

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FABIANO CAETANO DE SOUZA

Método de diagonalização iterativa para o modelo
de Heisenberg

São Carlos
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FABIANO CAETANO DE SOUZA

Método de diagonalização iterativa para o modelo de Heisenberg

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

Área de concentração: Física Básica.
Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero.

São Carlos

2010

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

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

Souza, Fabiano Caetano de.

Método de diagonalização iterativa para o modelo de Heisenberg / Fabiano Caetano de Souza; orientador Valter Luiz Líbero -- São Carlos, 2010.

149 p.

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

1. Magnetismo. 2. Métodos numéricos. 3. Modelo de Heisenberg. 4. Escada de spins. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fabiano Caetano de Souza

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

Aprovado(a) em: 10.09.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Valter Luiz Líbero

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). André Luiz Malvezzi

Instituição: UNESP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Klaus Werner Capelle

Instituição: UFABC

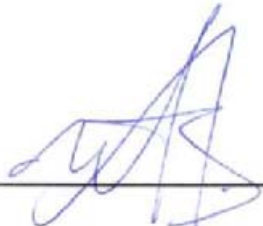
Assinatura



Prof(a). Dr(a). José Abel Hoyos Neto

Instituição: IFSC/USP

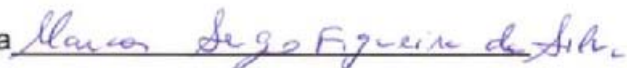
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Marcos Sergio Figueira da Silva

Instituição: UFF

Assinatura



DEDICATÓRIA

À Profa. Regina Pretti, pelo pontapé inicial.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente:

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pelo oferecimento da excelente estrutura física e de pessoal.

Ao pessoal da Seção de Pós-Graduação: Vladerez, Sílvio e Vítor.

Algumas pessoas eu gostaria de agradecer de forma especial:

Ao Prof. Valter Líbero, a quem devoto sincera admiração, pela orientação deste trabalho e, principalmente, pelo apoio e paciência quando as coisas não andavam bem. Também agradeço pela oportunidade em participar como estagiário na disciplina Física Moderna da graduação, experiência ímpar na minha formação acadêmica.

À Vivian pela leitura do ‘‘manuscrito’’ da tese, pelas preciosas sugestões e dicas ao trabalho e, principalmente, pela companhia agradável e motivadora.

Ao Guilherme Fávaro por me convencer a vir para São Carlos, quando havia pouca motivação.

À Ana Paula Fávaro por me receber com tanta simpatia e atenção ao chegar no IFSC e pelos trabalhos feitos em colaboração.

À Poliana e ao Ângelo pela amizade sincera.

Ao Lucas por insistir ‘‘pr’eu não me preocupar, ter fé e ver, (e) coragem...’’.

Ao meu irmão Maurício pela companhia nesses quase cinco anos.

À Rosângela, cujo convívio e amizade me tornaram uma pessoa melhor. Também agradeço a algumas pessoas por contribuírem, direta ou indiretamente, para realização deste trabalho:

Ao Prof. Klaus Capelle pelas aulas inspiradoras na Pós-Graduação e pelas inúmeras sugestões a este trabalho.

À Mariana pela solicitude, em geral, e por me acompanhar ao médico em um dia de febre alta.

Ao Gerson pela disposição em resolver problemas computacionais e pelo curso de gnuplot, este tendo beneficiado diretamente a apresentação dos resultados desta tese.

Ao Amilton pela breve companhia no grupo.

Ao Kerson por resolver problemas no Linux.

Ao Marco e ao Rodrigo, colegas de sala e grupo.

A outras pessoas que, embora não tenham lido a tese, ou ajudado a resolver problemas técnicos, tampouco dado sugestões ao trabalho, mas contribuíram de alguma forma para que eu tenha chegado aqui. São elas:

Alexandre Vaz, André, Bruna, Cassiano, Cristina Ligo, Drausio, Élia, Edmir, Felipe, Flávio, Guilherme (Blane), Isaura, Juliana, Karlúcio, Leonardo Viveiros, Marcelo Pelegrini, Marcos Felipe, Thiago Gotti e Vitória.

Que é necessário sair da ilha para ver a ilha, que não nos vemos se não nos saímos de nós.

José Saramago

RESUMO

SOUZA, F. C. **Método de diagonalização iterativa para o modelo de Heisenberg**. 2010. (149) p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Nesta tese desenvolvemos um método numérico para diagonalizar o Hamiltoniano de Heisenberg iterativamente. O método consiste basicamente em diagonalizar cadeias de spins, cada vez maiores, em que cada passo da diagonalização corresponde à adição de um novo spin à cadeia. A base de vetores para calcular o Hamiltoniano de uma cadeia de N spins, \hat{H}_N , é construída por meio do produto direto dos autovetores do Hamiltoniano \hat{H}_{N-1} da rede diagonalizada no passo anterior, pelos autoestados correspondentes ao N -ésimo spin adicionado. Além de usar a comutação do Hamiltoniano com a componente azimutal do spin total, \hat{S}^z , prática comum em outros métodos, usufruímos da conservação com o quadrado do spin total, \hat{S}^2 . Para uma classe específica de redes também implementamos a simetria de reflexão. Obtemos o espectro completo de energia de cadeias de spins 1/2 com até 20 sítios, para as quais mostramos resultados da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e do calor específico, para redes com impurezas tipo spin substitucionais, com defeitos nas ligações ou com efeitos de bordas, isto é, para sistemas sem invariância translacional. Usualmente essa restrição impõe enormes dificuldades em métodos tradicionais. Para diagonalizar cadeias com um número maior de sítios, implementamos um procedimento que seleciona os estados de mais baixa energia para serem usados na base de vetores do passo seguinte. Com esse tipo de truncamento de estados, fomos capazes de obter o estado fundamental e alguns estados de baixa energia de cadeias com mais de uma centena de sítios, com precisão de até cinco algarismos significativos. Nossos resultados reproduzem os da literatura para os casos conhecidos, em geral sistemas homogêneos. As aproximações desenvolvidas recentemente no contexto da Teoria do Funcional da Densidade, aplicada ao modelo de Heisenberg, e que também se aplicam a sistemas inhomogêneos, estão em conformidade com nossos resultados numericamente exatos. Generalizamos o método para diagonalizar escadas de spins 1/2. Calculamos o estado fundamental e o *gap* de energia desse sistema, onde variamos a razão entre os acoplamentos ao longo das pernas da escada e ao longo dos degraus da mesma; nossos resultados são comparados com os da literatura. Apresentamos também a implementação do método iterativo no modelo de Hubbard, que descreve um sistema de spins itinerantes. Sabe-se que no regime de alta repulsão Coulombiana entre os spins e densidade um (número de spins igual ao número de sítios da cadeia), esse modelo é mapeado no modelo de Heisenberg, resultado que é verificado numericamente em nosso procedimento por meio do cálculo de energias de ambos os modelos em um regime paramétrico apropriado.

Palavras-chave: Magnetismo. Métodos numéricos. Modelo de Heisenberg. Escada de spins.

ABSTRACT

SOUZA, F. C. **Iterative diagonalization method for the Heisenberg model**. 2010. (149) p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

In this Thesis we develop a numerical method to diagonalize the Heisenberg model iteratively. In essence, we diagonalize spin chains in steps, each one corresponding to an addition of a spin to a smaller chain. The basis vectors to calculate the Hamiltonian of a N-spin chain, \hat{H}_N , is built by means of the direct product of the eigenvectors of the (N-1)-spin Hamiltonian, diagonalized on the previous step, by the eigenstates of the N-th added spin. Besides the common use of the conservation of the z-component of the total spin, \hat{S}^z , we also exploit the conservation of the squared total spin, \hat{S}^2 . For a specific class of spin systems we also implemented the reflection symmetry. We obtain the entire energy spectrum of spin-1/2 chains up to 20 sites, for which we show the temperature dependence of the magnetic susceptibility and specific heat, for systems with substitutional impurity spins, bond defects, border effects, i.e., for systems without translational invariance. This normally imposes enormous restrictions in many traditional methods. In order to diagonalize chains with a larger number of sites we implemented a procedure that selects lower energy states to be used in the basis vector on the next step. Using this truncation scheme, we are able to obtain low-lying energy states for chains with more than a hundred sites, up to five significant figures of accuracy. Our results reproduce those of the literature for the known cases, in general homogeneous systems. The approaches recently developed in the context of Density Functional Theory to the Heisenberg model, which also apply to inhomogeneous systems, are consistent with our numerical results. We generalize the method to diagonalize spin-1/2 ladders. We calculate the ground-state and the energy gap of this system, for arbitrary ratio of the couplings along the lags or over the rungs of the ladder. We also present the implementation of our iterative method to the Hubbard model, which describes a system of itinerant spins. It is known that in the regime of high Coulomb repulsion between the spins and unitary density (number of spins equal to the number of sites in the chain), this model is mapped onto Heisenberg one, a result which is verified numerically in our procedure by calculating the energy spectrum of both models in an appropriated parametric regime.

Keywords: Magnetism. Numerical methods. Heisenberg model. Spin ladder.

LISTA DE SIGLAS

CCA	Condição(ões) de Contorno Aberta(s)
CCP	Condição(ões) de Contorno Periódica(s)
CG	Clebsch-Gordan
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMRG	<i>Density Matrix Renormalization Group</i>
EF	Estado Fundamental
GRN	Grupo de Renormalização Numérico
LBA	<i>Local Bond Approximation</i>
LSA	<i>Local Spin Approximation</i>
LT	Limite Termodinâmico
MP	Método de Potências
ML	Método de Lanczos
SW	<i>Spin Wave</i>
TMRG	<i>Transfer-Matrix density-matrix Renormalization Group</i>
TP	Teoria de Perturbação

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Diagonalização direta, método de Lanczos e método de potências	21
1.2	O nosso método iterativo	23
1.3	Organização geral deste trabalho	24
2	DIAGONALIZAÇÃO ITERATIVA - CADEIAS DE SPINS 1/2	26
2.1	Simetrias no Hamiltoniano de Heisenberg	26
2.2	Método iterativo utilizando conservação de \hat{S}^z	28
2.2.1	Hamiltoniano e vetores de base	28
2.3	Método iterativo utilizando conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z	34
2.3.1	Vetores da base	34
2.3.2	Elementos de matriz de \hat{H}_N	36
2.3.3	Teorema de Wigner-Eckart - invariantes	38
2.3.4	Cálculo dos invariantes	39
2.3.5	Calculando \hat{H}_4 recursivamente a partir de \hat{H}_2	42
2.3.6	Implementação de condições de contorno periódicas	45
2.3.7	Calculando \hat{H}_4 recursivamente a partir de \hat{H}_2 , utilizando condições de con- torno periódicas	46
2.4	Cadeias de spins 1 e 3/2	49
2.4.1	Vetores da base	49
2.4.2	Elementos de matriz de \hat{H}_N	50
2.5	Truncamento no método iterativo.	51
3	RESULTADOS - CADEIAS COM SPINS $S = 1/2$, $S = 1$ E $S = 3/2$	54
3.1	Energia do estado fundamental (EF) e <i>gap</i> de energia	54
3.2	Cadeias com ligações alternadas $J_1 - - J_2$	58
3.3	Cadeia com impureza	60
3.4	Propriedades termodinâmicas de cadeias homogêneas	61
3.5	Propriedades termodinâmicas de cadeias com impurezas	65
3.6	Propriedades termodinâmicas de cadeias com ligações alternadas $J_1 - - J_2$	69
3.7	Spin 1/2 - efeito do truncamento no espectro	71
3.8	Correlação de spin entre sítios vizinhos na extremidade da cadeira.	75

3.9	Energia do estado fundamental de cadeias de spins 1/2 e/ou 1	77
4	ESCADA DE SPINS	80
4.1	Método iterativo usando as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z.	80
4.1.1	Geometria	80
4.1.2	Hamiltoniano e vetores de base	81
4.1.3	Elementos de matriz do Hamiltoniano e invariantes	83
4.1.4	Incluindo interação entre primeiros vizinhos diagonais na escada	86
4.2	Escada com simetria de reflexão.	90
4.2.1	Vetores de base para usar simetria de reflexão	91
4.2.2	Elementos de matriz de \hat{H}_L	92
4.3	Resultados	93
4.3.1	Espectro de energia - escada uniforme	93
4.3.2	Espectro de energia - escada não uniforme	95
4.3.3	Efeito do truncamento no espectro	97
4.3.4	Propriedades termodinâmicas - cadeia com impureza no centro	99
4.3.5	Tempo de CPU e memória	102
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	105
	Referências	113
	Apêndice A	114
	Apêndice B	118
	Apêndice C	125
	Apêndice D	130
	Apêndice E	133
	Apêndice F	138

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Neste trabalho desenvolvemos um método numérico de diagonalização para Hamiltonianos Modelos de spins. Escolhemos o Hamiltoniano de Heisenberg (1), referência no estudo de ferromagnetismo e antiferromagnetismo em materiais, para aplicar o nosso método.

