Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

GUILHERME NERY PRATA

Novos funcionais para o modelo de
Heisenberg anisotrópico

São Carlos

2008

GUILHERME NERY PRATA

Novos Funcionais para o Modelo de Heisenberg Anisotrópico

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Opção: Física de Matéria Condensada, Teo-
ria do Funcional da Densidade.

Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero.

São Carlos

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Prata, Guilherme Nery

Novos funcionais para o modelo de Heisenberg anisotrópico / Guilherme Nery Prata; orientador Valter Luiz Libero.-- São Carlos, 2008.

78 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Modelo de Heisenberg. 2. Teoria funcional da densidade. 3. Física da matéria condensada. I.Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Guilherme Nery Prata

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica

Aprovado em: 30/05/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Valter Luiz Libero

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Andre Luiz Malvezzi

Instituição: UNESP

Assinatura

Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, José e Nilce Helena, por todo o apoio e sacrifício fundamentais para a educação dos filhos.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Valter Líbero, pelo exemplo motivante de grande professor e profissional que é, pelos ensinamentos, pela ajuda, pelo estímulo, pela compreensão, por ter comprometido sua disponibilidade de tempo ao aceitar-me como aluno de mestrado. Agradeço também aos demais professores e funcionários do Instituto de Física de São Carlos pela colaboração.

Agradeço aos colegas de trabalho, Fabiano C. Souza, Poliana Penteado, Mariana Odashima, Daniel Vieira pelas discussões, idéias e boa vontade em ajudar, e aos amigos, pelas conversas e gargalhadas: Marcos Felipe Sampaio, José Eduardo (“Garçom”), Luis Fernando F. Campos, aos companheiros de república Jonathas Siqueira, Ismael Infante, Daniel Luiz, Bruno Barbagallo, aos companheiros de alojamento Roberto “Mantena”, Edmundo “Queijo”, Paulo “Kuririn”, Rafael “SUS”.

Agradeço aos meus pais pelo amor, educação e apoio. Sem dúvida, esta é mais uma conquista que se deve a cada gota de sangue e de suor dedicada à educação dos filhos. Agradeço também ao meu irmão, aos avós, tios, tias, primos, primas e demais familiares.

Agradeço à querida Luciane, a pequenina dona de um enorme coração, pelo carinho, apoio e compreensão, e também ao pequeno e inteligentíssimo Lucas, que surpreendentemente arranca boas risadas colorindo o ambiente.

Agradeço também a cada cidadão que, direta ou indiretamente, consciente ou inconscientemente, contribuiu (e ainda contribui) para que uma instituição pública de excelência, como a Universidade de São Paulo, oferecesse condições de estudo e pesquisa de notável qualidade e atingisse o atual grau de reconhecimento. Tentarei retribuir o máximo possível.

Agradeço ao CNPq pelo fomento à pesquisa e apoio financeiro prestados durante a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a Deus, pela dádiva de viver que traz consigo o fardo desafiante de crescer e a saborosa faculdade de pensar.

*“Many journeys end here
but the secret’s told the same
Life is just a candle, and a dream
must give it flame.”*

Trecho da música *The Fountain of Lamneth*, Rush

Resumo

PRATA, G.N. **Novos funcionais para o modelo de Heisenberg anisotrópico**. 2008. 73 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

O modelo de Heisenberg destaca-se no estudo do magnetismo com origem em momentos magnéticos localizados. Semelhante ao bem conhecido modelo clássico de Ising, ele incorpora, no entanto, flutuações quânticas. Estamos interessados em sistemas antiferromagnéticos descritos pelo Hamiltoniano de Heisenberg com anisotropia de troca e que, eventualmente, possam apresentar magnetizações não-nulas. Neste trabalho, lidamos com sistemas não-homogêneos, apresentando impurezas e/ou sujeitos a condições de contorno abertas. Para tanto, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade, que proporciona uma metodologia de obtenção de resultados para um sistema não-homogêneo a partir dos resultados conhecidos do mesmo sistema quando homogêneo. Nosso trabalho resume-se a duas partes. Na primeira parte, trabalhamos inicialmente com um funcional, na aproximação “local para o spin”(LSA), advindo da Teoria de Ondas de Spin, válido para anisotropia de troca com simetria XXZ e magnetização do sistema nula. E na segunda, exploramos a possibilidade de construção de um funcional, na aproximação LSA, válido para anisotropia de troca mas com um adicional: válido para magnetizações não-nulas. Os resultados advindos dos funcionais são confrontados com resultados numericamente exatos obtidos de um programa em Fortran 90, que diagonaliza cadeias de spins na presença ou não de impurezas, para qualquer condição de contorno, descritas pelo modelo de Heisenberg com anisotropia de troca.

Palavras-chave: Modelo de Heisenberg. Teoria do funcional da densidade. Física de matéria condensada.

Abstract

PRATA, G.N. **New functionals for the anisotropic Heisenberg model**. 2008. 73 p. Thesis (Master) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

The Heisenberg Model is generally recognized in the study of electromagnetism with origin in localized magnetic moments. Similar to the well known classical Ising model, it incorporates, however, quantum fluctuations. We are interested in antiferromagnetic systems described by the Heisenberg Hamiltonian with exchange anisotropy and, eventually, non-null magnetizations. In this work, we deal with non-homogeneous systems with impurities. For this, we use Density Functional Theory and the Local Spin Approximation (LSA), which provide a methodology for obtaining results of a non-homogeneous system from known results of the same but homogeneous system. Initially, we work with a functional provided by Spin Wave Theory on the LSA approximation, valid for anisotropies with XXZ symmetry and null magnetization. After that, we deal with the possibility of building a functional on LSA approximation valid also for exchange anisotropy but with an additional: applicable for non-null magnetizations.

Keywords: Heisenberg model. Density-functional theory. Condensed matter physics.

Sumário

1	Introdução	11
2	Modelo de Heisenberg	14
3	Teoria do Funcional da Densidade	21
3.1	Teoria do Funcional da Densidade <i>ab initio</i>	21
3.2	Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg	24
3.2.1	Energia de Campo Médio	27
3.2.2	Energia de Correlação	28
4	Ondas de Spin em Antiferromagnetos	29
4.1	Funcional e Resultados	36
4.1.1	Cadeias Não-Homogêneas: Impurezas	38
4.1.2	Cadeias Não-Homogêneas: Condições de Contorno Abertas	39
4.2	Teoria de Ondas de Spin Não-Linear	40
4.3	Aplicando em Casos de Magnetização Não-Nula	42
4.4	Aproximação Direta	42
5	Construção De Um Novo Funcional	44
5.1	Obtenção de $t(m = 0, \Delta)$	47
5.1.1	Em cadeias finitas	47
5.1.2	Em cadeias infinitas (limite termodinâmico)	48
5.1.3	Escolhendo a melhor interpolação	50
5.2	Obtenção de $t(m, \Delta)$	52

5.3	Generalização para S qualquer	54
5.3.1	Casos Não-Homogêneos: Impurezas	63
5.3.2	Casos Não-Homogêneos: Condições de Contorno Abertas	64
5.4	Comparações Finais com a Teoria de Ondas de Spin	66
6	Conclusões: Progressos e Limitações	67
	Referências	69
A	Efeito de Tamanho Finito	72

Capítulo 1

Introdução

Entender e descrever o magnetismo em materiais é uma das grandes tarefas da Física. Estudos nessa área são de interesse tanto teórico, ao desenvolver novos métodos capazes de abordar modelos mais complexos, quanto prático, no sentido de desenvolver novos dispositivos e tecnologias.

Essencialmente quântico, o magnetismo em materiais se deve em muito ao spin, propriedade intrínseca dos elétrons. E é a disposição desses momentos magnéticos em um material que originará os diferentes tipos de magnetismo encontrados na natureza: paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, por exemplo. Estes dois últimos efeitos coletivos são característicos por exibirem configurações magnéticas espontâneas a temperatura ambiente (abaixo de uma temperatura crítica). Tal magnetização é devida ao princípio de exclusão de Pauli e às interações Coulombianas. Em 1926, Heisenberg propõe um modelo [1] para o magnetismo espontâneo colocando as interações entre momentos magnéticos microscópicos como as principais causas. No Capítulo 2 tratamos sobre o modelo de Heisenberg, apresentando uma demonstração didática de sua obtenção, bem como uma discussão de suas características gerais.

Mesmo o modelo de Heisenberg tendo sido proposto há 80 anos (desconsiderando várias interações existentes e importantes em materiais magnéticos), só conhecemos uma solução analítica exata para o caso unidimensional isotrópico homogêneo de spin $1/2$ (através do *ansatz* de Bethe). Diante disso, há muita necessidade em desenvolver-se aproximações e utilizar técnicas numéricas para conseguir extrair informações do Hamiltoniano. Aliás, há

interesse não apenas em lidar com grandes cadeias (limite termodinâmico) mas também em casos de cadeias finitas que apresentem não-homogeneidades, que ocorrem quando qualquer efeito ou característica quebra a simetria translacional do sistema. Por exemplo, uma cadeia de spin $1/2$ tem sua simetria translacional quebrada por impurezas (inserção de um ou mais spins $S \neq 1/2$), defeitos (uma ou mais interações de troca J diferentes das demais), condições de contorno abertas, campos magnéticos externos, etc. Entretanto, neste trabalho, estaremos analisando apenas casos de impurezas e condições de contorno abertas. É com esse pensamento que pretendemos utilizar os avanços da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Embora, inicialmente, o formalismo da DFT não fosse estendido a Hamiltonianos modelos como o de Heisenberg, é a partir de 2003 [2, 3] que os conceitos da DFT começam a ser usados como ferramenta de estudo e análise do Hamiltoniano de Heisenberg. A demonstração que prova que os conceitos de DFT podem ser estendidos ao Hamiltoniano de Heisenberg bem como discussão sobre aspectos gerais da DFT e dos termos que compõem o funcional gerado (para o estudo do Hamiltoniano de Heisenberg) podem ser vistas no Capítulo 3.

Neste trabalho estamos interessados em estudar cadeias unidimensionais antiferromagnéticas que apresentam simetria do tipo XXZ: um parâmetro de anisotropia, Δ , proporciona um peso diferente à interação de troca da direção z . Tal estudo é realizado em duas partes: na primeira, utilizando a Teoria de Ondas de Spin (SW, de *Spin Wave*); na segunda, utilizando um resultado de Alcaraz e Bariev [4].

A teoria da SW fornece uma aproximação para a energia do estado fundamental para redes de spin S (unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais) antiferromagnéticas, homogêneas, anisotrópicas de simetria XXZ e apresentando magnetização nula. A técnica, que supõe o spin de cada sítio praticamente congelado na direção z e que expande suas componentes em combinações lineares de ondas planas, é aplicável a redes de spin S qualquer, o que já representa uma imensa facilidade para a obtenção de um funcional a partir daí. Assim, esse funcional é testado em redes não homogêneas para diferentes anisotropias de troca. Mesmo descrevendo sistemas com simetria XXZ, o formalismo da

SW não trata de sistemas com anisotropia de troca $\Delta < 1$ e magnetizações não-nulas.

Quanto à segunda parte deste trabalho, exploraremos uma expressão que reproduz, através de um parâmetro ajustável t , a energia do estado fundamental de uma cadeia de spin $1/2$ com simetria XXZ para magnetizações não-nulas e para qualquer anisotropia Δ . Tentaremos, a partir dessa expressão, obter um funcional da distribuição de spins S_i , igualmente válido para regimes de magnetizações m não-nulas e $\Delta \neq 1$. A motivação é que, além de poder descrever um material magnético de modo um pouco mais realista, esse novo funcional pode operar justamente onde os funcionais advindos do Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG, de *Density Matrix Renormalization Group*) [5] e da SW não são válidos: o primeiro é válido somente para $m = 0$ e $\Delta = 1$; o segundo para $m = 0$ e $|\Delta| \geq 1$.

No Capítulo 5, todos os resultados numéricos utilizados, fornecidos por um programa em Fortran 90 que diagonaliza o Hamiltoniano pelo Método de Potências Sucessivas, bem como as parametrizações ajudam-nos a propor um novo funcional, cujo desempenho buscamos verificar (confrontando-o a dados numéricos) quando impurezas são inseridas na rede de spin $1/2$. E, finalmente, tentaremos generalizar tal fórmula para redes de spin S qualquer.

Capítulo 2

Modelo de Heisenberg

Neste trabalho buscamos lidar teoricamente com o magnetismo em materiais. Sabemos que diferentes materiais apresentam diferentes configurações de seus momentos magnéticos (na presença ou na ausência de um campo magnético externo). Para explicar os diferentes ordenamentos magnéticos em sólidos, é necessário utilizar um ou mais modelos. E, de um modo geral, para desenvolver um modelo que reproduza o sistema físico real é preciso levar em conta todas as formas de interações (ou, pelo menos, o maior número possível delas sem que a manuseabilidade do problema seja comprometida) às quais o sistema está sujeito e tentar obter previsões tanto qualitativas quanto quantitativas a partir desse modelo. Em 1907, Pierre Weiss [6] propôs que a magnetização espontânea fosse devida à interação entre átomos magnéticos. O caráter magnético de materiais deve-se, no entanto, em sua maior parte, às interações coulombianas entre elétrons e ao princípio de exclusão de Pauli. A energia de interação dipolar direta entre dois dipolos magnéticos $\mathbf{m}_1$ e $\mathbf{m}_2$ separados por $\mathbf{r}$ é dada por:

$$U = \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})] . \quad (2.1)$$

Os momentos dipolares magnéticos atômicos têm magnitude $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/mc$. Portanto, a ordem de grandeza de U deverá ser

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 Ry . \quad (2.2)$$

Como em sólidos magnéticos os momentos estão separados tipicamente por 2 Å, U não é maior que 10^{-4} eV. Isso é pequeno comparado com diferenças de energia eletrostática entre estados atômicos, frações de 1 elétron-volt. Esta estimativa já nos sugere que as interações de origem magnéticas contribuem pouco para o magnetismo do sólido.

Uma maneira simples de entender como se dá a origem do magnetismo é estudar um sistema de dois elétrons [9]. Inicialmente, consideramos 2 átomos de hidrogênio. O Hamiltoniano do sistema é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (2.3)$$

onde os números 1 e 2 referem-se às coordenadas espaciais dos dois elétrons, r_{12} é a separação entre os dois elétrons e $V(1)$ e $V(2)$ são os potenciais coulombianos sentidos pelos elétrons 1 e 2 respectivamente. Neste sistema, consideramos que os prótons permanecem suficientemente distantes e em repouso. Conseqüentemente, podemos omitir o termo de interação coulombiana entre prótons, que será apenas um termo constante no Hamiltoniano. Se desprezamos o termo de interação entre elétrons, temos uma equação da forma

$$\hat{H}^0\Psi = E^0\Psi, \quad (2.4)$$

que pode ser separada em equações independentes envolvendo um elétron. A solução do problema não interagente é então

$$\Psi = \psi_i(1)\psi_j(2), \quad E^0 = E_i + E_j, \quad (2.5)$$

onde ψ_i e ψ_j são soluções para o movimento de um elétron sujeito a um potencial V cujos autovalores são as energias E_i e E_j respectivamente. Aplicando teoria de perturbação de primeira ordem para calcular o efeito da interação, encontramos

$$E = E^0 + \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_i(1)\psi_j(2)d\vec{r} = E^0 + C_{ij}, \quad (2.6)$$

onde C_{ij} tem o significado físico de ser o valor esperado da interação Columbiana entre

os dois elétrons nos estados i e j respectivamente.

No entanto, esse resultado está incorreto pois não foi levado em conta o princípio de exclusão de Pauli, que exige que a função de onda total seja antissimétrica com respeito a uma troca de coordenadas espaciais e de spin dos elétrons. A mecânica quântica mostra que 2 spins $1/2$ combinados resultam em $S = 0$ e $S = 1$ para o valor do spin total S . A tabela 2.1 mostra os estados possíveis do sistema uma vez conhecido S e S_z . Podemos ver

Tabela 2.1: Configurações possíveis para o sistema de 2 spins.

