ANA PAULA FÁVARO

**Energia do estado fundamental no modelo de
Heisenberg para cadeias de spin com ligações
alternadas e com defeitos locais**

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

Área de Concentração: Ciência: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Klaus W. Capelle

São Carlos
2007

Favaro, Ana Paula.

Energia do estado fundamental no modelo de Heisenberg para cadeias de spin com ligações alternadas e com defeitos locais / Ana Paula Favaro; orientador Klaus W. Capelle. São Carlos, 2007.

96 f.

Dissertação (Mestrado - Área de concentração: Ciência: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Modelo de Heisenberg.
3. Local Bond-approximation. I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ANA PAULA FÁVARO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26.02.2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Klaus Werner Capelle (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IF/USP)

Prof. Dr. André Luiz Malvezzi (UNESP)

*A Deus, que me guia e auxilia
e aos meus pais, Edna e Mario,
pela educação e amor.*

Agradecimentos

- Ao Prof. Klaus, pela ajuda, dedicação e compreensão.
- Ao Prof. Valter Líbero e ao Fabiano Caetano de Souza pela colaboração em ceder os dados numéricos utilizados neste trabalho.
- Aos colegas de grupo Daniel, Juliana, Mariana, Vívian, Fabiano, Henrique e Poliana, pelas ótimas conversas que enriqueceram meu conhecimento.
- Especialmente as amigos Mariana, Vívian e Fabiano pela cooperação na correção literária.
- À secretária do grupo Cristina pelos cafezinhos e amizade, indispensáveis.
- Aos colegas do instituto Seila, Ezequiel, Edmir, Bruna, Carlos Alessandro, Guilherme, Daniel Luiz e todos os demais que esqueci de citar, pela paciência e estímulo.
- Aos Profs. João Vítor Ferreira e Paulo Ricardo Rosa, da UFMS, pelo incentivo em que eu realizasse esse trabalho.
- Ao meu namorado Lincoln pela ajuda e carinho preciosos que me dedicou em todos os momentos.
- Ao meu Deus que em todos os momentos me concede força para lutar.

*Melhor é o fim duma coisa do que o princípio;
melhor é o paciente do que o arrogante.*

Eclesiastes 7:8

Resumo

Estudamos modelos de materiais magnéticos não uniformes, ou seja, sem simetria translacional. Esta simetria pode ser quebrada pela bordas do sistema, e pela presença de impurezas ou defeitos, ou reduzida por modulações periódicas nas ligações. Como ferramenta nessas investigações utilizamos a formulação da Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg. Baseados nos conceitos dessa formulação, propomos a aproximação de ligação local, com o intuito de prover uma forma viável para calcular a energia do estado fundamental de uma cadeia de spins com defeitos ou com modulações nas ligações. Submetemos os funcionais gerados pela aproximação de ligação local a testes de verificação, variando as condições de contorno, a dimensionalidade, e as parametrizações do sistema homogêneo. Com auxílio da aproximação proposta foi possível estudar como a energia do estado fundamental se comporta diante de bordas, e de defeitos locais ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Verificamos a existência de uma lei de escala nas cadeias alternadas, e analisamos a dimerização de uma cadeia com modulações FM-AFM. Por último, estudamos o comportamento crítico de uma cadeia alternada AFM-AFM' no limite em que se torna homogênea, com o intuito de verificar conjecturas sobre este comportamento apresentadas recentemente na literatura.

Abstract

We investigate models of spatially inhomogeneous magnetic materials. Translational invariance is broken due to the presence of boundaries, impurities or defects, or reduced by periodic modulation of the bonds between neighbouring sites. As computational tool, we use density-functional theory, in its recently proposed formulation for inhomogeneous Heisenberg models. We use concepts of this formulation to propose a local approximation for the ground-state energy of Heisenberg models with nonuniform distribution of exchange couplings J . This *local-bond approximation*(LBA) is tested in diverse circumstances, by varying boundary conditions, dimensionality, and parametrizations of the uniform reference system. As a result, we obtain a clear picture of when and how local approximations can be used to calculate the energy of Heisenberg models with defects or with periodic modulations. Based on this knowledge, we verify the existence of a scaling law in modulated spin chain, and analyse the dimerization of a chains, that alternates FM and AFM couplings. Finally, we investigate the critical behavior of chains alternating two types of AFM couplings, in the limit in which they approach homogeneous chains.

Sumário

1	Introdução	14
2	Modelo de Heisenberg	17
3	Teoria do Funcional da densidade	28
3.1	Teoria do Funcional da Densidade <i>ab initio</i>	28
3.2	Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg	31
4	Comparação entre as aproximações LSA e LBA	37
4.1	Cadeias finitas	37
4.2	Redes quadradas	46
5	Cadeias finitas com impurezas e com defeitos antiferromagnéticos	50
5.1	Impureza	51
5.2	Defeitos	53
6	Cadeias finitas com defeitos ferromagnéticos	57
7	Relação de escala do Hamiltoniano de Heisenberg para cadeias com ligações alternadas	66
7.1	Lei de escala para cadeias alternadas	67
7.2	Campo médio	69
7.3	Correlação	71
8	Dimerização de cadeias com ligações alternadas AFM-FM	73
9	Comportamento crítico de cadeias alternadas AFM-AFM' no limite quase uniforme	77
9.1	Campo médio	78
9.2	Aproximação da ligação local	79
9.3	Diagonalização exata	81
10	Conclusões	88

<i>SUMÁRIO</i>	8
Referências Bibliográficas	91
A Parâmetros dos ajustes para o comportamento crítico	93

Lista de Figuras

2.1	Esquema das autofunções de spin singlete e tripleto.	19
2.2	Curvas de energia de uma molécula de hidrogênio para as duas possíveis configurações do alinhamento de spin do dois átomos em função da distância entre eles.	21
2.3	Esquema de identificação entre o espectro de energia do Hamiltoniano atuando somente sobre os graus de liberdade espaciais em outro atuando somente sobre graus de liberdade de spin.	22
3.1	Esquema demonstrando que duas distribuições de spins diferentes não podem levar à mesma função de onda.	33
3.2	Representação do tipo de sistema que a aproximação de spin local se aplica, cadeias com impurezas. A impureza é o spin diferente dos demais da cadeia, sendo nesta o quarto da direita para esquerda.	34
3.3	Representação do tipo de sistema que a aproximação de ligação local se aplica, cadeias com defeitos. A quarta ligação da direita para esquerda, que está em azul é diferente das demais, ou seja, um defeito.	34
4.1	Representação de duas cadeias antiferromagnéticas uniformes com condição de contorno periódica. A figura da esquerda tem a quantidade de sítios N par e a da direita tem N ímpar, para qual ocorre uma ligação frustrada.	38
4.2	Comparação entre a energia na aproximação de campo médio de um sistema uniforme na condição de contorno aberta e na condição de contorno periódica.	38
4.3	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno aberta em função da quantidade de sítios da cadeia. Dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelos pontos em vermelho e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização SW, pelas curvas em azul ciano.	40
4.4	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno periódica em função da quantidade de sítios da cadeia. Dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelos pontos em vermelho e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização SW, são idênticas sendo representadas pela curva azul ciano.	41

4.5	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno aberta em função da quantidade de sítios da cadeia. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata e as curvas em azul as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização DMRG.	43
4.6	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno periódica em função da quantidade de sítios da cadeia. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização DMRG, são idênticas, sendo representadas pelas curvas em azul.	44
4.7	Esquema representando a ordem de qualidade das aproximações locais. . . .	44
4.8	Esquema representando a ordem de qualidade das parametrizações da energia de correlação do sistema homogêneo, para ambas condições de contorno. . .	45
4.9	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno aberta em função da quantidade de sítios da cadeia, para ambas parametrizações. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata.	45
4.10	Esquema representando a ordem de qualidade dos funcionais de correlação para condição de contorno aberta.	45
4.11	Esquema representando a ordem de qualidade dos funcionais de correlação para condição de contorno periódica.	45
4.12	Energia de uma cadeia uniforme com condição de contorno periódica em função da quantidade de sítios da cadeia, para ambas parametrizações. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata.	46
4.13	Representação de uma rede quadrada de spin de lateral $N = 3$	46
4.14	Energia de uma rede quadrada uniforme em função do tamanho da rede n . Os pontos representam a aproximação de campo médio, os triângulos a aproximação LSA e os nablas a aproximação LBA. Utilizamos os símbolos preenchidos para representar a parametrização dada pela SW e os abertos a dada pelo DMRG. A seta representa o limite termodinâmico da teoria de ondas de spin, cujo o valor é 0.658.	49
5.1	Representação de uma cadeia de spin S com uma impureza S' no corpo da cadeia.	50
5.2	Representação de uma cadeia de spin com ligações J com um defeito local J'	50
5.3	Representação de duas cadeias com condição de contorno periódica com uma impureza S' . A figura da esquerda tem a quantidade de sítios par e a da direita ímpar, a qual tem uma ligação frustrada.	51

5.4	Energia de uma cadeia de spin 0.5 com uma impureza $S' = 1.5$ no meio da cadeia em função da quantidade de sítios. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelos círculos em vermelho, as aproximações locais são representadas pelas curvas azuis e a aproximação de campo médio pelos pontos pretos.	52
5.5	Representação de duas cadeias com condição de contorno periódica com um defeito antiferromagnético. A cadeia da esquerda possui a quantidade de sítios par e a da direita ímpar, a qual tem uma ligação frustrada.	53
5.6	Energia de uma cadeia antiferromagnética com um defeito $J' = 5J$ em função da quantidade de sítios da cadeia. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelas curvas vermelhas, as aproximações locais são representadas pelas curvas azuis e a aproximação de campo médio pelos pontos pretos.	55
5.7	Energia de uma cadeia de spin 0.5 com uma impureza ($S' = 1.5$) e de uma cadeia com um defeito ($J' = 5J$). Os dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelas curvas em vermelho, as aproximações locais são representadas pelas curvas em azul e a aproximação de campo médio é representada pelos pontos pretos.	56
6.1	Representação das três possíveis implementações para considerar defeitos ferromagnéticos na aproximação da ligação local.	57
6.2	Representação das três configurações da distribuição de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética J' pode assumir.	59
6.3	Energia na aproximação de campo médio das três configurações de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com um defeito ferromagnético pode assumir em função da intensidade do defeito α , para condição de contorno aberta . O gráfico a esquerda representa uma cadeia com 5 sítios e a da direita uma cadeia com 40 sítios.	59
6.4	Energia na aproximação de campo médio das três configurações de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com um defeito ferromagnético pode assumir em função da intensidade do defeito α , para condição de contorno periódica . Foram consideradas cadeias com 5, 6, 39 e 40 sítios.	60
6.5	Energia do estado fundamental de uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética com condição de contorno periódica ($\alpha = 1$). Quando a parametrização utilizada é dada por SW os símbolos são sólidos, quando são dados por DMRG são contornos e os dados obtidos por diagonalização exata são representados pela curva em vermelho.	63

6.6	Energia do estado fundamental de uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética com condição de contorno aberta ($\alpha = 1$). Quando a parametrização utilizada é dada por SW os símbolos são sólidos, quando é dada pelo DMRG são contornos e os dados obtidos por diagonalização exata são representados pela curva em vermelho.	64
7.1	Representação de uma cadeia com ligações alternando entre antiferromagnética e ferromagnética com as intensidades J e αJ respectivamente.	66
7.2	Representação da duas cadeias de spin com os parâmetros de troca alternando entre dois valores, onde a figura da esquerda representa o sistema 1 com alternância entre $-J$ e αJ e a da direita representa o sistema 2 com alternância entre $-\frac{1}{\alpha}J$ e J	69
7.3	Representação de cadeias alternadas com condição de contorno periódica com quantidade de sítios ímpar. Para a quantidade de sítio $N = 3, 7$ temos uma ligação adicional antiferromagnética, já para $N = 5, 9$ uma ligação adicional ferromagnética.	70
8.1	Energia de uma cadeia com ligações alternadas em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = J_{AF}/J_F $ para o intervalo $[0.05, 0.3]$. O gráfico a esquerda representa o caso de cadeia com 40 sítios e o da direita cadeia com 12 sítios. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelos asteriscos vermelhos e a reta horizontal representa a energia de uma cadeia de spins 1 com a metade da quantidade de sítios.(para cadeias de spin 1 com $N=6$ utilizamos o valor exato.)	74
8.2	Energia de uma cadeia com ligações alternadas condição de contorno periódica em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = J_{AF}/J_F $ para o intervalo $[0.05, 0.3]$. A reta horizontal representa a energia de uma cadeia de spins 1 com 20 sítios.	75
8.3	Energia de uma cadeia com ligações alternadas com 40 sítios em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = J_{AF}/J_F $, com condição de contorno aberta no intervalo de $[0.3, 2]$. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados por asteriscos vermelhos.	75
9.1	Representação de uma cadeia com ligações antiferromagnéticas alternando entre as intensidades J_1 e J_2	77
9.2	Comparação dos dados exatos com a aproximação de ligação local para o comportamento crítico de uma cadeia com ligações alternadas com 39 sítios, com condição de contorno aberta, onde o gráfico à esquerda considera todo intervalo de $\alpha = [0, 1]$ e o gráfico à direita o intervalo $\alpha = [0.65, 1]$	80

9.3	Curvas de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em função de δ no intervalo $[0, 1]$. O gráfico à esquerda considera uma cadeia com 31 sítios e o gráfico à direita uma cadeia com 32 sítios.	83
9.4	Representação do parâmetro b em função do tamanho da cadeia para a primeira e a terceira opção ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em que δ varia no intervalo $[0,1]$	84
9.5	Curvas de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em função de δ no intervalo $[0, 0.01]$. O gráfico à esquerda considera uma cadeia com 21 sítios e à direita uma cadeia com 22 sítios.	86
9.6	Representação do parâmetro b em função do tamanho da cadeia para a primeira e a segunda opções de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em que δ varia no intervalo $[0,0.01]$	86

Capítulo 1

Introdução

Um assunto que vem ganhando destaque nos últimos anos é a pesquisa relacionada às propriedades magnéticas dos materiais, pois desperta o interesse não somente do ponto de vista da física básica, de compreender os inúmeros fenômenos que são observados, mas principalmente do ponto de vista da aplicação, possibilitando a construção de dispositivos.

O magnetismo coletivo é um efeito em essência quântico, pois é devido a uma propriedade intrínseca dos elétrons, o spin. Os momentos magnéticos intrínsecos podem se arranjar de diferentes formas e apresentar comportamentos distintos como paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Estes dois últimos tipos de comportamento magnético são efeitos coletivos, exibindo magnetização abaixo de uma temperatura crítica. Esse comportamento só pode ser entendido como um efeito da interação entre os momentos magnéticos microscópicos. Um dos primeiros modelos que considera as interações entre os spins como responsável pelo magnetismo espontâneo, foi proposto por Heisenberg em 1926 [1]. Nos dias atuais as propriedades magnéticas da matéria são freqüentemente modeladas pelo modelo de Heisenberg [2, 3].

Ainda que o modelo de Heisenberg tenha sido proposto há cerca de 80 anos atrás, até hoje a solução exata deste modelo só é conhecida para uma cadeia unidimensional homogênea de spin $1/2$, pela técnica do ansatz de Bethe [4], e para sistemas muito pequenos utilizando-se técnicas numéricas. Um requisito imprescindível frente a isto é o desenvolvimento de aproximações para encontrar as propriedades do estado fundamental, não somente para sistemas maiores, mas também para situações mais complexas, sem simetria translacional.

Neste trabalho pretendemos utilizar recentes avanços na Teoria do Funcional da Densidade (DFT- Density-Functional Theory) para o modelo de Heisenberg, com o intuito de descrever situações sem simetria translacional, nas quais outras técnicas encontram dificuldades. A formulação da DFT para o modelo de Heisenberg foi introduzida nas referências [5, 6] para explorar casos onde a quebra de simetria é causada pela introdução de impurezas no sistema. Um dos nossos objetivos aqui é considerar outra causa da

quebra da simetria, a existência de *defeitos* nas ligações em cadeias antiferromagnéticas, sejam eles antiferromagnéticos ou ferromagnéticos. Para tratar dos defeitos em cadeias antiferromagnéticas, propomos uma aproximação local, a qual denominamos aproximação da ligação local (LBA- Local Bond Approximation). A LBA utiliza como base a expressão para a energia do sistema homogêneo dada pela aproximação de ondas de spin (SW- Spin Wave) ou a dada pelo Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG - Density-Matrix Renormalization Group).

A princípio precisamos investigar as características e a precisão da aproximação da ligação local. Temos portanto que deixar claras algumas questões fundamentais a esse respeito, como: Qual é o melhor funcional para cadeias e anéis? Estes descrevem também o comportamento de sistemas com dimensionalidade maior que um? Qual é o funcional que trata com maior apuro cadeias antiferromagnéticas com defeitos antiferromagnéticos? Qual é a melhor forma de implementar os funcionais para defeitos ferromagnéticos? E ainda nos questionamos se os funcionais, apesar de serem construídos a partir de uma aproximação local, preservam as propriedades globais do Hamiltoniano como, por exemplo, a lei de escala citada na referência [7]. Responderemos essas perguntas nos capítulos 4, 5, 6 e 7 deste trabalho.

Na sequência, em posse das ferramentas apropriadas, passamos à análise de sistemas mais complexos e à verificação de conjecturas em aberto na literatura. Uma classe de sistemas de grande interesse são as cadeias com distorções periódicas nas ligações, pois o entendimento deste tipo de sistema pode proporcionar o conhecimento das propriedades de muitas estruturas encontradas na natureza, tais como $(VO)_2P_2O_7$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$. O interesse pelo comportamento das propriedades deste tipo de modelo é ilustrado pela referência [8], na qual os autores consideram uma cadeia unidimensional com *ligações alternadas* ferromagnéticas-antiferromagnéticas, e conjecturam que no limite de ligações ferromagnéticas (J_F) dominantes frente às antiferromagnéticas (J_{AF}), as propriedades do sistema se aproximam das de uma cadeia de spin 1 com a metade do número de sítios. Por intermédio da observação do comportamento da energia do estado fundamental com relação a essas distorções, obtida da Teoria do Funcional da Densidade, podemos indagar se a conjectura da Ref. [8] é verdadeira e para qual intensidade da distorção, $\alpha = |J_{AF}/J_F|$, isso ocorre. O capítulo 8 é dedicado a essa investigação.

Outro aspecto do comportamento de cadeias alternadas de fundamental importância é o limite no qual a cadeia torna-se homogênea. De acordo com a referência [9] a energia apresenta um comportamento crítico, tendendo ao valor homogêneo através de uma lei de potência no acoplamento alternante, com correções logarítmicas. Buscamos verificar se esse tipo de comportamento crítico de uma cadeia alternada, tornando-se homogênea, é observado através da aproximação da ligação local e/ou com dados exatos obtidos por diagonalização exata para sistemas pequenos. Essa análise é apresentada no capítulo 9.

Antes da análise e aplicação da ferramenta, vamos fazer, nos capítulos 2 e 3,

uma introdução ao modelo de Heisenberg e à Teoria do Funcional da Densidade.

Capítulo 2

Modelo de Heisenberg

Em mecânica quântica a origem da magnetização espontânea é consequência da competição entre as restrições impostas na função de onda pelo Princípio de Exclusão de Pauli e a repulsão coulombiana.

Pelo princípio de Pauli a função de onda total, a qual depende das coordenadas espacial e de spin, deve ser anti-simétrica. Portanto se determinarmos a simetria de uma das partes, espacial ou de spin, a outra fica imediatamente determinada. Considerando o fato que de acordo com a simetria da parte espacial da função de onda, os elétrons podem ficar mais distantes ou mais próximos, a energia de repulsão coulombiana irá depender da orientação relativa entre os spins dos elétrons. Os elétrons irão utilizar esse grau de liberdade adicional para minimizar a interação coulombiana entre eles se acoplando aos pares, antiparalelos ou paralelos.

Uma maneira mais simples de entender as interações entre spins originadas das forças de Coulomb é estudar um sistema de dois elétrons. Este tipo de sistema foi estudado por Heitler e London em 1927 [1, 10].

Vamos considerar inicialmente dois átomos de hidrogênio infinitamente separados, de forma que cada elétron só pode interagir com o próton em sua vizinhança. Dessa maneira podemos separar o Hamiltoniano como a soma de Hamiltonianos de uma variável, que envolvem apenas as coordenadas espaciais de cada elétron, da seguinte forma

$$\mathcal{H}_0\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E_0\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2), \quad (2.1)$$

sendo

$$\mathbf{h}_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|}, \quad (2.2)$$

onde $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ são as coordenadas dos elétrons e $\vec{R}_1$ e $\vec{R}_2$ são as coordenadas dos núcleos.

Considerando que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons é razoável dizer que os núcleos estão quase fixos com respeito ao movimento dos elétrons. Podemos fixar $\mathbf{R}$, a configuração nuclear, em um conjunto de valores $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\}$, e resolver o Hamiltoniano

com relação às variáveis dos elétrons; desta forma a autofunção eletrônica $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ irá depender só parametricamente de $\mathbf{R}$. Por essa razão a dependência das coordenadas dos núcleos será omitida em inúmeras deduções a seguir.