O modelo de Heisenberg descreve compostos materiais cujas interações entre as suas moléculas podem ser aproximadas por interações do tipo troca entre os seus spins resultantes, localizados em uma rede discreta de sítios. O Hamiltoniano de Heisenberg é definido por:

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_i \hat{S}_i \cdot B_i, \quad (1.1)$$

onde \hat{S}_i (\hat{S}_j) representa o operador de spin no sítio i (j) e $J_{i,j}$ define a interação de troca entre os sítios i e j .

A natureza dessas interações de troca é puramente quântica, resultado da repulsão Coulombiana entre as cargas elétricas e das restrições impostas à função de onda pelo princípio de Pauli. Experimentalmente, o valor da interação de troca é obtido por meio de medidas da susceptibilidade magnética desses compostos, cujas curvas são ajustadas por aquelas obtidas da diagonalização do modelo teórico (2).

Embora o problema tenha sido colocado há quase um século, valores analíticos exatos são conhecidos para sistemas bastante restritos, em geral homogêneos. Por meio do *ansatz* de Bethe, por exemplo, só é obtido o espectro de energia de cadeias de spins 1/2 ferromagnéticas ou antiferromagnéticas homogêneas (3). A teoria de campo médio (CM), por sua vez, reproduz o valor da energia do estado fundamental (EF) de redes ferromagnéticas, mas prevê um valor incorreto para aquelas antiferromagnéticas.

A teoria de ondas de spins (SW, do inglês *Spin Wave*) (4), fornece uma melhor aproximação para a energia do EF, em relação àquela prevista pelo CM. Nessa teoria,

supõe-se que o spin de cada sítio seja congelado na direção z , sendo suas outras componentes expandidas em termos de ondas planas. Embora essa teoria produza um bom resultado para o EF, ela também fornece um valor de *gap* de energia singleto-triplete não nulo para a cadeia de spins 1 equivocadamente (5).

Com o progresso das capacidades computacionais a partir da segunda metade do século passado, os métodos numéricos ganham destaque no tratamento de problemas físicos. Um método numérico de grande importância no estado sólido é o grupo de renormalização numérico (GRN) para os Hamiltonianos de Kondo e Anderson, que tratam do problema de impurezas magnéticas em metais. A partir do conceito de diagonalização iterativa, presente no GRN, foram propostos alguns procedimentos para lidar com o Hamiltoniano de Heisenberg (6–9). Dentre essas técnicas, denominadas de *Wilson-related*, o grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG, do inglês *Density Matrix Renormalization Group*) é de longe a proposta mais bem sucedida (10, 11). A partir da DMRG, é possível diagonalizar cadeias com centenas de spins e com precisão controlável.

Esse esforço enorme para diagonalizar o Hamiltoniano de Heisenberg tem muitas motivações teóricas e experimentais. As redes antiferromagnéticas de spins $1/2$ em duas dimensões, por exemplo, têm sido alvo de grande interesse, uma vez que se descobriu supercondutividade a altas temperaturas para alguns compostos formados de óxidos de cobre (12). Para os sistemas unidimensionais, por sua vez, é investigado a conjectura de Haldane (5), que diz que cadeias de spins semi-inteiros apresentam *gap* singleto-triplete, enquanto que o mesmo não se observa em cadeias de spins inteiros. Na área de ciência de superfície, já é possível manipular átomos para produzir sistemas magnéticos cooperativos do tipo cadeias de spins de Heisenberg (13, 14). O melhor entendimento das propriedades magnéticas desses sistemas a partir dessas investigações pode abrir caminho para aplicações em nanotecnologia. Nesse sentido, torna-se essencial o estudo de sistemas finitos de spins, a procura de propriedades interessantes, uma vez que poderão ser fabricados em laboratório brevemente.

Nesta tese, desenvolvemos um método numérico, que usa em parte as ideias do GRN, para diagonalizar redes finitas de spins. Na nossa técnica exploramos as conservações do Hamiltoniano com a componente azimutal da spin total, \hat{S}^z , comum a todas as técnicas *Wilson-related*, mas também com o quadrado do spin total, \hat{S}^2 , um procedimento mais sofisticado que gera uma bloco-diagonalização adicional do espaço de Hilbert. O método possibilita diagonalizar cadeias e escadas de spins, mesmo na ausência de invariância translacional, o que viabiliza estudos de sistemas mais reais, contendo impurezas ou defeitos de ligação.

Na próxima seção discutimos brevemente sobre alguns métodos numéricos, que utilizaremos em conjunto com o nosso.

1.1 Diagonalização direta, método de Lanczos e método de potências

O método numérico mais imediato de lidar com um Hamiltoniano modelo é a diagonalização direta. Consiste em escrever o Hamiltoniano em uma base conveniente e chamar por uma sub-rotina de diagonalização para obter os autovalores e autovetores*. Por ser também a forma mais direta de diagonalizar o Hamiltoniano, também é aquela que esbarra em limitações computacionais mais rapidamente conforme o tamanho do sistema aumenta. Isso porque o número de elementos da base na qual o Hamiltoniano é escrito geralmente é uma função exponencial do tamanho do sistema.

Para o modelo de Heisenberg, descrito pelo Hamiltoniano (1.1), a base natural para escrever \hat{H} é a base de spins *up/down*. Para uma cadeia de dois sítios, por exemplo, a base de vetores *up/down* tem quatro elementos, a saber: $\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$. Nesse exemplo, o Hamiltoniano (1.1) sem campo magnético externo é dado por $\hat{H} = J_{1,2}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, e a matriz que representa o Hamiltoniano na base enunciada acima é então:

$$H \doteq \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix},$$

resultando no seguinte conjunto de autovalores de energia: $E/J_{1,2} = \{\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\}$.

No problema com dois sítios, o esforço computacional é ínfimo. No caso geral, contudo, uma rede com N sítios, a base *up/down* é constituída de 2^N elementos, isto é, cresce exponencialmente. Por isso, é fundamental que exploremos as simetrias do problema, identificando as degenerências para “bloco diagonalizar” o Hamiltoniano.

Para o Hamiltoniano em questão, a simetria mais facilmente explorada é a conservação da componente azimutal do momento angular total de spin, \hat{S}^z . Essa conservação nos permite separar os elementos da base em subespaços de mesmo valor do número quântico s^z , e calcular o Hamiltoniano em cada um desses subespaços. Para o sistema de dois sítios, por exemplo, em vez de calcular \hat{H} em um espaço quadridimensional, calcularemos \hat{H} em três subespaços: $s^z = \pm 1$ (ambos unidimensionais) e $s^z = 0$ (bidimensional). Outra simetria do problema é a simetria de inversão, isto é, os autoestados de \hat{H} que possuem mesmo $|s^z|$ e podem ser levados uns aos outros por uma inversão dos spins são degenerados (por exemplo, os autoestados de \hat{H} da cadeia de dois sítios $|\uparrow\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\downarrow\rangle$). Isso permite que trabalhem em apenas um deles, s^z positivo ou negativo. Além disso, se estivermos inte-

*Uma discussão sobre as rotinas de diagonalização pode ser encontrada no Apêndice C.

ressados apenas em propriedades do EF, podemos nos limitar em trabalhar no subespaço de menor s^z (ver Ref. (15, 16)), no nosso exemplo em $s^z = 0$.

A exploração de todas essas simetrias no problema, embora sejam úteis, não resolvem o problema do crescimento exponencial da base. Para obter o EF de uma cadeia de 20 spins, por exemplo, teríamos que calcular o Hamiltoniano no subespaço $s^z = 0$, que consiste de uma base com $\frac{20!}{10!10!} = 184\,756$ vetores. Só para alocar a matriz simétrica que representa o Hamiltoniano nesta base utilizando precisão simples, seria preciso aproximadamente 60 *Gigabytes* de memória RAM (do inglês, *Random Access Memory*), sem contar que para diagonalizar tal matriz ainda seria necessário alocar matrizes auxiliares de diagonalização. Ou seja, precisaríamos de uma quantidade de memória muito superior àquela usualmente encontrada em um moderno microcomputador. Mesmo que tivéssemos um super computador com essa quantidade de memória, o tempo para diagonalizar a matriz seria tão grande que tornaria o cálculo inviável. Por isso o método de diagonalização direta, embora o mais simples de implementação, só pode ser usado para sistemas de muito baixa dimensionalidade.

Muitas vezes porém, não estamos interessados em encontrar o espectro completo do problema, mas apenas um intervalo pequeno de autovalores extremos. E nesses casos, existem alguns métodos que permitem tratar matrizes de maior porte, especialmente se elas forem esparsas. Dois desses métodos que se destacam pela facilidade de implementação são os métodos de Lanczos (ML) (17–19) e o método de potências (MP).

O ML é um método iterativo, que reduz matrizes simétricas à forma tridiagonal. Os autovalores são estimados a cada passo do método, não sendo necessário chegar até o final dele, basta monitorar a convergência do autovalor até obter a precisão desejada. É um método rápido e de baixo consumo de memória, comparado com a diagonalização direta.

Semelhante ao ML, o MP tem um consumo de memória ainda menor. Por outro lado, sua convergência é um pouco mais lenta em relação ao ML.

Utilizamos implementações da diagonalização direta, do ML e do MP, para diagonalizar cadeias de spins de Heisenberg [†]. A partir desses programas, pudemos checar os resultados que obtivemos com o nosso método iterativo.

Na próxima seção apresentamos um resumo dos resultados da tese.

[†]Essas implementações foram feitas anteriormente a este trabalho pelo Prof. Valter L. Líbero.

1.2 O nosso método iterativo

Nesta tese, propomos um método de diagonalização iterativa para o Hamiltoniano de Heisenberg. O caráter iterativo do método é definido ao transformar o Hamiltoniano (1.1) da seguinte maneira:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + J\hat{S}_{N-1} \cdot \hat{S}_N, \quad (1.2)$$

este representando a cadeia com N sítios e com condições de contorno abertas. O índice N em \hat{H}_N representa ao mesmo tempo o número de sítios da cadeia que é diagonalizada e o número de iterações cumpridas até esse ponto. Isto é, cada iteração do método corresponde a adição de um spin à cadeia.

Construímos as bases de vetores de diagonalização, onde exploramos até três comutações com o Hamiltoniano (1.2), a saber:

$$[\hat{H}, \hat{S}^z] = 0 \quad (1.3a)$$

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \quad (1.3b)$$

$$[\hat{H}, \hat{\mathcal{R}}] = 0, \quad (1.3c)$$

onde $\hat{\mathcal{R}}$ é o operador reflexão. Essas comutações rendem ao método bloco-diagonalizações do espaço de Hilbert essenciais, visto que a dimensão desse espaço cresce exponencialmente com N .

Por meio do nosso método somos capazes de obter o espectro completo de energias para cadeias e escadas com até 20 spins $1/2$. Essa diagonalização só é possível em virtude de explorarmos as três conservações do Hamiltoniano. Para termos uma ideia da vantagem em utilizar tal procedimento, analisemos a dimensão do espaço a ser diagonalizado, para obter o EF da cadeia/escada com 20 spins $1/2$. Sem utilizar qualquer comutação com o Hamiltoniano, este deve ser montado sobre uma base de $2^{20} = 1\,048\,576$ vetores, o espaço de Hilbert total. Se explorarmos apenas a comutação (1.3a), e sabendo que o EF tem $s^z = 0$, diagonalizamos o Hamiltoniano em um subespaço de 184 756 vetores (reduzido em aproximadamente 57 vezes). Ao incluir a conservação de \hat{S}^2 , e usando o fato de que o EF tem $s = s^z = 0$, são necessários 16 796 vetores (reduzido mais 11 vezes). Por meio de mais uma bloco-diagonalização, proporcionada pela simetria de reflexão, encontramos o EF ao diagonalizar o Hamiltoniano em um subespaço de dimensão 8 524 (reduzido outras duas vezes). Entre a utilização da comutação com \hat{S}^z , usual na maioria dos métodos numéricos, e a utilização das três conservações expostas acima, houve uma redução de aproximadamente 22 vezes na dimensão do espaço de Hilbert.

Além da cadeia e a escada de spins $1/2$, também diagonalizamos cadeias de spins 1 e $3/2$. Em todos esses sistemas podemos incluir inomogeneidades, tais como spins substitucionais na rede, defeitos na ligação e bordas, sem que isso acarrete custos adicionais.