Spin total S	Componente z	Auto-estado Φ_S
$S = 0$	$S_z = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$
$S = 1$	$S_z = -1$	$ \downarrow\downarrow\rangle$
	$S_z = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
	$S_z = 1$	$ \uparrow\uparrow\rangle$

que, com respeito a trocas de coordenadas de spin, o estado tripleto ($S = 1$) é simétrico e o singleto ($S = 0$) é antissimétrico. Uma vez que a função de onda total será o produto entre a função de onda de coordenadas espaciais e a função de onda de coordenadas de spin, isso significa que a função de onda total Ψ_S associada ao estado singleto deverá ter sua parte espacial simétrica e a função de onda total Ψ_T associada ao estado tripleto deverá ter sua parte espacial antissimétrica:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(1)\psi_j(2) + \psi_i(2)\psi_j(1)]\Phi_0, \quad E_S^0 = E_i + E_j, \quad (2.7)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)]\Phi_1, \quad E_T^0 = E_i + E_j. \quad (2.8)$$

Ambas as funções de onda são degeneradas, mas quando calculamos novamente a correção de primeira ordem, temos

$$E_S = E_0 + C_{ij} + J_{ij} \quad (2.9)$$

$$E_T = E_0 + C_{ij} - J_{ij}, \quad (2.10)$$

onde

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_i(2)\psi_j(1)d\tau \quad (2.11)$$

é denominado *energia (ou parâmetro) de troca* dos dois elétrons em estados i e j ¹. Dessa forma, os estados singleto e tripleto possuem energias diferentes e o sinal de J_{ij} definirá qual estado será o fundamental. Este tipo de cálculo foi desenvolvido primeiramente por Pauli para o átomo de hélio e por Heitler e London para uma molécula de hidrogênio. Em ambos os casos $J_{ij} < 0$ e, conseqüentemente, os estados de singleto são os fundamentais. Esse tratamento mostra que mesmo o Hamiltoniano não dependendo explicitamente das coordenadas de spin, é a orientação relativa dos spins que dita qual é a energia do estado fundamental.

Em 1928, Dirac [10] mostrou que para o caso especial de elétrons localizados em orbitais ortogonais, o efeito do princípio de Pauli poderia ser levado em conta adicionando ao Hamiltoniano um termo da forma

$$- \sum_{i < j} J_{ij} \left[\frac{1}{2} + 2\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \right].$$

Este resultado sugere que contribuições na energia dependentes de spin surgindo do princípio de Pauli podem ser consideradas como causadas por uma interação entre pares de spins na forma

$$\hat{H} = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (2.12)$$

Esse operador² é conhecido como Hamiltoniano de Heisenberg embora sua forma já tenha sido deduzida primeiramente por Dirac e utilizada extensivamente em teoria magnética por Van Vleck [11]. O parâmetro J_{ij} quantifica a interação de troca entre os momentos vizinhos i e j . Seu sinal indica qual configuração será favorecida. Se J_{ij} for positivo, a configuração energeticamente favorável é a de momentos alinhados antiparalelamente (an-

¹Em casos mais gerais, o termo perturbativo pode incluir partes dos potenciais $V(1)$ e $V(2)$ e a energia de troca J_{ij} pode ser positiva ou negativa.

²Paralelamente, poderíamos ter construído o Hamiltoniano de dois spins que reproduz as energias (E_S e E_T) fornecidas pelo Hamiltoniano (2.3)

$$\hat{H}^{\text{Spin}} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (2.13)$$

onde, sabendo que $\hat{S}^2$ tem autovalores $S(S+1)$ nos estados de spin total S , o operador $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ terá autovalores $-\frac{3}{4}$ no estado singleto ($S=0$) e $\frac{1}{4}$ no estado tripleto ($S=1$). Então, nesse Hamiltoniano, a diferença ($E_S - E_T$) seria identificada como o parâmetro de troca J_{ij} .

tiferromagnetismo); se J_{ij} for negativo, é energeticamente favorável o alinhamento paralelo entre os momentos vizinhos (ferromagnetismo) havendo uma magnetização espontânea resultante³.

É no fato de obter o espectro aproximado de energias para um arranjo de átomos de hidrogênio a partir da equação de Schrödinger envolvendo operadores de momento e interações eletrostáticas e impor a antissimetria das funções de onda que reside a motivação para tratar um cristal real (cujo número de átomos é da ordem de 10^{23}). A introdução, portanto, de um Hamiltoniano de troca (no tratamento de cristais reais) em termos das variáveis de spin torna-se uma ferramenta compacta poderosa pelo fato de levar a um espectro de energia semelhante ao obtido pelo Hamiltoniano original. Numa rede cristalina, os átomos magnéticos (que interagem entre si aos pares) devem também estar sujeitos a um campo externo aplicado $\vec{B}$. Nesse caso, o Hamiltoniano utilizado para descrever o cristal é o de Heisenberg acrescido do termo Zeeman:

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - g\mu_B \sum_i \hat{B} \cdot \hat{S}_i, \quad (2.14)$$

onde g é a razão giromagnética e μ_B é o magneton de Bohr.

Um ponto importante relativo à inserção de um termo envolvendo o produto de operadores de spins durante a concepção do modelo é o argumento de que, para reproduzir analogamente o sistema de dois átomos de hidrogênio, todos os átomos magnéticos estejam suficientemente distantes para que a superposição das respectivas funções de onda eletrônicas seja pequena, ou seja, o Hamiltoniano de Heisenberg deve descrever sólidos onde os momentos magnéticos interagentes estão bem localizados (*magnetismo não-itinerante*). Podemos notar que o Hamiltoniano de Heisenberg (Eq.(2.12) ou Eq.(2.14)) despreza vários fatores importantes na determinação de propriedades magnéticas de cristais reais. Den-

³Porém, tanto na fase ferromagnética quanto antiferromagnética, o ordenamento pode ser afetado por fatores como temperatura e campos externos. Acima de temperaturas críticas (*temperatura de Curie* para ferromagnetos e *temperatura de Néel* para antiferromagnetos), a agitação térmica dos momentos começa a ser mais representativa que suas interações de troca e o ordenamento começa a ser desfeito. Conseqüentemente, a magnetização resultante tende a se anular. No caso de um campo externo forte, a interação de troca não consegue conter a tendência dos momentos de se alinharem na direção paralela à do campo externo aplicado. Isso significa que um “novo ordenamento” começa a ser estabelecido, fazendo com que, a partir daí, a magnetização aumente conforme o campo aplicado aumenta.

tre todos, podemos citar as contribuições de momentos magnéticos orbitais⁴, efeitos de campo cristalino (que geram anisotropias magnéticas), efeitos demagnetizantes, etc. Estas interações podem ter contribuições significativas porém são omitidas aqui porque a inclusão simultânea destas pode resultar em um problema de difícil manuseio. Além disso, o modelo concentra-se em tentar explicar as propriedades fundamentais mais importantes de sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos e, mesmo sendo um modelo simplificado, já apresenta muita dificuldade⁵.

Estamos interessados em sistemas que apresentem o antiferromagnetismo. Em especial, tratamos de uma cadeia linear antiferromagnética que possui um acoplamento anisotrópico entre os momentos interagentes. Isso significa que o acoplamento entre as componentes z de momentos magnéticos vizinhos não é necessariamente o mesmo que o das componentes x e y . Em particular, estamos interessados no caso de anisotropia XXZ no qual os acoplamentos nas direções x e y são iguais entre si, porém, diferentes do acoplamento na direção z . Isso significa que o modelo de Heisenberg descrito pela (2.12) é reescrito na forma

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} [S_{xi}S_{xj} + S_{yi}S_{yj} + \Delta S_{zi}S_{zj}] , \quad (2.15)$$

onde Δ é o fator de anisotropia que dimensiona o quão forte é o acoplamento das componentes z em relação ao acoplamento das componentes x e y . O sistema então conserva a componente z do spin total, mas deixa de conservar o spin total, ou seja, $[H, S_z] = 0$, mas $[H, S^2] \neq 0$. Além de ser uma tentativa de estudar o modelo em um regime um pouco mais geral (aproximando do caso totalmente anisotrópico, com $J_x \neq J_y \neq J_z$), a introdução da simetria XXZ poderia, à princípio, representar fisicamente todo o efeito (ou pelo menos, parte deste) causado pelas interações anteriormente ignoradas, mascarando-as.

⁴O Hamiltoniano de Heisenberg sugere que a magnetização espontânea surge do acoplamento dos momentos angulares de spin, $\hat{S}_i$, em vez do momento angular total, $\hat{J}_i$. Complicações algébricas podem ser evitadas ao considerar somente sistemas em que praticamente toda a contribuição ao momento magnético vem do spin. Tal consideração é válida para átomos ou íons com $L = 0$, como Mn^{2+} ou Gd^{3+} , uma aproximação razoável para a maioria dos metais de transição porém, muito inapropriada para terras-raras (exceto aqueles com $L = 0$).

⁵A solução analítica exata do Hamiltoniano de Heisenberg só é conhecida para cadeias unidimensionais de spin 1/2 por meio do ansatz de Bethe.

Utilizaremos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que é uma técnica que tem tido um considerável sucesso em sistemas não-homogêneos, para tratar do Hamiltoniano de Heisenberg. Embora a formulação inicial da DFT fosse destinada ao tratamento de Hamiltonianos *ab initio* e não ao tratamento de Hamiltonianos modelos (como o de Heisenberg), o trabalho de Líbero e Capelle [2] estende os conceitos de DFT para o modelo de Heisenberg.

Capítulo 3

Teoria do Funcional da Densidade

Uma das grandes aspirações da Física é explicar propriedades da matéria conhecendo apenas seus componentes primários. Os métodos de cálculo de estrutura eletrônica, que partem de primeiros princípios e não utilizam nenhum dado empírico, são conhecidos como métodos *ab initio*.

Porém, às vezes, os métodos *ab initio* cedem lugar a modelos que tratam de descrever propriedades ou características comuns a uma certa classe de materiais ou fenômenos. Tais modelos são simplificados e utilizam Hamiltonianos modelos. O Hamiltoniano de Heisenberg é um exemplo de Hamiltoniano modelo.

A DFT é uma ferramenta poderosa na descrição de propriedades de sistemas de muitos corpos tratados ou por métodos *ab initio* ou por Hamiltonianos modelos.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade *ab initio*

Para sistemas de N corpos não-relativísticos¹, a equação de Schrödinger a ser resolvida é dada por

$$\hat{H}\Psi \equiv (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi = E\Psi , \quad (3.1)$$

onde $\hat{T}$ é o operador de energia cinética para elétrons interagentes, $\hat{U}$ representa a energia de interação Coulombiana entre os elétrons e $\hat{V}$ representa a energia potencial devida aos núcleos e a campos externos ao sistema. Dessa equação obtemos a função de onda Ψ

¹O desenvolvimento do formalismo da DFT apresentado nesta seção realizado por K. Capelle [12]

e, através desta, podemos obter toda a informação de um sistema, como por exemplo a densidade, dada por

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow n(\vec{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N . \quad (3.2)$$

É impraticável resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos. Diante disso, Hohenberg e Kohn propuseram uma óptica diferente: a densidade $n(\vec{r})$ como variável fundamental, da qual, em princípio, seria possível obter a função de onda:

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (3.3)$$

Dessa forma, o método de resolver problemas de muitos corpos utilizando a densidade como variável fundamental é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e está fundamentado nos teoremas de Hohenberg-Kohn. São eles:

1. A função de onda do estado fundamental é um funcional único da densidade $n_0(\vec{r})$ e, conseqüentemente, o valor esperado de qualquer observável $\hat{O}$ é um funcional de $n_0(\vec{r})$ também, isto é

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi[n_0(\vec{r})] \quad \therefore \quad \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = O[n_0] . \quad (3.4)$$

2. Os funcionais $T[n]$ e $U[n]$ (de energia cinética e de interação elétron-elétron, respectivamente) são considerados universais pois independem do potencial externo. Assim, fica definido um operador universal

$$F[n] = T[n] + U[n] . \quad (3.5)$$

3. A energia é um funcional da densidade, $E[n]$, e, de acordo com o princípio variacional,

$$E[n_0] \leq E[n'] , \quad (3.6)$$

onde, para um mesmo potencial externo V , n_0 é a densidade do estado fundamental

e n' é alguma outra densidade. Em termos de função de onda,

$$E_0 = E[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E[n'] . \quad (3.7)$$

A minimização de $E[n]$ é feita tendo como vínculo a constância do número total de partículas, $N = \int n(\vec{r}) d^3r$, ou seja,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu = \frac{\partial E}{\partial N} . \quad (3.8)$$

onde μ é definido como o potencial químico.

4. Se o potencial externo sentido pelos elétrons for mantido constante, $V[n]$ torna-se um funcional universal. Conseqüentemente, n_0 determina não somente a função de onda do estado fundamental mas o Hamiltoniano completo (com operadores $\hat{T}$ e $\hat{U}$ fixos) e todos os estados excitados também

$$\Psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_k[n_0] , \quad (3.9)$$

onde k refere-se a todo o espectro do Hamiltoniano $\hat{H}$.

Destes 4 tópicos sobre o teorema de Hohenberg-Kohn surge o método desenvolvido por Kohn e Sham [13], que leva o sistema de muitos corpos interagentes em um outro sistema de partículas não-interagentes submetido ao potencial,

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) , \quad (3.10)$$

denominado potencial de Kohn-Sham, e onde $v(\vec{r})$ é o potencial externo no qual os elétrons se movem, $v_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree e $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação. A equação de Schrödinger desse sistema auxiliar,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) , \quad (3.11)$$

gera orbitais que reproduzem a densidade $n(\vec{r})$ do sistema original

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.12)$$

onde f_i é a ocupação do i -ésimo orbital. Essas 3 últimas equações são conhecidas como equações de Kohn-Sham.

Não existe uma fórmula explícita para energia (ou potencial) de troca e correlação. Isso significa que, mesmo formalmente exata como teoria, a DFT tem seu desempenho limitado devido ao desconhecimento de E_{xc} . Em outras palavras, significa que os funcionais construídos apresentam melhor ou pior desempenho dependendo do quão boas são as aproximações utilizadas para E_{xc} .

3.2 Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg

A generalização dos conceitos de DFT para o Hamiltoniano de Heisenberg, realizada por Líbero e Capelle, considera o vetor $\vec{S}_i = \langle \Psi | \hat{S}_i | \Psi \rangle$ como variável fundamental, isto é, o valor esperado do operador $\hat{S}_i$. No entanto, a primeira soma de (2.14) sugere que além da distribuição de spins, a própria função de onda pode depender do parâmetro de troca, uma vez que J_{jk} pode assumir valores distintos entre dois sítios quaisquer.

Para então mostrar que a distribuição de spins pode ser considerada variável fundamental, a distribuição dos parâmetros de troca deve permanecer fixa. Primeiramente, devemos considerar dois Hamiltonianos² não degenerados no estado fundamental com a mesma distribuição de J_{jk} mas submetidos a campos magnéticos diferentes, $\vec{B}$ e $\vec{B}'$. Temos então

$$\hat{H}\psi = \left[\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{B}_i \right] \psi = E_0 \psi \quad (3.13)$$

²Apenas provisória e convenientemente, para melhor visualização, omitimos os termos multiplicativos $-g\mu_B$. Tal omissão não altera em nada a demonstração.

$$\hat{H}'\psi' = \left[\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{B}'_i \right] \psi' = E'_0 \psi' , \quad (3.14)$$

onde E_0 e E'_0 são as energias dos estados fundamentais correspondentes respectivamente às funções de onda ψ e ψ' .