As funções de onda do estado fundamental dos Hamiltonianos de um elétron satisfazem a equação:

$$\mathbf{h}_i \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_0 \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.3)$$

O estado fundamental é quatro vezes degenerado, pois a energia não depende dos graus de liberdade de spin e cada elétron tem duas orientações de spin. A energia do sistema de dois elétrons, quando não existe interação entre os elétrons e nem interação entre o elétron em um átomo com o núcleo do outro, será a soma das energias dos Hamiltonianos individuais

$$\mathcal{H}_0 \psi = E_0 \psi \quad \rightarrow \quad E_0 = E_1 + E_2 = 2\epsilon_0. \quad (2.4)$$

Como consequência do Hamiltoniano do sistema ser uma soma de Hamiltonianos de um elétron, podemos escrever a função de onda total como um produto das funções de onda de cada Hamiltoniano individual. No entanto devemos lembrar que pelo princípio de Pauli a função de onda do sistema deve ser anti-simétrica, portanto a função de onda será escrita como uma combinação linear dos produtos das funções de onda dos Hamiltonianos individuais,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_2) = \left(\phi(\vec{r}_1, \vec{R}_1) \phi(\vec{r}_2, \vec{R}_2) - \phi(\vec{r}_1, \vec{R}_2) \phi(\vec{r}_2, \vec{R}_1) \right). \quad (2.5)$$

Na Eq.(2.5) a dependência das coordenadas dos núcleos foi deixada explícita para enfatizar que o primeiro e o segundo termos da função de onda estão centrados em posições diferentes. Enquanto os átomos estiverem bem afastados, a restrição imposta pelo princípio de Pauli na função de onda é irrelevante, pois o último termo da função de onda é muito pequeno. Nesse limite uma boa aproximação para a função de onda será:

$$\psi = \phi_1(\vec{r}_1, \vec{R}_1) \phi_2(\vec{r}_2, \vec{R}_2). \quad (2.6)$$

Na medida que o espaçamento entre os prótons se torna menor, $\vec{R}_2 - \vec{R}_1$, o último termo da função de onda ψ da Eq.(2.5) se torna relevante. As aproximações em que não existe interação entre os elétrons e nem interação entre o elétron em um átomo com o núcleo do outro, não podem ser mais utilizadas.

O Hamiltoniano do sistema quando os dois átomos estão próximos será expresso por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_i. \quad (2.7)$$

onde

$$\mathcal{H}_i = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|}. \quad (2.8)$$

Vamos calcular a correção na energia devido à interação coulombiana entre os átomos utilizando a teoria de perturbação de primeira ordem. A correção de primeira ordem para a energia é simplesmente o valor médio do termo de interação nos estados não perturbados. Assim temos:

Se utilizarmos a função de onda da Eq.(2.6) , o termo de correção será

Este termo tem a interpretação física de ser a interação média de Coulomb entre os átomos, denominado *termo direto*. Este resultado, contudo, foi obtido sem considerar o princípio de Pauli.

O princípio de Pauli requer que a função de onda total deva ser anti-simétrica pela troca das coordenadas de spin e espacial. As coordenadas de spin deverão ser incluídas explicitamente na função de onda, apesar do Hamiltoniano não depender de spin, pois os elétrons utilizam os graus de liberdade de spin como uma maneira para minimizar sua energia.

O Hamiltoniano comuta com os operadores de spin, sendo possível escolher uma base de autofunções em comum com $\mathbf{S}^2$ e $\mathbf{S}_z$. Podemos escrever então a função de onda total como o produto da autofunção de spin e da autofunção espacial.

As autofunções dos operadores de spin podem ser singleto ou tripleto. Na Fig. 2.1 estão representadas as autofunções e os respectivos valores esperados de $\mathbf{S}^2$ e de S_z .

$$\begin{array}{lcl}
 & \boxed{S_z = 1} & \cdots \cdots \cdots \boxed{\chi_{1,1} = [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)]} \\
 \boxed{S = 1} & \nearrow & \\
 & \boxed{S_z = 0} & \cdots \cdots \cdots \boxed{\chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)]} \\
 & \rightarrow & \\
 & \boxed{S_z = -1} & \cdots \cdots \cdots \boxed{\chi_{1,-1} = [\chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2)]}
 \end{array} \tag{2.12}$$

Figura 2.1: Esquema das autofunções de spin singlete e tripleto.

As autofunções espaciais normalizadas anti-simétrica e simétrica do Hamiltoniano $\mathcal{H}$ são respectivamente

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2+2l^2}}(\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)), \quad (2.13)$$

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2-2l^2}}(\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1))$$

onde

$$l^2 = \iint [\phi_1^*(\vec{r}_1)\phi_2^*(\vec{r}_2)] [\phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.14)$$

é a integral de sobreposição da função de onda. Quando os átomos estão infinitamente afastados l^2 é nulo. Na Eq.(2.13) reescrevemos a função de onda anti-simétrica da Eq.(2.5), mas agora normalizada.

As possíveis combinações, de forma que a função de onda total seja anti-simétrica, são:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2+2l^2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] \chi_0, \quad (2.15)$$

$$\psi_{1,j} = \frac{1}{\sqrt{2-2l^2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] \chi_{1,j}$$

onde $j = 1, 0, -1$.

Devemos lembrar que as funções de onda dadas na Eq.(2.15) são soluções com energias degeneradas, mas quando nós calculamos a correção da energia em primeira ordem na teoria de perturbação, encontramos

$$E^{(0)} = \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = \int \psi_0^* \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0 = 2\epsilon_0 + \frac{U+V}{1+l^2} \quad (2.16)$$

$$E^{(1)} = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_1 = 2\epsilon_0 + \frac{U-V}{1-l^2},$$

onde $E^{(0)}$ e $E^{(1)}$ são as energias do estado fundamental quando a autofunção de spin assume respectivamente os estados singlete e tripleto e

$$V = \int [\phi_1^*(\vec{r}_1)\phi_2^*(\vec{r}_2)] \mathcal{H}_i(\vec{r}_2, \vec{r}_1) [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.17)$$

tem a interpretação de ser a energia de troca de um elétron entre dois átomos. O termo V é o elemento de matriz da interação de Coulomb tomado entre o estado no qual o elétron 1 está acoplado com o núcleo 2 e o elétron 2 é acoplado com o núcleo 1. A energia de troca decresce rapidamente (comparando com o termo direto) com o aumento da distância entre os prótons.

Se o estado fundamental é singlete ψ_0 ou tripleto ψ_1 será determinado pelo

Figura 2.2: Curvas de energia de uma molécula de hidrogênio para as duas possíveis configurações do alinhamento de spin dos dois átomos em função da distância entre eles.

estado que apresentar o valor mais baixo de energia.

O valor do gap de energia causado pela interação é expresso por

$$E^{(0)} - E^{(1)} = \frac{2l^2U - 2V}{1 - l^4} = 2 \iint [\phi_1^*(\vec{r}_1)\phi_2^*(\vec{r}_2)] \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) [\phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -J, \quad (2.18)$$

onde J é denominado de parâmetro de troca.

Se $J > 0$ temos que $E^{(1)} - E^{(0)} > 0$ e, portanto,

$$E^{(1)} > E^{(0)}, \quad (2.19)$$

o estado fundamental será singleto.

O sinal do parâmetro de troca muda de acordo com os valores das integrais U , V e l . Quando o parâmetro de troca é negativo, o sistema apresenta um comportamento ferromagnético, ou seja, seus spins se alinham paralelamente; quando é positivo apresenta um comportamento antiferromagnético, ou seja, seus spins se alinham anti-paralelamente. A interação de troca, J , decresce rapidamente com o aumento da distância entre os átomos, pois o parâmetro de troca envolve sobreposições de funções de onda.

A análise qualitativa de outros casos pode ser realizada partindo de uma escolha diferente para $\mathcal{H}_i$ do Hamiltoniano da Eq.(2.7), como por exemplo o caso de preenchimento de uma subcamada atômica. Neste caso $\vec{R}_1 = \vec{R}_2$ e dessa forma os Hamiltonianos h_1 e h_2 serão idênticos e V será a repulsão coulombiana entre os elétrons. Para este caso sabemos que se a camada não for degenerada, como os orbitais s , o estado singleto será o de menor energia.

Outro caso possível é o de um elétron na presença de dois núcleos, como por

exemplo a molécula de H_2^+ . Neste caso, a função de onda total será uma combinação dos orbitais atômicos $1s$ centrados em cada átomo. Teremos então dois estados, um denominado ligante ($\psi_l = 1/\sqrt{2}(\phi_{1s}(\vec{R}_1) + \phi_{1s}(\vec{R}_2))$) e outro antiligante ($\psi_a = 1/\sqrt{2}(\phi_{1s}(\vec{R}_1) - \phi_{1s}(\vec{R}_2))$). O estado ligante apresentará um mínimo de energia para uma distância finita entre os núcleos, enquanto o antiligante decresce assintoticamente a zero com o aumento da separação entre os núcleos.

O espectro dos níveis de mais baixa energia do Hamiltoniano da Eq.(2.7) que atua somente em graus de liberdade espaciais pode ser representado por um Hamiltoniano atuando somente sobre os graus de liberdade de spin, devido à interação de troca. Heisenberg em 1928 realizou esta demonstração, que será reproduzida no esquema da Fig.2.3. Vemos na Fig.2.3 que o primeiro estado excitado, os dois níveis indicados pela seta, são triplamente degenerados, enquanto o estado fundamental dos espectros dos dois Hamiltonianos é não degenerado.

Figura 2.3: Esquema de identificação entre o espectro de energia do Hamiltoniano atuando somente sobre os graus de liberdade espaciais em outro atuando somente sobre graus de liberdade de spin.

Na Fig.2.3 verificamos que para fazer a identificação entre o espectro de energia de um sistema e o espectro do outro devemos escolher $J = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ e redefinir o zero de energia.

Para construir o Hamiltoniano de dois spins de forma que represente o sistema de dois elétrons, vamos antes relembrar as relações de comutação do operador de spin do elétron

$$\mathbf{S}_i^2 \psi_i = S_i(S_i + 1) \psi_i = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \psi_i = \frac{3}{4} \psi_i. \quad (2.20)$$

Assim o operador de spin total $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ satisfaz

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2), \quad (2.21)$$

onde $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ é o produto escalar dos operadores de spin $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$, que será igual a $-3/4$ no estado singleto ($S=0$) e $1/4$ no estado tripleto ($S=1$). Podemos então reescrever o operador

acima da seguinte maneira,

$$\mathcal{H}^{spin} = \mathbf{S}^2 = \frac{1}{4}(E^0 + 3E^1) - (E^0 - E^1)(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (2.22)$$

O estado fundamental será ferromagnético ou antiferromagnético dependendo do valor do produto escalar entre os spins. Podemos omitir a constante comum para todos os quatro estados, redefinindo o zero de energia do sistema, e escrever o Hamiltoniano da Eq. 2.22 como:

$$\mathcal{H}^{spin} = -(E^0 - E^1)(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (2.23)$$

O Hamiltoniano de spin da Eq.(2.23) possui em uma forma muito compacta a informação sobre a abertura dos níveis de menor energia.

Com base na mesma argumentação para construção do Hamiltoniano de dois átomos, podemos escrever o Hamiltoniano para N átomos. Quando os N átomos de spin S estão separados, o estado fundamental será $(2s-1)N$ vezes degenerado, e à medida que a distância entre os átomos diminui os níveis de energia se abrem. A abertura dos níveis será muito menor que qualquer outra energia de excitação e por isso podemos utilizar o Hamiltoniano de spin para descrever a abertura dos níveis do estado fundamental degenerado.

Podemos construir uma função de operadores que represente a abertura dos níveis de energia. A forma do Hamiltoniano de spin será simplesmente a forma do caso de dois spins,

$$\mathcal{H}^{spin} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.24)$$

onde J_{ij} é a interação de troca entre o sítio i e o sítio j .

Com relação ao Hamiltoniano de spin é importante notar que:

1. Para aparecer somente produtos de pares de operadores de spin no Hamiltoniano, é necessário que todos os átomos estejam suficientemente distantes para que a sobreposição da função de onda de seus elétrons seja pequena.

2. Quando o momento angular de cada elétron tiver uma parte angular e uma parte de spin, o acoplamento no Hamiltoniano de spin poderá depender da orientação de spin absoluta, bem como da relativa.

Para considerar os efeitos de anisotropia acrescentamos no Hamiltoniano um segundo termo que irá considerar a interação dos spins com o campo magnético externo $\vec{H}$, isto é

$$\mathcal{H}^{spin} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_{ij} \vec{S}_i. \quad (2.25)$$

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

O Hamiltoniano da Eq.(2.25) é geralmente aceito como ponto de partida para teorias de magnetismo em isolantes, onde os elétrons são localizados. O único tipo de interação que atua no sistema de dois elétrons estudado é a interação de Coulomb direta

entre elétrons dos dois íons, por essa razão esse tipo de interação é comumente chamada de *troca direta*, V .

Contudo a interação entre dois átomos magnéticos não ocorre somente devido ao termo de troca direta, V . Pode ocorrer também o caso de que dois íons magnéticos sejam separados por um átomo não magnético (isto é, que tem sua última camada eletrônica completa). Nesse caso, os átomos magnéticos têm uma interação magnética intermediada por elétrons do seu vizinho em comum, não magnético. Este tipo de interação é denominada *super-troca*.

Uma outra fonte de interação magnética pode ocorrer entre elétrons nas camadas f parcialmente cheias em materiais terras raras. Em adição a seu acoplamento de troca direta, os elétrons f são acoplados com os elétrons de condução pela interação entre eles. Essa interação pode ser mais forte que o acoplamento de troca direta, já que nas camadas f geralmente a sobreposição da função de onda é pequena. Esse mecanismo é denominado como *troca indireta*. Em geral o termo J terá contribuições de mais de um mecanismo.

Outra forma de deduzir o modelo de Heisenberg é partindo do modelo de Hubbard,

$$\mathcal{H}_{Hubbard} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left(c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow} \quad (2.26)$$

onde $c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$ é o operador criação para um elétron de spin $\sigma = \downarrow, \uparrow$ no sítio j , o primeiro termo representa a energia cinética com a intensidade t e o segundo termo representa a repulsão local entre os elétrons com intensidade U . O modelo de Heisenberg é o caso particular do modelo de Hubbard quando consideramos camada semipreenchida $n = 1$ para todos os sítios e tomamos o limite de U/t infinito,

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\kappa} (c_{i,\alpha}^\dagger \frac{1}{2} \sigma_{\alpha,\beta} c_{i,\beta}) (c_{j,\gamma}^\dagger \frac{1}{2} \sigma_{\gamma,\kappa} c_{j,\kappa}) \right] \quad (2.27)$$

onde $\vec{S}_j = \sum_{\gamma,\kappa} c_{j,\gamma}^\dagger \frac{1}{2} \sigma_{\gamma,\kappa} c_{j,\kappa}$ é o operador de spin do elétron e $J = \frac{4t^2}{U}$. No entanto, essa forma de dedução do Hamiltoniano de Heisenberg fica restrita a partículas de spin 1/2, à soma sobre primeiros vizinhos e à $\frac{J}{t} \ll 1$. [11]

A solução analítica do modelo de Heisenberg só é conhecida para sistemas unidimensionais de spin 1/2 por meio do ansatz de Bethe. [4] Para maiores dimensionalidades, tamanhos e spins são necessárias aproximações e cálculos numéricos.

Uma aproximação simples para calcular a energia do estado fundamental do modelo de Heisenberg é a de campo médio. A idéia básica dessa aproximação é substituir um sistema de spins interagentes por um spin clássico em um meio onde atua um campo magnético médio, produzido por todos os outros spins.

Para analisarmos esta aproximação vamos considerar a seguinte identidade:

$$\vec{S}_i = \langle \vec{S}_i \rangle + (\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle). \quad (2.28)$$

Então o Hamiltoniano Eq.(2.25) torna-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{ij} \left\{ J_{ij} \left[\langle \vec{S}_j \rangle \cdot \vec{S}_i + \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \vec{S}_j - \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \langle \vec{S}_j \rangle \right. \right. \\ & \left. \left. + J_{ij} (\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle) \cdot (\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle) \right] + g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i \right\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Como os índices são mudos, os dois primeiros termos são idênticos, então

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \left[\underbrace{\sum_j 2J_{i,j} \langle \vec{S}_i \rangle + g\mu_B \vec{H}}_1 \cdot \vec{S}_i \right. \\ & \left. - \underbrace{\left[\sum_{ij} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \langle \vec{S}_j \rangle \right]}_2 + \underbrace{\left[\sum_{ij} J_{i,j} (\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle) \cdot (\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle) \right]}_3 \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

O primeiro termo entre colchetes do Hamiltoniano Eq.(2.30) representa um spin $\vec{S}_i$ sob ação do campo médio gerado pela distribuição de spin $\langle \vec{S}_j \rangle$ e do campo externo $\vec{H}$. O segundo termo depende do valor esperado de $\vec{S}_i$, que é constante e não depende da orientação espacial dos spins. O terceiro termo representa as flutuações quânticas, ou seja, os desvios de uma certa orientação média de spin. A aproximação de campo médio despreza o último termo. O Hamiltoniano será então

$$\mathcal{H}^{CM} = \sum_i \left\{ \sum_j 2J_{i,j} \langle \vec{S}_i \rangle + g\mu_B \vec{H} \right\} \cdot \vec{S}_i - \sum_{ij} J_{i,j} \left\{ \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \langle \vec{S}_j \rangle \right\}. \quad (2.31)$$

O Hamiltoniano da Eq.(2.31) tem a forma do operador de um spin em um campo externo efetivo. O campo efetivo ao que um sítio i está submetido é expresso por

$$\vec{H}_{ef,i} = \sum_j \frac{2}{g\mu_B} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \rangle + \vec{H}. \quad (2.32)$$

Então o Hamiltoniano Eq.(2.30) pode ser reescrito como

$$\mathcal{H}^{CM} = g\mu_B \sum_i \vec{H}_{ef,i} \cdot \vec{S}_i - E_0, \quad (2.33)$$

onde

$$E_0 = \sum_{ij} J_{i,j} \langle S_{z,i} \rangle \langle S_{z,j} \rangle. \quad (2.34)$$

Se considerarmos o campo magnético $\vec{H}$ na direção z , os valores esperados dos operadores de spin nas direções x e y serão nulos. Somente as componentes z dos valores esperados dos operadores de spin $\langle S_{z,i} \rangle$ contribuirão para o valor esperado da energia. Desta forma o Hamiltoniano de Heisenberg na aproximação de campo médio é escrito como

$$\mathcal{H}^{CM} = \sum_i \left\{ \sum_j 2J_{i,j} \langle S_{z,j} \rangle + g\mu_B H \right\} S_{z,i} - \sum_{ij} J_{i,j} \{ \langle S_{z,i} \rangle \langle S_{z,j} \rangle \}, \quad (2.35)$$

que é similar à aproximação de campo médio do modelo de Ising. Então o valor esperado da energia é dado por

$$\langle \mathcal{H}^{CM} \rangle = \sum_{ij} J_{i,j} \langle S_{z,i} \rangle \cdot \langle S_{z,j} \rangle + \sum_i g\mu_B H \langle S_{z,i} \rangle. \quad (2.36)$$

Para o caso uniforme a componente z dos valores esperados dos operadores de spin não depende dos índices i, j e $S_z = \pm S$. Assumindo que J_{ij} é nulo exceto para primeiros vizinhos, para os quais adquire o valor J , o valor esperado da energia será

$$\langle \mathcal{H}^{CM} \rangle = NJ \langle S_z \rangle^2 + g\mu_B N \langle H \rangle \langle S_z \rangle. \quad (2.37)$$

A precisão da aproximação de campo médio é muito ruim para os casos onde as interações de troca são antiferromagnéticas. O erro da aproximação consiste no fato de negligenciar a flutuação quântica.

Outras aproximações levam a uma estimativa melhor por considerar a natureza quântica do sistema. Como, por exemplo, ondas de spin (SW):

$$e_o^{SW}(S, J) = \frac{E_0^{SW}(S, J)}{N} = -JS^2 + J \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) S, \quad (2.38)$$

válida para qualquer dimensão [12], apesar de neste ponto utilizarmos a expressão para uma dimensão.

Uma proposta recente foi feita no trabalho da Ref. [13], baseada na técnica numérica do grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG), onde os autores propuseram a seguinte expressão de ajuste a seus dados numéricos

$$e_o^{DMRG}(S, J) = \frac{E_0^{DMRG}(S, J)}{N} = e_o^{SW}(S, J) - 0.03262J - \frac{0.0030J}{S} + \left(0.338 - \frac{0.28}{S} \right) J e^{-\pi S} \cos(2\pi S), \quad (2.39)$$

que é válida somente para uma dimensão.

No entanto a Eq.(2.39) é pouco apurada para $S = 1/2$. Então foi proposto na Ref. [5] uma modificação na expressão de ajuste dos dados numéricos para melhorar os resultados para $S = 1/2$, dada por

$$e_o^{DMRG}(S, J) = \frac{E_0^{DMRG}(S, J)}{N} = e_o^{SW}(S, J) - 0.03262J - \frac{0.0030J}{S} + \frac{0.0015J}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) J e^{-\pi S} \cos(2\pi S). \quad (2.40)$$

A utilidade dessas expressões é restrita a sistemas espacialmente homogêneos. Quando a simetria translacional é quebrada, até mesmo técnicas numéricas usuais como a DMRG consegue resolver apenas sistemas com poucos sítios. Como os sistemas reais têm inúmeras causas de inomogeneidade como, por exemplo, bordas, impurezas, defeitos, etc, é imprescindível que encontremos uma técnica para tratar sistemas maiores com esse tipo de característica.

Uma técnica que tem encontrado considerável sucesso em sistemas inomogêneos é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Porém sua formulação clássica é para Hamiltonianos *ab initio* e não para Hamiltonianos modelos como o de Heisenberg [14]. Contudo, no trabalho de Gunnarsson e Schönhammer, os conceitos da DFT foram estendidos para o modelo de Hubbard unidimensional [15]. Baseados nessa experiência, os conceitos e as ferramentas DFT foram formulados para o modelo de Heisenberg [5]. Veremos na seção a seguir o formalismo da DFT *ab initio* e na seção posterior sua extensão para o modelo de Heisenberg.

Capítulo 3

Teoria do Funcional da densidade

A grande aspiração em Física é explicar as propriedades da matéria, conhecendo somente seus constituintes primários. Os métodos de cálculo de estrutura eletrônica considerando somente os núcleos atômicos e elétrons, são conhecidos como métodos *ab initio*.

Ocorre muitas vezes que vários materiais possuem propriedades semelhantes, sendo assim possível construir um modelo simplificado que descreva suas propriedades sem considerar detalhes específicos de um material. Este tipo de descrição utiliza Hamiltonianos modelos. O Hamiltoniano de Heisenberg é um exemplo desse tipo de descrição.