Para ilustrar com um resultado de uma de nossas simulações numéricas, mostramos na Fig. 1.1 o cálculo do *gap* de energia para escadas spins com até 64 spins $1/2$ e com diferentes valores dos acoplamentos de troca ao longo dos degraus, J' , e ao longo das pernas da escada, J . A escada de spins é um sistema intermediário entre uma cadeia e uma rede bidimensional. Além disso, a escada pode representar uma série de outras topologias, dependendo de como são distribuídos os acoplamentos de troca nos degraus e nas pernas da mesma.

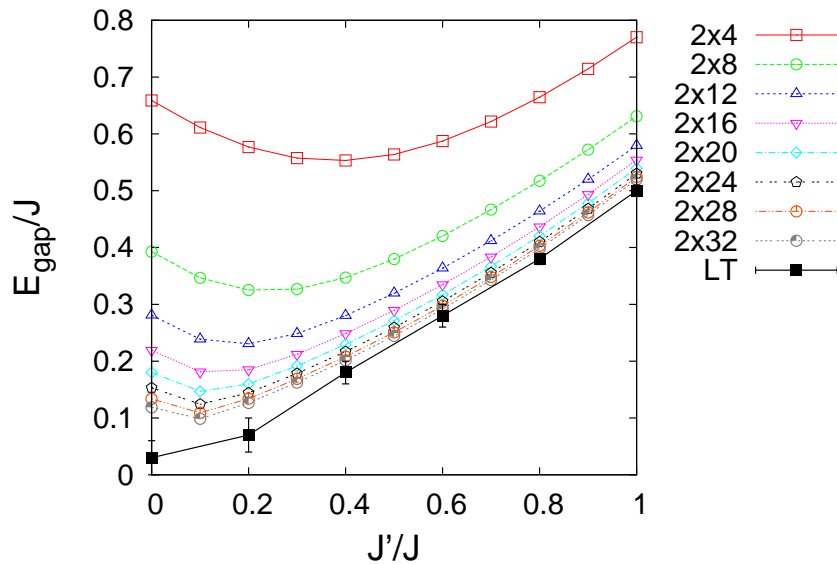


Figura 1.1 – *Gap* singleto-triplete de energia de uma escada com razão entre acoplamentos J'/J . Os dados do limite termodinâmico (LT) foram retirados da Ref. (20).

Por fim, enfatizamos que o nosso método iterativo não se limita à diagonalização do Hamiltoniano de Heisenberg, podendo ser adaptado para outros Hamiltonianos modelos. Recentemente, desenvolvemos o método para diagonalizar o modelo de Hubbard unidimensional.

1.3 Organização geral deste trabalho

A tese está organizada em cinco capítulos e seis apêndices. No Cap. 2 introduzimos o método iterativo aplicado ao modelo de Heisenberg. Mostramos detalhadamente como são construídas as bases de vetores e como são calculados os elementos de matriz do

Hamiltoniano, para diagonalizar cadeias de spins $1/2$, 1 e $3/2$. No Cap. 3 apresentamos os resultados das simulações referentes aos programas desenvolvidos no capítulo anterior. Mostramos no Cap. 4 a generalização do método iterativo para diagonalizar a escada de spins $1/2$ e apresentamos os resultados das simulações numéricas. Deixamos algumas conclusões e considerações finais no Cap. 5. Para facilitar a leitura do texto principal, mostramos nos apêndices os detalhes mais específicos do nosso método, como, por exemplo, o cálculo dos elementos de matriz invariantes por meio do teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B). Também exibimos nos apêndices, três desdobramentos importantes do método iterativo: a aplicação do método iterativo para diagonalizar a cadeia de spins s quaisquer (Apêndice D) e o modelo de Hubbard unidimensional (Apêndice E), e a implementação da teoria de perturbação independente do tempo no método iterativo. Decidimos mostrar os resultados desses três estudos nos apêndices, para que o texto principal pudesse ser lido de forma mais linear.

Capítulo 2

DIAGONALIZAÇÃO ITERATIVA - CADEIAS DE SPINS 1/2

Neste capítulo descrevemos uma técnica iterativa, baseada em parte nas ideias do Grupo de Renormalização Numérico (21) (GRN), que permite obter o espectro de energia do Hamiltoniano de Heisenberg para cadeias com maior número de sítios, quando comparada com os métodos de diagonalização direta, método de Lanczos e método de potências. Inicialmente, por simplicidade, vamos descrever o procedimento para diagonalizar o Hamiltoniano de Heisenberg iterativamente utilizando apenas a conservação da magnetização total \hat{S}^z . Em seguida, descrevemos detalhadamente o método iterativo usando ambas as conservações, \hat{S}^z e \hat{S}^2 , um procedimento mais sofisticado, mas bem mais eficiente para sistemas com simetria esférica no espaço de spin. Apresentamos alguns resultados no final deste capítulo.

2.1 Simetrias no Hamiltoniano de Heisenberg

A chave para resolver um problema físico é muitas vezes o reconhecimento das simetrias presentes nele. Em outras vezes, utilizar ou não alguma simetria depende do quão conveniente ou difícil é fazê-lo. O Hamiltoniano de Heisenberg pode ser definido de acordo com a geometria e as características desejadas para a rede de spins, o que implica diretamente em quais simetrias deverão estar presentes. Como nosso objetivo é descrever uma técnica de diagonalização que explore algumas dessas simetrias, discorreremos brevemente sobre elas preparando o caminho para as próximas seções.

Podemos escrever o Hamiltoniano do modelo de Heisenberg isotrópico da seguinte

forma:

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B}_i, \quad (2.1)$$

onde $\langle i, j \rangle$ indica que a soma é tomada somente entre primeiros vizinhos. O parâmetro $J_{i,j}$ mede a interação de troca entre os sítios i e j , $\hat{\mathbf{S}}_i$ representa o operador vetorial do momento angular de spin e \mathbf{B}_i é o campo magnético externo aplicado. $J_{i,j} < 0$ representa uma ligação ferromagnética, enquanto que $J_{i,j} > 0$ representa uma ligação antiferromagnética entre os sítios correspondentes.

A princípio nosso foco será a diagonalização de uma cadeia com N sítios, sujeita a condições de contorno abertas, portanto sem invariância translacional. O Hamiltoniano dado na Eq. (2.1) não conserva mesmo a componente azimutal do spin, \hat{S}^z . Contudo, se impusermos um campo uniforme e escolhermos como eixo de simetria a direção z , \hat{S}^2 e \hat{S}^z são conservados, isto é,

$$\begin{aligned} [\hat{S}^2, \hat{H}] &= 0, \\ [\hat{S}^z, \hat{H}] &= 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

A vantagem de poder contar com as conservações acima é o fato de que ambos os operadores, \hat{S}^2 e \hat{S}^z , comutam entre si e portanto compartilham uma base comum de autovetores. Essa base de autovetores é bem conhecida e satisfaz às equações*

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |s, s^z\rangle &= s(s+1) |s, s^z\rangle \\ \hat{S}^z |s, s^z\rangle &= s^z |s, s^z\rangle, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde s (número inteiro ou semi-inteiro) e s^z ($s^z = \{-s, -s+1, \dots, +s-1, +s\}$) são os números quânticos correspondentes ao momento angular de spin, e os vetores $|s, s^z\rangle$ correspondentes formam a base comum aos operadores \hat{S}^2 e \hat{S}^z . A conservação dos três operadores \hat{H} , \hat{S}^2 e \hat{S}^z é uma condição suficiente para que possamos encontrar uma base de autovetores comuns aos mesmos (22). Exploraremos esse fato na Seção 2.3.

Uma situação mais geral que aquela com campo uniforme pode ser obtida apenas orientando o campo magnético em cada sítio na direção z , isto é,

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^{N-1} J_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + \sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_i^z B_i^z, \quad (2.4)$$

preservando ainda a conservação de \hat{S}^z .

Nas seções seguintes vamos desenvolver o método de diagonalização iterativa. Inici-

*Por simplicidade, trabalhamos com os operadores por unidade de \hbar , de modo que esta constante não aparecerá em nossas expressões.

almente aplicaremos o método explorando a conservação de \hat{S}^z , mais simples e imediato. Em seguida, utilizando campo magnético uniforme, adaptaremos a técnica para explorar também a conservação de \hat{S}^2 , o que nos remeterá ao uso dos coeficientes de Clebsch-Gordan. Em princípio, é possível aplicar o método para qualquer valor de spin da cadeia. Contudo, trabalharemos inicialmente com a adição iterativa de spins 1/2, o que não significa que o sistema não possa conter impurezas ou defeitos. As impurezas, na forma de spins substitucionais, serão inseridas no início da cadeia, e o Hamiltoniano correspondente deve ser diagonalizado para se obter os autovalores e elementos de matriz que darão partida ao método iterativo. Devemos observar ainda que esse método não implica em restrições quanto à distribuição de valores do parâmetro de troca J_i ($i = 1, 2, \dots, N - 1$) ao longo da cadeia, ou seja, podemos introduzir defeitos nas ligações sem custos adicionais de processamento.

2.2 Método iterativo utilizando conservação de \hat{S}^z

Um dos grandes problemas dos métodos de diagonalização direta, Lanczos ou método de potências, é a necessidade de lidar computacionalmente com a base de estados do sistema. Isto significa escrever esses vetores na forma binária (para spin 1/2), armazená-los e a partir deles calcular elementos de matriz de operadores, em particular o Hamiltoniano. Seria bastante conveniente se conseguíssemos encontrar outra forma de calcular o Hamiltoniano do sistema, sem o uso explícito dos vetores da base no programa computacional, tal que as complicações adicionais fossem manuseáveis. Nesta seção mostraremos que isso é possível e, além disso, bastante vantajoso no cálculo do espectro de energia do Hamiltoniano de Heisenberg.

2.2.1 Hamiltoniano e vetores de base

Nesta seção vamos desenvolver o método iterativo para o Hamiltoniano (2.4) usando conservação de \hat{S}^z . Além do campo externo na direção z , podemos considerar alguns tipos de anisotropia na interação de troca, tal que o Hamiltoniano continue comutando com \hat{S}^z . Consideraremos o modelo de Heisenberg XXZ, levando o Hamiltoniano (2.4) à seguinte forma:

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^{N-1} J_i \left(\hat{S}_i^x \hat{S}_{i+1}^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_{i+1}^y + \Delta_i \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z \right) + \sum_{i=1}^N \hat{S}_i^z B_i^z, \quad (2.5)$$

onde Δ_i define a anisotropia na direção z na interação de troca entre os sítios i e $i + 1$.

Veja que podemos escrever o Hamiltoniano de N sítios, Eq. (2.5), como o Hamiltoniano de $N - 1$ sítios mais um termo dando conta da interação de troca entre os sítios $N - 1$ e N , e um segundo termo correspondendo à aplicação do campo B^z no sítio N , isto é,

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \left(\hat{S}_{N-1}^x \hat{S}_N^x + \hat{S}_{N-1}^y \hat{S}_N^y + \Delta_{N-1} \hat{S}_{N-1}^z \hat{S}_N^z \right) + \hat{S}_N^z B_N^z. \quad (2.6)$$

A transformação acima define o processo iterativo para o qual desenvolveremos o método de diagonalização, ilustrada, sem campo ou anisotropia, na Fig. 2.1. Supomos ainda que conhecemos todos os autovalores e autovetores de \hat{H}_{N-1} . Embora essa exigência possa parecer extravagante neste momento, adiantamos que podemos tomar $N - 1$ tão pequeno quanto se queira, por exemplo, $N - 1 = 1$.

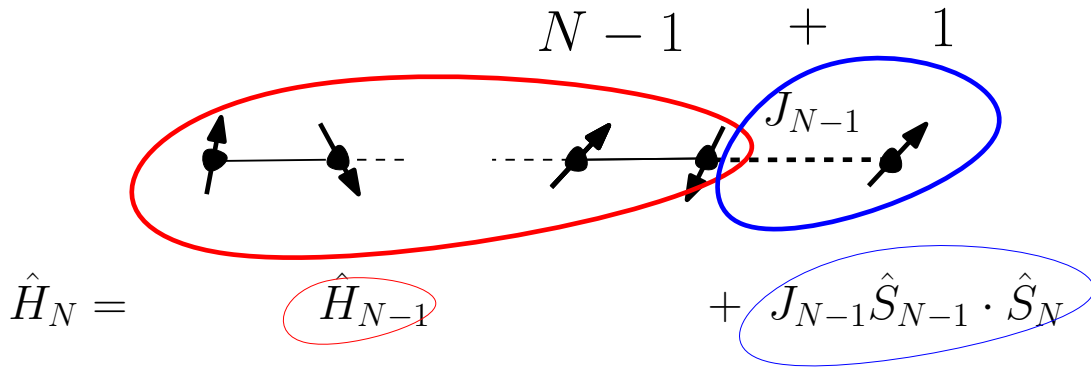


Figura 2.1 – Esquema ilustrando o método de diagonalização iterativa. À esquerda observamos uma cadeia com $N - 1$ spins cujo Hamiltoniano é \hat{H}_{N-1} . Um spin é adicionado à cadeia (lado direito na figura), onde a ligação entre esta e aquele é representada pelo tracejado, correspondendo ao termo $J_{N-1} \hat{S}_{N-1} \cdot \hat{S}_N$ que é somado ao Hamiltoniano de $N - 1$ spins. Uma vez conhecidos os autovalores e autovetores de \hat{H}_{N-1} , devemos tratar o termo $J_{N-1} \hat{S}_{N-1} \cdot \hat{S}_N$ para diagonalizar \hat{H}_N .