A desigualdade

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (3.15)$$

provém do princípio variacional desde que ψ' não seja a função de onda ψ . Adicionando e subtraindo o termo $\sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{B}'_i$ no lado direito da desigualdade acima, temos

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \left[\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{B}'_i \right] | \psi' \rangle + \sum_i \langle \psi' | \hat{S}_i \cdot \hat{B}_i - \hat{S}_i \cdot \hat{B}'_i | \psi' \rangle , \quad (3.16)$$

que, portanto, pode ser reescrito como

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \sum_i \langle \psi' | \vec{S}_i \cdot (\vec{B}_i - \vec{B}'_i) | \psi' \rangle . \quad (3.17)$$

Simplificando,

$$E_0 < E'_0 + \sum_i \langle \psi' | \vec{S}_i | \psi' \rangle \cdot (\vec{B}_i - \vec{B}'_i) . \quad (3.18)$$

Repetindo o procedimento começando com o Hamiltoniano $\hat{H}'$, o princípio variacional garante que

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \quad (3.19)$$

Adicionando e subtraindo $\sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{B}_i$ no lado direito, obtemos

$$E'_0 < E_0 - \sum_i \langle \psi | \vec{S}_i | \psi \rangle \cdot (\vec{B}_i - \vec{B}'_i) . \quad (3.20)$$

Adicionando as equações (3.18) e (3.20), temos

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 + \sum_i (\langle \psi' | \vec{S}_i | \psi' \rangle - \langle \psi | \vec{S}_i | \psi \rangle) \cdot (\vec{B}_i - \vec{B}'_i) . \quad (3.21)$$

Supondo que as duas distribuições de spins, correspondentes a funções de onda Ψ e

Ψ' , sejam idênticas, a equação acima fornece

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 , \quad (3.22)$$

que é contraditório. Esse resultado mostra que duas funções de onda distintas do estado fundamental não degenerado nunca podem levar a mesma distribuição de spins. Concluimos então que a distribuição de spin determina a função de onda do estado fundamental e, conseqüentemente, todos os observáveis, isto é,

$$\vec{S}_i \Rightarrow \Psi[\vec{S}_i] \Rightarrow O = \langle \Psi[\vec{S}_i] | \hat{O} | \Psi[\vec{S}_i] \rangle . \quad (3.23)$$

Para obter a energia do estado fundamental, realizamos uma minimização do funcional da energia com relação à distribuição de spins, ou seja,

$$E[S_i] = \min_{\psi \rightarrow S_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.24)$$

Porém, ao contrário do caso *ab initio*, a obtenção da energia e densidade do estado fundamental não necessita do ciclo auto-consistente de Kohn-Sham. A minimização no caso *ab initio* é realizada de modo indireto porque a energia cinética é um funcional dos orbitais e não da densidade. Já no modelo de Heisenberg, por não possuir esse termo cinético, a minimização pode se dar diretamente na distribuição de spins.

Mesmo sendo exata, da Eq.(3.24) é difícil se obter $E[S_i]$. Sendo assim, comumente são utilizadas aproximações. A mais simples é a de campo médio. Veremos, na subseção seguinte, que esta aproximação trata os operadores de spin como “spins clássicos”, negligenciando as flutuações quânticas. Utilizada esta aproximação, resta melhorar o resultado acrescentando um termo que recupere o que foi desprezado. Dessa forma, temos a energia do estado fundamental escrita como

$$E_0[S_i] = E_0^{CM}[S_i] + E_c[S_i] , \quad (3.25)$$

onde E_0^{CM} é a energia do estado fundamental na aproximação de campo médio e $E_c[S_i]$

é a energia de correlação. Como em geral não conhecemos $E_c[S_i]$, apelamos para uma aproximação.

3.2.1 Energia de Campo Médio

A aproximação de campo médio consiste, na verdade, em desconsiderar as flutuações quânticas, ou seja, os operadores de spin são tratados como vetores clássicos de spin. Dessa forma, considerando o Hamiltoniano de Heisenberg (2.14) na ausência de campos, teremos

$$\hat{H} = \sum_{ij} J \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \Rightarrow E^{CM} = \sum_{ij} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j . \quad (3.26)$$

E^{CM} é então a energia da rede ao considerar os operadores de spins como vetores clássicos. É imediato ver que, para acoplamento antiferromagnético ($J > 0$), uma configuração que minimiza a energia é $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots \uparrow\downarrow$ e, portanto,

$$E_0^{CM} = -NJS^2 \quad (3.27)$$

para condições de contorno fechadas e

$$E_0^{CM} = -(N-1)JS^2 \quad (3.28)$$

para condições de contorno abertas.

Importante frisar que, apesar de a energia de campo e campo médio ser utilizada como aproximação do valor exato $E[S_i]$, não houve aproximação no tratamento do campo médio. Em outras palavras, isso significa que, devido ao fato de o termo de campo médio ser exato (classicamente), uma parte da energia $E[S_i]$ já é conhecida enquanto outra, desconhecida, ainda necessita de tratamentos especiais (aproximações) para que consigamos extrair-lhe informações.

3.2.2 Energia de Correlação

Como dissemos antes, não há uma expressão explícita para a energia de correlação e obtê-la é tão difícil quanto a própria energia E_0 . Por outro lado, o trabalho de Líbero e Capelle [2] assegura que E_c é um funcional da distribuição de spins e há várias aproximações que oferecem uma grande ajuda na obtenção de E_c . Utilizamos neste trabalho uma aproximação local, ou seja, uma aproximação que utiliza a energia de correlação de um sistema homogêneo para tentar reproduzir localmente a energia de correlação do sistema não-homogêneo. Trabalhamos com a aproximação de spin local (ou LSA, de *Local Spin Approximation*), análoga à aproximação de densidade local (ou LDA, de *Local Density Approximation*). A aproximação LSA substitui, na energia de correlação do sistema homogêneo, a variável S por S_i . Assim, a energia de correlação do sistema não-homogêneo é escrita como

$$E_c^{LSA}[S_i] = \sum_i e_c(S, J) \Big|_{S \rightarrow |S_i|} = \sum_i \frac{E_c^{Hom}(S, J)}{N} \Big|_{S \rightarrow |S_i|}, \quad (3.29)$$

onde $E_c^{Hom}(S, J)$ é a energia de correlação do sistema homogêneo que depende de S .

Então, para termos uma aproximação para $E_c[S_i]$, basta termos uma expressão (que também pode ser aproximada) para $E_c^{Hom}(S, J)$. Esta pode ser obtida da igualdade

$$E_c(S, J) = E_0(S, J) - E_0^{CM}(S, J), \quad (3.30)$$

que sendo para um sistema homogêneo não é raro se achar na literatura expressões para $E_0(S, J)$. Por exemplo, E_0 pode ser obtida da Teoria de Ondas de Spin, da DMRG, e o outras.

Uma vez definida pela (3.30), qualquer valor de E_0 que seja melhor que o termo de campo médio E^{CM} automaticamente melhora a energia de correlação E_c e, conseqüentemente, o desempenho do funcional $E[S_i]$. Isso significa que podemos atribuir a E_0 desde valores numericamente exatos até expressões analíticas (exatas ou aproximadas).

Capítulo 4

Ondas de Spin em Antiferromagnetos

Embora a Teoria de Ondas de Spin já seja bem conhecida, vamos detalhá-la aqui para o caso anisotrópico [14], visto que é muito importante para o nosso trabalho.

Primeiramente, utilizamos o Hamiltoniano de Heisenberg para descrever o antiferromagneto. Nesse modelo, consideramos um sistema físico com anisotropia de troca do tipo XXZ (quantificada pelo parâmetro Δ) composto por momentos magnéticos bem localizados. Ele é dado por¹

$$\hat{H} = J \sum_{\langle j,k \rangle} (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk} + \Delta S_{zj}S_{zk}) \quad (4.1)$$

com J positivo². O somatório feito sobre $\langle j, k \rangle$ indica que a soma é feita sobre todos os pares j e k de primeiros vizinhos. Assumindo então que tal interação é estabelecida entre primeiros vizinhos, subdividimos nossa rede antiferromagnética em duas “subredes ferromagnéticas”: a primeira indexada pela letra j e a segunda pela letra k . Em outras

¹Para evitar problemas de ambigüidade na notação, trabalhamos com os índices (j, k) no lugar de (i, j) .

²Nas referências [14] e [15], trabalha-se com um Hamiltoniano semelhante a

$$\hat{H} = J' \sum_{\langle j,k \rangle} (\Delta' (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk}) + S_{zj}S_{zk})$$

com Δ' sendo o parâmetro de anisotropia de troca. Comparado com o apresentado aqui, pode-se ver que $\Delta' = 1/\Delta$ e $J' = \Delta J$.

palavras, podemos entender nossa rede antiferromagnética como a justaposição de duas ferromagnéticas de orientações antiparalelas. Matematicamente, significa que

$$S_{zj} \cong S \quad e \quad S_{zk} \cong -S . \quad (4.2)$$

Essa suposição inicial é válida sob um regime de baixas temperaturas (ou seja, a temperaturas próximas de $0K$ e, conseqüentemente, longe da respectiva temperatura de Néel). Nesse regime, podemos entender que os momentos estão praticamente “congelados” na direção preferencial (z , por exemplo) e a componente do momento magnético nesta direção de cada sítio da rede corresponde a praticamente todo o spin do sítio.

Assim, as respectivas componentes precessantes x e y destes momentos magnéticos são muito pequenas comparadas à componente z (ou ao momento total). Dessa forma,

$$S_z^2 = S_c^2 - (S_x^2 + S_y^2) \quad (4.3)$$

onde S_c é o spin total de um átomo com número quântico S em unidades de $\hbar$:

$$S_c = [S(S + 1)]^{1/2} . \quad (4.4)$$

Podemos reescrever S_z como

$$S_z = S_c \sqrt{1 - \alpha}, \quad \alpha = \frac{S_x^2 + S_y^2}{S_c^2} . \quad (4.5)$$

Em vista da nossa consideração inicial (4.2), $\alpha \ll 1$ e, portanto, expandindo em primeira ordem³, obtemos:

$$S_z \cong S_c \left(1 - \frac{S_x^2 + S_y^2}{2S_c^2} \right) . \quad (4.6)$$

Como inicialmente repartimos tal sistema em duas subredes (uma rede com momentos indexados pelo índice j orientados para cima e outra com momentos indexados pelo índice

³A expansão até o termo de segunda ordem em α leva a uma correção na expressão da energia do estado fundamental. Veremos isso com mais atenção na seção 4.2.

k orientados para baixo) uma subrede apresentará a componente z da forma

$$S_z \cong S_c - \frac{S_x^2 + S_y^2}{2S_c} \quad (4.7)$$

e a outra

$$S_z \cong -S_c + \frac{S_x^2 + S_y^2}{2S_c} . \quad (4.8)$$

Então, por substituição, o Hamiltoniano fica:

$$H = -\frac{1}{2}NZJ\Delta S_c^2 + \frac{1}{2}ZJ\Delta \left\{ \sum_j (S_{xj}^2 + S_{yj}^2) + \sum_k (S_{xk}^2 + S_{yk}^2) \right\} + J \sum_{\langle j,k \rangle} (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk}) , \quad (4.9)$$

onde Z é o número de coordenação e é igual a $2D$ (para redes lineares, quadradas e cúbicas), onde, por sua vez, D é a dimensionalidade da rede. Como estamos interessados em sistemas unidimensionais, $D = 1$ e, conseqüentemente, $Z = 2$. Esta representação é válida em primeira ordem para S_x^2 e S_y^2 pequenos. Agora introduzimos dois conjuntos de ondas de spin em cada subrede:

$$\begin{cases} S_{xj} = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\lambda} \exp(i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{j}) Q_{\lambda} \\ S_{yj} = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\lambda} \exp(-i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{j}) P_{\lambda} \\ S_{xk} = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\lambda} \exp(i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{k}) R_{\lambda} \\ S_{yk} = -\sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\lambda} \exp(i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{k}) S_{\lambda} , \end{cases} \quad (4.10)$$

onde os coeficientes Q_{λ} , P_{λ} , R_{λ} e S_{λ} são dados pela inversão de (4.10) e λ é o vetor de onda associado aos modos normais

$$\lambda = \frac{2\pi n}{N} , \quad n = -\frac{N}{2} + 2, \dots - 2, 0, 2, \dots \frac{N}{2} . \quad (4.11)$$

Em outras palavras, a introdução destes conjuntos de ondas de spin é, no fundo, uma aplicação do Teorema de Fourier.

Na primeira subrede, é fácil ver que Q_{λ} comuta com $Q_{\lambda'}$ (pois, a menos de fases, os dois são o mesmo operador de spin), com $R_{\lambda'}$ e com $S_{\lambda'}$ (pois estes últimos atuam na

subrede diferente da subrede onde atua Q_λ). Calculemos então o comutador de $[Q_\lambda, P_{\lambda'}]$:

$$[Q_\lambda, P_{\lambda'}] = \frac{2}{NS} \sum_j \sum_{j'} \exp[i(\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{j} - \boldsymbol{\lambda}' \cdot \mathbf{j}')] [S_{xj}, S_{xj'}] \quad (4.12)$$

ou

$$[Q_\lambda, P_{\lambda'}] = \frac{2}{NS} \sum_j \exp[i\mathbf{j} \cdot (\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}')] iS_{zj} . \quad (4.13)$$

Novamente considerando a suposição inicial (4.2), podemos simplificar a igualdade acima:

$$[Q_\lambda, P_{\lambda'}] \cong \frac{2i}{N} \sum_j \exp[i\mathbf{j} \cdot (\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}')] . \quad (4.14)$$

Utilizando agora a relação

$$\sum_j \exp[i\mathbf{j} \cdot (\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}')] = \frac{N}{2} \delta_{\lambda\lambda'} , \quad (4.15)$$

obtemos

$$[Q_\lambda, P_{\lambda'}] \cong i\delta_{\lambda\lambda'} . \quad (4.16)$$

Analogamente, podemos calcular $[R_\lambda, S_{\lambda'}]$ e obtemos então

$$[R_\lambda, S_{\lambda'}] \cong i\delta_{\lambda\lambda'} . \quad (4.17)$$

Precisamos substituir (4.10) no Hamiltoniano (4.9). Para simplificar, faremos tal substituição aos poucos. Primeiramente, ao analisarmos os termos quadráticos sabendo que $S_{\alpha\beta}^2 = S_{\alpha\beta}^* S_{\alpha\beta}$ (com $\alpha = x, y, z$ e $\beta = j, k$) e usando (4.15), temos

$$\sum_j S_{xj}^2 = \frac{2S}{N} \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \sum_j \exp[i\mathbf{j} \cdot (\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}')] Q_\lambda Q_{\lambda'} = S \sum_\lambda Q_\lambda^2 . \quad (4.18)$$

Seguindo o mesmo procedimento para os outros termos quadráticos, chegamos em

$$\begin{cases} \sum_j S_{xj}^2 = S \sum_\lambda Q_\lambda^2 \\ \sum_j S_{yj}^2 = S \sum_\lambda P_\lambda^2 \\ \sum_k S_{xk}^2 = S \sum_\lambda R_\lambda^2 \\ \sum_k S_{yk}^2 = S \sum_\lambda S_\lambda^2 . \end{cases} \quad (4.19)$$

Quanto aos termos cruzados, eles se agrupam da forma

$$\sum_{\langle j,k \rangle} (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk}) = \frac{2S}{N} \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \sum_{\langle j,k \rangle} \exp[i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{j} - \boldsymbol{\lambda}' \cdot \mathbf{k}] (Q_\lambda R_{\lambda'} - P_\lambda S_{\lambda'}) \quad (4.20)$$

e podem ser arranjados na forma

$$\sum_{\langle j,k \rangle} (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk}) = \frac{2S}{N} \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \sum_{\langle k-j \rangle} \exp[i\boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{j})] (Q_\lambda R_{\lambda'} - P_\lambda S_{\lambda'}) \times \sum_j \exp[i(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \cdot \mathbf{j}] . \quad (4.21)$$

Podemos reescrevê-los (com ajuda da relação (4.15)) como

$$\sum_{\langle j,k \rangle} (S_{xj}S_{xk} + S_{yj}S_{yk}) = \sum_\lambda (Q_\lambda R_\lambda - P_\lambda S_\lambda) \sum_{\langle k-j \rangle} \exp[i\boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{j})] . \quad (4.22)$$

A soma feita sobre $\langle k - j \rangle$ continua tendo de ser feita sobre todos os primeiros vizinhos, assim como anteriormente, porém, com um diferente contador. Para simplificar, definimos então

$$2D\gamma_\lambda = \sum_{\langle k-j \rangle} \exp[i\boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{j})] , \quad (4.23)$$

onde D é a dimensionalidade da rede. Com essa definição, para as redes que nos interessam (linear, quadrada e cúbica) γ_λ é, conseqüentemente, dado por

$$\gamma_\lambda = \sum_{i=1}^D \frac{\cos(\lambda_i)}{D} , \quad (4.24)$$

onde λ_i são as D componentes do vetor de onda $\boldsymbol{\lambda}$, definido na Eq.(4.11). Agora, o

Hamiltoniano reescrito em termos das novas coordenadas é

$$H = -NDJ\Delta S_c^2 + DJS \sum_{\lambda} [\Delta(P_{\lambda}^2 + Q_{\lambda}^2 + R_{\lambda}^2 + S_{\lambda}^2) + 2\gamma_{\lambda}(Q_{\lambda}R_{\lambda} - P_{\lambda}S_{\lambda})] , \quad (4.25)$$

onde a soma é sobre todos os possíveis valores que λ assume.

