5].

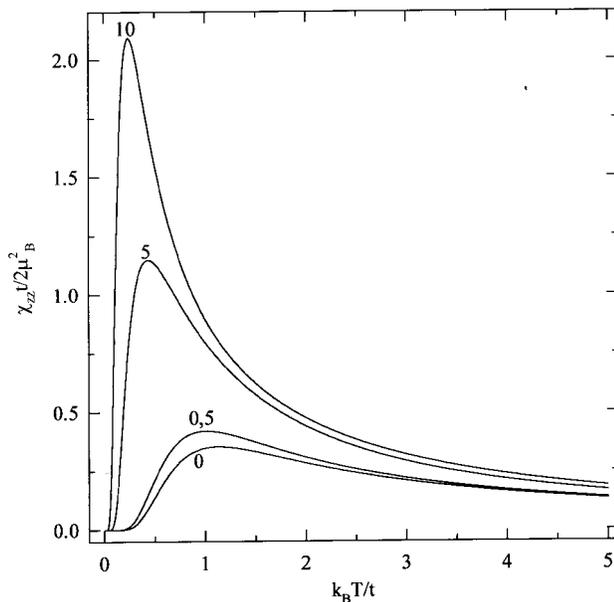


Figura 7. Susceptibilidade magnética em função da temperatura. Os números que identificam as curvas são os valores de U/t .

IV Conclusões

O cálculo algébrico exato do espectro de autoenergias e de diversas funções termodinâmicas do modelo de Hubbard aplicado a um sistema de dois sítios atômicos submetido a um campo magnético estático e uniforme, apresentado neste trabalho, constitui-se como um poderoso material didático para o aprendizado do forma-

lismo de segunda quantização e do método do ensemble canônico da mecânica estatística quântica. Além disso, o material apresentado viabiliza o aprofundamento da compreensão dos mecanismos quânticos envolvidos nas propriedades termodinâmicas do sistema tratado.

Deve ser destacado, também, que o estudo algébrico exato de modelos aplicados a pequenos sistemas atômicos (“clusters”) é considerado um laboratório do físico teórico, tendo em vista a potencialidade do método da inferência para a busca de soluções exatas de sistemas “infinitos” e a possibilidade de validação de teorias aproximadas desses mesmos sistemas [6].

Agradecimentos

Os autores agradecem a André M. C. de Souza e Mário E. de Souza por úteis discussões, e ao CNPq pelo apoio financeiro.

References

- [1] J. Hubbard, *J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proc. Roy. Soc. A, **276**, 238 (1963).
- [2] E.H. Lieb, *The Hubbard Model: Some Rigorous Results and Open Problems*. In Proceedings of the Conference on Advances in Dynamical Systems and Quantum Physics: On the Occasion of the 60th Birthday of Gianfausto Dell’Antonio. Singapura, World Scientific, 1995, faz uma resenha sobre os resultados do modelo de Hubbard.
- [3] N.W. Ascroft & N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Fort Worth, Saunders College, 1976, discute o estado fundamental do sistema objeto deste trabalho, com campo magnético nulo.
- [4] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism*. Berlim, Springer-Verlag, 1983.
- [5] H. Shiba, & P.A. Pincus, Thermodynamic Properties of the One-Dimensional Half-Filled-Band Hubbard Model. Phys. Rev. B, **5**(5): 1966 (1972).
- [6] J. Callaway, Cluster Simulation of Itinerant Magnetism. Physica B, **149**, 17 (1988).