Sejam os m autovetores de H_{N-1} denotados por $|i\rangle_{N-1}$, $i = 1, \dots, m$. Construímos a base para diagonalizar \hat{H}_N tomando o produto tensorial entre os autovetores $|i\rangle_{N-1}$ e os estados de um spin $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$, ou seja,

$$|i\rangle_N^1 = |i\rangle_{N-1} \otimes |\uparrow\rangle = |i; \uparrow\rangle \quad (2.7a)$$

$$|i\rangle_N^2 = |i\rangle_{N-1} \otimes |\downarrow\rangle = |i; \downarrow\rangle \quad i = 1, \dots, m, \quad (2.7b)$$

sendo que os superíndices “1” e “2” discriminam vetores da base formados pelos produtos de autoestados $|i\rangle_{N-1}$ com estados *up* ($|\uparrow\rangle$) ou *down* ($|\downarrow\rangle$), respectivamente (um “ket” sem

superíndice será portanto um autoestado do Hamiltoniano).

Cada autovetor de \hat{H}_{N-1} no lado direito da Eq. (2.7) deve ter um valor bem definido do número quântico s^z , de modo que o mesmo deve ocorrer para os vetores da base formada no lado esquerdo de (2.7), isto é,

$$|s^z + \frac{1}{2}, i\rangle_N^1 = |s^z, i\rangle_{N-1} \otimes |\uparrow\rangle = |s^z, i; \uparrow\rangle \quad (2.8a)$$

$$|s^z - \frac{1}{2}, i\rangle_N^2 = |s^z, i\rangle_{N-1} \otimes |\downarrow\rangle = |s^z, i; \downarrow\rangle \quad i = 1, \dots, m. \quad (2.8b)$$

Note que a partir dos autoestados de \hat{H}_{N-1} obtivemos vetores da base com valores distintos de s^z na Eq. (2.8), $s^z + \frac{1}{2}$ e $s^z - \frac{1}{2}$. Seria adequado se, em vez disso, obtivéssemos vetores da base com mesmo número quântico s^z , ou seja, devemos nos perguntar: qual combinação de autovetores de \hat{H}_{N-1} e de autovetores de um spin $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ produzem vetores da base de mesma magnetização total s^z ? Verificamos que são os vetores

$$|s^z, i\rangle_N^1 = |s^z - \frac{1}{2}, i\rangle_{N-1} \otimes |\uparrow\rangle = |s^z - \frac{1}{2}, i; \uparrow\rangle \quad (2.9a)$$

$$|s^z, i\rangle_N^2 = |s^z + \frac{1}{2}, i\rangle_{N-1} \otimes |\downarrow\rangle = |s^z + \frac{1}{2}, i; \downarrow\rangle \quad i = 1, \dots, m. \quad (2.9b)$$

Temos agora os vetores da base para diagonalizar \hat{H}_N por subespaço de magnetização total. Referir-nos-emos a eles por "tipo 1" e "tipo 2". O Hamiltoniano deverá ser calculado entre os dois tipos de vetores da base, dados na Eq. (2.9), isto é, temos que calcular os seguintes tipos de elementos de matriz:

$${}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^1 \quad (2.10a)$$

$${}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2 \quad (2.10b)$$

$${}^2_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2. \quad (2.10c)$$

Evidentemente não precisamos calcular o elemento de matriz ${}^2_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^1$, visto que \hat{H}_N é Hermitiano, portanto esse elemento de matriz é igual ao dado na Eq. (2.10b).

Vamos calcular o primeiro elemento de matriz, o da Eq. (2.10a). Substituindo \hat{H}_N pela expressão dada na Eq. (2.6) e o tipo 1 do vetor da base pelo equivalente em (2.9a), obtemos

$$\begin{aligned}
& {}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^1 \\
&= {}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \left(\hat{S}_{N-1}^x \hat{S}_N^x + \hat{S}_{N-1}^y \hat{S}_N^y + \Delta_{N-1} \hat{S}_{N-1}^z \hat{S}_N^z \right) + \hat{S}_N^z B_N^z | s^z, j \rangle_N^1 \\
&= {}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_{N-1} | s^z, j \rangle_N^1 + J_{N-1} {}^1_N \langle s^z, i | \hat{S}_{N-1}^x \hat{S}_N^x + \hat{S}_{N-1}^y \hat{S}_N^y + \Delta_{N-1} \hat{S}_{N-1}^z \hat{S}_N^z | s^z, j \rangle_N^1 + \\
& \quad {}^1_N \langle s^z, i | \hat{S}_N^z B_N^z | s^z, j \rangle_N^1 \\
&= \langle s^z - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_{N-1} | s^z - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\
& \quad \frac{J_{N-1}}{2} \langle s^z - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{S}_{N-1}^+ \hat{S}_N^- + \hat{S}_{N-1}^- \hat{S}_N^+ | s^z - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\
& \quad J_{N-1} \Delta_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{S}_{N-1}^z \hat{S}_N^z | s^z - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\
& \quad B_N^z \langle s^z - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{S}_N^z | s^z - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle,
\end{aligned} \tag{2.11}$$

onde utilizamos a igualdade $\hat{S}_{N-1}^x \hat{S}_N^x + \hat{S}_{N-1}^y \hat{S}_N^y = \frac{1}{2}(\hat{S}_{N-1}^+ \hat{S}_N^- + \hat{S}_{N-1}^- \hat{S}_N^+)$ na última passagem algébrica.

Note que os operadores com subíndice N atuam diretamente na porção do vetor oriunda pelo autoestado de um spin (o N -ésimo) $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$, enquanto que aqueles denotados pelo subíndice $N-1$ atuam na porção do vetor oriunda do autoestado de \hat{H}_{N-1} , $|s^z - \frac{1}{2}, j\rangle$, levando a expressão (2.11) à forma

$$\begin{aligned}
& {}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^1 \\
&= {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{H}_{N-1} | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \uparrow \rangle + \\
& \quad \frac{J_{N-1}}{2} {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^+ | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \hat{S}_N^- | \uparrow \rangle + \\
& \quad \frac{J_{N-1}}{2} {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^- | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \hat{S}_N^+ | \uparrow \rangle + \\
& \quad J_{N-1} \Delta_{N-1} {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \hat{S}_N^z | \uparrow \rangle + \\
& \quad B_{NN-1}^z \langle s^z - \frac{1}{2}, i | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \hat{S}_N^z | \uparrow \rangle.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

O primeiro termo do lado direito de (2.12) é a autoenergia de \hat{H}_{N-1} (para $i = j$), que vamos denotar por $E_{N-1}(s^z + \frac{1}{2}, i)$. O segundo e o terceiro termos são claramente nulos. No quarto termo temos $\langle \uparrow | \hat{S}_N^z | \uparrow \rangle = \frac{1}{2}$, restando o elemento de matriz ${}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1}$ por ora desconhecido. Finalmente, no quinto termo sabemos que $\langle s^z - \frac{1}{2}, i | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle$ é nulo a menos que $i = j$ em virtude da ortogonalidade dos autovetores. Então a Eq. (2.12) se torna

$${}^1_N \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^1 = \left(E_{N-1}(s^z - \frac{1}{2}, i) + \frac{B_N^z}{2} \right) \delta_{i,j} + \frac{J_{N-1} \Delta_{N-1}}{2} {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s^z - \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1}. \tag{2.13}$$

Os elementos de matriz ${}^1_N\langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2$ e ${}^2_N\langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2$ são calculados de forma similar, resultando em

$${}^1_N\langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2 = \frac{J_{N-1}}{2} {}_{N-1}\langle s^z - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^- | s^z + \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1} \quad (2.14)$$

$${}^2_N\langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle_N^2 = \left(E_{N-1}(s^z + \frac{1}{2}, i) - \frac{B_N^z}{2} \right) \delta_{i,j} - \frac{J_{N-1} \Delta_{N-1}}{2} {}_{N-1}\langle s^z + \frac{1}{2}, i | S_{N-1}^z | s^z + \frac{1}{2}, j \rangle_{N-1}. \quad (2.15)$$

Concluimos com as Eqs. (2.13)-(2.15) a primeira parte do nosso problema, que consistiu em calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano. Embora possa parecer que o problema não esteja resolvido aqui, veja que as expressões do Hamiltoniano que obtivemos estão em função das energias e de elementos de matriz de operadores entre autovetores de \hat{H}_{N-1} , conhecidos por hipótese. Logo, podemos diagonalizar a matriz correspondente e obter o novo conjunto de autoenergias e autovetores utilizando uma rotina numérica. A partir dos autovetores o desafio é calcular os elementos de matriz que serão usados no cálculo do Hamiltoniano com um sítio adicionado, \hat{H}_{N+1} , o que faremos a seguir.

Um autovetor é uma combinação linear de vetores da base que, como vimos, são de dois tipos. Dessa forma, podemos denotar um autovetor, o i -ésimo por exemplo, do seguinte modo:

$$|s^z, i\rangle_N = \sum_{\alpha, k_\alpha} C(k_\alpha, i) |s^z, k_\alpha\rangle_N^\alpha \quad \alpha = 1, 2, \quad (2.16)$$

onde $C(k_\alpha, i)$ são os coeficientes da combinação linear, α denota o tipo de vetor da base e k_α discrimina os diferentes vetores da base.

Um dos elementos de matriz que precisamos calcular é ${}_N\langle s^z, i | \hat{S}_N^z | s^z, j \rangle_N$. Utilizando a notação acima,

$${}_N\langle s^z, i | \hat{S}_N^z | s^z, j \rangle_N = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C(k_\alpha, i) C(l_\beta, j) {}_N\langle s^z, k_\alpha | \hat{S}_N^z | s^z, l_\beta \rangle_N^\beta. \quad (2.17)$$

Substituindo os vetores da base que aparecem do lado direito da Eq. (2.17) pelos tipos correspondentes, Eq. (2.9), obtemos

$$\begin{aligned}
{}_N \langle s^z, i | \hat{S}_N^z | s^z, j \rangle_N &= \sum_{k_1, l_1} C(k_1, i) C(l_1, j) \langle s^z - \frac{1}{2}, k_1; \uparrow | \hat{S}_N^z | s^z - \frac{1}{2}, l_1; \uparrow \rangle + \\
&\quad \sum_{k_2, l_2} C(k_2, i) C(l_2, j) \langle s^z + \frac{1}{2}, k_2; \downarrow | \hat{S}_N^z | s^z + \frac{1}{2}, l_2; \downarrow \rangle \\
&= \sum_{k_1, l_1} C(k_1, i) C(l_1, j) {}_{N-1} \langle s^z - \frac{1}{2}, k_1 | s^z - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} \langle \uparrow | \hat{S}_N^z | \uparrow \rangle + \\
&\quad \sum_{k_2, l_2} C(k_2, i) C(l_2, j) {}_{N-1} \langle s^z + \frac{1}{2}, k_2 | s^z + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} \langle \downarrow | \hat{S}_N^z | \downarrow \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k_1, l_1} C(k_1, i) C(l_1, j) \delta_{k_1, l_1} - \frac{1}{2} \sum_{k_2, l_2} C(k_2, i) C(l_2, j) \delta_{k_2, l_2} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{k_\alpha} C(k_\alpha, i) C(k_\alpha, j) (\delta_{\alpha,1} - \delta_{\alpha,2}).
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Com o elemento de matriz acima, calculado para todos os autovetores de \hat{H}_N , será possível calcular o Hamiltoniano de $N + 1$ sítios dados pelas Eqs. (2.13) e (2.15). É preciso calcular ainda o tipo de elemento de matriz que aparece no lado direito de (2.14). O procedimento é o mesmo, a partir do qual obtemos

$${}_N \langle s^z - 1, i | \hat{S}_N^- | s^z, j \rangle_N = \sum_{k_2, l_1} C_2^{s^z-1}(k_2, i) C_1^{s^z}(l_1, j) \delta_{k_2, l_1}. \tag{2.19}$$

Com esses dois tipos de elementos de matriz mostrados acima (Eqs. (2.18) e (2.19)) e as energias (advindas da diagonalização de \hat{H}_N), temos o suficiente para diagonalizar \hat{H}_{N+1} e o ciclo se fecha.