Observando H , vemos que necessitamos encontrar uma forma na qual esteja escrito em termos de coordenadas normais. Para tal, devemos realizar uma transformação canônica (ou seja, que preserve as relações de comutação anteriores) tal que o Hamiltoniano esteja diagonalizado. A transformação necessária é

$$P_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{1\lambda} + p_{2\lambda}) \quad Q_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1\lambda} + q_{2\lambda}) \quad R_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1\lambda} - q_{2\lambda}) \quad S_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{1\lambda} - p_{2\lambda}) . \quad (4.26)$$

Com essa nova substituição (e também utilizando $Z = 2D$), o Hamiltoniano é reescrito na forma

$$H = -DJN\Delta S_c^2 + DJS \sum_{\lambda} [q_{1\lambda}^2(\Delta + \gamma_{\lambda}) + p_{1\lambda}^2(\Delta - \gamma_{\lambda}) + q_{2\lambda}^2(\Delta - \gamma_{\lambda}) + p_{2\lambda}^2(\Delta + \gamma_{\lambda})] . \quad (4.27)$$

Além de estar diagonalizado nessa nova forma, o Hamiltoniano é análogo ao de um oscilador harmônico

$$H = \frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2 \quad (4.28)$$

cujos autovalores são

$$E = (2n + 1)\omega . \quad (4.29)$$

Comparando (4.27) e (4.28), identificamos $m\omega^2 = DJS(\Delta + \gamma_{\lambda})$ e $1/m = DJS(\Delta - \gamma_{\lambda})$ e, portanto,

$$\omega = DJS\sqrt{\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2} \quad (4.30)$$

e a energia de um modo normal se escreve

$$E = -DJN\Delta S_c^2 + \sum_{\lambda} [(2n_{1\lambda} + 1)\omega + (2n_{2\lambda} + 1)\omega] , \quad (4.31)$$

onde $n_{1\lambda}$ e $n_{2\lambda}$ são inteiros positivos. O estado fundamental corresponde a $n_{1\lambda} = 0$ e $n_{2\lambda} = 0$ e, conseqüentemente, sua energia é dada por

$$E_0 = -DJN\Delta S_c^2 + 2DJS \sum_{\lambda} \sqrt{\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2}. \quad (4.32)$$

Uma vez determinada a energia do estado fundamental (a partir de nossa suposição (4.2)), necessitamos calcular o valor de $\sum_{\lambda} (\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2)^{1/2}$.

Podemos calculá-lo da seguinte forma. Uma vez que há $N/2$ valores de λ (Eq.(4.11)), a soma pode então ser aproximada como sendo $N/2$ vezes o seu valor médio, ou seja,

$$\sum_{\lambda} (\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2)^{1/2} = \frac{N}{2} \langle (\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2)^{1/2} \rangle. \quad (4.33)$$

Desenvolvendo os cálculos,

$$\sum_{\lambda} (\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2)^{1/2} = (2\pi)^D \frac{N}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cdots d\lambda_1 d\lambda_2 \cdots d\lambda_D \times \left[\Delta^2 - \left(\frac{1}{D} \sum_{i=1}^D \cos \lambda_i \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.34)$$

Nosso caso de interesse é o linear. Logo $D = 1$ e temos

$$\sum_{\lambda} (\Delta^2 - \gamma_{\lambda}^2)^{1/2} = \frac{1}{2\pi} \frac{N}{2} \int_{-\pi}^{\pi} d\lambda [\Delta^2 - \cos^2 \lambda]^{1/2}. \quad (4.35)$$

Assim, a energia do estado fundamental fica

$$E_0 = -N\Delta JS(S + \zeta), \quad \zeta = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\lambda \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\Delta^2}}. \quad (4.36)$$

Embora o caso $S = 1/2$ não condiga muito com a suposição inicial (4.2), a concordância entre Eq.(4.36) para $\Delta = 1$ e o valor exato obtido analiticamente por Bethe é relativamente boa: para $S = 1/2$, Eq.(4.36) fornece $E_{(4.36)}(\Delta = 1) = -0.4325NJ$ ao passo que o valor computado por Bethe é $E_{Bethe} = -0.4425NJ$. Como dissemos, a concordância é inesperadamente boa, uma vez que a condição (4.2) não é muito bem satisfeita para $S = 1/2$.

Diagonalizar o Hamiltoniano de Heisenberg via Teoria de Ondas de Spin significa analisar o sistema físico do ponto de vista de excitações magnéticas. Os inteiros $n_{1\lambda}$ e $n_{2\lambda}$ (que são, respectivamente, autovalores dos operadores $\hat{n}_{1\lambda}$ e $\hat{n}_{2\lambda}$ que surgem do cálculo de diagonalização) indicam o número n_1 e n_2 de mágnons excitados respectivamente nas subredes 1 e 2 e que possuem um vetor de onda λ . Como estamos interessados no estado fundamental, significa que começamos com um cálculo de excitações magnéticas e, através desse cálculo, estimamos a energia do estado fundamental “retirando” as excitações magnéticas, ou seja, deixando de assumir a presença de mágnons.

A Eq.(4.36) nos é conveniente pelo fato de ser válida para qualquer S e isso é suficiente para a construção de um funcional da configuração de spins válido no regime de $|\Delta| \geq 1$. A seção a seguir trata de expor e analisar o desempenho do funcional criado a partir da SW.

4.1 Funcional e Resultados

Uma vez que temos a expressão (ainda que aproximada, pela SW) para a energia do estado fundamental de uma cadeia antiferromagnética de spin S com simetria XXZ

$$E_0^{SW} = -N\Delta JS(S + \zeta) \quad (4.37)$$

e a expressão para o termo de campo médio E^{CM} , temos, por definição, a energia de correlação

$$E_c = E_0^{SW} - E_0^{CM} \Rightarrow E_c = [-N\Delta JS(S + \zeta)] - [-N\Delta JS^2] . \quad (4.38)$$

Assim, a energia de correlação do sistema homogêneo é então dada por

$$E_c^{SW} = -N\Delta JS\zeta . \quad (4.39)$$

No entanto, para um sistema não-homogêneo, utilizaremos a aproximação LSA para a energia de correlação. Assim, segundo a Eq.(3.29), temos

$$E_c^{LSA-SW} = - \sum_i \Delta J \zeta S_i. \quad (4.40)$$

Conseqüentemente, temos a energia por partícula $e_0 = E_0/N$ como funcional da distribuição de spin

$$e_0[S_i] = \frac{E_0[S_i]}{N} = \frac{J}{N} \sum_i \left[-\Delta \zeta S_i + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \right], \quad \zeta = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\lambda \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\Delta^2}} \quad (4.41)$$

baseado na SW e usando a aproximação LSA⁴.

As subseções seguintes mostram o seu desempenho analisando separadamente cadeias de spin submetidas a dois tipos de não-homogeneidades: impurezas e condições de contorno abertas.

⁴Em termos práticos, o termo de campo médio $J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$ pode ser escrito como $J\Delta S_{iz}S_{i+1,z}$.

4.1.1 Cadeias Não-Homogêneas: Impurezas

Figura 4.1: Desempenho do funcional (4.41) em cadeias de spin 1/2 com impurezas S_{Imp} e sob condições de contorno periódicas (CCP).

Figura 4.2: Um dos casos presentes na figura 4.1(b) agora comparado com o termo de campo médio: desempenho do funcional (4.41) para rede de spin 1/2 com uma impureza $S_{Imp} = 1$ e sob condições de contorno periódicas.

Os gráficos 4.1(a) e 4.1(b) mostram o desempenho do funcional (4.41) em cadeias de spin 1/2 com impurezas S_{Imp} inseridas no primeiro sítio. A discordância entre os valores numericamente exatos e os fornecidos pelo funcional (4.41), que eventualmente aumenta com o aumento do valor do spin S_{Imp} da impureza (o erro relativo chega a 10% em alguns dos casos), pode ser explicada pelo fato de a condição (4.2) não ser muito bem satisfeita para $S = 1/2$. Por outro lado, quando comparamos o funcional (4.41) com o termo de campo médio (figura 4.2), podemos ver que o primeiro reproduz melhor a energia da rede

(mesmo com a (4.2) não sendo satisfeita) justamente por introduzir (ainda que de forma aproximada) as flutuações quânticas, desprezadas pelo termo de campo médio.

4.1.2 Cadeias Não-Homogêneas: Condições de Contorno Abertas

Figura 4.3: Desempenho do funcional (4.41) em cadeias de spin S sem impurezas e sob condições de contorno abertas (CCA).

Figura 4.4: Um dos casos presentes na figura 4.3(b) agora comparado com o termo de campo médio: desempenho do funcional (4.41) para rede de spin $S = 3/2$ sob condições de contorno abertas.

Os gráficos 4.3(a) e 4.3(b) mostram o desempenho do funcional (4.41) em cadeias de spin S sem impurezas e submetidas a condições de contorno abertas. Diferentemente do que foi apresentado pela figura 4.1, a figura 4.3 apresenta dados com uma concordância

muito boa: por exemplo, no caso de uma cadeia de spin $3/2$, os erros encontram-se da ordem de 0.8%; já no caso da cadeia de spin 2 os erros não ultrapassaram 0.4%. E isso se deve ao fato de a condição (4.2) ser satisfeita conforme S aumenta (Quando aplicado a cadeias de spin $1/2$, o funcional (4.41) apresenta erros da ordem de 10%). Assim, novamente podemos ver como o funcional (4.41) é melhor que o termo de campo médio, desta vez sob condições de contorno abertas (figura 4.4).

Uma vez que (4.2) é a suposição básica (na qual se apóia todo o desenvolvimento dos cálculos de ondas de spin), uma das melhores formas de analisar o funcional (4.41) é justamente checando seu desempenho em cadeias de spin S qualquer. Aliás, os gráficos 4.3(a) e 4.3(b) mostram que a concordância entre os dados numericamente exatos e o funcional aumenta quando o spin S da rede aumenta. Entretanto, o ideal seria analisarmos cadeias de spin S contendo impurezas e simultaneamente sujeitas a condições de contorno abertas. Porém, por limitações na capacidade de memória (uma vez que a inserção de impurezas em redes de spin S aumenta o número de configurações possíveis e, portanto, o tamanho da matriz a ser diagonalizada), não podemos realizar tal análise. O funcional, no entanto, pode ser aplicado a sistemas com qualquer número de impurezas, sem custo computacional adicional.

4.2 Teoria de Ondas de Spin Não-Linear

No início deste capítulo, ao considerarmos os spins de cada sítio como praticamente “congelados” na direção z , ou seja, apresentando pequenas flutuações nas direções x e y , pudemos expandir a Eq.(4.5) para pequenos valores de α . A Teoria de Ondas de Spin desenvolvida somente com o termo de primeira ordem dessa expansão (como foi exibido na primeira seção deste capítulo) é conhecida como *Linear Spin Wave Theory* (Teoria de Ondas de Spin Linear, ou simplesmente Teoria de Ondas de Spin). Porém, mantendo até o termo de segunda ordem em α , é denominada *Non-Linear Spin Wave Theory* (Teoria de Ondas de Spin Não-Linear) e fornece a energia por partícula do estado fundamental

como sendo

$$e_0^{NLSW} = \frac{E_0^{NLSW}}{N} = -\Delta JS^2 \left(1 + \frac{\zeta}{2S}\right)^2. \quad (4.42)$$

Notemos que e_0^{SW} é obtida de e_0^{NLSW} desprezando-se o termo $(\zeta/2S)^2$. Apesar de considerar um termo a mais na expressão da energia, a Non-Linear Spin Wave(NLSW) não fornece melhorias significativas como mostram alguns dados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2(para facilitar as comparações, introduzimos colunas apresentando os respectivos erros percentuais).

Tabela 4.1: Comparação entre os valores fornecidos pela *Linear Spin Wave*(LSW), *Non-Linear Spin Wave*(NLSW) e dados numericamente exatos para CCP e $\Delta = 1.0$.

S	e_0^{SW}	$Erro^{SW}(\%)$	e_0^{NLSW}	$Erro^{NLSW}(\%)$	e_N	N
0.5	-0.43169	2.9	-0.46470	4.5	-0.44458	24
1	-1.36338	2.8	-1.39639	0.4	-1.40292	16
1.5	-2.79507	1.7	-2.82808	0.5	-2.84427	12
2	-4.72676	1.4	-4.75977	0.7	-4.79484	10
2.5	-7.15845	1.1	-7.19146	0.6	-7.23737	10
3	-10.0901	1.2	-10.12315	0.8	-10.21223	8

Tabela 4.2: Mesma comparação realizada para $\Delta = 1.50$.

S	e_0^{SW}	$Erro^{SW}(\%)$	e_0^{NLSW}	$Erro^{NLSW}(\%)$	e_N	N
0.5	-0.46700	11.0	-0.47264	9.9	-0.52477	24
1.0	-1.68400	3.1	-1.68965	2.7	-1.73765	16
1.5	-3.65101	1.3	-3.65665	1.1	-3.69900	12
2.0	-6.36801	0.7	-6.37366	0.6	-6.41407	10
2.5	-9.83502	0.4	-9.84066	0.4	-9.87997	10
3.0	-14.05202	0.3	-14.05766	0.3	-14.09651	8

Como esperado, os dados correspondentes a spins próximos de $1/2$ são os que apresentam menor concordância. Muito embora a diferença entre e_0^{SW} e e_0^{NLSW} tenda a diminuir com o crescimento de S (em virtude de uma maior concordância com a hipótese (4.2)), parece que o erro entre Teoria de Ondas de Spin e os dados numéricos não é significativamente diminuído com o acréscimo do termo de segunda ordem. Sendo assim, optamos por trabalhar com a SW para criar o funcional de spin.

4.3 Aplicando em Casos de Magnetização Não-Nula

No início deste capítulo vimos que o formalismo da Teoria de Ondas de Spin foi concebido para sistemas antiferromagnéticos, ou seja, baseado em um regime de magnetização total nula ($m = 0$). No entanto, como o funcional dado pela Eq.(4.41) pode ser aplicado a uma distribuição qualquer de spins, decidimos aplicá-lo a um caso de distribuições de spins apresentando magnetização não-nula). Para uma cadeia com $N = 24$ sítios, $\Delta = 1$, $m = 1$ e sob condições de contorno periódicas, o resultado numericamente exato fornece $e_{N=24}^{Exato} = -0.43697$ e o funcional LSA-SW, por sua vez, $e_{N=24}^{LSA-SW} = -0.42548$. Para o caso com $\Delta = 1$ e $m = 2$, o funcional LSA-Sw fornece $e_{N=24}^{LSA-SW} = -0.34835$ enquanto que o resultado numericamente exato fornece $e_{N=24}^{Exato} = -0.41532$.