Calcular as propriedades de sistemas de muitos corpos implica em um grande esforço, sendo por métodos *ab initio* ou Hamiltonianos modelos. Torna-se necessário a construção de novas ferramentas para poder tratar tais sistemas. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma técnica poderosa que pode ser aplicada em ambos os casos. Vejamos primeiramente a sua formulação para o caso *ab initio*.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade *ab initio*

O procedimento padrão na mecânica quântica não-relativística de estudo de sistemas de muitos corpos é através da solução da equação Schrödinger, expressa por

$$\hat{H}\Psi \equiv (\mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ext})\Psi \quad (3.1)$$

onde o operador energia cinética para elétrons interagentes é $\mathbf{T}$, o operador $\mathbf{V}_{ee}$ representa a energia de interação coulombiana entre os elétrons, o operador $\mathbf{V}_{ext}$ representa a energia potencial devida aos núcleos e a energia potencial devida a campos externos ao sistema.

Da equação Schrödinger (3.1) obtemos a função de onda ψ e através dela podemos obter toda informação de um sistema, como por exemplo a densidade, dada por

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

Contudo a solução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos é impraticável. Hohenberg e Kohn propuseram uma reformulação exata do problema de muitos corpos, onde a ordem de importância da Eq.(3.2) é invertida, isto é

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

Desta forma a densidade é promovida ao status de variável fundamental. Na Ref. [16] onde P. Hohenberg e W. Kohn lançaram essa proposta, eles realizaram a prova por absurdo de que a inversão é possível, no entanto omitiremos a demonstração. Para o modelo de Heisenberg, essa prova é apresentada na seção seguinte. O método de solução de problemas de muitos corpos utilizando a densidade como objeto principal é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT está fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn:

1. A densidade de partículas no estado fundamental tem a mesma informação da função de onda. Como consequência disso todos os observáveis são funcionais da densidade no estado fundamental,¹ isto é

$$\rho_o(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_o(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots) \quad \therefore \quad \langle \Psi_o | \hat{O} | \Psi_o \rangle = O[\rho_o(\vec{r})] \quad (3.4)$$

onde $\hat{O}$ é o operador do observável $O_o[\rho(\vec{r})]$ no estado fundamental.

2. Os funcionais de energia cinética $T[\rho]$ e de interação elétron-elétron $U[\rho]$ independem do potencial externo v_{ext} , ou seja, não dependem do sistema estudado,

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

sendo considerados portanto como universais.

3. A energia total é um funcional da densidade, $E[\rho]$, cujo mínimo é a energia do estado fundamental, isto é

$$E_o = \min_{\rho} E[\rho] = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int d^3r v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \right\}. \quad (3.6)$$

A afirmação feita implica que é possível encontrar a densidade do estado fundamental minimizando o funcional de energia, utilizando o método variacional com o vínculo de que o número total de partículas $N = \int \rho(r) dr$ ser constante, então

$$\delta \left\{ F[\rho] + \int d^3r v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - \mu \int d^3r \rho(\vec{r}) \right\} = 0 \quad (3.7)$$

---

¹Um funcional é uma regra a qual designa um número a uma função, que no nosso caso é a densidade $\rho(\vec{r})$.

onde μ é o potencial químico.

4. O potencial externo sentido pelos elétrons v_{ext} é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, isto é

$$v_{ext}(\vec{r}) = v[\rho_o](\vec{r}). \quad (3.8)$$

Podemos verificar isso resolvendo explicitamente a minimização da Eq.(3.7) que nos leva à equação

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext} = \mu. \quad (3.9)$$

Como consequência da Eq.(3.8) a função de onda para estados excitados e todos os observáveis são também funcionais da densidade do estado fundamental, isto é

$$\rho_o(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad \therefore \quad \langle \Psi_k | \hat{O} | \Psi_k \rangle = O_k[\rho_o(\vec{r})]. \quad (3.10)$$

No entanto a Eq.(3.8) nos leva a um impasse, pois a densidade é obtida da função de onda, que é obtida da solução da equação Schrödinger, a qual contém o potencial externo. Então como obter a densidade $\rho(r)$ para calcular o potencial externo e os demais observáveis?

Em 1965, W. Kohn e L. Sham apresentaram um método autoconsistente para determinar $\rho(r)$. Esse método consiste em mapear o sistema de muitos corpos interagentes em um outro sistema de corpos não interagentes, onde a minimização do Hamiltoniano desse novo sistema é dada pela equação.

$$\frac{\delta T_{KS}}{\delta \rho(\vec{r})} + v_s[\rho](\vec{r}) = \mu_s. \quad (3.11)$$

onde $T_{KS}[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes e $v_s[\rho]$ é o potencial de Kohn-Sham, que engloba todas as interações do sistema [17].

Para que este novo sistema tenha a mesma densidade eletrônica do sistema original é preciso que

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (3.12)$$

onde a interação elétron-elétron é representada pelo potencial de Hartree $v_{Hartree}$ e a energia e o potencial de troca e correlação são respectivamente E_{xc} e v_{xc} .

Não existe uma fórmula explícita e exata para E_{xc} . A construção de uma expressão que melhor se adapte para os mais diferentes sistemas físicos constitui uma grande área de pesquisa dentro da DFT. Uma aproximação muito utilizada para determinar a energia

de troca e correlação é a da densidade local. Neste tipo de aproximação utilizamos a expressão do sistema homogêneo para simular localmente o não homogêneo.

A DFT é comumente utilizada em química quântica e em matéria condensada, para descrever fenômenos físicos de materiais específicos. Todavia podemos utilizar seus conceitos e ferramentas para descrever Hamiltonianos cujo enfoque é nas características gerais de uma classe de sistemas, os Hamiltonianos modelos.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg

O formalismo da DFT foi generalizado para o Hamiltoniano de Heisenberg pela primeira vez na Ref. [5]. Inicialmente foi proposto utilizar apenas o vetor de spin S_i como variável fundamental. Contudo se analisarmos atentamente o Hamiltoniano da Eq.(3.13) notamos que a primeira soma neste, depende do parâmetro de troca, o qual pode assumir valores distintos entre quaisquer dois sítios. Essa generalidade no Hamiltoniano de Heisenberg faz com que além da distribuição de spins a função de onda dependa da distribuição dos parâmetros de troca.

Para provar que a distribuição de spins pode ser promovida ao “status” de variável fundamental vamos considerar dois Hamiltonianos com o mesmo conjunto de parâmetros de troca J_{ij} , mas expostos a dois campos magnéticos diferentes, $\vec{B}$ e $\vec{B}'$. Assim

$$\mathcal{H} \psi = \left[\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}_i \right] \psi = E_o \psi \quad (3.13)$$

$$\mathcal{H}' \psi' = \left[\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}'_i \right] \psi' = E'_o \psi', \quad (3.14)$$

onde E_o e E'_o são as energias do estado fundamental e as correspondentes funções de onda do estado fundamental são Ψ e Ψ' .

Como consequência do princípio variacional temos a desigualdade

$$E_o = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \mathcal{H} | \psi' \rangle, \quad (3.15)$$

desde que Ψ' não seja a função de onda do estado fundamental do Hamiltoniano $\mathcal{H}$ (supostamente não degenerado). Se adicionarmos e subtrairmos o termo $\sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}'_i$ no lado

direito, a desigualdade torna-se

$$E_0 = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle < \left\langle \psi' \left| \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}'_i \right| \Psi' \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi' \left| \vec{S}_i \cdot \vec{B}_i - \vec{S}_i \cdot \vec{B}'_i \right| \Psi' \right\rangle \quad (3.16)$$

e, portanto

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

simplificando a expressão mais um pouco, tiramos $(\vec{B}_i - \vec{B}'_i)$ para fora do valor esperado do operador $\vec{S}_i$, por ser um vetor e não um operador, assim temos

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

onde o primeiro termo do lado direito é a energia do estado fundamental E'_0 do Hamiltoniano $\mathcal{H}'$.

Então repetimos o mesmo procedimento começando com o Hamiltoniano $\mathcal{H}'$. O princípio variacional garante que

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

Pela adição e subtração do termo $\sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}_i$ no lado direito, obtemos

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

Adicionando as Eq.(3.18) e Eq.(3.20) temos

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

Se agora supusermos que as duas distribuições de spins, correspondendo a duas diferentes funções de onda Ψ e Ψ' são idênticas, então a equação acima resulta em

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

o que é contraditório. Isso nos mostra que duas distintas funções de onda do estado fundamental não degeneradas nunca podem levar a mesma distribuição de spin como esquematizado da Fig.3.1.

Dessa forma concluímos que a distribuição de spin determina a função de onda

Figura 3.1: Esquema demonstrando que duas distribuições de spins diferentes não podem levar à mesma função de onda.

do estado fundamental e conseqüentemente todos os observáveis, isto é

$$\vec{S}_i \Rightarrow \Psi[\vec{S}_i] \Rightarrow O = \langle \Psi[\vec{S}_i] | \mathcal{O} | \Psi[\vec{S}_i] \rangle. \quad (3.24)$$

Similarmente ao caso *ab initio*, para obter a energia do estado fundamental realizamos uma minimização do funcional da energia total com relação à distribuição de spins, isto é

$$E[S_i] = \min_{\psi \rightarrow S_i} \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle. \quad (3.25)$$

No entanto para obter a energia e a densidade do estado fundamental no modelo de Heisenberg não é necessário o ciclo auto-consistente de Kohn-Sham. A minimização no caso *ab initio* é indireta porque a expressão para a energia cinética é um funcional dos orbitais, não existindo uma expressão que seja um funcional explícito da densidade. O modelo de Heisenberg não tem esse termo, portanto sendo possível a minimização direta.

Embora a Eq.(3.25) seja exata, é difícil de ser obtida, portanto é comum o uso de aproximações. A aproximação mais simples é a de campo médio, que pode ser aplicada a sistemas com tamanho e dimensão arbitrários, porém, por negligenciar a correlação, produz resultados pouco precisos. Uma maneira então de melhorar esse resultado é acrescentando um termo que leve em conta o que foi desprezado, isto é

$$E[S_i] = E^{CM}[S_i] + E_c[S_i] \quad (3.26)$$

onde E_c é denominado energia de correlação e E^{CM} é a energia do estado fundamental na aproximação de campo médio.

A energia de correlação por definição é a diferença entre a energia de campo médio e a energia exata do estado fundamental, isto é

$$E_c = E_0 - E_0^{CM}. \quad (3.27)$$

Contudo, obter a energia de correlação para um sistema não homogêneo é tão difícil quanto o problema inicial. Todavia temos a informação de que a energia de correlação é um funcional da distribuição de spins e da interação spin-spin, pois assim nos garante a

demonstração da DFT para o modelo de Heisenberg feita por K. Capelle e V. Líbero.

Uma maneira de superar essa dificuldade consiste em utilizar a energia de correlação do sistema homogêneo para simular localmente o não homogêneo. Podemos considerar dois tipos de aproximações com essa filosofia: a aproximação de spin local e a aproximação de ligação local.

Aproximação de spin local (LSA-Local Spin Approximation)

Essa aproximação se destina ao cálculo da energia de correlação de cadeias com uma ou mais impurezas, ou seja, o sistema tem a mesma interação de troca J entre os sítios e somente o valor de S se altera, como demonstrado na Fig.3.2.

Figura 3.2: Representação do tipo de sistema que a aproximação de spin local se aplica, cadeias com impurezas. A impureza é o spin diferente dos demais da cadeia, sendo nesta o quarto da direita para esquerda.

Essa aproximação consiste em substituir a variável S por S_i na energia de correlação homogênea, da seguinte maneira

$$E_c^{LSA}[S_i] = \sum_i e_c(S, J) \Big|_{S \rightarrow |S_i|} = \sum_i \frac{E_c^{hom}(S, J)}{N} \Big|_{S \rightarrow |S_i|}. \quad (3.28)$$

A LSA foi utilizada pela primeira vez na Ref. [6].

Aproximação da ligação local (LBA-Local Bond Approximation)

A aproximação da ligação local se destina ao cálculo da energia de correlação de sistemas que possuam um ou mais defeitos nas ligações, ou seja, o sistema tem o mesmo valor S em todos os sítios e somente o valor da interação de troca J entre eles varia, como demonstrado na Fig.3.3.

Figura 3.3: Representação do tipo de sistema que a aproximação de ligação local se aplica, cadeias com defeitos. A quarta ligação da direita para esquerda, que está em azul é diferente das demais, ou seja, um defeito.

A LBA consiste em substituir a variável J na expressão homogênea pela variável J_i , da seguinte maneira

$$E_c^{LBA}[J_i] = \sum_i e_c^{hom}(S, J) \Big|_{J \rightarrow J_i} = \sum_i \frac{E_c^{hom}(S, J)}{N} \Big|_{J \rightarrow J_i}. \quad (3.29)$$

A LBA não foi, até agora, considerada na literatura, sendo esse estudo o objetivo do nosso trabalho.

Para utilizar as aproximações LSA e LBA precisamos ainda de uma expressão para energia de correlação do sistema homogêneo $e_c^{hom}(S, J)$. Uma maneira de obter uma parametrização para $e_c^{hom}(S, J)$ é utilizar a expressão para a energia total do sistema homogêneo dada pela SW na Eq.(2.38) ou/e a dada pelo DMRG na Eq.(2.40), da seguinte forma

$$e_c^{SW} = e_0^{SW} - e_0^{CM} \quad e \quad e_c^{DMRG} = e_0^{DMRG} - e_0^{CM}. \quad (3.30)$$

Mediante a isso teremos duas expressões para energia de correlação na LSA, uma quando utilizamos a parametrização para energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria e ondas de spin,

$$E_c^{LSA-SW}[S_i] = \sum_i e_c^{SW}(S, J) \Big|_{S \rightarrow S_i}, \quad (3.31)$$

e a outra quando utilizamos a parametrização dada pelo DMRG,

$$E_c^{LSA-DMRG}[S_i] = \sum_i e_c^{DMRG}(S, J) \Big|_{S \rightarrow S_i}. \quad (3.32)$$

Teremos também duas expressões para energia de correlação na LBA. Quando utilizamos a parametrização para energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria e ondas de spin, temos

$$E_c^{LSA-SW}[J_i] = \sum_i e_c^{SW}(S, J) \Big|_{J \rightarrow J_i} \quad (3.33)$$

e quando utilizamos a parametrização dada pelo DMRG, obtemos

$$E_c^{LSA-DMRG}[J_i] = \sum_i e_c^{DMRG}(S, J) \Big|_{J \rightarrow J_i}. \quad (3.34)$$

Convém deixar evidente que tanto a LSA como a LBA tratam de sistemas onde a causa de não homogenidade é gerada por somente um tipo de quebra de simetria, pela presença de impurezas no caso da LSA e pela presença de defeitos no caso da LBA. Não

possuímos até o momento uma aproximação capaz de calcular a energia de correlação de um sistema com os dois tipos de quebra de simetria. Sendo assim, o único sistema no qual ambas podem ser empregadas simultaneamente é o sistema uniforme. Na seção a seguir estudaremos o sistema uniforme utilizando as duas aproximações, LSA e LBA, permitindo-nos compará-las.

Capítulo 4

Comparação entre as aproximações LSA e LBA

Mesmo para um sistema finito e uniforme, onde $S_i = S$ e $J_i = J$, não podemos esperar que a LSA e LBA representem somente uma diferença de enfoque, onde a primeira focaliza os sítios e a outra as ligações, pois a condição de contorno já é um fator que interfere diferentemente em cada aproximação.

4.1 Cadeias finitas

Inicialmente veremos como as duas aproximações se comportam com relação à condição de contorno para sistemas unidimensionais. Para isso vamos calcular a energia do estado fundamental de uma cadeia antiferromagnética finita e uniforme com condição de contorno aberta e para cadeia com condição de contorno periódica, ou seja, anéis.

Primeiramente vamos calcular a energia de campo médio. Doravante para facilitar a análise deixaremos evidente a condição de contorno para uma dada expressão, e alguns casos a paridade do tamanho da cadeia também, indicadas por uma seta. Para o caso de condição de contorno aberta (cca) temos

$$E_0^{CM} = \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = (N-1)(-S^2) \quad (4.1)$$

então

$$\boxed{cca} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E_0^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right). \quad (4.2)$$

No entanto, para condição de contorno periódica (ccp) precisamos ter um cuidado a mais, e tratar separadamente os casos com números de sítios pares e ímpares, pois a ligação do n -ésimo sítio com o primeiro poderá ser frustrada ou não, dependendo do número de sítios como mostra a Fig.4.1.

Quando o número de sítios é par não ocorre nenhuma ligação frustrada, encon-

Figura 4.1: Representação de duas cadeias antiferromagnéticas uniformes com condição de contorno periódica. A figura da esquerda tem a quantidade de sítios N par e a da direita tem N ímpar, para qual ocorre uma ligação frustrada.

tramos

$$E_0^{CM} = \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = N(-S^2)J \quad (4.3)$$

desta forma a energia por sítio por parâmetro de troca J é expressa por

$$\boxed{ccp (N = par)} \Rightarrow -\frac{E_0^{CM}}{NJ} = S^2. \quad (4.4)$$

Contudo, quando o número de sítios é ímpar uma das ligações é frustrada, tendo $J > 0$ e $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j > 0$; a energia nesse caso será

$$E_0^{CM} = \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = (N-1)(-S^2)J + \underbrace{(S^2)J}_{frustrada} = (N-2)(-S^2)J, \quad (4.5)$$

a qual nos levará a uma expressão diferente da Eq.(4.4), sendo dada por

$$\boxed{ccp (N=\text{ímpar})} \Rightarrow -\frac{E_0^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{2}{N}\right). \quad (4.6)$$

Comparando a Eq. (4.2) para condição de contorno aberta (cca) com as Eqs. (4.4) e (4.6) para condição de contorno periódica (ccp,) notamos que a energia na aproximação de campo médio E_0^{CM} com ccp irá apresentar valores menores que a energia com cca quando a quantidade de sítios N é par. Quando a quantidade de sítios N é ímpar irá apresentar valores maiores, como esquematizado na Fig. 4.2.

Figura 4.2: Comparação entre a energia na aproximação de campo médio de um sistema uniforme na condição de contorno aberta e na condição de contorno periódica.

Dando sequência à nossa análise vamos calcular a contribuição da energia de

correlação do sistema finito, utilizando as parametrizações da energia de correlação do sistema homogêneo obtidas pelas técnicas do grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG) e da aproximação ondas de spin (SW), para ambas condições de contorno. Desta forma poderemos analisar os efeitos da condição de contorno na LSA e na LBA e verificar qual é mais eficaz para representar o sistema.

No entanto, para isso é necessário tomar o cuidado de comparar as aproximações utilizando a mesma parametrização, pois além da condição de contorno, a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo é um fato a ser considerado pois pode implicar em diferenças nas duas aproximações locais.

Ondas de spin

Utilizaremos primeiramente a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin (SW) nas duas aproximações locais, LSA e LBA.

Aproximação de spin local (LSA-SW)

A energia de correlação na aproximação de spin local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin (LSA-SW) é expressa por

$$E_c^{LSA-SW} = J \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) \sum_i |\vec{S}_i|. \quad (4.7)$$

Utilizando a Eq.(4.7) para calcular a energia de correlação do sistema uniforme, temos

$$\boxed{cca \quad ou \quad ccp} \Rightarrow -\frac{E_c^{SW}}{NJ} = \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S, \quad (4.8)$$

sendo que a energia de correlação em LSA é a mesma para cadeias com condição de contorno periódica e aberta. Isso ocorre porque a LSA realiza a soma sobre os sítios individualmente e não sobre os pares, como no termo de campo médio; sendo assim a energia de correlação não se altera com as condições de contorno.

Aproximação de ligação local (LBA-SW)

A energia de correlação na aproximação de ligação local, utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin (LBA-SW), é expressa por

$$E_c^{LBA-SW} = S \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) \sum_i J_i. \quad (4.9)$$

Utilizando a Eq. (4.9) para calcular a energia de correlação do sistema uniforme,

temos

$$E_c^{LBA-SW} = S \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) Jm \quad (4.10)$$

onde m é o número de ligações.

Para condições de contorno periódicas $m = N$ e para condições de contorno abertas $m = N - 1$. Portanto a energia de correlação na LBA diferencia das duas condições de contorno, as quais são expressas por

$$\boxed{ccp} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_c^{LBA-SW}}{NJ} = \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) S, \quad (4.11)$$

$$\boxed{cca} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_c^{LBA-SW}}{NJ} = \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) S \left(1 - \frac{1}{N} \right). \quad (4.12)$$

As expressões encontradas para energia de correlação com condições de contorno periódicas na LBA e na LSA são idênticas, não sendo possível saber qual é melhor aproximação nesse contexto. Já para cadeias com condição de contorno aberta a LBA prediz uma expressão diferente para energia de correlação do que a LSA, no entanto a LSA leva a resultados mais próximos aos obtidos por diagonalização exata¹, como é verificado na Fig. 4.3.

Figura 4.3: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno aberta** em função da quantidade de sítios da cadeia. Dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelos pontos em vermelho e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização SW, pelas curvas em azul ciano.

A eficácia dos funcionais em representar o comportamento do sistema é semelhante para cadeias de spin $S = 1/2$ e $S = 1$, pois foi utilizada a energia de correlação para o sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin, a qual é válida para sistemas com qualquer valor de spin.

Ambas aproximações têm resultados mais próximos dos exatos conforme aumentamos o número de sítios, para condição de contorno periódica e aberta. Nas Figs. 4.3 e

¹Os dados resultantes da diagonalização exata foram obtidos por programas escritos pelo professor Valter Líbero e seu aluno de doutorado Fabiano Caetano de Souza.

Figura 4.4: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno periódica** em função da quantidade de sítios da cadeia. Dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelos pontos em vermelho e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização SW, são idênticas sendo representadas pela curva azul ciano.

4.4 vemos que a energia em ambas aproximações, nas duas condição de contorno, tendem ao valor 0.43169 para cadeias de $S = 1/2$ e 1.3634 para cadeias com $S = 1$ quando o tamanho da cadeia N é muito grande. O valor assintótico esperado para uma cadeia de spin $1/2$ é o dado pelo ansatz de Bethe cujo o valor é $1/4 - \ln(2) = -0.44314718$, já para uma cadeia de spin 1 é -1.40148 na Ref. [13].

DMRG

Utilizaremos agora a energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG para as duas aproximações.