Ilustramos na Fig. 2.2 a forma com que os estados são proliferados no método iterativo. Cada autoestado de \hat{H}_N dá origem a dois vetores de base, que serão usados no cálculo de \hat{H}_{N+1} , cada um em um subespaço. Com os vetores de base o Hamiltoniano é montado e em seguida diagonalizado, onde obtemos os novos autoestados.

Sem utilizar nenhum tipo de simetria, o Hamiltoniano de uma cadeia de 10 spins 1/2, por exemplo, é diagonalizado no espaço de Hilbert completo, de dimensão $m = 2^{10} = 1\,024$. Por meio do procedimento descrito nesta seção, esse Hamiltoniano é bloco-diagonalizado em 11 subespaços de magnetização total: $s^z = \{-5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5\}$. Esses subespaços tem dimensões bem inferiores à do espaço de Hilbert, a saber: $m(s^z = \pm 5) = 1$, $m(s^z = \pm 4) = 10$, $m(s^z = \pm 3) = 45$, $m(s^z = \pm 2) = 120$, $m(s^z = \pm 1) = 210$ e $m(s^z = 0) = 252$. Como o tempo de diagonalização numérica de uma matriz cresce exponencialmente com a ordem da mesma, é extremamente vantajoso bloco-diagonalizar o Hamiltoniano, como o feito no método iterativo. Mostramos os resultados da implementação computacional do método no próximo capítulo.

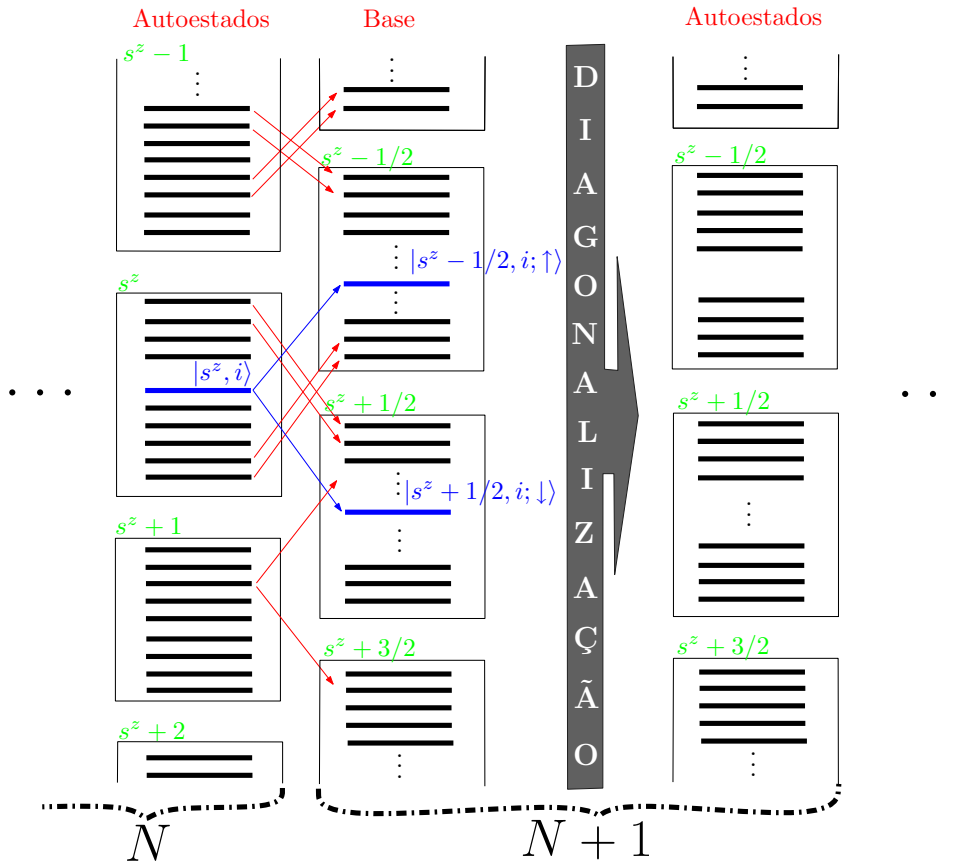


Figura 2.2 – Esquema ilustrando a proliferação de estados no método iterativo. Cada retângulo corresponde a um subespaço de magnetização total s^z . Na primeira coluna representamos o conjunto de autoestados para cada magnetização total para uma cadeia de N sítios (barras horizontais no interior de cada retângulo). A segunda coluna representa o segundo passo do método iterativo, que consiste da construção da base, a partir dos autoestados anteriores, para diagonalizar o Hamiltoniano de $N+1$ sítios. O passo seguinte é a diagonalização do Hamiltoniano calculado nessa base em todos os subespaços, obtendo os novos autoestados (terceira coluna). Então o procedimento é repetido para adicionar outro spin à cadeia.

2.3 Método iterativo utilizando conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z

2.3.1 Vetores da base

Vamos começar supondo que possuímos uma rede unidimensional de $N-1$ spins, e que conhecemos todos os autovalores e autovetores do Hamiltoniano dado pela Eq. (2.4) (com campo externo $B_i^z = 0$) para essa rede. Aqui é importante enfatizar que essa cadeia não precisa ser necessariamente constituída só de spins 1/2, mas pode conter impurezas na forma de spins substitucionais. A transformação do Hamiltoniano que define um

processo iterativo para a diagonalização, usando condições de contorno abertas, é obtida reescrevendo-se a Eq. (2.4) – sem campo magnético – na forma

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \hat{\mathbf{S}}_{N-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_N. \quad (2.20)$$

A inclusão de campo uniforme não elimina a conservação do Hamiltoniano (2.20) com \hat{S}^2 , porém, torna as autoenergias dependentes de s^z . Isso nos obriga a diagonalizar cada subespaço de magnetização total s^z .

Denotamos por $|s, s^z\rangle_{N-1}$ um autovetor de \hat{H}_{N-1} . O primeiro passo consiste em construir uma base de autovetores comuns a \hat{S}^2 e a \hat{S}^z (mas não a \hat{H}_N) a partir da base de autovetores $|s, s^z\rangle_{N-1}$. Existem inúmeros textos na literatura com descrições bem detalhadas de como tratar esse problema inicial (22, 23), e também há tabelas com os coeficientes que relacionam a base de vetores antiga com a nova (24), conhecidos por coeficientes de Clebsch-Gordan, fundamentais à técnica que estamos propondo. Detalhes sobre o uso desses coeficientes em nossa técnica são encontrados no Apêndice A. Aqui, apresentaremos diretamente os vetores da nova base, a partir dos quais o Hamiltoniano será calculado.

Ao adicionarmos um spin 1/2 à rede de $N - 1$ spins, a nova base de estados será o produto direto entre os autoestados conhecidos de \hat{H}_{N-1} e os dois estados do spin *up* $|\uparrow\rangle$ e *down* $|\downarrow\rangle$. Encontramos como resultado do produto desses estados dois tipos de autoestados de \hat{S}^2 e \hat{S}^z , com números quânticos s e s^z (veja Apêndice A):

$$|s, s^z\rangle_N^1 = \sqrt{\frac{s - s^z}{2s}} |s - \frac{1}{2}, s^z + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle + \sqrt{\frac{s + s^z}{2s}} |s - \frac{1}{2}, s^z - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle, \quad (2.21a)$$

$$|s, s^z\rangle_N^2 = \sqrt{\frac{s + s^z + 1}{2s + 2}} |s + \frac{1}{2}, s^z + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{s - s^z + 1}{2s + 2}} |s + \frac{1}{2}, s^z - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle, \quad (2.21b)$$

que denominaremos por “tipo 1” e “tipo 2”, respectivamente. A notação $|s \pm \frac{1}{2}, s \pm \frac{1}{2}; \uparrow\rangle$ à direita corresponde ao produto tensorial usual $|s \pm \frac{1}{2}, s \pm \frac{1}{2}\rangle_{N-1} \otimes |\uparrow\rangle$.

Sem campo externo, os autovalores de \hat{H} para um dado subespaço de spin total s não dependem de s^z , assim podemos escolher, por conveniência, diagonalizar apenas o subespaço com $s^z = s$ e obter

$$|s, s\rangle_N^1 = |s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle, \quad (2.22a)$$

$$|s, s\rangle_N^2 = \sqrt{\frac{2s + 1}{2s + 2}} |s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{2s + 2}} |s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle. \quad (2.22b)$$

2.3.2 Elementos de matriz de \hat{H}_N

O código computacional deve ser elaborado de tal modo que faça o cálculo iterativamente. Vamos imaginar que estamos iniciando um “laço” desse código, supostamente a N -ésima iteração. Na N -ésima iteração a rede passa de $N - 1$ para N spins, e o cálculo deve ser realizado com os autovalores e autovetores conhecidos do Hamiltoniano da rede anterior[†]. Nessa N -ésima iteração, calculamos os elementos de matriz de \hat{H}_N (Eq. (2.20)), para cada subespaço de spin total s , utilizando os dois tipos de vetores da base (Eqs. (2.22a) e (2.22b)), isto é,

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 \quad (2.23a)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 \quad (2.23b)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2, \quad (2.23c)$$

onde os índices i_b e j_b denotam o i_b -ésimo e o j_b -ésimo vetores da base. A matriz obtida pelo cálculo dos elementos Eqs. (2.23a)-(2.23c) é que será diagonalizada para obtenção dos novos autovalores e autovetores.

Os vetores da base são combinações lineares do produto direto dos autovetores de \hat{H}_{N-1} com os estados $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$. Vejamos a seguir como fica o cálculo de cada elemento de matriz de \hat{H}_N a partir dos autovetores de \hat{H}_{N-1} .

O primeiro deles (Eq.(2.23a)) envolve vetores da base de tipo 1 com tipo 1, ou seja,[‡]

$$\begin{aligned} {}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 &= \\ &= \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \hat{\mathbf{S}}_{N-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_N | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle \\ &= \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{H}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \langle \uparrow | \uparrow \rangle + \\ &J_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \cdot \langle \uparrow | \hat{\mathbf{S}}_N | \uparrow \rangle. \end{aligned} \quad (2.24)$$

É preciso enfatizar que a mudança de notação i_b para i e j_b para j , entre um lado e outro da igualdade acima, foi feita para distinguirmos entre vetores da base (lado esquerdo da igualdade) e autovetores de \hat{H}_{N-1} (lado direito da igualdade). Na prática, o que não se pode perder de vista é a correspondência que o i_b -ésimo vetor da base tem com o i -ésimo autovetor que lhe deu origem.

[†]Veremos adiante que na verdade não precisaremos explicitamente dos autovetores, mas de elementos de matriz invariantes que são calculados a partir deles.

[‡]Da Eq. (2.24) em diante omitiremos os subíndices $N - 1$ dos autovetores de \hat{H}_{N-1} , para não carregar demasiadamente a notação.