Então, com estes dois simples exemplos comparativos, podemos ver que o funcional LSA-SW, mesmo sendo (a princípio) aplicável a distribuições quaisquer de spins e originalmente destinado ao tratamento de sistemas com magnetização total nula, não apresenta um bom desempenho quando aplicado a sistemas com magnetizações não-nulas. Certamente, isso nos serve como motivação para estudar a possibilidade de criar um funcional cujo sistema de referência homogêneo já apresente magnetizações não-nulas.

Um outro modo de analisar cadeias de spins apresentando magnetizações não-nulas poderia ser através da inclusão de um campo magnético externo na direção z que tenha uma magnitude suficiente para alinhar os momentos magnéticos (ou, no mínimo, forçar seu alinhamento) - fortalecendo assim a hipótese (4.2). No entanto, o estudo de cadeias de spins na presença de campos externos não será realizado neste trabalho.

4.4 Aproximação Direta

Quando começamos a explorar nosso problema utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a aproximação de spin local (LSA) poderíamos ter questionado o que ocorreria caso a aproximação local fosse realizada na expressão geral da energia (dada

pela Eq.(4.36)) e não somente no termo de correlação, ou seja,

$$e_0^{AD}[S_i] = \frac{E_0[S_i]}{N} = -\frac{J}{N} \sum_i \left[-\Delta S_i(\zeta + S_i) \right], \quad \zeta = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\lambda \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\Delta^2}}. \quad (4.43)$$

O gráfico 4.5, que compara o desempenho do funcional dado pela Eq.(4.41) com o desempenho da Eq.(4.43), mostra claramente que há uma discrepância muito maior quando utilizamos a aproximação local diretamente na Eq.(4.36). Isso se deve ao fato de que o termo de campo médio já é um funcional da distribuição de spins (como podemos notar pela Eq.(3.26)) e, portanto, já está “pronto” para lidar com não-homogeneidades. Sendo assim, apenas uma parcela da energia total (termo de correlação) necessita de aproximações e não a expressão toda da energia, como acontece quando fazemos a aproximação local diretamente na Eq.(4.36).

Figura 4.5: Desempenho da Eq.(4.43) e do funcional LSA-SW em comparação com os dados numericamente exatos no caso de uma rede de spin $S = 3/2$ sob condições de contorno abertas. Conforme o tamanho N da rede aumenta, o erro associado ao funcional LSA-SW, inicialmente 2.7%, chega a 1.1%; já o erro associado à utilização da Eq.(4.43) começa de 21.7% e cai para 6%.

Capítulo 5

Construção De Um Novo Funcional

No capítulo anterior, vimos que o funcional LSA-SW dado pela Eq.(4.41) apresenta um bom desempenho para cadeias de spin $1/2$ com impurezas e de spin S sob condições de contorno abertas. No entanto, como pudemos ver (já a partir da Eq.(4.36)), o formalismo da SW não é válido no regime de $\Delta < 1$ e, além disso, é válido num regime de magnetização nula. É nesse cenário que reside nossa motivação em analisar o resultado fornecido por Alcaraz e Bariev [4]

$$e_{\infty} = -\frac{1-t\rho}{\pi} \sin \frac{\pi\rho}{1-t\rho} + \frac{\Delta}{4}(1-4\rho) , \quad \rho = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{m}{NS} \right) , \quad m = \sum_i S_{iz} . \quad (5.1)$$

Esse resultado fornece-nos, no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), o valor da energia por sítio por unidade de J de uma cadeia linear antiferromagnética de spin $1/2$ com uma magnetização m e parâmetro de anisotropia Δ (simetria XXZ). O parâmetro t é ajustável para que reproduza o valor analítico exato obtido por Bethe, quando $m = 0$ e $\Delta = 1$ e, a partir daí, para obter valores de energia para diferentes Δ e m , este parâmetro t é mantido fixo. Logicamente, essa fixação acarreta em uma propagação crescente de erros. Entretanto, na parte inicial de nosso trabalho, pretendemos parametrizar t em função de Δ e m a fim de que Eq.(5.1) dependa apenas de duas variáveis básicas, Δ e m . A partir daí, nossa meta é ir além do regime de validade do resultado fornecido pelo funcional LSA-SW: obter um funcional da distribuição de spins S_i que forneça a energia do estado fundamental de uma cadeia de spin S linear antiferromagnética para quaisquer Δ e m . A

princípio, tentamos obter resultados para uma cadeia de $S = 1/2$ para depois tentarmos estender para o caso de S qualquer e, finalmente, construir um funcional e verificar seu desempenho quando a rede contiver impurezas ou defeitos.

Para atingirmos essa meta, exploraremos a Eq.(5.1), tentando encontrar possíveis dependências, parametrizando-as, satisfazendo situações limites e tentando extrair o máximo de informação possível. É claro que, mesmo operando em regimes nos quais estamos interessados, a Eq.(5.1) pode se mostrar frutífera em alguns aspectos e limitada em outros, uma vez que, na tentativa de generalizá-la, as possibilidades encontradas nem sempre podem significar a inserção de informações e dependências anteriormente não exibidas.

Nosso procedimento será primeiramente parametrizar t em função do parâmetro de anisotropia Δ e da magnetização m . Nossa primeira limitação é a impossibilidade (computacional) de obter numericamente dados pertencentes a cadeias com muitos sítios. Por isso, tentamos analisar todos os dados provenientes dos maiores sistemas finitos que nosso programa consegue diagonalizar (no caso, fixamos $N = 24$). Procedemos então da seguinte maneira. Construimos gráficos do parâmetro t em função da magnetização m para vários valores de Δ e a partir desses gráficos tentamos indentificar como t depende de m e Δ . O primeiro passo para a parametrização de t é substituir em (5.1) o valor exato da energia e_∞ (no nosso caso, $e_{N=24}$) para um certo par de (m, Δ) e calcular o valor de t que reproduziria tal energia. Repetimos este procedimento para vários pares (m, Δ) .

A figura 5.1 mostra várias curvas de t em função de m para determinados valores de Δ . Podemos observar que conforme o valor de Δ aumenta, as curvas se deslocam para cima com um aumento de concavidade e seu domínio torna-se cada vez menor em virtude da impossibilidade¹ de obter t a partir de (5.1). Além disso, podemos inferir (bem como mostrar, com outros dados) que as curvas são pares em relação a $m = 0$ já que quando $m \rightarrow -m$ apenas invertemos a orientação da rede toda e, portanto, a energia

¹Em outras palavras, para certos valores de m , Δ e e_0 , não existe um valor de t que satisfaça a Eq.(5.1). Por exemplo, num sistema de $N = 24$, $e_0 = -0.22790$ quando $m = 5$ e $\Delta = 0.9$. Assim, $\rho = 0.70833$ e a equação a ser resolvida é

$$\sin(x) = [-0.4125 - (-0.22790)]x/0.70833 \Rightarrow \sin(x) = -0.2606117647x ,$$

onde $x = \pi/(1 - t\rho)$. Graficamente, é possível ver de forma clara que a equação transcendental admite apenas $x = 0$ como solução.

Gráfico de t em função de m para diferentes Δ **Figura 5.1:** Curvas t em função de m para diversos valores de Δ .

da configuração deve continuar sendo a mesma.

Observando cuidadosamente o conjunto de curvas, vemos que há um perfil linear para pequenas magnetizações o que nos permite afirmar que t admite a seguinte forma funcional²

$$t(m, \Delta) = a(\Delta) + b(\Delta)|m| \quad (5.2)$$

para pequenas magnetizações.

Para simplificar, analisemos inicialmente o caso $m = 0$ obtendo valores de t e em seguida busquemos encontrar uma função por interpolação que melhor descreva tais valores. Antes de prosseguirmos, é importante que nos atentemos a um ponto importante: é preciso que a forma funcional de $t(m = 0, \Delta)$ satisfaça primeiramente 2 condições:

$$\begin{cases} \Delta = 0 \Rightarrow e_{\infty} = -1/\pi \Leftrightarrow t = 0 \\ \Delta \rightarrow \infty \Rightarrow e_{\infty} = -\Delta/4 \Leftrightarrow t \rightarrow 1 \end{cases} \quad (5.3)$$

²A fórmula

$$t(m, \Delta) = P_1(\Delta) \ln \left(\frac{P_2(\Delta) - |m|}{P_2(\Delta)} \right) + P_3(\Delta)$$

é, até agora, a que melhor serve para descrever as curvas $t(m, \Delta)$ obtidas (interpola todos os pontos $t(m, \Delta)$ obtidos). Porém, devido à extrema dificuldade de análise do comportamento de $P_1(\Delta)$ e $P_2(\Delta)$ em função de Δ usaremos a forma (5.2). Isso significa que abrimos mão de uma expressão que descreve perfeitamente as curvas de $t(m, \Delta)$ devido à dificuldade de escrever de modo compacto seus coeficientes para adotarmos um expressão que, apesar de válida num regime de pequenas magnetizações, pode ser escrita mais facilmente em uma notação compacta.

A primeira é o resultado do modelo XY isotrópico [16]. E a segunda simplesmente mostra que o modelo de Heisenberg anisotrópico XXZ , para $\Delta \rightarrow \infty$, tende ao modelo de Ising uma vez que a contribuição dos operadores nas direções x e y será irrisória (frente a contribuição dos operadores na direção z).

A próxima seção mostra como podemos obter $t(m = 0, \Delta)$ de dois diferentes modos. Assim, uma vez conhecidos tais modos e com as expressões para $t(0, \Delta)$ obtidas, devemos compará-las entre si a fim de que seja adotada uma fórmula consistente para $t(m = 0, \Delta)$.

5.1 Obtenção de $t(m = 0, \Delta)$

5.1.1 Em cadeias finitas

A tabela 5.1 mostra os valores de t em função de Δ para $m = 0$ obtidos a partir de uma cadeia de 24 sítios com $S = 1/2$ e sujeita a condições de contorno periódicas.

Tabela 5.1: Valores de t em função de Δ para redes de 20 e 24 sítios.

Δ	$t_{N=20}(m = 0, \Delta)$	$t_{N=24}(m = 0, \Delta)$
0	0	0
0.1	0.07906	0.08149
0.2	0.15524	0.15758
0.3	0.22240	0.22465
0.4	0.28213	0.28432
0.5	0.33566	0.33779
0.6	0.38391	0.38600
0.7	0.42764	0.42969
0.8	0.46742	0.46944
0.9	0.50373	0.50573
1.0	0.53694	0.53893
1.5	0.66560	0.66741
2.0	0.74705	0.74814
3.0	0.83213	0.83227
4.0	0.87437	0.87439
5.0	0.89963	0.89963
10.0	0.94994	0.94994
15.0	0.96664	0.96664
20.0	0.97499	0.97499

Os gráficos 5.2(a) e 5.2(b) mostram como t se comporta (quando $m = 0$) em função de Δ para os casos de redes com 20 e 24 sítios.

Figura 5.2: Comportamento de t em função de Δ em uma cadeia de 20 sítios(5.2(a)) e em uma de 24 sítios (5.2(b)).

As curvas que interpolam os pontos são da forma

$$t(m=0, \Delta) = P_1 \tanh(P_2 \Delta) + (1 - P_1) \frac{\Delta}{\Delta + P_3} \quad (5.4)$$

e satisfazem as condições (5.3). Notamos que esta forma funcional interpola muito bem os dois casos ($N = 20$ e $N = 24$) e que os parâmetros (P_1 , P_2 e P_3) gerados pelo software³ são ligeiramente diferentes de um caso para outro. Para $N = 20$, temos $P_1 = 0.371$, $P_2 = 0.658$ e $P_3 = 0.95$; para $N = 24$, temos $P_1 = 0.365$, $P_2 = 0.660$ e $P_3 = 0.94$.

5.1.2 Em cadeias infinitas (limite termodinâmico)

Como vimos na seção anterior, nossos valores numericamente exatos para a energia foram obtidos para cadeias com 20 e 24 sítios. Para obter os valores de t da (5.1), utilizaremos a expressão dada por Walker [17] que fornece um resultado analítico para o Hamiltoniano XXZ de uma cadeia antiferromagnética de spin 1/2 com $\Delta > 1$ em regime de magnetização nula (no limite termodinâmico):

$$e_0 = -\frac{\Delta}{4} + \frac{\Delta \tanh(\lambda)}{2} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\exp(2n\lambda) + 1} \right), \quad \lambda = \arccos(\Delta). \quad (5.5)$$

³Em todas as interpolações e gráficos utilizamos o software Origin 7.5.

Da Eq.(5.5), obtemos a energia e desta última, por sua vez, obtemos o valor de t que ajusta (5.1) ao valor exato. A vantagem desse procedimento é possuir um conjunto de valores de $t(m = 0, \Delta)$ já para o limite termodinâmico como mostra a tabela 5.2. O gráfico 5.3

Tabela 5.2: Valores de t em função de Δ para uma rede infinita. Podemos ver que conforme Δ aumenta os valores de t tendem a 1, conforme o esperado (ou, em outras palavras, a energia (5.1) está tendendo a $-\Delta/4$, valor fornecido pelo modelo de Ising).

Δ	$t_{N \rightarrow \infty}(m = 0, \Delta)$
1.1	0.57377
1.2	0.60158
1.3	0.62696
1.4	0.65004
1.5	0.67094
1.6	0.68985
1.7	0.70696
1.8	0.72245
1.9	0.73652
2.0	0.74931
2.5	0.79883
3.0	0.83233
4.0	0.87439
5.0	0.89963
10.0	0.94994
15.0	0.96664
20.0	0.97499

Figura 5.3: Para uma rede infinita. Embora o ponto $t(m = 0, \Delta = 0) = 0$ tenha sido inserido no gráfico, ele não pode ser obtido a partir da expressão de Walker, pois esta é válida somente para $\Delta > 1$.

visualiza a dependência de t com Δ numa rede infinita. Vemos que a concordância é boa.

Os parâmetros calculados pelo software são $P_1 = 0.31$, $P_2 = 0.63$ e $P_3 = 0.85$ conforme mostra a figura.

5.1.3 Escolhendo a melhor interpolação

Embora o software forneça o melhor conjunto de parâmetros tal que a função 5.4 possa reproduzir as distribuição de valores de t mostradas nas tabelas 5.1 e 5.2, temos de nos atentar a alguns pontos interessantes.

- Os valores de t são ligeiramente diferentes quando mudamos o tamanho da rede (no nosso caso, de 20 para 24 sítios).
- Os valores de t obtidos a partir da Eq.(5.5), referentes ao limite termodinâmico, são ligeiramente diferentes dos valores obtidos no caso de redes finitas.
- Por limitações técnicas e computacionais, não sabemos como os valores calculados obtidos de t evoluem conforme o número de sítios N aumenta. (Observamos os valores obtidos nos casos de 20, 22 e 24 sítios.)

Sendo assim, estamos diante de uma forma funcional que concorda muito bem com os pontos obtidos mas intuitivamente parece diferir um pouco quando mudamos o número de sítios e também quando o número de sítios é infinito. Para ajudar a resolver esse pequeno impasse de definir qual conjunto de parâmetros adotar, as figuras 5.4(a), 5.4(b) e 5.5 mostram os valores obtidos de uma rede de 20 sítios juntamente com os obtidos através da (5.5) e ainda os comparam a uma curva (fórmula fechada) com parâmetros previamente arredondados.

A concordância é muito boa. Em especial, vamos olhar para a comparação feita durante um intervalo menor de Δ . Foram testados 2 conjuntos de parâmetros: um com parâmetros arredondados na primeira casa decimal ($P_1 = 0.3$, $P_2 = 0.6$ e $P_3 = 0.8$) e outro com parâmetros “aproximados intuitivamente por números simples e conhecidos” ($P_1 = 1/3$, $P_2 = 2/\pi$ e $P_3 = \sqrt{3}/2$). O segundo parece-nos interpolar melhor a distribuição de pontos tanto para $\Delta > 1$ quanto para $0 \leq \Delta \leq 1$. Portanto, adotamos o segundo

Figura 5.4: Comparação entre o caso de uma cadeia finita ($N = 24$) e uma cadeia infinita num intervalo grande de Δ (5.4(a)) e em seguida num intervalo menor (5.4(b)).