Aproximação do spin local (LSA-DMRG)

A energia de correlação na aproximação de spin local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela interpolação proposta pela Ref. [5] dos dados numéricos do DMRG (LSA-DMRG) da Ref. [13] é expressa como

$$E_c^{DMRG-LSA} = \sum_i \left[E_c^{LSA-SW}[S_i] - 0.03262J - \frac{0.0030J}{S_i} + \frac{0.0015J}{S_i^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S_i} + \frac{0.035}{S_i^3} \right) J e^{-\pi S_i \cos(2\pi S_i)} \right]. \quad (4.13)$$

Utilizando a Eq.(4.13) para calcular a energia de correlação do sistema uniforme, temos

$$cca \quad ou \quad ccp \Rightarrow -\frac{E_c^{DMRG-LSA}}{NJ} = \left[\left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S + 0.03262 + \frac{0.0030}{S} - \frac{0.0015}{S^3} + \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3} \right) e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right], \quad (4.14)$$

onde a energia de correlação na LSA é a mesma para cadeias com condição de contorno periódica e aberta, similarmente à Eq. (4.8).

A LSA não distingue as condições de contorno, não importando qual parametrização utilizemos para a energia de correlação do sistema homogêneo, pois isso é uma característica dessa aproximação local.

Aproximação de ligação local (LBA-DMRG)

A energia de correlação na aproximação de ligação local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG (LBA-DMRG) tem a forma:

$$E_c^{LBA-DMRG} = \sum_i J_i \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S - 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S} \cos(2\pi S) \right]. \quad (4.15)$$

Utilizando a Eq. (4.15) para calcular a energia de correlação do sistema uniforme, temos

$$E_c^{LBA-DMRG} = Jm \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S - 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S} \cos(2\pi S) \right]. \quad (4.16)$$

Para condições de contorno periódicas $m = N$ e para condições de contorno abertas $m = N - 1$. Portanto a energia de correlação na LBA diferencia os dois casos,

$$cca \Rightarrow -\frac{E_c^{LBA-DMRG}}{NJ} = \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S + 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S} \cos(2\pi S) \right] \left(1 - \frac{1}{N}\right), \quad (4.17)$$

$$ccp \Rightarrow -\frac{E_c^{LBA-DMRG}}{NJ} = \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S + 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S} \cos(2\pi S) \right]. \quad (4.18)$$

As expressões para a energia de correlação na aproximação LBA para condição de contorno periódica, Eq. (4.18) e Eq. (4.11), e as expressões para a aproximação LSA em ambas condições de contorno, Eq. (4.8) e Eq. (4.14), são independentes do número de sítios, ou seja, constantes. Portanto isso implica que a sua adição na expressão de campo médio fará somente que a curva seja re-escalada.

Figura 4.5: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno aberta** em função da quantidade de sítios da cadeia. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata e as curvas em azul as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização DMRG.

Obtemos melhores resultados quando utilizamos a parametrização para a energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG, pois o seu valor é de 0.1963 para cadeias de $S = 1/2$ e de 0.401519 para cadeias de $S = 1$, do que as energias dadas pela SW, que são de 0.1817 e 0.36338, respectivamente.

A expressão da energia de correlação do sistema uniforme na aproximação de ligação local com condição de contorno aberta tem a mesma dependência no número de sítios N que a expressão de campo médio, que é de $1 - 1/N$. A sua adição na energia de campo médio irá implicar em uma mudança de curvatura da função para cadeias pequenas. Quando o tamanho da cadeia N é grande o termo $1/N$ se torna desprezível de forma que a expressão tende a uma constante. Verificamos esse comportamento nas Figs. 4.3 e 4.5, para cadeias de spin $S = 1/2$ e $S = 1$.

Examinando a Fig. 4.5 podemos perceber que ao utilizar a expressão da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG na aproximação LSA temos um ajuste muito bom com os dados obtidos por diagonalização exata para qualquer número de sítios, tanto para $S = 1/2$ como para $S = 1$. Já para a aproximação LBA-DMRG somente para número de sítios superior a 30 (para o caso da cadeia de $S = 1/2$) teremos valores para energia com a precisão de ajuste semelhante à LSA-DMRG. Para cadeia de $S = 1$ temos uma quantidade menor de dados obtidos por diagonalização exata para poder afirmar a partir de que tamanho de cadeia a LBA-DMRG terá um ajuste semelhante à LSA-DMRG. Todavia podemos inferir que será para $N > 30$ também, pois a partir de cadeias desse tamanho as curvas da LSA-DMRG e da LBA-DMRG se aproximam.

Concluimos então que a razão pela qual a LBA apresenta um desvio maior dos dados exatos para $N < 30$ do que a LSA (tanto quando utilizamos a parametrização DMRG para energia de correlação como quando utilizamos a SW), deve-se ao fato dessa prever uma dependência para energia de correlação com o tamanho do sistema N de $1 - 1/N$, diferentemente da LSA, que não tem dependência alguma.

Quando N é grande a energia do estado fundamental nas aproximações LSA e LBA, para condição de contorno aberta e periódica tende a um valor de 0.44625 para a cadeia de spin 1/2 e a 1.401519 para a cadeia de spin 1.

Figura 4.6: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno periódica** em função da quantidade de sítios da cadeia. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata e as aproximações LSA e LBA, utilizando a parametrização DMRG, são idênticas, sendo representadas pelas curvas em azul.

Para condição de contorno periódica ambas aproximações tem a mesma precisão, sendo o enfoque o único fator que as diferencia: spins na LSA e ligações na LBA. Já para condição de contorno aberta, como notamos na Fig. 4.3 e na Fig. 4.5, a aproximação LBA tem sempre valores maiores de energia que a aproximação LSA, então concluímos que o funcional de energia de correlação na LSA produz resultados mais apurados do que os dados pela LBA, como esquematizado na Fig. 4.7.

Figura 4.7: Esquemã representando a ordem de qualidade das aproximações locais.

Podemos concluir ainda, comparando as Figs. 4.3 e 4.5 para condição de contorno aberta e as Figs. 4.4 e 4.6 para condição de contorno periódica, que a qualidade do ajuste das aproximações locais, tanto de ligação como de spin, é sensível à energia de correlação do sistema homogêneo, sendo que ao utilizarmos a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG obtemos melhores ajustes, conforme representado na Fig. 4.8, do que ao utilizarmos a dada pela teoria de ondas de spin.

Na Fig. 4.9 percebemos que para condição de contorno aberta a escolha da energia de correlação do sistema homogêneo utilizada foi mais significativo do que o tipo de aproximação local utilizada.

A ordem de qualidade de ajuste das aproximações para condição de contorno aberta da Fig. 4.9 pode ser esquematizada como apresentado na Fig. 4.10.

Figura 4.8: Esquema representando a ordem de qualidade das parametrizações da energia de correlação do sistema homogêneo, para ambas condições de contorno.

Figura 4.9: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno aberta** em função da quantidade de sítios da cadeia, para ambas parametrizações. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata.

Figura 4.10: Esquema representando a ordem de qualidade dos funcionais de correlação para condição de contorno aberta.

Todavia na Fig. 4.12, para condições periódicas de contorno, onde as aproximações da ligação local e spin local prescrevem expressões idênticas, não podemos julgar qual aproximação é melhor, somente verificar, novamente, que ao utilizarmos a parametrização da energia de correlação homogênea dada pelo DMRG obtemos resultados melhores.

A ordem de qualidade de ajuste das aproximações para condição de contorno periódica da Fig. 4.12 pode ser esquematizada na Fig. 4.11.

Figura 4.11: Esquema representando a ordem de qualidade dos funcionais de correlação para condição de contorno periódica.

Concluimos com relação à condição de contorno, que utilizar a parametrização para a energia do sistema homogêneo dada pelo DMRG produz melhores resultados para ambas condições de contorno.

Uma questão imediata que surge frente a essa análise é se a LBA pode ser utilizada em sistemas com maiores dimensões. Na Ref. [6] os autores utilizam a LSA para calcular a energia de sistemas bidimensionais, e esta obtém resultados interessantes. A seguir tentaremos aplicar a aproximação de ligação local para redes quadradas.

Figura 4.12: Energia de uma cadeia uniforme com **condição de contorno periódica** em função da quantidade de sítios da cadeia, para ambas parametrizações. Os pontos em vermelho representam os dados obtidos por diagonalização exata.

4.2 Redes quadradas

Seguindo procedimento similar ao da seção anterior vamos examinar qual das duas aproximações, de spin local e ligação local, produz uma melhor representação para energia de uma rede quadrada sem defeitos e impurezas conforme representada na Fig. 4.13.

Figura 4.13: Representação de uma rede quadrada de spin de lateral $N = 3$.

A energia de campo médio para uma rede de spin quadrada com o tamanho da lateral N , é dada por

$$-\frac{E_0^{CM}}{N^2 J} = \frac{m}{N^2} S^2 = 2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) S^2. \quad (4.19)$$

Convém deixar claro que nessa seção N é o tamanho da rede quadrada, como por exemplo para $N = 2$ referimo-nos à uma rede 2×2 , e não a quantidade de sítios como no caso de cadeias. A quantidade de sítios de uma rede quadrada será dada por N^2 .

Vamos calcular o termo da energia de correlação na aproximação de spin local e ligação local utilizando a parametrização para energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin e pelo DMRG. No sistema uniforme as duas aproximações LSA e LBA devem produzir resultados distintos.

Ondas de spin

Aproximação do spin local (LSA-SW)

A energia de correlação de redes quadradas na aproximação de spin local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin (LSA-SW) é dada por

$$E_c^{LSA-SW} = 2^{-1/5} J \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) N^2 S, \quad (4.20)$$

onde a energia de correlação pela quantidade de sítios N^2 e pelo parâmetro de troca J é expressa por

$$e_c^{LSA-SW} = \frac{E_c^{LSA-SW}}{N^2 J} = 2^{-1/5} \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) S, \quad (4.21)$$

a qual não depende do tamanho do sistema N .

A razão pela qual a Eq. (4.21) fica independente de N , ou seja, uma constante, é porque a soma é realizada sobre os sítios.

Aproximação da ligação local (LBA-SW)

A energia de correlação de redes quadradas na aproximação de ligação local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin (LBA-SW) é dada por

$$E_c^{LBA-SW} = 2^{-1/5} J \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) m S \quad (4.22)$$

sendo que para redes quadradas com condição de contorno aberta o número de ligações é $m = 2(N - 1)N$, dessa forma temos

$$\frac{E_c^{SW}}{N^2 J} = 2^{-1/5} \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) 2 \left(1 - \frac{1}{N} \right) S. \quad (4.23)$$

A expressão para a energia de correlação para uma rede bidimensional na LBA-SW tem a mesma dependência de N da expressão para uma cadeia unidimensional com

condição de contorno aberta na LBA-SW, sendo que as duas diferem somente por um fator de $2^{4/5}$.

DMRG

A expressão para energia de correlação do grupo de renormalização da matriz densidade só é válida para sistemas unidimensionais, porém podemos considerar um híbrido, considerando a parte da energia SW do sistema bidimensional.

Aproximação do spin local (LSA-DMRG)

A energia de correlação de redes quadradas na aproximação de spin local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG (LBA-DMRG) é dada por

$$\begin{aligned} \frac{E_c^{LSA-DMRG}}{N^2 J} = & \left[2^{-1/5} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S - 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3} \right) e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

A expressão para a energia de correlação para uma rede bidimensional difere da expressão para uma cadeia unidimensional na LSA-SW somente por um fator de $2^{-1/5}$.

Aproximação da ligação local (LBA-DMRG)

A energia de correlação de redes quadradas na aproximação de ligação local utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG (LBA-DMRG) é dada por

$$\begin{aligned} \frac{E_c^{LBA-DMRG}}{N^2 J} = & \left[2^{-1/5} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S - 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3} \right) e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right] 2 \left(1 - \frac{1}{N} \right). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Quando a quantidade de sítios é grande, ambas aproximações tendem a um valor constante, pois a dependência com $1/N$ se torna desprezível e pode ser desconsiderada. Comparando as Eqs. (4.21) e (4.24) com as Eqs. (4.23) e (4.25), percebemos que no limite de N grande obtemos na LBA o dobro do valor da energia de correlação que a LSA encontra. Para o caso unidimensional o valor constante que a energia assume no limite termodinâmico é sensível ao tipo de energia de correlação do sistema homogêneo utilizada, porém para o caso bidimensional é mais sensível ao tipo de aproximação local utilizada.

Conseguimos obter somente alguns pontos por diagonalização exata, portanto não temos como saber exatamente o comportamento da energia em função do número de

Figura 4.14: Energia de uma rede quadrada uniforme em função do tamanho da rede n . Os pontos representam a aproximação de campo médio, os triângulos a aproximação LSA e os nablas a aproximação LBA. Utilizamos os símbolos preenchidos para representar a parametrização dada pela SW e os abertos a dada pelo DMRG. A seta representa o limite termodinâmico da teoria de ondas de spin, cujo o valor é 0.658.

sítios. Porém sabemos que para o número de sítios muito grande a curva deve atingir a valor de 0.658 para a energia, de acordo com a Ref. [18]. Com base nessas informações verificamos na Fig. 4.14 que a curva que se adequa é a aproximação LSA com a energia de correlação do sistema homogêneo dado pelo híbrido do DMRG. A LBA sobrestima a energia de correlação, pois conta $N^2 - 2N$ interações a mais que a LSA.

Apesar da LBA não levar a resultados confiáveis para sistemas bidimensionais, para os sistemas unidimensionais ela descreveu razoavelmente o comportamento do sistema. Portanto podemos utilizar a LBA para estudar o comportamento de sistemas unidimensionais não homogêneos, com defeitos em suas ligações. Na sequência utilizaremos a LBA para calcular a energia do estado fundamental de uma cadeia com defeitos antiferromagnéticos.

Capítulo 5

Cadeias finitas com impurezas e com defeitos antiferromagnéticos

Como vimos na seção precedente, as aproximações LSA e LBA produzem resultados distintos em sistemas finitos. Dando seqüência ao nosso estudo, vamos considerar que o sistema além de possuir uma dimensão finita possua uma inomogeneidade. Analisaremos as duas aproximações para sistemas não uniformes, onde a quebra de simetria é causada por:

a) Uma impureza, isto é, um spin diferente S' no interior de uma cadeia de spin S conforme ilustrado na Fig.5.1, onde utilizaremos a aproximação de spin local;

Figura 5.1: Representação de uma cadeia de spin S com uma impureza S' no corpo da cadeia.

b) Um defeito antiferromagnético, isto é, uma das ligações com intensidade diferente conforme ilustrado na Fig. 5.2, onde utilizaremos a aproximação de ligação local.

Figura 5.2: Representação de uma cadeia de spin com ligações J com um defeito local J' .

Nestes casos não podemos comparar LSA e LBA entre si, já que cada aproximação se aplica em apenas uma das duas situações. Contudo, podemos comparar ambas com a aproximação de campo médio.

5.1 Impureza

Considerando o caso onde a quebra de simetria é gerada por uma impureza S' no interior da cadeia, iremos primeiramente calcular a energia de campo médio.

Campo Médio

Consideramos que a impureza S' seja expressa como $S' = \beta S$. Para condição de contorno aberta a aproximação de campo médio para a energia é expressa por:

$$\boxed{cca} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E_o^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{3}{N}\right) + 2\beta \frac{S^2}{N}. \quad (5.1)$$

Já para tratar de cadeias com condição de contorno periódica é necessário considerar separadamente os casos com números pares e ímpares de spin, pois quando a quantidade de sítios for ímpar ocorrerá uma ligação frustrada, onde $J > 0$ e $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} > 0$.

Figura 5.3: Representação de duas cadeias com condição de contorno periódica com uma impureza S' . A figura da esquerda tem a quantidade de sítios par e a da direita ímpar, a qual tem uma ligação frustrada.

Escolhemos uma geometria na qual a ligação frustrada não ocorre em nenhuma das duas ligações com a impureza, conforme é ilustrado na Fig. 5.3. Dessa maneira a energia na aproximação de campo médio será dada por

$$\boxed{ccp, N = \text{par}} \longrightarrow -\frac{E_o^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{2}{N}\right) + 2\beta \frac{S^2}{N}, \quad (5.2)$$

$$\boxed{ccp, N = \text{ímpar}} \longrightarrow -\frac{E_o^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{4}{N}\right) + 2\beta \frac{S^2}{N}.$$

Prosseguindo nosso estudo para cadeias com quebra de simetria causada pela presença de uma impureza, iremos calcular a energia de correlação.

Correlação

A energia de correlação na aproximação de spin local, utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema unidimensional homogêneo dada pela teoria de

ondas de spin, é expressa por

$$\boxed{cca \text{ ou } ccp} \Rightarrow -\frac{E_c^{LSA-SW}}{NJ} = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S \left[\left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{\beta}{N}\right]. \quad (5.3)$$

Quando utilizamos a parametrização da energia de correlação dada pelo DMRG temos

$$\begin{aligned} cca \text{ ou } ccp \Rightarrow \frac{E_c^{DMRG-LSA}}{NJ} = & \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) S - 0.03262 - \frac{0.0030}{S} + \frac{0.0015}{S^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right] \left(1 - \frac{1}{N}\right) \\ & + \left[\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \beta S - 0.03262 - \frac{0.0030}{\beta S} + \frac{0.0015}{(\beta S)^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{\beta S} + \frac{0.035}{(\beta S)^3}\right) e^{-\pi \beta S \cos(2\pi \beta S)} \right] \frac{1}{N}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

A adição da energia de correlação ao valor encontrado para energia na aproximação de campo médio faz com que a energia diminua, tornando o resultado mais próximo do obtido por diagonalização exata, em ambas condições de contorno, como podemos verificar na Fig. 5.4. Percebemos ainda que, quando utilizamos a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pela teoria de ondas de spin, os resultados são melhores.

Figura 5.4: Energia de uma cadeia de spin 0.5 com uma impureza $S' = 1.5$ no meio da cadeia em função da quantidade de sítios. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelos círculos em vermelho, as aproximações locais são representadas pelas curvas azuis e a aproximação de campo médio pelos pontos pretos.

A energia na aproximação de campo médio tem um valor médio de erro de 37.8% para condição de contorno aberta e de 41.1% para periódica com relação aos dados obtidos por diagonalização exata. Quando adicionamos a energia de correlação o erro para condição de contorno periódica, tanto para parametrização SW como para DMRG, é de 4%. Já para condição de contorno aberta, o erro é de 4% quando utilizamos a parametrização SW e de 5% quando utilizamos a parametrização DMRG.

5.2 Defeitos

Vamos estudar agora o caso onde a quebra de simetria é causada pela presença de um defeito J' ; uma ligação diferente entre dois sítios. Primeiramente vamos calcular a energia na aproximação de campo médio.

Campo Médio

A partir deste ponto utilizaremos a definição de que $J' = \alpha J$, onde α é a razão entre as intensidades dos dois tipos de ligações. A energia na aproximação de campo médio para o sistema da Fig.5.2 com condição de contorno aberta é expressa por:

$$\boxed{cca} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = S^2 \left[\left(1 - \frac{2}{N}\right) + \frac{\alpha}{N} \right] \quad (5.5)$$

Já para a cadeia com condição de contorno periódica, onde devemos considerar separadamente os casos com quantidades de sítios par e ímpar, impomos que a ligação $J' = \alpha J$ nunca é frustrada com $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} > 0$, como é ilustrado na Fig. 5.5.

Figura 5.5: Representação de duas cadeias com condição de contorno periódica com um defeito antiferromagnético. A cadeia da esquerda possui a quantidade de sítios par e a da direita ímpar, a qual tem uma ligação frustrada.

Desta forma a energia de campo médio será:

$$\boxed{ccp, N = \text{par}} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = S^2 \left[\left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{\alpha}{N} \right], \quad (5.6)$$

$$\boxed{ccp, N = \text{ímpar}} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = S^2 \left[\left(1 - \frac{3}{N}\right) + \frac{\alpha}{N} \right].$$

Prosseguindo nosso estudo para cadeias com quebra de simetria causada pela presença de um defeito, calcularemos a energia de correlação.

Correlação

A energia de correlação para uma cadeia com um defeito na aproximação de ligação local, utilizando a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo

dada pela teoria de ondas de spin (LBA-SW) é expressa por:

$$E_c^{LBA-SW} = JS \left(\frac{2}{\pi} - 1 \right) [(m-1) + \alpha]. \quad (5.7)$$

onde m é o número de ligações, sendo que para condição de contorno periódica ($m = N$) e para condição de contorno aberta ($m = N - 1$). Portanto a energia de correlação é expressa da seguinte forma:

$$\boxed{ccp} \Rightarrow -\frac{E_c^{LBA-SW}}{NJ} = S \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \left[\left(1 - \frac{1}{N} \right) + \frac{\alpha}{N} \right], \quad (5.8)$$

$$\boxed{cca} \Rightarrow -\frac{E_c^{LBA-SW}}{NJ} = S \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \left[\left(1 - \frac{2}{N} \right) + \frac{\alpha}{N} \right].$$

Se utilizarmos a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG teremos

$$\begin{aligned} ccp \Rightarrow E_c^{DMRG-LSA} = & \left[\left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S - 0.03262J - \frac{0.0030J}{S} + \frac{0.0015J}{S^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3} \right) J e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right] \left[\left(1 - \frac{1}{N} \right) + \frac{\alpha}{N} \right], \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} cca \Rightarrow E_c^{DMRG-LSA} = & \left[\left(1 - \frac{2}{\pi} \right) S - 0.03262J - \frac{0.0030J}{S} + \frac{0.0015J}{S^3} \right. \\ & \left. - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3} \right) J e^{-\pi S \cos(2\pi S)} \right] \left[\left(1 - \frac{2}{N} \right) + \frac{\alpha}{N} \right]. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Como no caso do sistema com uma impureza, a adição da energia de correlação na aproximação de ligação local com a energia na aproximação de campo médio, para uma cadeia com um defeito $J' = 5J$, representa uma melhora significativa, como pode ser verificada na Fig. 5.6.