Temos ainda que

$$\langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{H}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle = E_{N-1}(s - \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j}, \quad (2.25)$$

uma vez que \hat{H}_{N-1} é diagonal na base de seus autovetores. Assim, podemos reescrever o último termo da Eq. (2.24) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} J_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \cdot \langle \uparrow | \hat{\mathbf{S}}_N | \uparrow \rangle = \\ J_{N-1} \left[\langle \cdots, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^z | \cdots, j \rangle \langle \uparrow | \hat{\mathbf{S}}_N^z | \uparrow \rangle + \frac{1}{2} \left(\langle \cdots, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^+ | \cdots, j \rangle \langle \uparrow | \hat{\mathbf{S}}_N^- | \uparrow \rangle + \right. \right. \\ \left. \left. \langle \cdots, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^- | \cdots, j \rangle \langle \uparrow | \hat{\mathbf{S}}_N^+ | \uparrow \rangle \right) \right] \\ = \frac{J_{N-1}}{2} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle, \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde usamos a relação

$$\hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}_{N+1} = \hat{\mathbf{S}}_N^z \hat{\mathbf{S}}_{N+1}^z + \frac{1}{2} \left[\hat{\mathbf{S}}_N^+ \hat{\mathbf{S}}_{N+1}^- + \hat{\mathbf{S}}_N^- \hat{\mathbf{S}}_{N+1}^+ \right]. \quad (2.27)$$

Desse modo, é fácil observar que a Eq. (2.24) é levada à seguinte forma

$$\begin{aligned} {}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 = \\ = E_{N-1}(s - \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} + \frac{J_{N-1}}{2} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Usando o mesmo raciocínio que nos levou à (2.24), obtemos as expressões para as Eqs. (2.23b) e (2.23c), respectivamente,

$$\begin{aligned} {}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = \\ = \left(\sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i; \downarrow | - \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \right) \\ \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \hat{\mathbf{S}}_{N-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_N \\ \left(\sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j; \downarrow \rangle - \sqrt{\frac{1}{2s+2}} | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle \right) \\ = \frac{2s+1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{H}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle + \\ \frac{1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{H}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \\ \frac{J_{N-1}}{2} \frac{2s+1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^z | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle + \\ \frac{J_{N-1}}{2} \frac{1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{\mathbf{S}}_{N-1}^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{J_{N-1}}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^+ | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \\
& \frac{J_{N-1}}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^- | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle \\
& = E_{N-1}(s + \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} - \frac{J_{N-1}}{2} \frac{2s+1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle + \\
& \frac{J_{N-1}}{2} \frac{1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \\
& \frac{J_{N-1}}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^- | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \\
& \frac{J_{N-1}}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^+ | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle
\end{aligned} \tag{2.29}$$

e

$$\begin{aligned}
& \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = \\
& = \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \hat{S}_{N-1} \cdot \hat{S}_N \\
& \left(\sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} |s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j; \downarrow \rangle - \sqrt{\frac{1}{2s+2}} |s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle \right) \\
& = -\frac{J_{N-1}}{2} \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle + \\
& \frac{J_{N-1}}{2} \sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1}^- | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

As Eqs. (2.28)-(2.30) deixam claro o caráter recursivo da técnica, uma vez que escrevemos os elementos de matriz de \hat{H}_N em termos dos autovalores da energia e de valores esperados calculados na iteração anterior (com $N-1$ sítios). Contudo, para que possamos utilizá-las, devemos ainda calcular os elementos de matriz dos operadores \hat{S}_{N-1}^z , \hat{S}_{N-1}^+ e \hat{S}_{N-1}^- na base dos autovetores de \hat{H}_{N-1} , como discutiremos a seguir.

2.3.3 Teorema de Wigner-Eckart - invariantes

Para calcular elementos de matriz de operadores vetoriais, como o momento angular de spin \hat{S} , usualmente se recorre ao teorema de Wigner-Eckart (24). O teorema de Wigner-Eckart nos permite obter regras de seleção para os elementos de matriz de operadores vetoriais e identificar elementos de matriz invariantes em um dado subespaço. Na seção anterior escrevemos os elementos de matriz do Hamiltoniano em termos de elementos de matriz das componentes do operador vetorial \hat{S} . A partir do teorema é possível reescrever essas expressões em termos de elementos de matriz invariantes, que chamaremos

simplesmente de invariantes muitas vezes no texto.

Em particular, usaremos as seguintes relações de invariantes na base de autovetores de \hat{S}^2 e \hat{S}^z (Ref. (24)) :

$$\langle J, M | \hat{V}^z | J, M \rangle = M \langle J || \hat{V} || J \rangle \quad (2.31a)$$

$$\langle J-1, M | \hat{V}^z | J, M \rangle = \sqrt{(J+M)(J-M)} \langle J-1 || \hat{V} || J \rangle \quad (2.31b)$$

$$\langle J, M \pm 1 | \hat{V}^\pm | J, M \rangle = \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} \langle J || \hat{V} || J \rangle \quad (2.31c)$$

$$\langle J-1, M \pm 1 | \hat{V}^\pm | J, M \rangle = \pm \sqrt{(J \mp M)(J \mp M - 1)} \langle J-1 || \hat{V} || J \rangle, \quad (2.31d)$$

válidas para qualquer operador vetorial \hat{V} .

Usando as equações dadas em (2.31), podemos rescrever os elementos de matriz de \hat{H}_N (Eqs. (2.28)-(2.30)) em termos de invariantes,

$$\begin{aligned} {}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 &= \\ &= E_{N-1}(s - \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} + J_{N-1} \frac{2s-1}{4} \langle s - \frac{1}{2}, i || \hat{S}_{N-1} || s - \frac{1}{2}, j \rangle \end{aligned} \quad (2.32a)$$

$$\begin{aligned} {}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 &= \\ &= E_{N-1}(s + \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} - J_{N-1} \frac{2s+3}{4} \langle s + \frac{1}{2}, i || \hat{S}_{N-1} || s + \frac{1}{2}, j \rangle \end{aligned} \quad (2.32b)$$

$$\begin{aligned} {}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 &= \\ &= -J_{N-1} \sqrt{s(s+1)} \langle s - \frac{1}{2}, i || \hat{S}_{N-1} || s + \frac{1}{2}, j \rangle, \end{aligned} \quad (2.32c)$$

onde os invariantes estão simbolizados genericamente por $\langle s || \hat{S}_{N-1} || s' \rangle$.

Nas equações acima distinguimos entre dois tipos de invariantes: aqueles calculados entre autovetores de mesmo subespaço (Eqs. (2.32a) e (2.32b)) e aqueles calculados entre autovetores de subespaços distintos (Eq. (2.32c)). Na seção seguinte mostraremos como calculá-los.

2.3.4 Cálculo dos invariantes

Os invariantes têm a forma genérica $\langle s || \hat{S}_{N-1} || s' \rangle$, onde s e s' são números quânticos de spin total. Um “ket” ou um “bra” de um invariante não representa apenas um estado, mas um subespaço s na iteração $N-1$.

No Apêndice B mostramos detalhadamente a obtenção dos invariantes em termos dos autovetores, aqui apresentamos apenas as expressões para os dois tipos de invariantes e um exemplo para ilustrar como ele será calculado numericamente. Os dois tipos de

invariantes são dados por (Eqs. (B.5)-(B.6) no Apêndice B):

$$\begin{aligned} \langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= \frac{1}{S} \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N \\ &= \frac{1}{2S} \left[\sum_{k_1} C_1^s(k_1, i) C_1^s(k_1, j) - \frac{S}{S+1} \sum_{k_2} C_2^s(k_2, i) C_2^s(k_2, j) \right] \quad S \neq 0 \end{aligned} \quad (2.33a)$$

$$\begin{aligned} \langle s-1, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_N^- | s, s, j \rangle_N \\ &= -\frac{1}{2s} \left[\sum_{k_1} C_1^s(k_1, i) C_2^{s-1}(k_1, j) \right] \quad S \neq 0. \end{aligned} \quad (2.33b)$$

$C_{1,2}^s(k_{1,2}, i)$, com $k_{1,2} = 1, 2, \dots, m_{1,2}$, são as componentes de um autovetor $|s, s, i\rangle$ em relação à base que lhe deu origem. Os subíndices 1 e 2 indicam que uma dada componente $C_{1,2}(k_{1,2}, i)$ é a projeção do autovetor que se origina de um vetor da base de tipo 1 ou tipo 2, respectivamente. As dimensões desses vetores são dadas por $m_{1,2}$. Na Eq. (2.33a), por exemplo, o termo $\sum_{k_1} C_1^s(k_1, i) C_1^s(k_1, j)$ é uma soma do produto das componentes de dois autovetores $|s, s, i\rangle_N$ e $|s, s, j\rangle_N$, originadas do mesmo tipo ("1") e do mesmo vetor que lhe deu origem (lembrando que um autovetor de \hat{H}_{N-1} dá origem a dois vetores de base para diagonalizar \hat{H}_N , um de tipo 1 e outro de tipo 2 - mais detalhes no Apêndice B).

Ilustraremos o cálculo dos invariantes com um exemplo. Vamos supor que temos dois subespaços, $s-1$ e s , para os quais queremos calcular os dois tipos de invariantes. Vamos supor ainda que as bases de vetores de Clebsch-Gordan (autovetores de \hat{S}^2 e \hat{S}^z) para os subespaços $s-1$ e s sejam, respectivamente, dadas por:

$$\begin{pmatrix} |s-1, s-1, 1\rangle^2 \\ |s-1, s-1, 2\rangle^2 \\ |s-1, s-1, 3\rangle^2 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{pmatrix} |s, s, 1\rangle^1 \\ |s, s, 2\rangle^1 \\ |s, s, 3\rangle^1 \\ |s, s, 1\rangle^2 \\ |s, s, 2\rangle^2 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Os índices 1, 2, 3... dentro dos "kets" denotam o ordenamento dos vetores na base e os superíndices o tipo dos mesmos. Nesse exemplo, estamos supondo que no subespaço $s-1$ foram criados 3 vetores da base, sendo os 3 do tipo 2 (Eq. (2.22b)). Já para o subespaço s foram criados 5 vetores, 3 deles do tipo 1 (Eq. (2.22a)) e 2 deles do tipo 2 (Eq. (2.22b)). Calculamos o Hamiltoniano⁵ nessa base e diagonalizamos a matriz correspondente usando alguma sub-rotina numérica para obter os autovalores e autovetores.

No processo de diagonalização pedimos à sub-rotina pelo cálculo de todos os autove-

⁵Por hipótese, é claro, conhecemos os invariantes calculados na iteração anterior para usar as Eqs. (2.32a)-(2.32c).

tores, portanto obtemos como saída uma matriz com as componentes que são projeções dos autovetores na base. Por hipótese vamos considerar que as componentes de um autovetor sejam dadas por uma coluna dessa matriz. Desse modo,

$$C^{s-1} \doteq \begin{array}{l} |s-1, s-1, 1\rangle^{AV} \\ |s-1, s-1, 2\rangle^{AV} \\ |s-1, s-1, 3\rangle^{AV} \end{array} \begin{pmatrix} |s-1, s-1, 1\rangle^{AV} & |s-1, s-1, 2\rangle^{AV} & |s-1, s-1, 3\rangle^{AV} \\ C_2^{s-1}(1, 1) & C_2^{s-1}(1, 2) & C_2^{s-1}(1, 3) \\ C_2^{s-1}(2, 1) & C_2^{s-1}(2, 2) & C_2^{s-1}(2, 3) \\ C_2^{s-1}(3, 1) & C_2^{s-1}(3, 2) & C_2^{s-1}(3, 3) \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

e

$$C^s \doteq \begin{array}{l} |s, s, 1\rangle^1 \\ |s, s, 2\rangle^1 \\ |s, s, 3\rangle^1 \\ |s, s, 1\rangle^2 \\ |s, s, 2\rangle^2 \end{array} \begin{pmatrix} |s, s, 1\rangle^{AV} & |s, s, 2\rangle^{AV} & |s, s, 3\rangle^{AV} & |s, s, 4\rangle^{AV} & |s, s, 5\rangle^{AV} \\ C_1^s(1, 1) & C_1^s(1, 2) & C_1^s(1, 3) & C_1^s(1, 4) & C_1^s(1, 5) \\ C_1^s(2, 1) & C_1^s(2, 2) & C_1^s(2, 3) & C_1^s(2, 4) & C_1^s(2, 5) \\ C_1^s(3, 1) & C_1^s(3, 2) & C_1^s(3, 3) & C_1^s(3, 4) & C_1^s(3, 5) \\ C_2^s(1, 1) & C_2^s(1, 2) & C_2^s(1, 3) & C_2^s(1, 4) & C_2^s(1, 5) \\ C_2^s(2, 1) & C_2^s(2, 2) & C_2^s(2, 3) & C_2^s(2, 4) & C_2^s(2, 5) \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

são as representações das matrizes de autovetores na base dos autovetores de Clebsch-Gordan para os subespaços $s-1$ e s , respectivamente. Identificamos os autovetores pelo superíndice "AV" nos "kets". No canto esquerdo das matrizes acima identificamos as linhas pelos vetores da base a partir dos quais o Hamiltoniano foi calculado.

Para esse exemplo temos que calcular os invariantes dados pela Eq. (2.33a) nos dois subespaços, s e $s-1$, e os invariantes descritos pela Eq. (2.33b) que conectam os dois subespaços. Para ilustrar, vamos tomar os invariantes $\langle s, 2 || \hat{S}_N || s, 4 \rangle$ e $\langle s-1, 1 || \hat{S}_N || s, 3 \rangle$. Utilizando a matrizes de autovetores (2.35) e (2.36) expressas acima temos que

$$\begin{aligned} \langle s, 2 || \hat{S}_N || s, 4 \rangle = & \\ & \frac{1}{2s} [C_1^s(1, 2) * C_1^s(1, 4) + C_1^s(2, 2) * C_1^s(2, 4) + C_1^s(3, 2) * C_1^s(3, 4)] - \\ & \frac{s}{s+1} [C_2^s(1, 2) * C_2^s(1, 4) + C_2^s(2, 2) * C_2^s(2, 4)] \end{aligned} \quad (2.37)$$

e

$$\begin{aligned} \langle s-1, 1 || \hat{S}_N || s, 3 \rangle = & \\ & -\frac{1}{2s} [C_1^s(1, 3) * C_2^{s-1}(1, 1) + C_1^s(2, 3) * C_2^{s-1}(2, 1) + C_1^s(3, 3) * C_2^{s-1}(3, 1)]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

2.3.5 Calculando \hat{H}_4 recursivamente a partir de \hat{H}_2

Como exemplo, nesta seção calculamos recursivamente os autovalores de uma cadeia de quatro spins a partir dos autovalores e invariantes de uma cadeia de dois spins. Por conveniência trataremos do caso particular $J_i = 1$ para todo i .

a) Obtendo entrada de dados

Para uma cadeia de dois spins 1/2 é imediato verificar que os autoestados são o estado singlete e o estado tripleto (notação $|s, s^z = s, i\rangle_N$)

$$|0, 0, 1\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.39)$$

$$|1, 1, 1\rangle_2 = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad (2.40)$$

com autovalores $E_2(0, 1) = -3/4$ e $E_2(1, 1) = 1/4$, respectivamente.