Figura 5.5: Utilizando os dados obtidos a partir de uma cadeia de $N = 24$ sítios, comparamos as curvas (obtidas dos dois conjuntos de parâmetros) no intervalo $0 \leq \Delta \leq 1$.

conjunto. Assim,

$$t(m = 0, \Delta) = \frac{1}{3} \tanh \left(\frac{2}{\pi} \Delta \right) + \frac{2}{3} \frac{\Delta}{\Delta + \frac{\sqrt{3}}{2}} \quad (5.6)$$

reproduz, com boa precisão, a distribuição de valores de t em função de Δ quando $m = 0$. De acordo com os dados obtidos para uma cadeia com 24 sítios, o erro relativo (entre os valores de t numericamente exatos para $N = 24$ e os valores de t obtidos a partir de (5.6)) apresenta-se entre 6% e 10% para $0.1 < \Delta < 0.2$, entre 1% e 5% para $0.2 < \Delta < 1$ e menor que 1% para $\Delta > 1$.

5.2 Obtenção de $t(m, \Delta)$

Parametrizada a dependência de t com Δ para $m = 0$, resta-nos obter agora a parametrização que reproduz a distribuição de valores de t em função de m e Δ simultaneamente. Como propomos que t apresentasse o seguinte comportamento

$$t(m, \Delta) = a(\Delta) + b(\Delta)|m|, \quad (5.7)$$

onde, pela Eq.(5.6),

$$a(\Delta) = \frac{1}{3} \tanh\left(\frac{2}{\pi}\Delta\right) + \frac{2}{3} \frac{\Delta}{\Delta + \frac{\sqrt{3}}{2}}, \quad (5.8)$$

é necessário apenas parametrizar $b(\Delta)$. O procedimento consiste no seguinte. Uma vez que (para pequenas magnetizações) propomos uma forma linear, o software gera, para cada gráfico $t \times m$ (com um Δ especificado), um valor para a (que, de fato, é praticamente igual ao gerado pela função interpoladora (5.6)) e outro para b . Daí, repetimos tal procedimento para vários valores de Δ e assim, podemos construir um gráfico de b em função de Δ . A figura 5.6 mostra valores de b em função de Δ bem como a melhor interpolação encontrada.

Figura 5.6: Comportamento do parâmetro b em função de Δ para uma rede de 24 sítios.

Vemos então que $b(\Delta)$ pode ser aproximado por:

$$b(\Delta) = -0.039 \ln(2.12 - \Delta) + 0.022. \quad (5.9)$$

Portanto, $t(m, \Delta)$ pode ser expresso por:

$$t(m, \Delta) = \left[\frac{1}{3} \tanh \left(\frac{2}{\pi} \Delta \right) + \frac{2}{3} \frac{\Delta}{\Delta + \frac{\sqrt{3}}{2}} \right] + [-0.039 \ln(2.12 - \Delta) + 0.022] |m|. \quad (5.10)$$

Ao final de toda essa explanação, temos então condições de calcular, de forma aproximada, a energia do estado fundamental de cadeias de spin 1/2 apenas fornecendo o parâmetro de anisotropia Δ e ainda, num regime de baixas magnetizações. As tabelas 5.3 e 5.4 comparam, para determinados valores de Δ e sob condições de contorno periódicas, valores de energias numericamente exatas (para uma rede de 24 sítios) com os valores obtidos da Eq.(5.1) utilizando a Eq.(5.10) em função da magnetização m :

Tabela 5.3: Comparação para $\Delta = 1.2$.

m	$e_{N=24}$	$e_{Eq.(5.1)}$	Erro (%)
0	-0.47517	-0.47362	0.32
1	-0.46585	-0.46253	0.71
2	-0.44044	-0.43602	1.00
3	-0.40104	-0.40216	0.28
4	-0.34957	-0.37879	8.36
5	-0.28785	-0.39689	37.88

Tabela 5.4: Comparação para $\Delta = 0.6$.

m	$e_{N=24}$	$e_{Eq.(5.1)}$	Erro (%)
0	-0.38896	-0.38677	0.56
1	-0.38376	-0.38057	0.83
2	-0.36842	-0.36400	1.20
3	-0.34355	-0.33809	1.59
4	-0.30997	-0.30480	1.67
5	-0.26863	-0.26727	0.50

Comparando as duas tabelas, podemos ver que no caso $\Delta = 1.2$ há uma precisão maior do que no caso $\Delta = 0.6$, apesar do intervalo de confiabilidade dos dados neste último caso ser ligeiramente maior. Gráficamente, podemos ver melhor o desempenho da parametrização na figura 5.7.

Uma vez que a parametrização de t em termos de Δ e m (ainda que para pequenos valores) está feita para redes de spin 1/2, nosso objetivo principal ainda é conseguir cons-

Figura 5.7: Comparando os valores fornecidos pela Eq.(5.1) (utilizando t fixo e utilizando (5.10)) com os valores numericamente exatos de uma rede de 24 sítios, com $\Delta = 0.5$ e sob condições de contorno periódicas (CCP).

truir um funcional da distribuição de spins a partir do resultado (5.1) que seja aplicável a regimes com $\Delta \neq 1$ e $m \neq 0$ simultaneamente.

5.3 Generalização para S qualquer

Até onde sabemos, todos os resultados para o Hamiltoniano de Heisenberg não levam em conta spin S , magnetização m ou anisotropia (Δ) simultaneamente. Para nos situarmos melhor, a tabela 5.5 mostra todas as expressões advindas de fontes diferentes na literatura comparando seus domínios de validade.

Tabela 5.5: Comparação entre os domínios de validade de expressões advindas de diferentes teorias.

Fórmulas/Teorias	S	m	Δ
DMRG [3]	$\forall S$	0	1
Walker [17]	1/2	0	> 1
Griffiths [18]	1/2	$\neq 0$	1
SW [14]	$\forall S$	0	≥ 1
Eq.(5.1) com Eq.(5.10)	1/2	0	$\forall \Delta$
		$\neq 0$	≤ 2

Podemos ver que, de todas as fórmulas citadas acima, apenas a Eq.(5.1) implementada da Eq.(5.10) lida simultaneamente com $m \neq 0$ e $\Delta \neq 1$ para cadeias de spin $S = 1/2$ unidimensionais justificando, portanto, nosso interesse em explorá-la a fim de conseguirmos obter um funcional da distribuição de spins.

Nesta seção, buscamos generalizar a Eq.(5.1) para os casos de cadeias de spins S qualquer no caso de $m = 0$ (conseqüentemente, $\rho = 1/2$). Na Eq.(5.1), podemos identificar o termo $\frac{\Delta}{4}(1 - 4\rho)$ como sendo o de campo médio (e_{CM}) para um sistema homogêneo no limite termodinâmico. Logo, a energia de correlação é, automaticamente, dada por

$$e_c = -\frac{1 - t\rho}{\pi} \sin \frac{\pi\rho}{1 - t\rho} , \quad (5.11)$$

uma vez que, por definição, $e_c = e_\infty - e_{CM}$. O fato de o termo $\frac{\Delta}{4}(1 - 4\rho)$ ser claramente identificado como o termo de campo médio (no limite termodinâmico) indica que o outro termo é uma aproximação para a energia de correlação. Isso significa que já podemos esperar um desempenho melhor no regime em que o termo de campo médio é dominante ($\Delta > 1.0$) do que no regime em que o termo de correlação é significativo ($0 < \Delta < 1$). Queremos com isso dividir o processo de generalização da Eq.(5.1) para S qualquer em duas partes: primeiro, generalizamos o termo de campo médio e em seguida generalizamos o termo de correlação. Quanto ao termo de campo médio, $\sum_i S_i S_{i+1}$, para uma cadeia de spins S é dado por $-S^2$, para S qualquer. Quanto à generalização do termo de correlação, baseamo-nos na seguinte constatação. Originalmente, para o sistema homogêneo com $\rho = 1/2$, $S = 1/2$ e $\Delta = 1$, t vale 0.54339942 e a energia de correlação -0.193147 conseqüentemente. Na Eq.(4.36), fornecida pela SW,

$$E_0/NJ = - \left[S(S+1) - \frac{2}{\pi} S \right] \quad (m = 0, \Delta = 1) , \quad (5.12)$$

identificamos o termo $-S^2$ como sendo também o termo de campo médio e, conseqüentemente, a energia de correlação como $(2/\pi - 1)S = -0.18169 \cdot 2S$, o que é relativamente próximo da energia de correlação -0.193147 acima. Diante de tal semelhança, inferimos que a generalização do termo de correlação possa se dar por um fator multiplicativo $2S$ na Eq.(5.11):

$$e_c(S) = -2S \frac{1 - t\rho}{\pi} \sin \frac{\pi\rho}{1 - t\rho} . \quad (5.13)$$

Dessa forma, a energia por partícula do estado fundamental de uma cadeia de spin S

homogênea qualquer é reescrita

$$e_0(S) = -2S \frac{1-t/2}{\pi} \sin \frac{\pi/2}{1-t/2} - \Delta S^2. \quad (5.14)$$

No entanto, antes de prosseguirmos, é importante frisar um ponto a respeito do parâmetro t : ao trabalharmos com redes de spin S utilizaremos (5.10), concebida para redes de spin $1/2$, ou tentaremos encontrar uma expressão análoga à (5.10) generalizada para S qualquer? A princípio, tentamos obter uma parametrização para t que se estendesse para qualquer S . Porém, semelhantemente ao descrito na nota 1 na página 45, deparamo-nos novamente com uma equação transcendental que, para certos valores de energia e_0 , Δ e S , não admite respectivos valores de t (considerando ou não⁴ a suposição (5.13)). Sendo assim, continuamos trabalhando com Eq.(5.10), concebida para $S = 1/2$, apostando que t , na pior das hipóteses, dependa fracamente de S podendo ser aplicável à cadeias de S qualquer.

A Eq.(5.14) representa uma tentativa de descrever a Eq.(5.1) generalizada para S qualquer. A inclusão desse fator $2S$ é plenamente questionável pois, baseada em uma simples e única constatação, ela pode satisfazer, de forma aproximada, apenas um caso especial ou um regime em particular de configuração do sistema. Além disso, tanto a Eq.(5.1) quanto Eq.(5.12) são resultados aproximados para o limite termodinâmico. Outra fonte de erro é o fato de o termo de correlação generalizado poder apresentar uma dependência em S bem mais complexa. Então, diante desse cenário, podemos esperar que ao submetermos a Eq.(5.14) à análise de sistemas homogêneos com anisotropias de troca diferentes, erros podem surgir por conta dessa aproximação.

Uma maneira de observar o quão válida é a suposição (5.13) é comparar as energias

⁴Uma vez obtido conjuntos de valores de e_0 em função de Δ e do spin S do substrato, a generalização do parâmetro t para S qualquer pode ser, a princípio, obtida de dois modos. O que difere os modos entre si é qual a equação transcendental deve ser resolvida a fim de que forneça valores de t : ou inserimos os correspondentes e_N , Δ e S na Eq.(5.1), ou inserimo-los na Eq.(5.14). Depois, independentemente do modo escolhido, tentaríamos parametrizar t em função de Δ e S . No entanto, em ambos os casos, as equações transcendentais a serem resolvidas não admitem valores para t quando $S \neq 1/2$. Mesmo com essa impossibilidade de admissão, isso não nos permite afirmar que t independe de S : o máximo que podemos afirmar é que estamos abusando da estrutura da Eq.(5.1) ao esperar que o parâmetro t possua uma arbitrariedade tamanha tal que seja capaz de englobar todas as informações e dependências desejadas e até então não exibidas.

de correlação fornecidas pela (5.13) com resultados por exemplo de DMRG ou valores numericamente exatos. Na figura 5.8 podemos ver que há uma boa concordância entre os

Figura 5.8: Comparação entre as energias de correlação fornecidas pelos DMRG, Eq.(5.13) e valores numericamente exatos para $\Delta = 1$ e condições de contorno periódicas.

três valores para energia de correlação. Em especial, podemos ver que os valores apresentados pela nossa proposta de e_c (representada pela Eq.(5.13)) comparam-se aos resultados altamente precisos fornecidos pela DMRG para o limite termodinâmico. Nota-se um ligeiro aumento na diferença entre o valor numericamente exato e os demais conforme S aumenta. Isso é justificado pelo fato de que os valores numericamente exatos não foram obtidos a partir de um mesmo número N de sítios devido à limitações computacionais. Além disso, há um erro de tamanho (pois estamos comparando valores de energia originalmente concebidos para a análise de sistemas infinitos com resultados numéricos advindos de um sistema finito)

Uma vez que a energia de correlação comporta-se bem, podemos ver o desempenho da Eq.(5.14) nas tabelas 5.6(onde também comparamos com valores obtidos para limite termodinâmico via DMRG [5]), 5.7 e 5.8 frente os valores numericamente exatos obtidos para cadeias (com um número determinado de sítios⁵) de spin S com $\Delta = 1$ e sujeitas

⁵Com o aumento do valor de S , aumenta também o número de estados possíveis para o sistema e, conseqüentemente, o custo computacional. Para que o cálculo computacional não seja comprometido, temos de diminuir o tamanho da cadeia, N . Sendo assim, cada valor de e_N corresponde à energia por partícula da maior rede de spins S diagonalizável pelo nosso programa. Assim, nas próximas tabelas, o fato de haver uma coluna N significa que os valores das respectivas energias foram obtidos a partir desse tipo de procedimento, devido a limitações computacionais.

Tabela 5.6: Comparação entre os valores fornecidos pela DMRG [5], pela Eq.(5.14) e dados numericamente exatos para CCP e $\Delta = 1.0$.

S	$e_{0,[DMRG]}$	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N	N	$Erro^{SW}(\%)$
0.5	-0.4431471	-0.44269	-0.44458	24	0.4
1	-1.4014841	-1.38539	-1.40292	16	1.2
1.5	-2.8283304	-2.82809	-2.84427	12	0.5
2	-4.76124365	-4.77078	-4.79484	10	0.5
2.5	-7.1922313	-7.21348	-7.23737	10	0.3
3	-10.1237525	-10.15617	-10.21223	8	0.5
3.5	-13.5553061	-13.59887	-13.66060	8	0.4
4	-17.486892	-17.54157	-17.60890	8	0.4
4.5	-21.918498	-21.98426	-22.05722	8	0.3
5	-26.850118	-26.92696	-27.12966	6	0.7

Tabela 5.7: Para $\Delta = 1.50$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N	N	$Erro^{SW}(\%)$
0.5	-0.52379	-0.52477	24	0.2
1.0	-1.79759	-1.73765	16	3.4
1.5	-3.82139	-3.69900	12	3.3
2.0	-6.59518	-6.41407	10	2.8
2.5	-10.11898	-9.87997	10	2.4
3.0	-14.39278	-14.09651	8	2.1
3.5	-19.41657	-19.06304	8	1.8
4.0	-25.19037	-24.77970	8	1.6
4.5	-31.71417	-31.24645	8	1.5
5.0	-38.98796	-38.46630	6	1.3

Tabela 5.8: Para $\Delta = 0.50$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N	N	$Erro^{SW}(\%)$
0.5	-0.37399	-0.37618	24	0.6
1.0	-0.99798	-1.22868	16	18.7
1.5	-1.87197	-2.57757	12	27.3
2.0	-2.99596	-4.43119	10	32.4
2.5	-4.36995	-6.78054	10	35.5
3.0	-5.99394	-9.64649	8	37.8
3.5	-7.86793	-12.99872	8	39.4
4.0	-9.99192	-16.85101	8	40.7
4.5	-12.36591	-21.20335	8	41.1
5.0	-14.98990	-26.11422	6	42.3

a condições de contorno periódicas. (Novamente para facilitar as comparações, incluímos os respectivos erros percentuais.)

Vemos que os resultados obtidos para $\Delta = 1.0$ e $\Delta = 1.50$ a partir da suposição

(5.13) são relativamente bons, o que nos parece indicar um certo potencial de aplicação da Eq.(5.14).