Neste caso a aproximação de campo médio tem um erro de 52% quando o defeito está no corpo, e de 55% quando está na borda para condição de contorno aberta e de 53% para periódica, com relação aos dados obtidos por diagonalização exata. Quando adicionamos a energia de correlação na parametrização SW para condição de contorno aberta, o erro é de 19% quando o defeito está no corpo e de 23% quando o defeito está na borda. Para a parametrização DMRG o erro obtido é de 16% quando o defeito esta no corpo e de 20% quando o defeito está na borda. Já para condição de contorno periódica o erro é de 16% quando utilizamos a parametrização SW e de 14% quando utilizamos a parametrização DMRG.

Podemos portanto verificar que as aproximações de ligação local, LBA-SW

Figura 5.6: Energia de uma cadeia antiferromagnética com um defeito $J' = 5J$ em função da quantidade de sítios da cadeia. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelas curvas vermelhas, as aproximações locais são representadas pelas curvas azuis e a aproximação de campo médio pelos pontos pretos.

e LBA-DMRG, obtêm resultados melhores quando o sistema tem condição de contorno periódica. Observamos ainda que utilizar a parametrização dada pelo DMRG, em ambas condições de contorno, produz resultados mais precisos do que utilizar a parametrização dada pela SW.

Em ambas situações, com impurezas e defeitos, quando fazemos $\alpha = 1$ ou $\beta = 1$ retornamos ao caso anterior, ou seja, cadeias finitas uniformes. Percebemos que quando $\alpha = 2\beta - 1$, a expressão para energia na aproximação de campo médio para uma cadeia com uma impureza é idêntica à de uma cadeia com um defeito, tanto para condições de contorno periódicas como para abertas.

Quando escolhemos $\beta = 2$ e $\alpha = 3$, as expressões de energia total são idênticas para o caso em que a energia de correlação utiliza a expressão do sistema homogêneo dada pela SW. Isso não ocorrerá para nenhum outro conjunto de valores de α e β , salvo é claro para o caso uniforme onde $\alpha = \beta = 1$.

Na Fig. 5.7, verificamos que a adição da energia de correlação à energia na aproximação de campo médio elimina a aparente degenerescência na energia de uma cadeia com uma impureza $S' = 3S$ com a de uma cadeia com um defeito $J' = 5J$. Verificamos ainda nos dois sistemas considerados que as aproximações locais melhoram a aproximação de campo médio, tanto para condição de contorno aberta como para periódica.

As duas aproximações consideram somente a presença de uma inomogeneidade na determinação da energia, e não a posição desta como um fator importante, esse tipo de característica é típica de aproximações locais. Mesmo a LSA, que tem um erro porcentual menor ao descrever sistemas com impurezas do que a LBA ao descrever sistemas com defeitos, não diferencia a posição do defeito na cadeia.

No entanto a posição do defeito é significativa para condição de contorno aberta, influenciando o valor da energia, como vemos nos dados obtidos por diagonalização exata na Fig.5.7, onde utilizamos os dados de uma cadeia com defeito na extremidade e de uma

Figura 5.7: Energia de uma cadeia de spin 0.5 com uma impureza ($S' = 1.5$) e de uma cadeia com um defeito ($J' = 5J$). Os dados numéricos obtidos por diagonalização exata são representados pelas curvas em vermelho, as aproximações locais são representadas pelas curvas em azul e a aproximação de campo médio é representada pelos pontos pretos.

cadeia com defeito no corpo.

Apesar da LSA não diferenciar a posição da impureza, a aproximação de campo médio para sistemas com impurezas distingue a posição desta, se está na extremidade ou no corpo, o que não ocorre para o caso de defeitos.

Para condição de contorno periódica qualquer posição que o defeito ou a impureza assuma na cadeia é equivalente, portanto espera-se que ambas aproximações locais devam apresentar resultados melhores nesse caso. Contudo, como vimos na Fig.5.4 não é o que acontece para sistemas com impurezas. Supomos que isso ocorra porque houve cancelamento de erros entre a aproximação local e a parametrização, para a condição de contorno aberta.

A implementação da LBA que utilizamos ($J \rightarrow J_i$) adapta-se bem às situações estudadas até aqui. No entanto quando tratamos defeitos ferromagnéticos esta não será a melhor abordagem do problema. No próximo capítulo analisamos algumas implementações da LBA para defeitos ferromagnéticos.

Capítulo 6

Cadeias finitas com defeitos ferromagnéticos

A prescrição utilizada na LBA para cadeias antiferromagnéticas com defeitos antiferromagnéticos torna-se ambígua no caso de defeitos ferromagnéticos. Quando uma cadeia possui um defeito ferromagnético, além da mudança de intensidade o sinal do parâmetro de troca muda.

A opção mais imediata de implementação é considerar uma analogia direta com a LSA, fazendo a substituição $J \rightarrow |J_i|$ na energia de correlação. No entanto nesse caso não poderíamos distinguir as ligações ferromagnéticas das antiferromagnéticas, portanto uma outra possibilidade seria preservar o sinal do parâmetro de troca, fazendo $J \rightarrow J_i$. Podemos considerar ainda outra possibilidade se nos lembrarmos que para um sistema ferromagnético à temperatura $T = 0$ a energia de campo médio é exata ou seja, $E_c = 0$, sendo razoável portanto considerar $J = 0$ quando ocorre uma ligação ferromagnética, isto é $J \rightarrow J\delta_{J_i,|J_i|}$.

Os três tipos de implementação citados a fim de considerar defeitos ferromagnéticos na aproximação de ligação local estão ilustrados na Fig. 6.1 indicados pelas setas.

Vamos verificar qual opção fornece os melhores resultados.

Figura 6.1: Representação das três possíveis implementações para considerar defeitos ferromagnéticos na aproximação da ligação local.

Podemos de antemão perceber que as três opções produzirão o mesmo resultado

quando consideramos defeitos antiferromagnéticos em uma cadeia antiferromagnética. As três opções de implementação produzirão resultados distintos somente quando houver ao menos um defeito ferromagnético na cadeia.

Vamos então calcular a energia de uma cadeia antiferromagnética com uma ligação ferromagnética na aproximação de ligação local, utilizando as parametrizações para a energia de correlação do sistema homogêneo na teoria de ondas de spin (SW) e do grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG). No primeiro passo vamos calcular a energia de campo médio.

Campo médio

A energia na LBA, da mesma forma como a energia na LSA, é obtida tomando o funcional nas densidades que minimizam o funcional de campo médio. Devemos considerar portanto qual é a configuração de menor energia para uma cadeia com um defeito ferromagnético. Para condição de contorno aberta consideramos as seguintes opções:

i) Se os dois spins ligados por uma ligação ferromagnética relaxam, ou seja, ficam paralelos, temos

$$E_0^{CM} = J(-S^2)(N - 2) + (-J')S^2. \quad (6.1)$$

o que leva à seguinte expressão

$$-\frac{E_0^{CM}}{JN} = \left(1 - \frac{2}{N} + \frac{1}{\alpha N}\right) S^2, \quad (6.2)$$

onde α é a razão entre as intensidades ferromagnética e antiferromagnética J'/J . Neste caso não há ligações frustradas como é ilustrado na Fig.6.2.A.

ii) Se os dois spins ligados pela ligação ferromagnética não relaxam, ou seja, a ligação ferromagnética fica frustrada, como ilustrado na Fig. 6.2.B, temos

$$E_0^{CM} = J(-S^2)(N - 2) + (-J')(-S^2), \quad (6.3)$$

sendo

$$-\frac{E_0^{CM}}{JN} = \left(1 - \frac{2}{N} - \frac{1}{\alpha N}\right) S^2. \quad (6.4)$$

iii) Se os dois spins ligados por uma ligação ferromagnética relaxam e a ligação subsequente não, temos

$$E_0^{CM} = J(-S^2)(N - 3) + (-J')(S^2) + JS^2, \quad (6.5)$$

então

$$-\frac{E_0^{CM}}{JN} = \left(1 - \frac{4}{N} + \frac{1}{\alpha N}\right) S^2. \quad (6.6)$$

Desta maneira o sistema fica com uma ligação antiferromagnética frustrada como

ilustrado na Fig.6.2.C.

Figura 6.2: Representação das três configurações da distribuição de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética J' pode assumir.

Para condição de contorno periódica precisamos considerar que haverá um outra razão para ocorrer uma ligação frustrada, a obrigatoriedade da condição de que o sítio $N+1$ deva ser equivalente a 1. Por essa razão, em alguns casos, poderá ser que a ligação antiferromagnética tenha $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j > 0$, ou seja, fique frustrada.

Tabela 6.1: Esquema sintetizando as ligações frustradas para a quantidade par e ímpar de sítios das três possíveis configurações que os spins ligados por uma ligação ferromagnética podem assumir.

	$N=\text{ímpar}$	$N=\text{par}$
<i>caso (i)</i>	<i>nenhuma frustração</i>	<i>1 AFM frustrada</i>
<i>caso (ii)</i>	<i>1 AFM e 1 FM frustradas</i>	<i>1 FM frustrada</i>
<i>caso (iii)</i>	<i>2 AFM frustradas</i>	<i>1 AFM frustrada</i>

A ligação frustrada antiferromagnética devido à condição de contorno ocorrerá para o número de sítios par para o caso (i), para o número de sítios ímpar para o caso (ii) e para o caso (iii). Na Tabela 6.1 estão sintetizadas as ligações frustradas para as três configurações.

Figura 6.3: Energia na aproximação de campo médio das três configurações de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com um defeito ferromagnético pode assumir em função da intensidade do defeito α , para **condição de contorno aberta**. O gráfico a esquerda representa uma cadeia com 5 sítios e a da direita uma cadeia com 40 sítios.

Para condição de contorno aberta a configuração que minimiza a energia de campo médio ocorre quando os spins da ligação ferromagnética e antiferromagnética estão relaxados, como podemos ver na Fig. 6.3.

Vemos ainda na Fig. 6.3 que a configuração (ii) assume valores energéticos razoavelmente favoráveis para $\alpha > 2$, onde as curvas do caso (ii) e do caso (i) se aproximam, no entanto para valores $\alpha < 2$ essa configuração torna-se muito desfavorável chegando a apresentar valores de energia positivos para $\alpha \rightarrow 0$.

Figura 6.4: Energia na aproximação de campo médio das três configurações de spin que uma cadeia de spin antiferromagnética com um defeito ferromagnético pode assumir em função da intensidade do defeito α , para **condição de contorno periódica**. Foram consideradas cadeias com 5, 6, 39 e 40 sítios.

Para condição de contorno periódica a configuração que minimiza a energia de campo médio para $\alpha > 1$ oscila entre as configurações (i) e (ii). Na Fig. 6.4 podemos conferir que para sítios ímpares o caso (i) é mínimo e para os sítios pares o caso (ii). No entanto para valores de $\alpha < 1$, mesmo quando o número de sítios é par, a configuração do caso (ii) se torna desfavorável.

Portanto doravante consideraremos a configuração do caso (i), a que minimiza a energia na aproximação de campo médio em ambas condições de contorno. Para condição de contorno periódica a expressão que minimiza a energia para cadeias com quantidades de

sítios ímpares é

$$\boxed{ccp, N = \text{ímpar}} \Rightarrow E_0^{CM} = J(-S^2)(N-1) + (-J')S^2, \quad (6.7)$$

$$-\frac{E_0^{CM}}{JN} = S^2 \left(1 - \frac{1}{N} + \frac{1}{\alpha N}\right);$$

e a expressão para cadeias com quantidade de sítios par é

$$\boxed{ccp, \text{ par}} \Rightarrow E_0^{CM} = J(-S^2)(N-2) + JS^2 + (-J')S^2, \quad (6.8)$$

$$-\frac{E_0^{CM}}{NJ} = S^2 \left(1 - \frac{3}{N} + \frac{1}{\alpha N}\right).$$

Prosseguindo nosso estudo de cadeias com defeitos ferromagnéticos calcularemos a energia de correlação.

Correlação

Tendo obtido, na seção anterior, a configuração de spin que minimiza a energia de campo médio, podemos considerar a contribuição da energia de correlação. Analisamos as três possíveis variações da LBA esquematizadas na Fig. 6.1.

Substituindo J por J_i

Podemos utilizar as expressões da energia de correlação do sistema homogêneo dada pelo DMRG ou pela SW. Ambas parametrizações possuem a mesma dependência linear com o parâmetro de troca J , portanto a energia de correlação nas duas parametrizações, em cada uma das aproximações LBA e LSA, será diferente somente pela constante pela qual é multiplicada, sendo multiplicado por

$$\frac{E_{c,hom}^{SW}}{JN} = e_{c,hom}^{SW} = \left(\frac{2}{\pi} - 1\right) S \quad (6.9)$$

ou

$$\frac{E_{c,hom}^{DMRG}}{JN} = e_{c,hom}^{DMRG} = -0.3960 - \frac{0.003}{S} + \frac{0.0015}{S^3} - \left(0.338 - \frac{0.28}{S} + \frac{0.035}{S^3}\right) e^{-\pi S} \cos(2\pi S) \quad (6.10)$$

Indicaremos somente posteriormente a expressão a ser utilizada, bastando por agora mencionar a nomenclatura, $e_{c,hom}^{SW/DMRG}$, a fim de lembrar que a expressão deve ser multiplicada por uma das duas constantes. Então a energia de correlação na implementação $J \rightarrow J_i$ para ambas parametrizações é expressa por

$$E_c^{SW/DMRG} = \sum_i e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S, J) \Big|_{J \rightarrow J_i} = e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S) \sum_i J_i. \quad (6.11)$$

Anteriormente a expressão para cada caso mostraremos, além da condição de contorno, a forma da dependência do parâmetro de troca J indicados por uma seta, a fim de simplificar a análise. A energia de correlação para condição de contorno aberta e periódica serão expressas respectivamente por

$$\boxed{cca} \Rightarrow \boxed{(N-2)J - J'} \Rightarrow \frac{E_c^{SW/DMRG}}{JN} = e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left[1 - \frac{2}{N} - \frac{1}{\alpha N} \right], \quad (6.12)$$

$$\boxed{ccp} \Rightarrow \boxed{(N-1)J - J'} \Rightarrow \frac{E_c^{SW/DMRG}}{JN} = e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left[1 - \frac{1}{N} - \frac{1}{\alpha N} \right]. \quad (6.13)$$

Esse tipo de implementação pode em algumas situações ser errônea como por exemplo quando o sistema tiver o mesmo número de ligações ferromagnética e antiferromagnética e de mesma intensidade, neste caso a energia de correlação será nula. Existe outra situação mais preocupante do que esta, quando a intensidade das ligações ferromagnéticas for maior que as das antiferromagnéticas, produzindo uma energia de correlação positiva, o que nunca deve acontecer.

Substituir J por $|J_i|$

A energia de correlação na implementação $J \rightarrow |J_i|$ para ambas parametrizações é expressa por

$$E_c^{SW/DMRG} = \sum_i e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S, J) \Big|_{J \rightarrow |J_i|} = e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S) \sum_i |J_i|. \quad (6.14)$$

Mediante a Eq.(6.14) obtemos que as expressões para condição de contorno aberta e periódica na aproximação LBA são, respectivamente

$$\boxed{cca} \Rightarrow \boxed{(N-2)J + J'} \Rightarrow \frac{E_c^{SW/DMRG}}{JN} \left[1 - \frac{2}{N} + \frac{1}{\alpha N} \right], \quad (6.15)$$

$$\boxed{ccp} \Rightarrow \boxed{(N-1)J + J'} \Rightarrow \frac{E_c^{SW/DMRG}}{JN} \left[1 - \frac{1}{N} + \frac{1}{\alpha N} \right]. \quad (6.16)$$

Essa implementação considera de igual maneira a correlação de um defeito ferromagnético e um antiferromagnético.

Substituindo J por J_i para $J_i > 0$ e por 0 para $J_i < 0$

A energia de correlação na implementação $J \rightarrow J_i \delta_{J_i, |J_i|}$ para ambas parametrizações é expressa por

$$E_c^{SW/DMRG} = \sum_i e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S, J) \Big|_{J \rightarrow J_i \delta_{J_i, |J_i|}} = e_{c,hom}^{SW/DMRG}(S) \sum_i J_i \delta_{J_i, |J_i|}. \quad (6.17)$$

Mediante a Eq.(6.17) obtemos que as expressões para condição de contorno aberta e periódica na aproximação LBA são, respectivamente

$$\boxed{cca} \Rightarrow \boxed{(N-2)J} \Rightarrow \frac{E_c^{SW-DMRG}}{JN} \left[1 - \frac{2}{N}\right], \quad (6.18)$$

$$\boxed{ccp} \Rightarrow \boxed{(N-1)J} \Rightarrow \frac{E_c^{SW-DMRG}}{JN} \left[1 - \frac{1}{N}\right]. \quad (6.19)$$

Essa última opção de ajuste fornece a possibilidade de obtenção de um funcional de energia que represente a transição de uma cadeia com todas as ligações antiferromagnéticas para uma cadeia com todas as ligações ferromagnéticas. Portanto se defeitos ferromagnéticos forem adicionados sucessivamente em uma cadeia antiferromagnética, até ao ponto de que essa se torne uma cadeia uniforme ferromagnética, então a energia de correlação deverá diminuir até se anular, como essa implementação nos mostra.

Figura 6.5: Energia do estado fundamental de uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética com **condição de contorno periódica** ($\alpha = 1$). Quando a parametrização utilizada é dada por SW os símbolos são sólidos, quando são dados por DMRG são contornos e os dados obtidos por diagonalização exata são representados pela curva em vermelho.

Quando consideramos o caso de uma cadeia de $S = 1/2$ com ligações antiferromagnéticas de intensidade J com um defeito ferromagnético de mesma intensidade, ou seja $-J$, verificamos que apesar da implementação $J \rightarrow |J_i|$ com a energia de correlação do sistema homogêneo dada pela SW ter sido muito próxima ao exato para os sítios ímpares, quando utilizamos a parametrização dada pelo DMRG o ajuste com os dados exatos é melhor, como vemos na Fig. 6.5. Notamos ainda na Fig. 6.5 que as três implementações para LBA

seguem a mesma ordem de qualidade qualquer que seja a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo utilizada. Portanto, ainda que a energia de correlação do sistema homogêneo utilizada melhore os resultados, a eficácia da aproximação se deve ao tipo de implementação utilizada.

Figura 6.6: Energia do estado fundamental de uma cadeia de spin antiferromagnética com uma ligação ferromagnética com **condição de contorno aberta** ($\alpha = 1$). Quando a parametrização utilizada é dada por SW os símbolos são sólidos, quando é dada pelo DMRG são contornos e os dados obtidos por diagonalização exata são representados pela curva em vermelho.

Conforme já foi mencionado no capítulo 5, a aproximação local não consegue distinguir a posição do defeito na cadeia, por essa razão tem resultados iguais para quando o defeito está no corpo ou na extremidade. Mediante a isso a implementação deve representar um bom acordo as com duas situações.

Na Fig. 6.6 vemos que a aproximação LB-SW com a implementação $J \rightarrow |J_i|$ se ajusta muito bem com os dados obtidos por diagonalização exata, para o caso quando o defeito ferromagnético está na extremidade da cadeia, tendo em média um erro de 1.96%. Contudo para o caso onde o defeito está no meio da cadeia a LB-SW fica com um erro 5.54%.

A implementação que melhor representa os dois casos é $J \rightarrow |J_i|$ utilizando a parametrização DMRG, a qual tem em média um erro de 2.67% quando o defeito está no meio e 2.90% quando está na extremidade.

A ordem de qualidade das implementações para condição de contorno aberta continua a mesma da condição de contorno periódica, desta forma podemos concluir que a implementação que tem a melhor eficácia em um determinado tipo de sistema deve ser independente do tipo de condição de contorno considerada.

A implementação da LBA $J \rightarrow J_i$ será descartada por violar uma das propriedades exatas dos funcionais em DFT, de que a energia de correlação deva sempre ser negativa

$$E_c < 0. \quad (6.20)$$

A eficácia das duas implementações restantes deve depender do tipo de sistema

considerado. Para cadeias onde a inomogeneidade é pequena, tendo poucos defeitos nas ligações e com distorções não muito significativas, a implementação $J \rightarrow |J_i|$ é a opção que melhor representa o sistema. No entanto, se considerarmos um cadeia antiferromagnética uniforme e adicionarmos uma quantidade substancial de defeitos ferromagnéticos, de forma a serem em maior número, ou que a intensidade destes seja maior que as ligações antiferromagnéticas, a energia de correlação do sistema será pequena. Nessa situação esperamos que a implementação que melhor irá descrever o sistema será $J \rightarrow J_i \delta_{J_i, |J_i|}$. Desta forma a eficácia da implementação utilizada irá depender somente de que tipo de sistema estamos tratando, e não da parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo escolhida ou da condição de contorno, no capítulo 8 iremos verificar essa hipótese.

Após termos construído as implementações da LBA para tratar os defeitos ferromagnéticos, na próxima seção as submetemos a mais um critério de análise.

Capítulo 7

Relação de escala do Hamiltoniano de Heisenberg para cadeias com ligações alternadas

As cadeias alternadas são sistemas que possuem dois valores alternantes de interação entre os spins como por exemplo J_1 e J_2 . Sendo $\alpha = |J_2/J_1|$ a razão entre as intensidades das ligações, podemos representar uma da ligações em função da outra. Por exemplo, se $J_1 = J$ então $J_2 = \alpha J$ (ver figura 7.1).

Figura 7.1: Representação de uma cadeia com ligações alternando entre antiferromagnética e ferromagnética com as intensidades J e αJ respectivamente.

Temos duas motivações principais para ter interesse em sistemas como representado na Fig. 7.1. Primeiramente porque existem muitos sistemas na natureza que exibem este comportamento, na tabela 7.1 apresentamos alguns desses elementos e seus correspondentes valores de α .

Tabela 7.1: Representação de alguns elementos com ligações alternadas e suas respectivas razões entre as intensidades α . Os dados foram retirados da referência [7].

Material	α
$Sr_14Cu_24O_41$	-0.10
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0.27
$(VO)_2P_2O_7$	0.8
$CuWO_4$	≈ 0.9
$\alpha' - NaV_2O_5$	0.9
$CuGeO_3$	0.94

A segunda motivação consiste no fato de que, de acordo com a Ref. [8], para cadeias de spin $S = 1/2$, no limite em que a intensidade das ligações ferromagnéticas são

muito mais intensas que as antiferromagnéticas, o sistema se comporta como uma cadeia de spin $S = 1$ com a metade do número de sítios.