Além das energias, para “alimentar” o cálculo dos elementos de matriz de \hat{H}_3 , três invariantes precisam ser calculados através dos autovetores de \hat{H}_2 : $\langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 0, 1 \rangle$, $\langle 1, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle$ e $\langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle$; na notação $\langle s, i | \hat{S}_N | s', j \rangle$.

Segundo a Eq. (2.33a), $\langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 0, 1 \rangle$ é indeterminado. Contudo, para esse caso particular ($s = 0$), o elemento de matriz que aparece na Eq. (2.28) é sempre nulo. Portanto, sem perda de consistência consideramos

$$\langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 0, 1 \rangle := 0. \quad (2.41)$$

Para os outros dois invariantes, segundo as Eqs. (2.33a) e (2.33b) temos:

$$\langle 1, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle = \frac{1}{1} \langle \uparrow\uparrow | \hat{S}_2^z | \uparrow\uparrow \rangle = \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad (2.42)$$

$$\langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle = \frac{-1}{\sqrt{2(2-1)}} \langle 0, 0, 1 | \hat{S}_2^- | 1, 1, 1 \rangle_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |) \hat{S}_2^- | \uparrow\uparrow \rangle = -\frac{1}{2}. \quad (2.43)$$

b) Calculando os elementos de matriz de \hat{H}_3

Na base de autovetores de \hat{S}^2 e \hat{S}^z diagonalizamos uma matriz 2×2 no subespaço $s = 1/2$ e uma matriz 1×1 em $s = 3/2$. Através das Eqs. (2.32) (a)-(c) obtemos os

elementos

$$\begin{aligned} H_3^{11}(s = 1/2) &= \frac{1}{2} \langle 1/2, 1/2, 1 | H_3 | 1/2, 1/2, 1 \rangle_2^1 = E_2(0, 1) + \frac{2 \cdot 1/2 - 1}{4} \cdot \langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 0, 1 \rangle \\ &= -\frac{3}{4} + 0 = -\frac{3}{4}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_3^{22}(s = 1/2) &= \frac{2}{2} \langle 1/2, 1/2, 2 | H_3 | 1/2, 1/2, 2 \rangle_2^2 = E_2(1, 1) - \frac{2 \cdot 1/2 + 3}{4} \cdot \langle 1, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle \\ &= \frac{1}{4} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{4}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_3^{12}(s = 1/2) &= \frac{1}{2} \langle 1/2, 1/2, 1 | H_3 | 1/2, 1/2, 2 \rangle_2^2 = -\sqrt{1/2(1/2 + 1)} \cdot \langle 0, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{4} \quad \text{e} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_3^{11}(s = 3/2) &= \frac{1}{2} \langle 3/2, 3/2, 1 | H_3 | 3/2, 3/2, 1 \rangle_2^1 = E_2(1, 1) + \frac{2 \cdot 3/2 - 1}{4} \cdot \langle 1, 1 | \hat{S}_2 | 1, 1 \rangle \\ &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Colocando na forma matricial, temos então

$$(H_3)^{s=1/2} = \begin{pmatrix} -3/4 & \sqrt{3}/4 \\ \sqrt{3}/4 & -1/4 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

$$(H_3)^{s=3/2} = \begin{pmatrix} 1/2 \end{pmatrix}, \quad (2.45)$$

cujos autovalores e autovetores são dados respectivamente por:

$$E_3^1(1/2) = -1 \quad |1/2, 1/2, 1\rangle \doteq \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

$$E_3^2(1/2) = 0 \quad |1/2, 1/2, 2\rangle \doteq \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

$$E_3^1(3/2) = \frac{1}{2} \quad |3/2, 3/2, 1\rangle \doteq (1). \quad (2.48)$$

A base sobre a qual foram obtidos os autovetores é, evidentemente, aquela dada pela Eq. (2.22).

c) Obtendo invariantes para “alimentar” o cálculo de (H_4)

Seguindo com um exemplo, vamos obter \hat{H}_4 a partir do \hat{H}_3 .

Podemos calcular os invariantes através das expressões dadas em (2.33), de acordo com o roteiro que foi descrito na Seção 2.3.4. São seis invariantes, a saber:

$$\langle 1/2, 1 | \hat{S}_3 | 1/2, 1 \rangle = \frac{1}{2 \cdot 1/2} \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{-\sqrt{3}}{2} - \frac{1/2}{1/2 + 1} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) = \frac{2}{3}$$

$$\begin{aligned} \langle 1/2, 2 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle &= \frac{1}{2 \cdot 1/2} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1/2}{1/2+1} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = 0 \\ \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle &= \frac{1}{2 \cdot 1/2} \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1/2}{1/2+1} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = -\frac{\sqrt{3}}{3} \\ \langle 3/2, 1 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle &= \frac{1}{2 \cdot 3/2} (1 \cdot 1) = \frac{1}{3} \\ \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle &= -\frac{1}{2 \cdot 3/2} \left(1 \cdot \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{6} \\ \langle 1/2, 2 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle &= -\frac{1}{2 \cdot 3/2} \left(1 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = -\frac{\sqrt{3}}{6}. \end{aligned}$$

d) Calculando elementos de matriz de \hat{H}_4

Neste ponto teremos que diagonalizar \hat{H}_4 em três subespaços de spin total s : $s = 0$ de dimensão 2, $s = 1$ de dimensão 3 e $s = 2$ de dimensão 1. Os elementos de matriz são dados por:

$$\begin{aligned} H_4^{11}(s=0) &= E_3(1/2, 1) - \frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 1/2, 1 \rangle = -1 - \frac{3}{4} \cdot \frac{2}{3} = -\frac{3}{2} \\ H_4^{22}(s=0) &= E_3(1/2, 2) - \frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle 1/2, 2 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle = 0 - \frac{3}{4} \cdot 0 = 0 \\ H_4^{12}(s=0) &= -\frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle = -\frac{3}{4} \cdot \frac{-\sqrt{3}}{3} = \frac{\sqrt{3}}{4} \\ H_4^{11}(s=1) &= E_3(1/2, 1) + \frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 1/2, 1 \rangle = -1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{2}{3} = -\frac{5}{6} \\ H_4^{22}(s=1) &= E_3(1/2, 2) + \frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle 1/2, 2 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle = 0 + \frac{1}{4} \cdot 0 = 0 \\ H_4^{33}(s=1) &= E_3(3/2, 1) - \frac{2 \cdot 1 + 3}{4} \langle 3/2, 1 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{12} \\ H_4^{12}(s=1) &= +\frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 1/2, 2 \rangle = +\frac{1}{4} \cdot \frac{-\sqrt{3}}{3} = -\frac{\sqrt{3}}{12} \\ H_4^{13}(s=1) &= -\sqrt{1(1+1)} \langle 1/2, 1 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle = \sqrt{2} \cdot \frac{-1}{6} = \frac{\sqrt{2}}{6} \\ H_4^{23}(s=1) &= -\sqrt{1(1+1)} \langle 1/2, 2 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle = -\sqrt{2} \cdot \frac{-\sqrt{3}}{6} = \frac{\sqrt{6}}{6} \\ H_4^{11}(s=2) &= E_3(3/2, 1) + \frac{2 \cdot 2 - 1}{4} \langle 3/2, 1 || \hat{S}_3 || 3/2, 1 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{3}{4} \end{aligned}$$

ou ainda, na forma matricial,

$$(H_4)^{s=0} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

$$(H_4)^{s=1} = \begin{pmatrix} -\frac{5}{6} & -\frac{\sqrt{3}}{12} & \frac{\sqrt{2}}{6} \\ -\frac{\sqrt{3}}{12} & 0 & \frac{\sqrt{6}}{6} \\ \frac{\sqrt{2}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{1}{12} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

$$(H_4)^{s=2} = \begin{pmatrix} 5 \\ 4 \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Ao diagonalizar as matrizes acima, obtemos as energias $E_4(s = 0) = \{-1.616025, +0.116025\}$, $E_4(s = 1) = \{-0.957106, -0.25, +0.457106\}$ e $E_4(s = 2) = \{1.25\}$. Esses são os valores exatos do espectro de energia de uma cadeia de quatro spins 1/2, resultado que pode ser verificado construindo o Hamiltoniano no subespaço $s^z = 0$ e diagonalizando a matriz correspondente usando o método de potências. Se tivéssemos explorado apenas a conservação de \hat{S}^z , para obter todo o espectro, deveríamos diagonalizar três matrizes correspondentes a $s^z = 0, 1$ e 2 de ordens 6×6 , 4×4 e 1×1 , respectivamente. Sem o uso de qualquer conservação, a matriz teria ordem 16×16 . Apresentaremos em breve resultados numéricos, oriundos do código computacional que explora esta técnica recursiva de diagonalização, para cadeias com algumas dezenas de sítios.

2.3.6 Implementação de condições de contorno periódicas

Ao considerarmos o problema com condições de contorno periódicas, precisamos acrescentar um termo ao Hamiltoniano (2.20), tal que o novo Hamiltoniano deva ser escrito como:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \hat{\mathbf{S}}_{N-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_N + J_N \hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}_1. \quad (2.52)$$

Dessa forma, em cada uma das equações em (2.32) será necessário adicionar um termo para adequá-las às novas condições de contorno. O procedimento para calcular esses termos é análogo ao descrito nas Seções 2.3.2 e 2.3.3. Porém, o invariante oriundo desse novo termo será de um tipo diferente, o que exigirá um esforço computacional extra em relação aos invariantes encontrados até agora (ver Apêndice B).

Os termos que precisamos adicionar às Eqs. (2.32a)-(2.32c) são, respectivamente,

$${}^1_N \langle s, s, i_b | J_N \hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 | s, s, j_b \rangle_N^1 = \frac{J_N}{2} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.53)$$

$$= J_N \frac{2s-1}{4} \langle s - \frac{1}{2}, i | \|\hat{\mathbf{S}}_1\| | s - \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.54)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | J_N \hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 | s, s, j_b \rangle_N^2 = J_N \left\{ -\frac{1}{2} \frac{2s+1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle - \right. \quad (2.55)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^+ | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle - \quad (2.56)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2s+1}}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^- | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle + \quad (2.57)$$

$$\left. \frac{1}{2} \frac{1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \right\} \quad (2.58)$$

$$= -J_N \frac{2s+3}{4} \langle s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.59)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | J_N \hat{S}_N \cdot \hat{S}_1 | s, s, j_b \rangle_N^2 = J_N \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^- | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, j \rangle - \quad (2.60)$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, j \rangle \right\} \quad (2.61)$$

$$= -J_N \sqrt{s(s+1)} \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, j \rangle. \quad (2.62)$$

Portanto, os elementos de matriz de \hat{H}_N utilizando condições de contorno periódicas são dados por:

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 = E_{N-1}(s - \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} + \frac{2s-1}{4} \left(J_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, j \rangle + J_N \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, j \rangle \right) \quad (2.63a)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = E_{N-1}(s + \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} - \frac{2s+3}{4} \left(J_{N-1} \langle s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, j \rangle + J_N \langle s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, j \rangle \right) \quad (2.63b)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = -\sqrt{s(s+1)} \left(J_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, j \rangle + J_N \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, j \rangle \right). \quad (2.63c)$$

Os detalhes do cálculo dos invariantes são apresentados no Apêndice B.