Quanto aos dados referentes a tabela 5.8, dedicaremos um considerável espaço ao que foi registrado para $\Delta = 0.5$ (bem como para o regime de $0 < \Delta < 1$). Podemos ver que há uma discrepância consideravelmente crescente com S , muito diferente do bom desempenho⁶ nos casos $\Delta = 1.0$ e $\Delta = 1.5$. Estes resultados referentes ao caso $\Delta = 0.5$ sugerem-nos checar se há resultados análogos no intervalo $0 < \Delta < 1$ ou se é apenas um caso singular nesse regime de anisotropia. As tabelas 5.9 e 5.10 mostram, através dos dados referentes aos casos $\Delta = 0.3$ e $\Delta = 0.7$, respectivamente, que a discrepância é tão considerável quanto no caso $\Delta = 0.5$. As Figuras 5.9(a) e 5.9(b), obtidas para $N = 10$ sítios⁷, mostram a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ comportando-se sistematicamente em função de S . Podemos adiantar que essas discrepâncias são entendidas como resultado

Figura 5.9: Evolução da diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$, para $N = 10$, em função do spin S em cadeias finitas sob condições de contorno periódicas.

de dois aspectos: um efeito de tamanho finito e o fato de Eq.(5.1) ser uma aproximação da energia para o limite termodinâmico. Assim, a comparação que estamos fazendo entre a energia fornecida pela Eq.(5.14) (que é uma aproximação para o limite termodinâmico) e o resultado numérico (proveniente um sistema de tamanho finito) naturalmente mostra

⁶Para valores de Δ entre 1.1 e 1.6 também registramos uma discrepância crescente com S , porém, da ordem de 10 vezes menor. Ver Apêndice A.

⁷Novamente por limitações computacionais (tempo de processamento), escolhemos $N = 10$ pois assim conseguimos, simultaneamente, analisar até casos de $S = 5/2$ sem prejudicar consideravelmente valores já bem conhecidos para cadeias maiores (como para $S = 1/2$).

Tabela 5.9: Caso $\Delta = 0.3$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N^{Exato}	N	Erro Absoluto
0.5	-0.34991	-0.35199	24	0.002
1.0	-0.84982	-1.17992	16	0.330
1.5	-1.49973	-2.50884	12	1.009
2.0	-2.29964	-4.34160	10	2.042
2.5	-3.24955	-6.67036	10	3.421
3.0	-4.34946	-9.51445	8	5.165
3.5	-5.59938	-12.84585	8	7.246
4.0	-6.99929	-16.67730	8	9.678
4.5	-8.54920	-21.00878	8	12.459
5.0	-10.2491	-25.89423	6	15.645

Tabela 5.10: Caso $\Delta = 0.7$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N^{Exato}	N	Erro Absoluto
0.5	-0.40003	-0.40219	24	0.002
1.0	-1.15006	-1.28703	16	0.137
1.5	-2.25009	-2.66010	12	0.410
2.0	-3.70013	-4.53910	10	0.839
2.5	-5.50016	-6.91349	10	1.413
3.0	-7.65019	-9.80586	8	2.155
3.5	-10.15022	-13.18336	8	3.033
4.0	-13.00025	-17.06095	8	4.060
4.5	-16.20029	-21.43858	8	5.238
5.0	-19.75032	-26.38044	6	6.630

diferenças.

Voltando às figuras 5.9(a) e 5.9(b), podemos ver que as diferenças $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ apresentam comportamentos que podem ser muito bem interpolados por parábolas (gerando coeficientes específicos). Curiosamente, esse comportamento sistemático continua a ser apresentado para outros valores⁸ de Δ no regime $0 < \Delta < 1$ e, analisando melhor este cenário, notamos que a evolução dos coeficientes (gerados das interpolações) em função de Δ , para N fixo, pode ser descrita por uma função aproximada. A correção, então, tem um certo grau de previsibilidade, podendo ser aproximada por uma função de Δ e S . De fato, através de várias interpolações para $N = 10$ e variando Δ entre 0 e 1, conseguimos

⁸Ver Apêndice A.

parametrizar $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ e reescrevê-la como $Er(\Delta, S)$, dada por⁹

$$Er(\Delta, S) = A(\Delta) + B(\Delta)S + C(\Delta)S^2, \quad (5.15)$$

onde

$$\begin{cases} A(\Delta) = 0.025(\Delta + 0.9) - 0.00173e^{(4.8\Delta - 1.286)} \\ B(\Delta) = -0.524 + 0.37\Delta + 0.18\Delta^2 \\ C(\Delta) = 1.004 - 1.016\Delta \end{cases}. \quad (5.16)$$

Assim, como dissemos anteriormente, $Er(\Delta, S)$ é uma correção de tamanho finito, que leva os resultados obtidos a partir de um sistema de 10 sítios para o limite termodinâmico e vice-versa. Por ser uma correção de tamanho, esperamos que seu módulo diminua com o aumento do tamanho da rede. Porém, novamente por questões computacionais, não é possível sequer esboçar o comportamento de $Er(\Delta, S)$ em função de N . O termo $C(\Delta)S^2$ da correção $Er(\Delta, S)$ pode estar associado essencialmente ao termo de campo médio (justamente no regime onde o termo de campo médio não é significativo), sendo uma correção de tamanho finito para este, ao passo que os demais termos, $A(\Delta)$ e $B(\Delta)S$, podem estar associados essencialmente ao termo de correlação¹⁰. Apesar de ter sido considerado como sendo essencialmente uma correção de tamanho finito, $Er(\Delta, S)$ pode ser resultado de alguns fatores como o fato de a inserção do fator $2S$ na Eq.(5.11) (a fim de generalizar a energia de correlação para qualquer S) ser insuficiente para obter a energia do sistema no regime de $0 < \Delta < 1$, uma oculta dependência de t com S ou mesmo um esperado mau desempenho da Eq.(5.1) para $\Delta < 1$. Por outro lado, as dificuldades que estamos evidenciando para o regime $\Delta < 1$ devem ser reflexos do comportamento crítico do sistema nesse regime, onde o *gap* entre a energia do estado fundamental e energia do primeiro estado excitado vai a zero no limite termodinâmico e, conseqüentemente, o

⁹Ver Apêndice A.

¹⁰No regime de $\Delta > 1$, a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ torna-se negativa e assume comportamento linear em S (como pode ser visto no Apêndice A). Esse comportamento linear quando $\Delta > 1$ e quadrático quando $0 < \Delta < 1$ corrobora o fato de que, originalmente, a Eq.(5.1) apresenta melhor desempenho quando o termo de campo médio predomina no valor da energia. Em outras palavras, indica que, dado o regime de anisotropia, $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ apresenta a dependência em S do termo da Eq.(5.14) mais deficiente neste regime, na tentativa de corrigi-lo.

comprimento de correlação vai a infinito. Isso significa que mesmo redes com algumas dezenas de spins ainda são muito pequenas perto do comprimento de correlação spin-spin [19].

Do ponto de vista prático, $Er(\Delta, S)$, obtida na situação homogênea (sistema sem impurezas e sob condições de contorno periódicas), consegue recuperar os valores das energias do sistema finito com boa precisão¹¹ oferecendo, portanto, a chance de ser testada como parte integrante da energia de correlação do funcional teste (5.20) em situações não-homogêneas no regime de $0 < \Delta < 1$: cadeias com impurezas e condições de contorno abertas. Dessa forma, o termo de correção $Er(\Delta, S)$, na aproximação LSA, será dado por:

$$Er[S_i] = \frac{1}{N} \sum_i^N A(\Delta) + B(\Delta)|\vec{S}_i| + C(\Delta)|\vec{S}_i|^2. \quad (5.17)$$

Terminada a explicação sobre o ocorrido para $0 < \Delta < 1$, voltamos para uma óptica mais generalizada. Diante da boa concordância atingida pela Eq.(5.14) nos casos $\Delta = 1.0$ e $\Delta = 1.5$ (e da discrepância reparável com o advento de $Er(\Delta, S)$ no caso $\Delta = 0.5$), propomos uma tentativa de funcional

$$e[S_i] = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + e_c[S_i] \quad (5.18)$$

onde o primeiro termo é o termo de campo médio e a energia de correlação $e_c[S_i]$ é, por definição, dada pela Eq.(3.30). Para sistemas não-homogêneos, a energia de correlação $e_c[S_i]$ na aproximação LSA é dada pela Eq.(3.29) e utilizamos (5.13) como E_c^{Hom} . Sendo assim,

$$e_c[S_i] = -2 \frac{1}{N} \sum_i^N |\vec{S}_i| \frac{1-t/2}{\pi} \sin \frac{\pi/2}{1-t/2} \quad (5.19)$$

e, portanto, nosso funcional teste é dado por

$$e_0[S_i] = -2 \frac{1}{N} \sum_i^N |\vec{S}_i| \frac{1-t/2}{\pi} \sin \frac{\pi/2}{1-t/2} + \frac{1}{N} \Delta \sum_i^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}, \quad (5.20)$$

onde $\rho = 1/2$ e t é dado pela (5.10). A partir de agora, é esse funcional que testamos

¹¹Ver Apêndice A.

em redes não-homogêneas. Para os casos de $0 < \Delta < 1$, devemos adicionar o termo de correção $Er[S_i]$.

5.3.1 Casos Não-Homogêneos: Impurezas

Uma vez descrevendo relativamente bem o caso homogêneo, nosso funcional teste (5.20) deve, a partir de agora, ser testado em cadeias não-homogêneas. Nesta seção, apresentamos seu desempenho quando analisamos cadeias de spin $1/2$ contendo impurezas (mas permanecendo com a magnetização total nula)¹². O conjunto de tabelas 5.11, 5.12, 5.13 mostra, para valores distintos de Δ , o desempenho do nosso funcional quando inserimos na rede de $S = 1/2$ uma impureza $S_I = 1$ e mudamos sua posição e a condição de contorno (periódica ou aberta)¹³.

Na tabela 5.13 podemos notar que também buscamos comparar os resultados numericamente e os fornecidos pela Eq.(5.20) com os fornecidos pela Eq.(5.20) implementada com a Eq.(5.17). De um modo geral, nosso funcional, dado pela Eq.(5.20), testado na aproximação LSA teve um desempenho razoável, sob condições de contorno periódicas ou sob condições abertas. Sob condições abertas, apresentou uma melhor concordância quando a impureza não se localizava mais na extremidade da cadeia. Por outro lado, apesar do erro de tamanho finito pelo fato de o termo de correção tendo sido obtido a partir de um sistema de 10 sítios, a Eq.(5.20) implementada com a Eq.(5.17) apresentou um bom desempenho apresentando erros da ordem de 3% sob condições de contorno abertas e de 0.5% para condições periódicas. É claro que as principais fontes de erro durante as

¹²Uma observação importante a ser feita é sobre um efeito o qual chamamos de “frustração”. Ele se dá quando, para atingir certa magnetização total e sob condições de contorno periódicas, a cadeia anti-ferromagnética, em busca da configuração energeticamente favorável, não consegue evitar que momentos magnéticos vizinhos alinhem-se paralelamente aumentando (diminuindo em módulo), portanto, a energia do sistema. No nosso caso, em busca de uma configuração com magnetização nula após a inserção de uma impureza $S_I = 1$, o sistema “frustra” com um número ímpar de sítios independentemente da posição da impureza. Se $S_I = 2$, certamente encontraríamos frustrações para um número par de sítios. Apesar de ocorrer com relativa frequência, a frustração tem seu efeito diminuído conforme o tamanho da rede aumenta. Em termos de campo médio, a energia de uma interação $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} > 0$ representará um percentual maior da energia de campo médio quanto menor for o número N de sítios na cadeia e, portanto, influenciará mais no valor da energia do arranjo. O fato de a frustração diminuir conforme N é, de certa forma, esperado pois não seria factível arranjos macroscópicos sensíveis à introdução ou retirada de um sítio.

¹³Notamos que para que a magnetização líquida resulte nula na rede de $S = 1/2$, a impureza $S_I = 1$ não pode estar localizada nas extremidades da cadeia e sim somente em sítios pares.

Tabela 5.11: Sistema com impureza $S_I = 1$ e $\Delta = 1.0$.

Cond. de Contorno	Sítio	$e_{N=15}$	$e_{0,[Eq.(5.20)]}$
CCP	1	-0.49030	-0.45554
	2	-0.49030	-0.45554
CCA	1	-0.44469	-0.37266
	2	-0.48379	-0.47221

Tabela 5.12: Sistema com impureza $S_I = 1$ e $\Delta = 1.5$.

Cond. de Contorno	Sítio	$e_{N=15}$	$e_{0,[Eq.(5.20)]}$
CCP	1	-0.57764	-0.53371
	2	-0.57764	-0.53371
CCA	1	-0.51992	-0.41502
	2	-0.56995	-0.55871

Tabela 5.13: Sistema com impureza $S_I = 1$ e $\Delta = 0.5$.

Cond. de Contorno	Sítio	$e_{N=15}$	$e_{0,[Eq.(5.20)]}$	$e_{0,[Eq.(5.20)]}$ com $Er(\Delta, S)$
CCP	1	-0.41464	-0.39059	-0.41232
	2	-0.41464	-0.39059	-0.41232
CCA	1	-0.37883	-0.34546	-0.36719
	2	-0.40887	-0.39892	-0.42065

análises são, sem dúvida, efeitos de tamanho finito e a (provável) insuficiência do fator $2S$ em generalizar a energia de correlação.

5.3.2 Casos Não-Homogêneos: Condições de Contorno Abertas

O conjunto de tabelas 5.14, 5.15 e 5.16 mostra os dados do nosso funcional teste, Eq.(5.20), comparados aos dados numericamente exatos.

Tabela 5.14: Caso $\Delta = 1.0$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N^{Exato}	N
0.5	-0.43228	-0.43557	24
1.0	-1.32289	-1.32808	16
1.5	-2.64059	-2.63711	12
2.0	-4.37078	-4.02362	10
2.5	-6.58848	-6.57011	10
3.0	-9.03117	-9.01128	8
3.5	-12.06762	-12.04094	8
4.0	-15.54157	-15.50805	8
4.5	-19.45301	-19.41264	8
5.0	-23.80196	-22.74139	6

Tabela 5.15: Caso $\Delta = 1.5$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	e_N^{Exato}	N
0.5	-0.50817	-0.51324	24
1.0	-1.70384	-1.64303	16
1.5	-3.54014	-3.41488	12
2.0	-5.99518	-5.80731	10
2.5	-9.18148	-8.93267	10
3.0	-12.70528	-12.39288	8
3.5	-17.11970	-16.74644	8
4.0	-22.19037	-21.75642	8
4.5	-27.91729	-27.42277	8
5.0	-32.73796	-32.17300	6

Tabela 5.16: Caso $\Delta = 0.5$.

S	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$	$e_{0,[Eq.(5.14)]}$ com $Er(\Delta, S)$	e_N^{Exato}	N
0.5	-0.36878	-0.37551	-0.36801	24
1.0	-0.96673	-1.19846	-1.16467	16
1.5	-1.77822	-2.48294	-2.38735	12
2.0	-2.79596	-4.22169	-4.02362	10
2.5	-4.05745	-6.45218	-6.14572	10
3.0	-5.43144	-9.04317	-8.49845	8
3.5	-7.10230	-12.17903	-11.44036	8
4.0	-8.99192	-15.78165	-14.81982	8
4.5	-11.10028	-19.85101	-18.63684	8
5.0	-12.90656	-23.86629	-21.86530	6

Para $\Delta = 1$ e $\Delta = 1.5$, vemos um desempenho relativamente bom. Mesmo sendo aplicável à sistemas no limite termodinâmico, nosso funcional teste, dado pela Eq.(5.20), proporciona resultados próximos dos resultados derivados dos sistemas finitos. Já no caso $\Delta = 0.5$, vemos que a implementação da Eq.(5.17) proporciona um desempenho comparável ao apresentado pela Eq.(5.20) nas tabelas 5.14 e 5.15, fornecendo uma maior exatidão em análises feitas com redes de 10 sítios. As discrepâncias nas análises com redes de número de sítios diferente podem ser atribuídas a um efeito de tamanho (não apenas pelo fato de a Eq.(5.20) ser direcionada a sistemas no limite termodinâmico, mas também por $E(\Delta, S)$ ter sido obtida em um sistema com apenas 10 sítios). Novamente, não podemos descartar como fonte de erros uma possível ineficiência da generalização da energia de correlação (5.11).