No entanto antes de aplicar o funcional de energia de correlação na aproximação LBA para estudar sistemas com essa característica, vamos sujeitá-lo a mais um critério de análise, a relação de escala do Hamiltoniano de Heisenberg para cadeias alternadas, uma vez que a construção dos funcionais está sujeita a obedecer as propriedades exatas da mecânica quântica, em qualquer formalismo, seja ele *ab initio* ou Hamiltonianos modelos. Esses vínculos nos permitem selecionar e classificar os funcionais, como por exemplo, no capítulo anterior onde descartamos a implementação $J \rightarrow J_i$, porque em alguns casos resultam em valores positivos para energia de correlação.

A seguir demonstraremos a relação de escala e verificaremos se é obedecida pela LBA.

7.1 Lei de escala para cadeias alternadas

Uma cadeia com ligações alternadas apresenta um comportamento assintótico quando se torna uniforme, ou seja, no limite de $\alpha \rightarrow 1$. A referência [7] propõe-se a estudar o comportamento de sistemas próximos ao ponto crítico através de algumas relações entre as energias e suas derivadas, a partir da relação de escala do Hamiltoniano de Heisenberg para cadeias com distorções periódicas. Os autores dessa referência propõem a seguinte relação de escala:

$$H(\alpha^{-1}J, J) = \alpha^{-1}H(J, \alpha J). \quad (7.1)$$

Podemos utilizar essa lei de escala para testar nossos funcionais na aproximação de ligação local para as duas implementações, $J \rightarrow J_i$ e $J_i \delta_{J_i, |J_i|}$, e em cada uma das parametrizações, SW e DMRG. Nossa intenção é verificar se a LBA consegue reproduzir essa propriedade de escala do Hamiltoniano.

A relação de escala pode ser facilmente demonstrada. Consideremos para isto o Hamiltoniano de uma cadeia alternada expresso da seguinte maneira

$$H(J_1, J_2) = \sum_{i=1}^{N_d} \left(J_{FM} \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J_{AF} \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \right), \quad (7.2)$$

onde N_d é o número de dímeros antiferromagnéticos.

Vamos fazer a demonstração da relação de escala para o caso quando a ligações alternam entre antiferromagnética e ferromagnética porque este sistema será o objetivo de estudo a seguir. A prova para implementação $J \rightarrow |J_i|$ para este caso é similar ao caso de uma cadeia alternando entre dois valores $J_2 > J_1 > 0$ do parâmetro de troca

$$H(-\alpha^{-1}J, J) = \alpha^{-1}H(-J, \alpha J) \xrightarrow{J \rightarrow |J_i|} H(\alpha^{-1}J, J) = \alpha^{-1}H(J, \alpha J) \quad (7.3)$$

portanto trataremos somente o primeiro, obtendo o segundo por recorrência.

Escrevendo o parâmetro de troca ferromagnético J_{FM} em função do parâmetro de troca antiferromagnético $J_{AF} \equiv J$, temos que $J_{FM} = -1/\alpha J$, assim sendo

$$H(-\alpha^{-1}J, J) = \sum_{i=1}^{N_d} \left(-\frac{1}{\alpha} J \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \right). \quad (7.4)$$

onde $\alpha = J_{AF}/J_F$.

Para encontrar uma lei de escala para o Hamiltoniano da Eq.(7.4) devemos utilizar a propriedade da mecânica quântica de que as constantes podem ser colocadas em evidência quando o operador é linear. Baseados nisso deixamos em evidência o termo α^{-1} , e assim temos

$$H(-\alpha^{-1}J, J) = \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^{N_d} \left(-J \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + \alpha J \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \right) = \alpha^{-1} H(-J, \alpha J), \quad (7.5)$$

onde identificamos $H(-\alpha^{-1}J, J) = \alpha^{-1} H(-J, \alpha J)$.

A equação de autovalores dos Hamiltonianos da Eq.(7.5) é expressa por

$$H(-J, \alpha J) \Psi = E_n(-J, \alpha J) \Psi \quad \text{e} \quad H(-\alpha^{-1}J, J) \Psi = E_n(-\alpha^{-1}J, J) \Psi. \quad (7.6)$$

Podemos encontrar uma relação de escala também para os autovalores dos Hamiltonianos da Eq.(7.6). Para isso vamos calcular o valor esperado da relação de escala do Hamiltoniano da Eq.(7.5), isto é

$$\langle \Psi | H(-\alpha^{-1}J, J) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \alpha^{-1} H(-J, \alpha J) | \Psi \rangle.$$

Aplicando os operadores nos autoestados $|\psi\rangle$ temos

$$\langle \Psi | E_n(-\alpha^{-1}J, J) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \alpha^{-1} E_n(-J, \alpha J) | \Psi \rangle,$$

e colocando em evidência os autovalores encontramos

$$E_n(-\alpha^{-1}J, J) \langle \Psi | \Psi \rangle = \alpha^{-1} E_n(-J, \alpha J) \langle \Psi | \Psi \rangle,$$

o que mostra que

$$\alpha E_n(-\alpha^{-1}J, J) = E_n(-J, \alpha J). \quad (7.7)$$

Podemos interpretar a relação de escala dos dois Hamiltonianos, como se fossem dois sistemas com configurações de troca diferentes, porém com energias proporcionais (veja Fig.7.2).

Com o intuito de verificar se a relação de escala é mantida em nossa aproximação,

Figura 7.2: Representação da duas cadeias de spin com os parâmetros de troca alternando entre dois valores, onde a figura da esquerda representa o sistema 1 com alternância entre $-J$ e αJ e a da direita representa o sistema 2 com alternância entre $-\frac{1}{\alpha} J$ e J .

calcularemos a energia para as duas configurações na aproximação de campo médio e na LBA.

7.2 Campo médio

Convém salientar que para condição de contorno aberta a quantidade de ligações m será $m = N - 1$, portanto quando a quantidade de ligações for par, o número de sítios será ímpar, e quando a quantidade de ligações for ímpar, o número de sítios será par. Já para condição de contorno periódica a paridade da quantidade de ligações será igual ao número de sítios.

Devemos tomar o cuidado de analisar os casos com quantidade par e ímpar de ligações separadamente como no procedimento anterior. Na Tabela 7.2 apresentamos os funcionais para quando a quantidade de ligações m é par, onde temos a mesma quantidade de ligações antiferromagnéticas e ferromagnéticas.

Tabela 7.2: Energia na aproximação de campo médio dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações $m = \text{par}$, em ambas condições de contorno.

$m=\text{par}$		ccp	cca
Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} (1 + \alpha)$	$\frac{S^2}{2} (1 - \frac{1}{N}) (\alpha + 1)$
Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} (1 + \frac{1}{\alpha})$	$\frac{S^2}{2} (1 - 1\frac{1}{N}) (\frac{1}{\alpha} + 1)$

Quando o número de ligações é ímpar, podemos ter uma ligação adicional antiferromagnética ou ferromagnética.

Quantidade de ligações $J_{AF} >$ quantidade ligações J_F

Para condição de contorno periódica teremos uma ligação antiferromagnética adicional quando tivermos a quantidade de sítios expressa pela seguinte seqüência $N = 3, 7, 11, 15, \dots$, como ilustrado na figura 7.3. Neste caso teremos duas ligações antiferromagnéticas consecutivas.

A Tabela 7.3 contém as expressões para a energia na aproximação de campo médio quando as cadeias alternadas da Fig.7.2 têm uma ligação adicional antiferromagnética.

Figura 7.3: Representação de cadeias alternadas com condição de contorno periódica com quantidade de sítios ímpar. Para a quantidade de sítio $N = 3, 7$ temos uma ligação adicional antiferromagnética, já para $N = 5, 9$ uma ligação adicional ferromagnética.

Tabela 7.3: Energia na aproximação de campo médio dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações dada pela seguinte seqüência $N = 3, 7, 11, 15, \dots$, em ambas condições de contorno.

$m=\text{ímpar}$		ccp	cca
Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} \left[1 - \frac{1}{N} + \alpha \left(1 + \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{S^2}{2} \left[1 - \frac{2}{N} + \alpha \right]$
Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1}J, J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} \left[1 + \frac{1}{N} + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{S^2}{2} \left[\left(1 - \frac{2}{N} \right) \frac{1}{\alpha} + 1 \right]$

Quantidade de ligações $J_{AF} <$ quantidade ligações J_F

Para condição de contorno periódica teremos uma ligação ferromagnética adicional quando tivermos a quantidade de sítios expressa pela seguinte seqüência $N = 5, 9, 13, 17, 21, \dots$, como ilustrado na figura 7.3. Neste caso teremos duas ligações ferromagnéticas consecutivas.

A Tabela 7.4 contém as expressões para a energia na aproximação de campo médio quando as cadeias alternadas da Fig. 7.2 têm uma ligação adicional ferromagnética.

Tabela 7.4: Energia na aproximação de campo médio dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações dada pela seguinte seqüência $N = 5, 9, 13, 17, 21, \dots$, em ambas condições de contorno.

$m=\text{ímpar}$		ccp	cca
Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} \left[1 + \frac{1}{N} + \alpha \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{S^2}{2} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{2}{N} \right) \right]$
Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1}J, J)}{JN}$	$\frac{S^2}{2} \left[1 - \frac{1}{N} + \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{S^2}{2} \left[\frac{1}{\alpha} + 1 - \frac{2}{N} \right]$

Podemos verificar que a energia na aproximação de campo médio obedece a lei de escala do Hamiltoniano

$$\alpha \frac{E^{MF}(-\alpha^{-1}J, J)}{JN} = \frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN}, \quad (7.8)$$

para condição de contorno aberta e periódica.

7.3 Correlação

A energia de correlação do sistema não homogêneo foi obtida, em nossas considerações, através da aproximação de ligação local utilizando como base a energia de correlação do sistema homogêneo. Esta forma da construção dos funcionais de energia de correlação tem uma dependência linear com o parâmetro de troca J , e desta forma pode-se esperar que o funcional de correlação obedeça a relação de escala da Eq.(7.7).

A fim de verificar a relação de escala da Eq.(7.7) vamos calcular a energia de correlação para os dois sistemas nas duas possíveis implementações da aproximação de ligação local. Devemos para isso tomar o mesmo cuidado da seção anterior de tratar separadamente os casos com números pares e ímpares de ligações. Tratamos primeiramente o caso de cadeias com número de ligações par com condição de contorno periódica ($m = N = \text{par}$) e aberta ($N = \text{ímpar}$) como apresentado na Tabela 7.5.

Tabela 7.5: Funcionais de energia de correlação na aproximação LBA dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações $m = \text{par}$ em ambas implementações.

	$m=\text{par}$		$J \rightarrow J_i $	$J \rightarrow J_i \delta_{J_i, J_i }$
<i>ccp</i>	<i>Sistema 1</i>	$-\frac{E_c(-J, \alpha J)}{JN} = e_c^{\text{hom}}[S]$	$\frac{1}{2} (1 + \alpha)$	$\frac{\alpha}{2}$
	<i>Sistema 2</i>	$-\frac{E_c(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = e_c^{\text{hom}}[S]$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{1}{\alpha})$	$\frac{1}{2}$
<i>cca</i>	<i>Sistema 1</i>	$-\frac{E_c(-J, \alpha J)}{JN} = e_c^{\text{hom}}[S]$	$\frac{1}{2} (1 + \alpha) (1 - \frac{1}{N})$	$\frac{\alpha}{2} (1 - \frac{1}{N})$
	<i>Sistema 2</i>	$-\frac{E_c(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = e_c^{\text{hom}}[S]$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{1}{\alpha}) (1 - \frac{1}{N})$	$\frac{1}{2} (1 - \frac{1}{N})$

Como mencionamos ao considerar a aproximação de campo médio, quando o número de ligações é ímpar, podemos ter uma ligação adicional antiferromagnética ou ferromagnética.

Quantidade de ligações $J_{AF} >$ quantidade ligações J_F

A energia de correlação para os dois sistemas com ligação alternada com um ligação adicional antiferromagnética está demonstrado na Tabela 7.6, para condição de contorno periódica e aberta.

Tabela 7.6: Funcionais de energia de correlação na aproximação LBA dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações $m = \text{par}$ em ambas implementações.

	$m=\text{ímpar}$		$J \rightarrow J_i $	$J \rightarrow J_i \delta_{J_i, J_i }$
ccp $m=N-1$	Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} \left[\alpha \left(1 + \frac{1}{N} \right) + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{1}{N} \right)$
	Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{N} \right) + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N} \right)$
cca $m=N$	Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{\alpha}{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$	$\frac{\alpha}{2}$
	Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$	$\frac{1}{2}$

Na sequência consideramos cadeias com a quantidade de ligações antiferromagnética menor do que a ferromagnética.

Quantidade de ligações $J_{AF} < \text{quantidade ligações } J_F$

A energia de correlação para uma cadeia alternada com um ligação adicional ferromagnética com condição de contorno periódica, sendo $m = N$, é expressa por:

Tabela 7.7: Funcionais de energia de correlação na aproximação LBA dos dois sistemas representados na Fig. 7.2 com a quantidade de ligações $m = \text{par}$ em ambas implementações.

	$m=\text{ímpar}$		$J \rightarrow J_i $	$J \rightarrow J_i \delta_{J_i, J_i }$
ccp $m=N-1$	Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} \left[\alpha \left(1 - \frac{1}{N} \right) + \left(1 + \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{1}{N} \right)$
	Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{1}{N} \right) + \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{1}{N} \right) \right]$	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N} \right)$
cca $m=N$	Sistema 1	$-\frac{E^{MF}(-J, \alpha J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2} + \alpha \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$	$\alpha \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$
	Sistema 2	$-\frac{E^{MF}(-\alpha^{-1} J, J)}{JN} = E_c^{hom}[S]$	$\frac{1}{2\alpha} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$	$\frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right)$

Verificamos que a energia de correlação obedece a relação de escala tanto para o caso com ligação adicional ferromagnética como antiferromagnética, para as duas possíveis implementações da LBA.

Os funcionais de energia, muito embora tenham sido construídos ignorando essa relação de proporcionalidade do Hamiltoniano de Heisenberg, seguem tal relação.

Em posse desta ferramenta pretendemos estudar características de sistemas com esse tipo de configuração. Consideraremos cadeias antiferromagnéticas com distorções periódicas, onde as ligações alternam entre dois valores do parâmetro de troca, sendo $J_2 > J_1 > 0$. E ainda analisaremos o caso onde as cadeias alternam entre ligações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, ou seja $J_2 > 0$ e $J_1 < 0$.

Nosso objetivo é utilizar os funcionais para analisar conjecturas encontradas na literatura para esses casos. Iniciaremos, no capítulo a seguir, considerando cadeias alternadas antiferromagnéticas-ferromagnéticas.

Capítulo 8

Dimerização de cadeias com ligações alternadas AFM-FM

A Ref. [8] analisa cadeias alternadas antiferromagnéticas-ferromagnéticas utilizando duas técnicas numéricas, diagonalização exata para até $N=32$ com condição de contorno periódica e a técnica do Grupo de Renormalização da Matriz Densidade para sistemas maiores com condição de contorno aberta, e propõe que para cadeias de spin $1/2$ onde as ligações antiferromagnéticas são menos intensas que as ferromagnéticas, as propriedades de uma cadeia alternada de spin $S = 1/2$ com N sítios tem o mesmo comportamento que uma cadeia antiferromagnética de spin $S = 1$ com $N/2$ sítios. Os autores calculam algumas propriedades físicas para o cadeias alternadas e encontram que a partir do valor $\alpha = 0.01$ a conjectura é satisfeita.

Com o objetivo de analisar essa conjectura investigaremos como a energia de uma cadeia de spins onde as interações de troca entre os sítios são alternadas entre ferromagnéticas e antiferromagnéticas varia com relação a α . Consideraremos a mesma nomenclatura da Ref. [7] de que a razão entre as intensidades das ligações é dada por $\alpha = |J_{AF}/J_F|$, e representaremos as ligações ferromagnéticas da seguinte forma $J_{FM} = -1/\alpha J_{AF}$, pois em nossas análises utilizamos sempre a energia por sítio, pela intensidade da ligação antiferromagnética E/NJ_{AF} .

Este sistema se assemelha ao caso do sistema II do capítulo anterior, portanto utilizaremos as expressões para o campo médio e correlação lá apresentadas para calcular a energia do sistema. Como mencionado no capítulo anterior, a implementação $J \rightarrow J_i$ não será utilizada por produzir valores da energia de correlação positivos.

Em cadeias alternadas com $\alpha \rightarrow 0$ espera-se que o sistema se comporte basicamente como um sistema ferromagnético. Portanto a energia de correlação deverá ser uma pequena parte da energia total, pois para um sistema ferromagnético homogêneo à temperatura zero a energia na aproximação de campo médio é exata. No entanto no limite oposto, onde a ligações antiferromagnéticas são mais intensas, $\alpha \gg 1$, a energia de correlação deverá ter valores mais significativos.

Para condição de contorno aberta quando o número de ligações é ímpar consideramos somente o caso em que a cadeia alternada possui uma ligação adicional antiferromagnética, pois ambos os casos terão comportamentos similares, sendo necessário fazer a análise de apenas uma das situações.

Atentando para a Fig.8.1 percebemos que para $\alpha < 0.5$ a implementação $J \rightarrow J\delta_{|J_i|,J_i}$ se ajusta muito bem aos dados exatos. Este resultado já era esperado, pois nesse regime o sistema se comporta basicamente como um sistema ferromagnético e portanto sua energia de correlação é pequena.

Figura 8.1: Energia de uma cadeia com ligações alternadas em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = |J_{AF}/J_F|$ para o intervalo $[0.05, 0.3]$. O gráfico a esquerda representa o caso de cadeia com 40 sítios e o da direita cadeia com 12 sítios. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados pelos asteriscos vermelhos e a reta horizontal representa a energia de uma cadeia de spins 1 com a metade da quantidade de sítios. (para cadeias de spin 1 com $N=6$ utilizamos o valor exato.)

No entanto para condição de contorno periódica não temos a energia do estado fundamental obtida por diagonalização exata, nem mesmo para poucos sítios, a fim verificar qual a melhor implementação. Todavia podemos inferir que $J \rightarrow J\delta_{|J_i|,J_i}$ seja a implementação que melhor demonstre o comportamento do sistema para $\alpha < 0.5$, pois a LBA apresenta a mesma ordem de qualidade em qualquer condição de contorno, como vimos no capítulo 6. Outro argumento para esse raciocínio é recordar que a LBA apresenta melhores resultados para a condição de contorno periódica, portanto se a implementação $J \rightarrow J\delta_{|J_i|,J_i}$ apresenta bom acordo para condição de contorno aberta deve continuar ao menos tendo a mesma precisão para a periódica.

Mediante ao fato de que a aproximação de ligação local na implementação $J \rightarrow J\delta_{|J_i|,J_i}$ representar eficazmente o comportamento do sistema para valores pequenos de α , podemos utiliza-la para verificar se a conjectura da Ref. [8] é verdadeira.

A informação mais imediata que percebemos nas Figs. 8.1 e 8.2 é que o comportamento da energia em função de α é independente do número de sítios e da condição de contorno. Nesses casos a energia do estado fundamental de uma cadeia alternada de spin $S = 1/2$ é igual a energia de uma cadeia de spin $S = 1$ com a metade da quantidade de

Figura 8.2: Energia de uma cadeia com ligações alternadas condição de contorno periódica em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = |J_{AF}/J_F|$ para o intervalo $[0.05, 0.3]$. A reta horizontal representa a energia de uma cadeia de spins 1 com 20 sítios.

sítios para um determinado valor de α , o qual é de aproximadamente 0.1.

A cadeia alternada com valores menores de $\alpha = 0.1$ se comporta como um sistema de $N/2$ dímeros ferromagnéticos acoplados fracamente com ligações antiferromagnéticas. A energia desses dímeros se torna cada vez mais negativa conforme o valor do parâmetro de troca entre os átomos do dímero se torna cada vez mais intenso, pois os átomos estão ficando cada vez mais ligados.

Figura 8.3: Energia de uma cadeia com ligações alternadas com 40 sítios em função da razão entre as intensidades das ligações $\alpha = |J_{AF}/J_F|$, com condição de contorno aberta no intervalo de $[0.3, 2]$. Os dados obtidos por diagonalização exata são representados por asteriscos vermelhos.

Concluimos então que a conjectura da Ref. [8] está correta quando afirma que a cadeia alternada de spin $S = 1/2$ no limite de α pequeno deve ter propriedades semelhantes

às da cadeia de spin $S = 1$ com a metade do número de sítios, desde que as propriedades consideradas sejam dependentes da distribuição de spin. As propriedades que dependem da energia deverão apresentar comportamentos distintos.

Retomando a análise da eficácia das implementações em representar o sistema, vamos considerar o caso quando α assume valores no intervalo $[0.3, 2]$. Neste intervalo percebemos que a implementação que produz os resultados mais próximos dos exatos passa de $J \rightarrow J\delta_{J_i, |J_i|}$ para $J \rightarrow |J_i|$, como podemos notar na Fig.8.3. Isso ocorre porque as aproximações demonstram um decaimento menos acentuado com α do que é demonstrado pelos dados obtidos por diagonalização exata.

Confirmamos desta forma a hipótese feita no final do capítulo 6, de que a eficácia da implementação utilizada depende somente do tipo de sistema sob estudo.

Os funcionais da energia de correlação na aproximação de ligação local não são variacionais como vemos na Fig.8.3, onde para $\alpha < 1$ a implementação $J \rightarrow |J_i|$ apresenta valores menores que o exato.

Outro aspecto muito interessante de cadeias antiferromagnéticas com modulações periódicas nas ligações é o limite quando essa se torna homogênea. Trataremos este caso a seguir.

Capítulo 9

Comportamento crítico de cadeias alternadas AFM-AFM' no limite quase uniforme

Consideremos uma cadeia com as interações de troca alternadas entre dois valores J_1 e J_2 , onde nós assumimos $J_1 > J_2 > 0$, como vemos no esquema da Fig. 9.1.

Figura 9.1: Representação de uma cadeia com ligações antiferromagnéticas alternando entre as intensidades J_1 e J_2 .

Assim estamos no regime de dímeros antiferromagnéticos, acoplados antiferromagneticamente. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito em termos de $J_1 = J$ e o valor da alternância nas ligações α , fazendo $J_2 = \alpha J$, isto é

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_d} J \hat{S}_{2i-1} \cdot \hat{S}_{2i} + \alpha J \hat{S}_{2i} \cdot \hat{S}_{2i+1}. \quad (9.1)$$

Apesar de utilizar a mesma nomenclatura do capítulo anterior para a razão entre as intensidades das ligações α , devemos ter o cuidado de não confundir seus significados. Para $\alpha = 1$ esse Hamiltoniano se reduz ao caso de uma cadeia antiferromagnética uniforme de spin 1/2, já o caso anterior se reduzia a uma cadeia alternada onde todas as ligações tinham a mesma intensidade, porém alternando seu sinal entre positivo e negativo. Já para $\alpha = 0$ o Hamiltoniano da Eq. (9.1) se reduz ao caso de N_d dímeros antiferromagnéticos não acoplados, ao passo que o caso de cadeias com ligações alternadas entre ferromagnéticas e antiferromagnéticas se reduz ao caso de N_d dímeros ferromagnéticos não acoplados, pois para $\alpha = |J_{AF}/J_F| = 0$ devemos ter $J_{AF} = 0$.

A Ref. [9] prediz que o comportamento crítico da energia do estado fundamental quando o sistema se torna homogêneo, $\alpha = 1$, é dado pela seguinte lei de potências com

correções logarítmicas:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \underbrace{\tilde{e}_0(\delta) - \tilde{e}_0(\delta = 0)}_{f(\delta)} \propto \frac{\delta^{4/3}}{|\ln(\delta)|}, \quad (9.2)$$

onde

$$\tilde{e}_0(\delta) = \frac{2 \cdot e_0(\alpha)}{(1+\alpha)} \quad \text{e} \quad \delta = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.$$

Todavia a Ref. [7], utilizando técnicas numéricas, calculou a energia do estado fundamental para alguns valores de δ , e alega não encontrar a correção logarítmica da Eq. (9.2), somente o termo $\delta^{4/3}$. Os autores alegam que como não se tem nenhuma informação concernente o alcance de validade da Eq. (9.2), consideraram interessante testar a sua exatidão para valores de δ compreendidos na natureza. por isso utilizaram 10 pontos no intervalo $[0.05, 1]$.

Neste capítulo investigamos se os funcionais obtidos pela teoria do funcional da densidade para o modelo de Heisenberg conseguem descrever o comportamento da energia do estado fundamental próximo ao ponto crítico, e verificamos em qual intervalo de δ o comportamento é descrito pela Eq. (9.2). Consideramos primeiramente o funcional de energia na aproximação de campo médio.

Quando tratamos com cadeias finitas, as condições de contorno influenciam no valor da energia, contudo no limite termodinâmico não importa qual seja a condição de contorno. Por essa razão iremos considerar somente a condição de contorno aberta e extrapolar para $N \rightarrow \infty$.

9.1 Campo médio

Iniciaremos calculando a energia na aproximação de campo médio para uma cadeia com as ligações alternando entre J e αJ . Como devemos analisar separadamente os casos com quantidade de sítios par e ímpar, pois quando o número de sítios é ímpar temos uma ligação adicional J ou αJ , deixaremos em evidência indicado por uma seta a proporção entre as quantidades de ligações J e αJ . Quando a quantidade de sítios é ímpar a energia é expressa por

$$\boxed{\text{ligações } J = \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = \frac{S^2}{2} \left(1 - \frac{1}{N}\right) (1 + \alpha). \quad (9.3)$$

Quando a quantidade de sítios for par temos

$$\boxed{\text{ligações } J > \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = \frac{S^2}{2} \left[1 + \left(1 - \frac{2}{N}\right) \alpha\right], \quad (9.4)$$

$$\boxed{\text{ligações } J < \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad -\frac{E^{CM}}{NJ} = \frac{S^2}{2} \left[\alpha + \left(1 - \frac{2}{N}\right)\right].$$

Para determinar $f(\delta)$ precisamos lembrar que a expressão para energia do estado fundamental de uma cadeia uniforme na aproximação de campo médio é a seguinte:

$$\frac{E_o}{NJ} = -S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right). \quad (9.5)$$

Desta maneira, quando a quantidade de sítios for ímpar, a função $f(\delta)$ será expressa por

$$\boxed{\text{ligações } J = \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad f(\delta) = -S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) - \left[-S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)\right] \quad (9.6)$$

Quando a quantidade de sítios for par, teremos

$$\boxed{\text{ligações } J > \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad f(\delta) = -S^2 \left[1 + \left(1 - \frac{2}{N}\right) \alpha\right] \frac{1}{1+\alpha} - \left[-S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)\right], \quad (9.7)$$

$$\boxed{\text{ligações } J < \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad f(\delta) = -S^2 \left[\alpha + \left(1 - \frac{2}{N}\right)\right] \frac{1}{1+\alpha} - \left[-S^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)\right].$$

No limite termodinâmico, ou seja, $N \rightarrow \infty$, as expressões para $f(\delta)$ tornam-se identicamente nulas para qualquer valor de α , isto é

$$f(\delta) = \tilde{e}_0^{CM}(\delta) - \tilde{e}_0^{CM}(0) = 0. \quad (9.8)$$

A aproximação de campo médio portanto não consegue prever o comportamento assintótico da energia para o limite de $\alpha \rightarrow 1$, no limite termodinâmico. Vamos então calcular a energia de correlação do sistema e verificar se é capaz de mudar este comportamento assintótico no limite de $\alpha \rightarrow 1$.

9.2 Aproximação da ligação local

A energia de correlação do sistema pode ser calculada utilizando a energia de correlação do sistema homogêneo, obtida parametrizando os dados numéricos resultantes das técnicas DMRG ou SW. No entanto, como vimos no capítulo 6, a energia de correlação nas duas parametrizações difere somente pela constante pela qual é multiplicada.

A energia de correlação do sistema, quando a quantidade de sítios é ímpar, é expressa por

$$\boxed{\text{ligações } J = \text{ligações } \alpha J} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_c}{NJ} = \frac{e_{c.hom}^{SW/DMRG}}{2} \left(1 - \frac{1}{N}\right) (1 + \alpha), \quad (9.9)$$

e quando a quantidade de sítios é par, temos

$$\boxed{\text{ligações } J > \text{ligações } \alpha J} \Rightarrow \frac{E_c}{NJ} = \frac{e_{c,hom}^{SW/DMRG}}{2} \left[1 + \left(1 - \frac{2}{N} \right) \alpha \right] \quad (9.10)$$

$$\boxed{\text{ligações } J < \text{ligações } \alpha J} \Rightarrow \frac{E_c}{NJ} = \frac{e_{c,hom}^{SW/DMRG}}{2} \left[\alpha + \left(1 - \frac{2}{N} \right) \right].$$

Então $f(\delta)$ para quantidade de sítios ímpar torna-se

$$\boxed{\text{ligações } J = \text{ligações } \alpha J} \Rightarrow f(\delta) = e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left(1 - \frac{1}{N} \right) - e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left(1 - \frac{1}{N} \right) = 0, \quad (9.11)$$

enquanto que para quantidade de sítios par temos

$$\boxed{\text{ligações } J > \text{ligações } \alpha J} \Rightarrow f(\delta) = \frac{e_{c,hom}^{SW/DMRG}}{1+\alpha} \left[1 + \left(1 - \frac{2}{N} \right) \alpha \right] - e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left(1 - \frac{1}{N} \right)$$

$$\boxed{\text{ligações } J < \text{ligações } \alpha J} \Rightarrow f(\delta) = \frac{e_{c,hom}^{SW/DMRG}}{1+\alpha} \left[\alpha + \left(1 - \frac{2}{N} \right) \right] - e_{c,hom}^{SW/DMRG} \left(1 - \frac{1}{N} \right). \quad (9.12)$$

Mesmo adicionando energia de correlação na aproximação LBA ao resultado de campo médio, a função $f(\delta)$ fica identicamente nula no limite termodinâmico. Isso ocorre porque os funcionais utilizados não demonstram a mesma dependência com o parâmetro de troca que o sistema real possui, como podemos verificar na Fig. 9.2.

Figura 9.2: Comparação dos dados exatos com a aproximação de ligação local para o comportamento crítico de uma cadeia com ligações alternadas com 39 sítios, com condição de contorno aberta, onde o gráfico à esquerda considera todo intervalo de $\alpha = [0, 1]$ e o gráfico à direita o intervalo $\alpha = [0.65, 1]$.

Para pequenas distorções na cadeia ($\alpha \rightarrow 1$) a inclusão do funcional de correlação na aproximação de campo médio faz com que haja uma melhora significativa. Entretanto, a inclusão não consegue descrever o comportamento do sistema por não possuir a mesma relação de proporção com o parâmetro de troca do encontrado por diagonalização exata, e por essa razão utilizamos dados obtidos por diagonalização exata para fazer a análise.

9.3 Diagonalização exata

Utilizaremos os valores da energia do estado fundamental para cadeias com o maior número de sítios possível, obtidos por diagonalização exata, para fazer a análise do comportamento no ponto crítico e tentar inferir seu comportamento no limite termodinâmico¹. Para calcular os parâmetros da curva de ajuste precisamos de dados com erro inferior à 10^{-5} para a energia, de tal modo que possamos fazer nossa análise adequadamente. Por isso, obtemos resultados para cadeias tão longas quanto seja possível manter o erro nesta ordem de grandeza. Baseando-nos na expectativa analítica da Ref. [9], de que $f(\delta) = a\delta^{4/3}/|\ln(\delta)|$, consideramos quatro possibilidades de ajuste para os dados:

1. Não considerar o termo logarítmico, fazendo $c = 0$,

$$f(\delta) = a * \delta^b, \quad (9.13)$$

em analogia com a opção de ajuste proposta na Ref. [7], a qual não tem nenhum termo logarítmico para $f(\delta)$.

2. Fixar o expoente da correção logarítmica em $c = 1$,

$$f(\delta) = \frac{a * \delta^b}{|\ln(\delta)|^1}, \quad (9.14)$$

obtendo um ajuste semelhante à dedução analítica da Ref. [9] expressa pela Eq. (9.2), o qual prediz uma correção logarítmica.

3. Fixar o expoente do termo de potência em δ no valor de $4/3$,

$$f(\delta) = \frac{a * \delta^{4/3}}{|\ln(\delta)|^c}, \quad (9.15)$$

pois as duas referências, [7] e [9], determinam este valor para o expoente.

4. Deixar os três parâmetros livres

$$f(\delta) = \frac{a * \delta^b}{|\ln(\delta)|^c} \quad (9.16)$$

para obter um ajuste com um desvio padrão médio menor com relação aos anteriores, pois teremos mais parâmetros livres, e dessa forma inferir se o ajuste segue alguma das expressões obtidas nas Refs. [7] e [9].

---

¹Os dados resultantes da diagonalização exata foram obtidos por programas escritos pelo professor Valter Líbero e seu aluno de doutorado Fabiano Cactano de Souza.

Foram feitos os quatro ajustes para valores pequenos de δ , $[0, 0.01]$, e para todo o intervalo, $[0, 1]$, com o intuito de verificar se $f(\delta)$ irá assumir o mesmo tipo de comportamento em ambos.

O cálculo é exato para $N \leq 16$, no sentido de que foram utilizados na diagonalização todos os estados acessíveis e portanto obtidos todos os autovalores do sistema. O erro cometido é devido à precisão da máquina ($\approx 10^{-14}$). Por causa da limitação de memória da máquina, e tendo em vista que o cálculo é iterativo, para cadeias com número de sítios maior que 16, os estados de menor energia são privilegiados no truncamento. O erro do truncamento se propaga à medida que o número de sítios aumenta. Para uma cadeia de 64 sítios a precisão da energia do estado fundamental comparada com o resultado exato para $\alpha = 1$ é de 5 casas decimais. Para os demais valores de α permanece válido essa tendência da precisão dos dados quando o número de sítios cresce (o que verificamos estar correto através de algumas estimativas).

Se a precisão dos dados for da ordem de $f(\delta)$, os parâmetros serão muito imprecisos, não sendo possível considerá-los para representar o comportamento do sistema. A precisão dos dados necessária para fazer a análise do comportamento crítico depende do intervalo em que estamos interessados.

Se considerarmos o intervalo de $[0, 1]$, a função $f(\delta)$ terá a ordem de grandeza de 10^{-1} . Portanto para esse intervalo podemos considerar cadeias de até 64 sítios, pois os dados possuem erro menor que 10^{-5} . Utilizamos 10 pontos no intervalo, variando com passos 0.1, para realizar as quatro opções de ajuste.

Apresentaremos no corpo deste trabalho somente os dados para alguns casos; os demais dados serão expostos no apêndice A.

Na tabela 9.1, apresentamos os valores obtidos para os parâmetros a, b e c das quatro opções de ajuste que tentam descrever o comportamento crítico para as cadeias alternadas com $N = 29, 30, 31$ e 32 sítios, bem como os respectivos desvios padrão médio σ .

Comparando os três primeiros ajustes entre si, com dois parâmetros livres, percebemos que o primeiro ajuste é o melhor para as duas paridades de N , tendo o menor desvio padrão médio σ . No entanto quando N é ímpar o desvio padrão do primeiro e do terceiro ajustes são muito próximos, já quando N é par o desvio do terceiro ajuste é uma ordem de grandeza maior.

A primeira e a quarta opção de ajuste são as que possuem a maior precisão, ou seja, as que possuem os menores desvios padrão. É importante notar que a primeira opção de ajuste, a qual possui apenas dois parâmetros livres, tem um desvio padrão médio maior, porém muito próximo, do desvio padrão médio da quarta opção de ajuste, com três parâmetros livres. Podemos afirmar então que o terceiro parâmetro livre da quarta opção de ajuste, c , se torna desnecessário, sendo plausível sua omissão.

Verificamos ainda que a segunda opção de ajuste é a pior, possuindo um desvio padrão médio apenas uma ordem de grandeza menor que a escala dos dados. Na Fig.

Tabela 9.1: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico, para cadeias alternadas com $N = 29$, $N = 30$, $N = 31$ e $N = 32$ sítios em função de δ , para o intervalo de $[0, 1]$.

ajuste		intervalo $[0, 1]$			
		$N = 29$	$N = 30$	$N = 31$	$N = 32$
1	a	-0.29069	-0.31428	-0.9181	-0.31393
	b	1.33576	1.24127	1.33234	1.24352
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
desvio	σ	$2.03 * 10^{-3}$	$6.79 * 10^{-4}$	$1.98 * 10^{-3}$	$7.25 * 10^{-4}$
2	a	-0.03552	-0.039	-0.0568	-0.03921
	b	$2.8 * 10^{-15}$	$5.4 * 10^{-15}$	$1.2 * 10^{-15}$	$5.8 * 10^{-15}$
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
desvio	σ	0.056	0.069	0.056	0.069
3	a	-0.229151	-0.32457	-0.29295	-0.32399
	b	4/3	4/3	4/3	4/3
	c	$3.6 * 10^{-15}$	$3.4 * 10^{-15}$	$2.6 * 10^{-15}$	$2.4 * 10^{-15}$
desvio	σ	$2.34 * 10^{-3}$	$4.78 * 10^{-3}$	$2.2 * 10^{-3}$	$4.55 * 10^{-3}$
4	a	-0.29326	-0.31516	-0.29435	-0.3153
	b	1.35164	1.24854	1.34793	1.25101
	c	$8.8 * 10^{-15}$	$2.6 * 10^{-14}$	$2.3 * 10^{-14}$	$3.3 * 10^{-14}$
desvio	σ	$1.82 * 10^{-3}$	$5.67 * 10^{-4}$	$1.78 * 10^{-3}$	$6.09 * 10^{-4}$

Figura 9.3: Curvas de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em função de δ no intervalo $[0, 1]$. O gráfico à esquerda considera uma cadeia com 31 sítios e o gráfico à direita uma cadeia com 32 sítios.

9.3 percebemos mais claramente que a segunda opção de ajuste não consegue descrever o comportamento do sistema. Por essa razão somos levados a concluir que não existe um termo de correção logarítmica com expoente igual a 1 quando consideramos um ajuste para todo

o intervalo $\delta \in [0, 1]$.

Contudo, estamos muito distante do limite termodinâmico para o qual a lei de potências foi deduzida, não sendo possível afirmar com certeza se a Eq. (9.2) continuará a não apresentando o termo de correção logarítmica para valores de N grandes.

Figura 9.4: Representação do parâmetro b em função do tamanho da cadeia para a primeira e a terceira opção ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em que δ varia no intervalo $[0, 1]$.

Por causa do pequeno tamanho das cadeias os valores dos parâmetros apresentam comportamentos distintos para quantidades de sítios par e ímpar. Percebemos no entanto, que conforme o tamanho das cadeias aumentam os parâmetros b para a ambas paridades da quantidade de sítios tende a um valor assintótico. Para cadeias com N par os valores dos parâmetros b aumentam, enquanto para N ímpar os valores dos parâmetros b diminuem. Então podemos inferir qual será o comportamento dos parâmetros no limite termodinâmico, ajustando curvas aos dois conjuntos de dados (parâmetros para N par e os parâmetros para N ímpar).

Na Fig. 9.4 vemos que o valor do parâmetro b tende a 1.28 para a primeira opção de ajuste e a 1.29 para a quarta opção de ajuste. Embora tenhamos conseguido prever que no limite termodinâmico não haverá o termo de correlação logarítmica no intervalo $[0, 1]$, essa conclusão em nada irá afetar a legitimidade da lei de potências citada na Ref. [9], pois foi deduzida no limite de $\delta \rightarrow 0$.

Dando sequência ao nosso estudo, vamos considerar o intervalo de δ de $[0, 0.01]$. A fim de verificar a precisão dos dados necessária, consideramos uma cadeia com 22 sítios, para a qual os dados numéricos têm precisão de 12 casas decimais, e truncamos os dados em 6 e em 8 casas decimais. Com este teste verificamos ser necessário dados com no mínimo 8 casas decimais para que os valores dos parâmetros sejam confiáveis. Portanto para o intervalo $[0, 0.01]$, onde a função $f(\delta)$ tem a ordem de grandeza de 10^{-4} , vamos considerar cadeias com até 32 sítios, pois os dados têm a precisão de 10^{-8} .

Inicialmente utilizamos 10 pontos no intervalo $[0, 0.01]$, variando-se com passo de 0.001, e depois aumentamos a densidade de pontos, colocando 20 pontos, variando-se com

passo de 0.0005, e verificamos que na malha mais densa os valores dos parâmetros do ajuste não têm nenhuma variação significativa comparada com a malha menos densa.

Na tabela 9.2 apresentamos os quatro ajustes para as cadeias de dimensão $N=29, 30, 31$ e 32 para valores de δ no intervalo $[0, 0.01]$. Utilizamos 20 pontos variando com passo de 0.0005.

Tabela 9.2: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas com $N = 29$, $N = 30$, $N = 31$ e $N = 32$ sítios em função de δ , para o intervalo de $\delta = [0, 0.01]$.

ajuste		intervalo $[0, 0.01]$			
		$N = 29$	$N = 30$	$N = 31$	$N = 32$
1	a	-1.34868	-0.14067	-1.40231	-0.13912
	b	1.99243	1.04806	1.99115	1.05166
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
desvio	σ	$2.9 * 10^{-8}$	$2.3 * 10^{-6}$	$3.5 * 10^{-8}$	$2.4 * 10^{-6}$
2	a	-2.46217	-0.26775	-2.56019	-0.26472
	b	1.79123	0.85548	1.78996	0.85903
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
desvio	σ	$1.3 * 10^{-7}$	$2.6 * 10^{-7}$	$1.3 * 10^{-7}$	$3.2 * 10^{-7}$
3	a	-9.64687	-0.56359	-9.9933	-0.54765
	b	4/3	4/3	4/3	4/3
	c	3.27317	$4.4 * 10^{-15}$	3.26689	$3.9 * 10^{-14}$
desvio	σ	$3.7 * 10^{-6}$	$5.4 * 10^{-5}$	$3.8 * 10^{-7}$	$5.2 * 10^{-5}$
4	a	-1.34868	-0.27109	-1.40231	-0.2802
	b	1.99243	0.85178	1.99115	0.84205
	c	$2.3 * 10^{-14}$	1.01921	$1.4 * 10^{-13}$	1.08822
desvio	σ	$2.9 * 10^{-8}$	$2.5 * 10^{-7}$	$3.5 * 10^{-8}$	$2.6 * 10^{-7}$

Comparando os três primeiros ajustes da tabela 9.2, percebemos que quando N é ímpar o primeiro ajuste é melhor, com o desvio padrão médio σ igual ao ajuste com os três parâmetros livres, indicando não existir a correlação logarítmica. Contudo, para N par o segundo ajuste se torna melhor, o qual contém a correção logarítmica, porém com um desvio padrão médio σ maior que o do ajuste com os três parâmetros livres.

Percebemos ainda que o terceiro ajuste, que fixa o expoente da potência em δ em $4/3$, é a pior opção de ajuste em ambas paridades da quantidade de sítios. Quando a quantidade de sítios é par, o desvio padrão médio σ é apenas uma ordem de grandeza menor que a escala dos dados (10^{-5}), enquanto para quantidade de sítios ímpar é de cerca de três ordens de grandeza menor (10^{-7}). Na Fig. 9.5 percebemos que apesar do terceiro ajuste ter o maior desvio para ambas paridades da quantidade de sítios, os resultados são melhores para a quantidade de sítios ímpar, do que para a quantidade de sítios par.

Figura 9.5: Curvas de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em função de δ no intervalo $[0, 0.01]$. O gráfico à esquerda considera uma cadeia com 21 sítios e à direita uma cadeia com 22 sítios.

Apesar de ter encontrado o maior desvio padrão médio σ quando fixamos o parâmetro b em $4/3$, pode ser que no limite termodinâmico o parâmetro b assumira esse valor. Na Fig. 9.6 percebemos que o valor do parâmetro b diminui quando a quantidade de sítios é ímpar e aumenta quando a quantidade de sítios é par, para as duas primeiras opções de ajuste.