5.4 Comparações Finais com a Teoria de Ondas de Spin

Para finalizar este trabalho, procuramos traçar uma comparação entre os desempenhos do funcional dado pela Eq.(5.20) e do funcional LSA-SW dado pela Eq.(4.41) em situações de não homogeneidades. As figuras 5.10(a) e 5.10(b) mostram alguns exemplos comparativos em situações distintas.

(a) Cadeia de spin 3/2 sob condições de contorno abertas.

(b) Cadeia de spin 1/2 com uma impureza $S_{Imp} = 1$ no primeiro sítio.

Figura 5.10: Comparação entre os desempenhos dos funcionais advindos da Eq.(4.41) e da Eq.(5.20) em situações distintas de não-homogeneidades: 5.10(a) condições de contorno abertas e 5.10(b) presença de impurezas.

O funcional dado pela Eq.(5.20), além de ser válido no regime de Δ qualquer, o que já é um avanço em relação ao funcional LSA-SW dado pela Eq.(4.41) - atuante apenas para $\Delta \geq 1$ -, proporciona também um ganho de precisão como podemos ver nas figuras 5.10(a) e 5.10(b). No entanto, é importante salientar que estes casos apresentados não reproduzem uma regra geral: em algumas situações não-homogêneas o funcional LSA-SW ainda apresenta um desempenho superior ao do funcional dado pela Eq.(5.20). Um estudo mais complexo é necessário para se saber as condições em um funcional pode ser melhor que outro.

Capítulo 6

Conclusões: Progressos e Limitações

Nosso trabalho dirigiu-se ao estudo de cadeias antiferromagnéticas descritas pelo modelo de Heisenberg com simetria XXZ. Nosso objetivo era a construção de funcionais que permitissem a descrição de tais cadeias sob o regime de magnetizações não-nulas.

Na primeira parte, com base na Teoria de Ondas de Spin, construímos um funcional, na aproximação LSA, e checamos seu desempenho primeiramente numa cadeia de spin $1/2$ com impurezas e sob condições de contorno periódicas e posteriormente em cadeias de spin S sem impurezas e sob condições de contorno abertas. Ao analisar o caso de cadeias de spin $1/2$, pelo fato de a condição (4.2) não ter sido perfeitamente satisfeita, o funcional mostrou-se razoavelmente eficiente. Já no caso de cadeias de spin S , a eficiência do funcional LSA-SW crescia conforme o valor de S aumentava, confirmando a hipótese inicial (4.2). Diante desses testes, podemos afirmar que o funcional LSA-SW tem um certo potencial. Devido às dificuldades técnicas e computacionais, não foi possível testá-lo em cadeias de spin S simultaneamente contendo impurezas e sob condições de contorno abertas, o que certamente é o ideal.

Na segunda parte de nosso trabalho, buscamos construir um novo funcional que possuísse um domínio de validade maior do que os atingidos pelos funcionais LSA-SW e DMRG. Primeiramente, a parametrização de t mostrou-se muito eficaz na reprodução dos valores de cadeias de spin $1/2$ com simetria XXZ apresentando magnetizações não-nulas (ainda que pequenas). Entretanto, a expressão (5.1) não nos permitiu encontrar uma parametrização de t em função de S e, conseqüentemente, tivemos de adotar t segundo

(5.10) para lidarmos com redes de spin S (esperando que uma possível dependência de S fosse inexistente ou pequena). De um modo geral, ao analisarmos redes de spin S com magnetização nula ($m = 0$), podemos afirmar que o fator $2S$ inserido na Eq.(5.11) forneceu bons resultados para $\Delta = 1$ e $\Delta = 1.5$ (o que nos permite inferir que continuará fornecendo bons resultados no regime $\Delta > 1.0$ como um todo). Por outro lado, verificamos que para $0 < \Delta < 1$ a Eq.(5.14) não conseguiu descrever bem o sistema: desta discrepância, indentificamos um termo relevante de correção. Sendo uma correção de tamanho, ela naturalmente aparece para os casos $0 < \Delta < 1$ e $\Delta > 1$ (porém, 10 vezes menor no último) e recupera o valor da energia do sistema finito (ou no limite termodinâmico) com boa precisão. Esperamos que tal correção diminua com o aumento do número N de sítios, porém, por limitações computacionais, não tivemos como verificar isso. Além disso, sua dependência em S corrobora o fato de que a Eq.(5.1) é intrinsecamente melhor quando o termo de campo médio é predominante, ou seja, para $\Delta > 1$. Afirmamos ainda que a identificação de $Er(\Delta, S)$ sugere que simplesmente inserir o fator $2S$ na Eq.(5.11) pode não ser suficiente para generalizar em S a energia de correlação (5.11) e, por isso, tal insuficiência pode ser uma fonte de erro nas análises.

De um modo geral, este trabalho mostra boas chances de se construir um funcional da distribuição de spins a partir da Eq.(5.1) e que a inserção do fator $2S$ mostrou-se relativamente válida e justificável para $\Delta > 1$ e mesmo para $0 < \Delta < 1$, onde não houve um bom desempenho, pudemos identificar e parametrizar a correção de tamanho finito que, neste regime de anisotropia em especial, atingiu valores da ordem dos resultados numericamente exatos. Porém, ainda há muito trabalho a ser feito para se conhecer a real potencialidade desta equação, principalmente no regime de magnetizações não-nulas.

Referências

- [1] HEISENBERG, W. K. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 49, n. 559, p. 619-636, 1928.
- [2] LÍBERO, V. L.; CAPELLE, K. Spin-distribution functionals and correlation energy of the Heisenberg model. *Physical Review B*, v.68, n. 2, p. 1-9, 2003.
- [3] ASSIS, P. E. G.; LÍBERO, V. L.; CAPELLE, K. Impurity and boundary effects in one- and two-dimensional inhomogeneous Heisenberg antiferromagnets. *Physical Review B*, v. 71, n. 5, p. 1-4, 2005.
- [4] ALCARAZ, F. C.; BARIÉV, R. Z. *An exactly solvable constrained xxz chain*. 1999. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/9904042>>. Acesso em 15 outubro 2007.
- [5] LOU, J. et al. Topological effects in short antiferromagnetic Heisenberg chains. *Physical Review B*, v. 65, n. 10, 2003.
- [6] WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, v. 6, p.661, 1907.
- [7] BETHE, H. A. Zur theorie der metalle. *Z. Physik*, v. 71, n. 34, p. 205-226, 1931.
- [8] HULTHÉN, L. Über das austauschproblem eines kristalles. *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik*, v. 26A, n. 1, p. 105, 1938.
- [9] TECHION, I. I. o. T. D. o. P. Computacional Physics Group Department of Physics. *Derivation of the Heisenberg Hamiltonian*. Disponível em: <<http://phycomp.technion.ac.il/~riki/introduction.html>>. Acesso em 10 janeiro 2008.

-
- [10] DIRAC, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*. 2. ed. ed. [S.I.]: Oxford University Press, 1935.
- [11] VLECK, J. H. Van. A survey of the theory of ferromagnetism. *Reviews of Modern Physics*, v. 17, n. 1, p.27-47, 1945.
- [12] CAPELLE, K. A bird's eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 4A, p.1318-1343, 2006.
- [13] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n.4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [14] ANDERSON, P. W. An approximate quantum theory of the antiferromagnetic ground state. *Physical Review*, v.36, n. 5, p.694-701,1952.
- [15] MANOUSAKIS, E. The spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet of a square lattice and state. *Review of Modern Physics*, v. 63, n. 1, p.1-4, 1991.
- [16] LIEB, E.; SCHULTZ, T.; MATTIS, D. Two soluble models of an antiferromagnetic chain. *Annals of Physics*, v. 16, n. 3, p. 407-466, 1961.
- [17] WALKER, L. R. Antiferromagnetic linear chain. *Physical Review*, v. 116, n. 5, p.1089-1090, 1959.
- [18] GRIFFITHS, R. B. Magnetization curve at zero temperature for the antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain. *Physical Review*, v. 133, n. 3A, p. A768-A775, 1964.
- [19] BAXTER, R. J. *Exactly solved models in statistical mechanics*. London, New York: Academic Press, 1982
- [20] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York: W. B. Saunders Company, 1976.
- [21] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALÖE, F. *Quantum mechanics*. New York: Wiley, 1977.
- [22] SMART, J. S. *Effective field theories of magnetism*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1966.

-
- [23] YEOMANS, J. M. *Statistical mechanics of phase transitions*. New York: Oxford University Press, 1992.

Apêndice A

Efeito de Tamanho Finito

A.1 Efeito de tamanho finito para rede com 10 sítios

No Capítulo 5 mostramos que para alguns valores de Δ entre 0 e 1 a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ aumenta substancialmente conforme S aumenta e pode ser aproximada precisamente por uma parábola de coeficientes A , B e C . Neste apêndice, mostramos o comportamento desta mesma diferença em função de S para o caso de outros valores de Δ entre 0 e 1. Esta série de resultados evidenciam um sistemático efeito de tamanho finito (fruto da comparação entre os resultados advindos de um sistema finito e os resultados de um sistema no limite termodinâmico) com possibilidade de ser parametrizado.

A.1.1 Para $0 < \Delta < 1$

Os dados exibidos nesta subseção nos permitem constatar que a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ pode ser muito bem aproximada por uma parábola de coeficientes A , B e C para específicos valores Δ tomados entre 0 e 1. O conjunto de figuras a seguir mostra que a aproximação é muito precisa.

O fato de ser bem descrita por uma parábola, sugere que esta diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ evidencia o intrínseco baixo desempenho da Eq.(5.1) no regime de $0 < \Delta < 1$, onde o termo de campo médio não é predominante. O aparecimento de um termo linear em S já era, de certa forma, esperado também pois nossa constatação inicial (que, posteriormente,

(a) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.1$.

(b) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.2$.

(c) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.3$.

(d) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.4$.

(e) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.5$.

(f) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.6$.

levou-nos à Eq.(5.13)) comparava a energia de correlação da expressão advinda da *Spin Wave* com a energia de correlação advinda da Eq.(5.1), ambas aproximações: a primeira, baseada na Eq.(4.2); a segunda, uma aproximação para a energia do sistema no limite termodinâmico. Na seção A, mostraremos que os coeficientes A , B e C obtidos das

(g) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.7$. (h) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.8$. (i) Caso $N = 10$ e $\Delta = 0.9$.

interpolações possuem comportamentos em função de Δ que podem ser descritos, de forma aproximada, por funções de Δ e, a partir daí, isso nos permitirá parametrizar por completo a correção de tamanho finito.

A.1.2 Para $1.1 \leq \Delta \leq 1.6$

Neste regime de anisotropia de troca, a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ torna-se negativa, da ordem de 10 vezes menor (do que no caso $0 < \Delta < 1$) e apresenta um comportamento essencialmente linear em S , como mostra conjunto de figuras a seguir.

(j) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.1$.

(k) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.2$.

(l) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.3$.

(m) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.4$.

O comportamento linear exibido corrobora o fato de que Eq.(5.1) funcionar melhor quando o termo de campo médio predomina, ou seja, para $\Delta > 1$.

(n) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.5$. (o) Caso $N = 10$ e $\Delta = 1.6$.

A.2 Parametrização do Termo de Correção no caso de

$$0 < \Delta < 1$$

Com a diferença $[e_{Eq.(5.14)} - e_{N=10}]$ sendo expressa por uma parábola em S (para $0 < \Delta < 1$), resta-nos saber como os coeficientes A, B e C (fornecidos pelas interpolações) evoluem com Δ . Então, a partir dessa série de parametrizações, coletamos todos os valores de A, B e C obtidos para cada Δ e graficamo-los em função de Δ . Uma vez graficados, tentamos aproximar seus respectivos comportamentos por funções de Δ . O conjunto de figuras a seguir mostra como os coeficientes A, B e C variam com Δ e mostra também as interpolações utilizadas para descrever suas respectivas dependências com Δ .

(p) Coeficiente A em função de Δ no caso de $N = 10$ sítios. (q) Coeficiente B em função de Δ no caso de $N = 10$ sítios.

Podemos ver que conseguimos interpolar relativamente bem as distribuições de pontos

(r) Coeficiente C em função de Δ no caso de $N = 10$ sítios.

correspondentes a cada parâmetro. Assim, a dependência dos coeficientes A, B e C com Δ é, de forma aproximada, descrita por

$$\begin{cases} A(\Delta) = 0.025(\Delta + 0.9) - 0.00173e^{(4.8\Delta - 1.286)} \\ B(\Delta) = -0.524 + 0.37\Delta + 0.18\Delta^2 \\ C(\Delta) = 1.004 - 1.016\Delta \end{cases} . \quad (\text{A.1})$$

Isso tudo nos permite então escrever o termo de correção como

$$Er(\Delta, S) = A(\Delta) + B(\Delta)S + C(\Delta)S^2 , \quad (\text{A.2})$$

que junto com Eq.(5.14) descrevem o sistema finito homogêneo. Então,

$$e_N(S) = -2S \frac{1 - t\rho}{\pi} \sin \frac{\pi\rho}{1 - t\rho} - \Delta S^2 - Er(\Delta, S) . \quad (\text{A.3})$$

Podemos agora checar a eficiência desta correção, que leva o resultado do sistema no limite termodinâmico ao resultado do sistema finito (no nosso caso, de 10 sítios). As tabelas A.1, A.2 e A.3 mostram que a Eq.(5.20) implementada de $Er(\Delta, S)$ consegue reproduzir com boa concordância o sistema homogêneo.

Uma vez descrevendo relativamente bem o sistema homogêneo, aplicamos a Eq.(5.20) implementada com a Eq.(5.17) a sistemas não-homogêneos: contendo impurezas e/ou

Tabela A.1: Desempenho da Eq.(5.14) com o termo de correção $Er(\Delta, S)$ para $\Delta = 0.50$.

S	$e_{[Eq.(5.20)]}$ com $Er(\Delta, S)$	e_N^{Exato}	N	Erro(%)
0.5	-0.38072	-0.38190	10	0.30
1.0	-1.22971	-1.23518	10	0.44
1.5	-2.57670	-2.58229	10	0.21
2.0	-4.42168	-4.43119	10	0.21
2.5	-6.76467	-6.78054	10	0.23

Tabela A.2: Para $\Delta = 0.20$.

S	$e_{[Eq.(5.20)]}$ com $Er(\Delta, S)$	e_N^{Exato}	N	Erro(%)
0.5	-0.34374	-0.34553	10	0.52
1.0	-1.16163	-1.16416	10	0.21
1.5	-2.47992	-2.48246	10	0.10
2.0	-4.29862	-4.30180	10	0.07
2.5	-6.61771	-6.62144	10	0.05

Tabela A.3: Para $\Delta = 0.80$.

S	$e_{[Eq.(5.20)]}$ com $Er(\Delta, S)$	e_N^{Exato}	N	Erro(%)
0.5	-0.42542	-0.42234	10	0.73
1.0	-1.32619	-1.32751	10	0.10
1.5	-2.72258	-2.71473	10	0.29
2.0	-4.61452	-4.60372	10	0.23
2.5	-7.00209	-6.99331	10	0.12

sujeitos a condições de contorno abertas. Certamente não devemos esperar que a utilização do termo de correção $Er(\Delta, S)$ seja suficiente para descrever cadeias com mais de 10 sítios já que $Er(\Delta, S)$ foi parametrizada unicamente da análise de sistemas com 10 sítios. No entanto, por ser uma correção de tamanho finito, esperamos que ela tenda a zero conforme o número de sítios aumenta muito embora não tenhamos conseguido verificar e parametrizar tal comportamento devido ao custo computacional envolvido.