Figura 9.6: Representação do parâmetro b em função do tamanho da cadeia para a primeira e a segunda opções de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia alternada em que δ varia no intervalo $[0, 0.01]$.

Observamos que o valor médio $(1.79 + 0.86)/2 \approx 1.33$ do parâmetro b sobre os casos par e ímpar da quantidade de sítios na segunda opção de ajuste é aproximadamente $4/3$, que é o valor previsto. Contudo, verificamos na Fig. 9.6 que os parâmetros b para cadeias com quantidade de sítio ímpar estão decrescendo mais rapidamente com o aumento do tamanho da cadeia, do que os parâmetros b com quantidade de sítios par estão crescendo com o aumento do tamanho da cadeia.

Por não termos dados exatos com precisão de 10^{-8} para cadeias maiores, não podemos afirmar com certeza que nesse intervalo haverá o termo de correção logarítmica no limite termodinâmico. Contudo, porque foi encontrado bom acordo dos dados exatos com a segunda opção de ajuste para o intervalo $[0.0.01]$, diferentemente de quando consideramos todo o intervalo de δ , inferimos que o termo logarítmico pode estar presente em algum intervalo de valores de δ ainda menores.

Capítulo 10

Conclusões

Neste trabalho tivemos como objetivo calcular a energia do estado fundamental de cadeias de spin espacialmente não uniformes, descritas pelo modelo de Heisenberg. Para este fim utilizamos como ferramenta uma formulação da Teoria do Funcional da Densidade para o modelo de Heisenberg e, baseados na filosofia dessa teoria, propusemos uma aproximação de ligação local (Local-Bond Approximation - LBA) para calcular a energia de correlação de cadeias com defeitos locais ou modulações periódicas nas ligações.

Utilizando esse tipo de abordagem, tratamos inicialmente cadeias homogêneas, porém finitas, com o intuito de investigar as características da LBA. Concluimos que a LBA é sensível à condição de contorno do sistema, pois resulta em expressões diferentes para cada condição de contorno. E verificamos ainda que ao utilizar como base para a LBA a parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo obtida pelo grupo de renormalização da matriz densidade, obtivemos resultados mais acurados para a energia do estado fundamental do que utilizando a parametrização obtida pela aproximação de ondas de spin.

Contudo, nossa tentativa de estender essa metodologia a sistemas bidimensionais não foi satisfatória, pois produz valores mais baixos para energia do que esperado, porque a energia de correlação é sobre-estimada.

Dando sequência à análise da aproximação local, calculamos a energia de cadeias antiferromagnéticas com defeitos antiferromagnéticos locais. Observamos que apesar da adição da energia de correlação na LBA melhorar significativamente os resultados obtidos na aproximação de campo médio, esse procedimento local para calcular a energia de sistemas com defeitos é menos preciso que o procedimento local utilizado para calcular a energia para sistemas onde a quebra de simetria é causada pela presença de impurezas (Local-Spin Approximation -LSA).

A LBA para esses sistemas leva a resultados mais acurados para condição de contorno periódica, ou seja, anéis, do que para condição de contorno aberta. Este comportamento deve-se ao fato de que em cadeias com condição de contorno aberta a posição do defeito é relevante para o cálculo da energia, porém as aproximações locais não fazem

distinção da posição.

Continuando nosso estudo de cadeias com defeitos locais, consideramos três implementações diferentes para calcular a energia do estado fundamental de cadeias antiferromagnéticas com defeitos ferromagnéticos, sendo estas: $J \rightarrow J_i$, $J \rightarrow |J_i|$ e $J \rightarrow J_i \delta_{J_i, |J_i|}$. Descartamos logo de início a implementação $J \rightarrow J_i$ por violar a propriedade exata de que a energia de correlação deve ser sempre negativa. Dentre as duas implementações restantes a escolha $J \rightarrow |J_i|$ apresentou maior precisão na representação da energia de uma cadeia antiferromagnética com um defeito ferromagnético.

Percebemos que a ordem de qualidade das implementações permanece a mesma para qualquer parametrização da energia de correlação do sistema homogêneo utilizada e também para qualquer condição de contorno, e assim verificamos que a eficácia da implementação escolhida se deva ao sistema que está sendo considerado.

Como último teste verificamos se os funcionais seguem a relação de escala do Hamiltoniano de Heisenberg. O fato das implementações dos funcionais de correlação na LBA, para as duas parametrizações e nas duas condições de contorno, seguirem essa relação, corrobora sua confiabilidade.

Com base nessas informações sobre a LBA passamos a estudar cadeias com modulações periódicas nas ligações. O primeiro caso tratado com essa característica foi de uma cadeia de spin $S = 1/2$ com ligações alternadas entre ferromagnéticas e antiferromagnéticas, onde verificamos que a energia é igual à de uma cadeia de spin $S = 1$ com a metade do número de sítios para qualquer tamanho de cadeia e condição de contorno, quando a razão entre as intensidades das ligações é $\alpha = |J_{AF}/J_F| \approx 0.1$. A diminuição do valor de α para valores abaixo de 0.1 não implicará em mudança na configuração magnética da cadeia alternada: a cadeia se comportará como dímeros ferromagnéticos acoplados fracamente com ligações antiferromagnéticas. Contudo, quando diminuirmos α estamos fazendo o parâmetro de troca ferromagnético, que liga os dois átomos que compõem o dímero, cada vez mais intenso, por isso a energia dos dímeros será cada vez mais negativa. Por isso concluímos que a conjectura da Ref. [8], de que as propriedades desses dois sistemas sejam semelhantes para valores pequenos de α , só é válida para as propriedades que não são dependentes da energia.

O segundo tipo de sistema com modulações periódicas que analisamos são cadeias variando entre dois valores de ligações antiferromagnéticas, sendo $J_2 > J_1 > 0$. Nesse tipo de sistema procuramos verificar a conjectura da Ref. [9], de que o sistema no limite em que a cadeia torna-se uniforme, ou seja, a razão entre as intensidades das ligações $\alpha = J_2/J_1 \rightarrow 1$, tem um comportamento assintótico expresso por potências de δ com correções logarítmicas no limite termodinâmico.

No entanto, não foi possível utilizar a LBA para fazer essa análise, pois sua dependência linear com o parâmetro de troca, para as duas parametrizações da energia de correlação do sistema homogêneo utilizadas, não representa o comportamento crítico do

sistema ($\alpha \rightarrow 1$), ainda que melhore sensivelmente os resultados obtidos via aproximação de campo médio para valores entre $[0.65, 1]$.

Utilizamos então dados obtidos por diagonalização exata para cadeias com algumas dezenas de sítios e verificamos numericamente que não existe correção logarítmica quando consideramos todo o intervalo de δ . Já quando diminuimos o intervalo para $[0, 0.01]$, observamos que o ajuste para os dados obtidos por diagonalização exata, considerando a correção logarítmica, começa a se tornar menor. É possível então, que em intervalos menores a correção logarítmica possa aparecer.

Resumindo, implementamos e testamos um novo tipo de aproximação para o modelo de Heisenberg espacialmente não uniforme, a aproximação de ligação local (LBA). Exploramos o desempenho da LBA, descobrindo em quais situações a LBA obtém sucesso. Utilizamos a abordagem semi-analítica LBA, junto com os dados numéricos de alta precisão, para investigar duas conjecturas propostas na literatura a respeito do comportamento de cadeias periodicamente moduladas no limite dimerizado [8] e quase homogêneo [7, 9]. Descobrimos que essas conjecturas têm algumas ressalvas.

Referências Bibliográficas

- [1] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid States Physics, International Edition*. W. B. Saunders Company, 1976.
- [2] W. Heisenberg. *Zeitschrift für Physik*. 38:441, 1926.
- [3] P. A. M. Dirac. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 112:661, 1926.
- [4] H. Bethe. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette. *Zeitschrift für Physik*. 71:205, 1931.
- [5] V. Líbero e K. Capelle. Spin-distribution functionals and correlation energy of the Heisenberg model. *Physical Review B*, 68:24423, 2003.
- [6] P.E.G. Assis; V.L. Líbero e K. Capelle. Impurity and boundary effects in one- and two-dimensional inhomogeneous Heisenberg antiferromagnets. *Physical Review B*, 71:052402, 2005.
- [7] T. Barnes; J. Riera e D. A. Tennant. $S=1/2$ alternating chain using multiprecision methods. *Physical Review B*, 59:11384, 1999.
- [8] H. H. Hung e C. D. Gong. Numerical evidence of a spin $1/2$ chain approaching a spin 1 chain. *Physical Review B*, 71:54413, 2005.
- [9] M. C. Cross e Daniel S. Fisher. *Physical Review B*, 19:402, 1979.
- [10] W. Heitler e F. London. Interaction of neutral atoms and homopolar binding according to the quantum mechanics. *Zeitschrift für Physik*, 44:445, 1927.
- [11] A. Auerbach. *Interacting electrons and Quantum Magnetism*. Springer, 1998.
- [12] P. W. Anderson. *Physical Review*, 86:694, 1952.
- [13] J. Lou; S. Quin; T.-K. Ng e Z. Su. *Physical Review B*, 65:104401, 2002.
- [14] W. Kohn. *Reviews of Modern Physics*. 71:1253, 1999.
- [15] O. Gunnarsson e K. Schönhammer. *Physical Review Letters*. 56:1968, 1986.

- [16] P. Hohenberg e W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864, 1964.
- [17] W. Kohn e L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.
- [18] E. Manousakis. The spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides. *Reviews of Modern Physics*, 63:1, 1991.

Apêndice A

Parâmetros dos ajustes para o comportamento crítico

Como foi visto no capítulo 9, consideramos quatro opções de ajuste para o comportamento crítico de uma cadeia com ligações alternadas em função de δ . Apresentamos aqui os valores desses parâmetros para cadeias com a quantidade de sítios de 9 a 23 e de 60 a 65. Realizamos as curvas de ajuste em dois intervalos de δ , $[0, 0.01]$ e $[0, 1]$.

Tabela A.1: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 1]$ com $N = 9$, $N = 10$, $N = 11$, $N = 12$ e $N = 13$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 9$	$N = 10$	$N = 11$	$N = 12$	$N = 13$
1	a	-0.25437	-0.32482	-0.26352	-0.32226	-0.27002
	b	1.44175	1.17925	1.41589	1.19325	1.397
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
<i>desvio</i>		$2.1 * 10^{-3}$	$3.4 * 10^{-4}$	$2.2 * 10^{-3}$	$4.2 * 10^{-4}$	$2.2 * 10^{-3}$
2	a	-0.03041	-0.37392	-1.29588	-0.34924	-1.45525
	b	$3.212 * 10^{-14}$	$5.44 * 10^{-16}$	$2.04 * 10^{-15}$	$1.26 * 10^{-15}$	$7.22 * 10^{-15}$
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
<i>desvio</i>		0.045	0.073	0.05	0.072	0.052
3	a	-0.23439	-0.34219	-0.2478	-0.33755	-0.2577
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	0.03685	$3.19 * 10^{-16}$	0.02815	$1.52 * 10^{-14}$	0.02182
<i>desvio</i>		$3.2 * 10^{-3}$	$7.3 * 10^{-3}$	$3.14 * 10^{-3}$	$6.5 * 10^{-3}$	$2.9 * 10^{-3}$
4	a	-0.25771	-0.232542	-0.26673	-0.32301	-0.27312
	b	1.9994	0.95654	1.9991	0.94521	1.99872
	c	$1.601 * 10^{-11}$	0.29162	$7.197 * 10^{-16}$	0.36817	$1.157 * 10^{-12}$
<i>desvio</i>		$1.89 * 10^{-3}$	$2.7 * 10^{-4}$	$1.98 * 10^{-3}$	$3.4 * 10^{-4}$	$1.9 * 10^{-3}$

Tabela A.2: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 1]$ com $N = 14$, $N = 15$, $N = 16$, $N = 17$ e $N = 18$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 14$	$N = 15$	$N = 16$	$N = 17$	$N = 18$
1	a	-0.3204	-0.27488	-0.319	-0.27865	-0.31789
	b	1.20381	1.38286	1.21208	1.37172	1.21877
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
<i>desvio</i>		$5.0 * 10^{-4}$	$2.1 * 10^{-3}$	$5.7 * 10^{-4}$	$2.1 * 10^{-3}$	$6.3 * 10^{-4}$
3	a	-0.04052	-0.03331	-0.04026	-0.03385	-0.04005
	b	$3.74 * 10^{-15}$	$9.9 * 10^{-15}$	$1.75 * 10^{-15}$	$1.186 * 10^{-14}$	$1.58 * 10^{-15}$
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
<i>desvio</i>		0.071	0.054	0.07	0.055	0.069
3	a	-0.33487	-0.26527	-0.33252	-0.27127	-0.33065
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	$3.18 * 10^{-15}$	0.01701	$1.9 * 10^{-14}$	0.01322	$1.1 * 10^{-14}$
<i>desvio</i>		$5.9 * 10^{-3}$	$2.7 * 10^{-3}$	$5.4 * 10^{-3}$	$2.5 * 10^{-3}$	$5.1 * 10^{-3}$
4	a	-0.32128	-0.2778	-0.31997	-0.28155	-0.31895
	b	1.20842	1.40282	1.21721	1.39074	1.22445
	c	$1.23 * 10^{-14}$	$4.3 * 10^{-15}$	$2.79 * 10^{-14}$	$1.0 * 10^{-14}$	$1.85 * 10^{-14}$
<i>desvio</i>		$4.1 * 10^{-4}$	$1.9 * 10^{-3}$	$4.7 * 10^{-4}$	$1.9 * 10^{-3}$	$5.2 * 10^{-4}$

Tabela A.3: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 1]$ com $N = 19$, $N = 20$, $N = 21$ e $N = 22$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 19$	$N = 20$	$N = 21$	$N = 22$
1	a	-0.28165	-0.317	-0.28412	-0.31626
	b	1.36278	1.22417	1.35535	1.22872
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
<i>desvio</i>		$2.0 * 10^{-3}$	$6.8 * 10^{-4}$	$1.98 * 10^{-3}$	$7.3 * 10^{-4}$
2	a	-0.03429	-0.03989	-0.03465	-0.03975
	b	$6.23 * 10^{-15}$	$1.83 * 10^{-15}$	$9.96 * 10^{-15}$	$2.37 * 10^{-14}$
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
<i>desvio</i>		0.056	0.069	0.056	0.069
3	a	-0.27614	-0.32917	-0.28018	-0.32792
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	0.01018	$8.75 * 10^{-15}$	0.00766	$6.17 * 10^{-15}$
<i>desvio</i>		$2.3 * 10^{-3}$	$4.8 * 10^{-3}$	$2.2 * 10^{-3}$	$4.6 * 10^{-3}$
4	a	-0.28449	-0.31812	-0.28687	-0.31744
	b	1.38108	1.23017	1.37292	1.23504
	c	$4.9 * 10^{-15}$	$1.54 * 10^{-14}$	$2.64 * 10^{-14}$	$1.04 * 10^{-14}$
<i>desvio</i>		$1.8 * 10^{-3}$	$5.7 * 10^{-4}$	$1.8 * 10^{-3}$	$6.1 * 10^{-4}$

Tabela A.4: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 1]$ com $N = 61$, $N = 62$, $N = 63$ e $N = 64$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 61$	$N = 62$	$N = 63$	$N = 64$
1	a	-0.29997	-0.31142	-0.30025	-0.31134
	b	1.30725	1.26048	1.3064	1.26106
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
<i>desvio</i>		$1.51 * 10^{-3}$	$1.0 * 10^{-3}$	$1.51 * 10^{-3}$	$1.0 * 10^{-3}$
2	a	-0.0369	-0.03874	-0.03694	-0.03872
	b	$6.9 * 10^{-15}$	$1.2 * 10^{-13}$	$1.0 * 10^{-14}$	$4.2 * 10^{-14}$
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
<i>desvio</i>		$5.8 * 10^{-2}$	$6.3 * 10^{-2}$	$5.9 * 10^{-2}$	$6.3 * 10^{-2}$
3	a	-0.3035	-0.31968	-0.30385	-0.31954
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	$4.8 * 10^{-15}$	$4.3 * 10^{-15}$	$4.6 * 10^{-16}$	$3.9 * 10^{-16}$
<i>desvio</i>		$1.45 * 10^{-3}$	$2.8 * 10^{-3}$	$1.46 * 10^{-3}$	$2.8 * 10^{-3}$
4	a	-0.28449	-0.31812	-0.28687	-0.31744
	b	1.38108	1.23017	1.37292	1.23504
	c	$4.9 * 10^{-15}$	$1.54 * 10^{-14}$	$2.64 * 10^{-14}$	$1.04 * 10^{-14}$
<i>desvio</i>		$1.35 * 10^{-3}$	$8.85 * 10^{-4}$	$1.35 * 10^{-3}$	$8.9 * 10^{-4}$

Tabela A.5: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 0.01]$ com $N = 9$, $N = 10$, $N = 11$, $N = 12$ e $N = 13$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 9$	$N = 10$	$N = 11$	$N = 12$	$N = 13$
1	a	-0.61815	-0.19659	-0.7128	-0.18356	-0.8005
	b	1.99942	1.01256	1.99913	1.01595	1.99876
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
<i>desvio</i>		$1.0 * 10^{-9}$	$1.1 * 10^{-6}$	$1.7 * 10^{-9}$	$1.3 * 10^{-6}$	$2.7 * 10^{-9}$
2	a	-1.12823	-0.37525	-1.30099	-0.35034	-1.46108
	b	1.79818	0.82056	1.79789	0.8239	1.79752
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
<i>desvio</i>		$4.4 * 10^{-8}$	$2.8 * 10^{-6}$	$5.2 * 10^{-8}$	$2.3 * 10^{-6}$	$5.9 * 10^{-8}$
3	a	-4.51177	-0.93651	-5.19816	-0.86023	-5.83156
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	3.30748	$1.4 * 10^{-16}$	3.30604	$1.0 * 10^{-14}$	3.30424
<i>desvio</i>		$1.5 * 10^{-7}$	$1.0 * 10^{-4}$	$1.7 * 10^{-7}$	$9.5 * 10^{-5}$	$1.9 * 10^{-7}$
4	a	-0.61815	-0.2361	-0.7128	-0.23135	-0.8005
	b	1.99942	0.95808	1.99913	0.94712	1.99876
	c	$2.9 * 10^{-14}$	0.28357	$9.9 * 10^{-16}$	0.35815	$1.2 * 10^{-12}$
<i>desvio</i>		$1.0 * 10^{-9}$	$1.5 * 10^{-7}$	$1.7 * 10^{-9}$	$1.7 * 10^{-7}$	$2.7 * 10^{-9}$

Tabela A.6: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 0.01]$ com $N = 14$, $N = 15$, $N = 16$, $N = 17$ e $N = 18$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 14$	$N = 15$	$N = 16$	$N = 17$	$N = 18$
1	a	-0.17374	-0.88267	-0.16605	-0.96016	-0.15993
	b	1.01941	1.99831	1.02291	1.99777	1.02645
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
desvio		$1.4 * 10^{-6}$	$4.1 * 10^{-9}$	$1.6 * 10^{-6}$	$5.9 * 10^{-9}$	$1.7 * 10^{-6}$
3	a	-0.33145	-1.61108	-0.3167	-1.75256	-0.30493
	b	0.8273	1.79707	0.83074	1.79654	0.83422
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
desvio		$1.9 * 10^{-6}$	$6.7 * 10^{-8}$	$1.56 * 10^{-6}$	$7.4 * 10^{-8}$	$1.3 * 10^{-6}$
3	a	-0.80047	-6.42178	-0.75209	-6.97474	-0.71194
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	$1.6 * 10^{-15}$	3.30203	$5 * 10^{-16}$	3.29939	$4.2 * 10^{-16}$
desvio		$8.6 * 10^{-5}$	$2.1 * 10^{-7}$	$8.0 * 10^{-5}$	$2.3 * 10^{-7}$	$7.5 * 10^{-5}$
4	a	-0.22978	-0.88267	-0.23299	-0.96016	-0.23051
	b	0.93614	1.99831	0.91427	1.99777	0.92517
	c	0.4332	$3 * 10^{-14}$	0.58336	$1.9 * 10^{-12}$	0.50836
desvio		$1.9 * 10^{-7}$	$4.1 * 10^{-9}$	$1.9 * 10^{-7}$	$9.9 * 10^{-9}$	$2.1 * 10^{-7}$

Tabela A.7: Os parâmetros das quatro opções de curvas de ajuste do comportamento crítico para cadeias alternadas no intervalo $[0, 0.01]$ com $N = 19$, $N = 20$, $N = 21$ e $N = 22$ sítios em função de δ .

ajuste		$N = 19$	$N = 20$	$N = 21$	$N = 22$
1	a	-1.03301	-0.1551	-1.10249	-0.1515
	b	1.99704	1.03068	1.99628	1.03434
	c	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)	0 (fixo)
desvio		$9.4 * 10^{-9}$	$2.8 * 10^{-6}$	$1.2 * 10^{-8}$	$2.0 * 10^{-6}$
2	a	-1.87846	-0.29495	-1.7943	-0.28727
	b	1.79505	0.83743	1.7943	0.84104
	c	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)	1 (fixo)
desvio		$8.4 * 10^{-8}$	$9.2 * 10^{-7}$	$9.2 * 10^{-8}$	$6.9 * 10^{-7}$
3	a	-7.34185	-0.67355	-7.81873	-0.64463
	b	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)	4/3 (fixo)
	c	3.28351	$5.3945 * 10^{-10}$	3.27982	$6.7183 * 10^{-10}$
desvio		$2.96 * 10^{-7}$	$7.1 * 10^{-5}$	$2.8 * 10^{-7}$	$6.7 * 10^{-5}$
4	a	-1.03301	-0.23953	-1.10249	-0.24489
	b	1.99704	0.90017	1.99628	0.88919
	c	$1.9155 * 10^{-10}$	0.67515	$2.6873 * 10^{-11}$	0.75074
desvio		$9.4 * 10^{-9}$	$1.9 * 10^{-7}$	$1.2 * 10^{-8}$	$2.0 * 10^{-8}$