2.3.7 Calculando \hat{H}_4 recursivamente a partir de \hat{H}_2 , utilizando condições de contorno periódicas

A implementação numérica de condições de contorno periódicas no método iterativo consiste em “corrigir” o Hamiltoniano com a adição de alguns termos extras, como se pode identificar comparando as novas equações dadas por (2.63) com aquelas obtidas na Seção 2.3.3 (Eqs. (2.32)). Esses termos adicionais são dados por invariantes, como antes. Contudo, para obtê-los, precisamos guardar recursivamente a informação dos invariantes das iterações anteriores. Para esclarecer como isso deve ser feito, exemplificamos o cálculo recursivo de \hat{H}_4 a partir de \hat{H}_2 a seguir.

a) Entrada de dados

Começa-se diagonalizando o sistema de 2 spins 1/2, onde se obtêm o singlete $|0, 1\rangle$ e o tripleto $|1, 1\rangle$. Para iniciar o processo iterativo, é preciso o resultado de três invariantes:

$$\langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 0, 1 \rangle := 0 \quad (2.64)$$

$$\langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = \frac{1}{4} \langle \uparrow\uparrow | \hat{S}_1^z | \uparrow\uparrow \rangle = \frac{1}{2} \quad (2.65)$$

$$\langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2(2-1)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |) \hat{S}_1^- | \uparrow\uparrow \rangle = \frac{1}{2}. \quad (2.66)$$

b) Elementos de matriz de H_3

Uma vez que já obtivemos os elementos de matriz de H_3 com condições de contorno abertas, precisamos apenas adicionar ao valor encontrado na Seção 2.3.5 os termos de “correção” correspondentes aos invariantes dados acima. Isto é,

$$\begin{aligned} H_3^{11}(s = \frac{1}{2}) &= -\frac{3}{4} + 0 \cdot \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 0, 1 \rangle = -\frac{3}{4} + 0 \cdot 0 = -\frac{3}{4} \\ H_3^{22}(s = \frac{1}{2}) &= -\frac{1}{4} - \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = -\frac{1}{4} - \frac{1}{2} = -\frac{3}{4} \\ H_3^{12}(s = \frac{1}{2}) &= \frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0 \\ H_3^{11}(s = \frac{3}{2}) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4}. \end{aligned}$$

Colocando na forma matricial, temos:

$$(H_3)^{s=1/2} = \begin{pmatrix} -3/4 & 0 \\ 0 & -3/4 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

$$(H_3)^{s=1/2} = \left(\frac{3}{4}\right), \quad (2.68)$$

cujos autovalores são: $E_3^1(1/2) = -\frac{3}{4}$, $E_3^2(1/2) = -\frac{3}{4}$ e $E_3^1(1/2) = -\frac{3}{4}$. A não ser que se queira, não é necessário obter os autovetores neste passo do processo, uma vez que os novos invariantes serão calculados com os autovetores do sistema com condições de contorno abertas.

c) Obtendo os novos invariantes

O cálculo dos novos invariantes é recursivo, conforme descrevemos no Apêndice B. Devemos utilizar as expressões (B.7) e (B.9) para obter:

$$\langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 1 \rangle = 0 \cdot \left(\left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \right) \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 0, 1 \rangle \right) + \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{11}{22} \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \right) -$$

$$\begin{aligned}
& \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} + \frac{-\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = \frac{4}{3} \frac{1}{2} + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} = \frac{2}{3} \\
\langle \frac{1}{2}, 2 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle &= 0 \cdot \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 0, 1 \rangle + \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \right) - \\
& \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = 0 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \\
\langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle &= 0 \cdot \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 0, 1 \rangle + \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \right) - \\
& \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle = 0 + \frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \\
\langle \frac{3}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle &= \frac{2}{3} \left(1 \cdot 1 \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \right) = \frac{1}{3} \\
\langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \cdot 1 \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \cdot 1 \right) \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \\
&= -\frac{1}{2} + \frac{1}{6} = -\frac{1}{6} \\
\langle \frac{1}{2}, 2 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \cdot 1 \right) \langle 0, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle + \frac{1}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 1 \right) \langle 1, 1 | \hat{S}_1 | 1, 1 \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{1}{2\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}.
\end{aligned}$$

Perceba, nesse exemplo, o quanto o cálculo dos novos invariantes é custoso. Além do fato de termos que guardar os invariantes de um passo anterior do processo iterativo, o número de operações na computação desses invariantes é significativamente maior.

d) Elementos de matriz de H_4

Em posse dos novos invariantes e dos resultados já obtidos na Seção 2.3.5, obtemos então os elementos de matriz de H_4 :

$$\begin{aligned}
H_4^{11}(s=0) &= -\frac{3}{2} - \frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 1 \rangle = -2 \\
H_4^{22}(s=0) &= 0 - \frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle \frac{1}{2}, 2 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle = 0 \\
H_4^{12}(s=0) &= -\frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{2 \cdot 0 + 3}{4} \langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle = 0 \\
H_4^{11}(s=1) &= -\frac{5}{6} + \frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 1 \rangle = -\frac{2}{3} \\
H_4^{22}(s=1) &= 0 + \frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle \frac{1}{2}, 2 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle = 0 \\
H_4^{33}(s=1) &= \frac{1}{12} - \frac{2 \cdot 1 + 3}{4} \langle \frac{3}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle = -\frac{1}{3} \\
H_4^{12}(s=1) &= -\frac{\sqrt{3}}{12} + \frac{2 \cdot 1 - 1}{4} \langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{1}{2}, 2 \rangle = 0 \\
H_4^{13}(s=1) &= \frac{\sqrt{2}}{6} - \sqrt{1(1+1)} \langle \frac{1}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} \\
H_4^{23}(s=1) &= \frac{\sqrt{6}}{6} - \sqrt{1(1+1)} \langle \frac{1}{2}, 2 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle = 0
\end{aligned}$$

$$H_4^{11}(s=2) = \frac{3}{4} + \frac{2 \cdot 2 - 1}{4} \langle \frac{3}{2}, 1 | \hat{S}_1 | \frac{3}{2}, 1 \rangle = 1,$$

que são representados na forma matricial por:

$$(H_4)^{s=0} = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

$$(H_4)^{s=1} = \begin{pmatrix} -\frac{2}{3} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

$$(H_4)^{s=2} = (1). \quad (2.71)$$

A diagonalização das matrizes acima resulta nos seguintes autovalores de energia: $E_4(s=0) = \{-2, 0\}$, $E_4(s=1) = \{-1, 0, 0\}$ e $E_4(s=2) = \{1\}$.

2.4 Cadeias de spins 1 e 3/2

2.4.1 Vetores da base

Para diagonalizar recursivamente uma cadeia de spins 1 ou spins 3/3, poucas adaptações no procedimento explorado na Seção 2.3 são necessárias. O Hamiltoniano que define o processo recursivo já foi definido na Eq. (2.20), embora neste caso os operadores de spin atuem em sítios com momento angular de spin 1 ou 3/2. Basicamente precisamos mudar a base sobre a qual serão calculados os elementos de matriz. A ideia é a mesma, a partir dos autovetores do Hamiltoniano de $N - 1$ sítios conhecidos, $|s, s^z\rangle$, e dos estados de spin total 1 $\{| \uparrow \rangle, | \rightarrow \rangle, | \downarrow \rangle\}$ e 3/2 $\{| \uparrow \rangle, | \nearrow \rangle, | \searrow \rangle, | \downarrow \rangle\}$, construímos a base de autovetores de \hat{S}^2 e \hat{S}^z (ver Apêndice A):

$$|s, s\rangle_N^1 = |s-1, s-1; \uparrow\rangle \quad (2.72a)$$

$$|s, s\rangle_N^2 = \sqrt{\frac{1}{(s+1)(2s+3)}} |s+1, s-1; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2s+1}{2s+3}} |s+1, s+1; \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2s+1}{(s+1)(2s+3)}} |s+1, s; \rightarrow\rangle \quad (2.72b)$$

$$|s, s\rangle_N^3 = -\sqrt{\frac{1}{s+1}} |s, s-1; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{s}{s+1}} |s, s; \rightarrow\rangle, \quad (2.72c)$$

para spins 1 e

$$|s, s\rangle_N^1 = |s - \frac{3}{2}, s - \frac{3}{2}; \uparrow\rangle \quad (2.73a)$$

$$|s, s\rangle_N^2 = -\sqrt{\frac{3}{2(s+1)}}|s - \frac{1}{2}, s - \frac{3}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2s-1}{2(s+1)}}|s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}; \nearrow\rangle \quad (2.73b)$$

$$|s, s\rangle_N^3 = \sqrt{\frac{3}{(s+1)(2s+3)}}|s + \frac{1}{2}, s - \frac{3}{2}; \uparrow\rangle - \sqrt{\frac{4s}{(s+1)(2s+3)}}|s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}; \nearrow\rangle + \quad (2.73c)$$

$$\sqrt{\frac{s(2s+1)}{(s+1)(2s+3)}}|s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}; \searrow\rangle \quad (2.73d)$$

$$|s, s\rangle_N^4 = -\sqrt{\frac{3}{2(2s+3)(s+1)(s+2)}}|s + \frac{3}{2}, s - \frac{3}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2(2s+1)}{2(2s+3)(s+1)(s+2)}}|s + \frac{3}{2}, s - \frac{1}{2}; \nearrow\rangle - \quad (2.73e)$$

$$\sqrt{\frac{3(2s+1)}{2(2s+3)(s+2)}}|s + \frac{3}{2}, s + \frac{1}{2}; \searrow\rangle + \sqrt{\frac{2s+1}{2(s+2)}}|s + \frac{3}{2}, s + \frac{3}{2}; \downarrow\rangle \quad (2.73f)$$

para spins 3/2. Tomamos $s^z = s$ por simplicidade, lembrando que os autovalores de \hat{H} não dependem de s^z para um dado valor s . A notação $|s, s^z; \mu\rangle$ corresponde ao produto tensorial usual $|s, s^z\rangle \otimes |\mu\rangle$, em que $|\mu\rangle$ está para os $|\uparrow\rangle$, $|\searrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$.

2.4.2 Elementos de matriz de \hat{H}_N

Dada a base, podemos calcular os elementos de matriz de \hat{H}_N em função dos invariantes. Uma vez que são três os vetores da base e o Hamiltoniano é Hermitiano, precisamos calcular seis tipos de elementos de matriz para o caso $s = 1$:

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 = E_{N-1}(s-1, i) \delta_{i,j} + J_{N-1}(s-1) \langle s-1, i | \hat{S}_{N-1} | s-1, j \rangle \quad (2.74a)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = E_{N-1}(s+1, i) \delta_{i,j} - J_{N-1}(s+2) \langle s+1, i | \hat{S}_{N-1} | s+1, j \rangle \quad (2.74b)$$

$${}^3_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = E_{N-1}(s, i) \delta_{i,j} - J_{N-1} \langle s, i | \hat{S}_{N-1} | s, j \rangle \quad (2.74c)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = 0 \quad (2.74d)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = -J_{N-1} \sqrt{(2s-1)(s+1)} \langle s-1, i | \hat{S}_{N-1} | s, j \rangle \quad (2.74e)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = -J_{N-1} \sqrt{s(2s+3)} \langle s, j | \hat{S}_{N-1} | s+1, i \rangle. \quad (2.74f)$$

Para $s = 3/2$, devemos calcular 10 tipos:

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^1 = E_{N-1}(s - \frac{3}{2}, i) \delta_{i,j} + J_{N-1} \frac{3(2s-3)}{4} \langle s - \frac{3}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s - \frac{3}{2}, j \rangle \quad (2.75a)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = E_{N-1}(s - \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} + J_{N-1} \frac{2s-7}{4} \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.75b)$$

$${}^3_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = E_{N-1}(s + \frac{1}{2}, i) \delta_{i,j} - J_{N-1} \frac{2s-9}{4} \langle s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.75c)$$

$${}^4_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^4 = E_{N-1}(s + \frac{3}{2}, i) \delta_{i,j} - J_{N-1} \frac{3(2s+5)}{4} \langle s + \frac{3}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{3}{2}, j \rangle \quad (2.75d)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^2 = -J_{N-1} \sqrt{3(s-1)(s+1)} \langle s - \frac{3}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.75e)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = 0 \quad (2.75f)$$

$${}^1_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^4 = 0 \quad (2.75g)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^3 = -J_{N-1} \frac{\sqrt{(2s-1)(2s+3)}}{4} \langle s - \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, j \rangle \quad (2.75h)$$

$${}^2_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^4 = 0 \quad (2.75i)$$

$${}^3_N \langle s, s, i_b | \hat{H}_N | s, s, j_b \rangle_N^4 = -J_{N-1} \frac{3\sqrt{3s}}{2\sqrt{s+2}} \langle s + \frac{1}{2}, i | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{3}{2}, j \rangle. \quad (2.75j)$$

Os elementos de matriz dados acima foram diretamente escritos em termos dos invariantes, cujo detalhamento é descrito no Apêndice B.

2.5 Truncamento no método iterativo

Descrevemos até aqui um método exato de diagonalização do Hamiltoniano de Heisenberg. Isso quer dizer que ao implementarmos computacionalmente, seremos capazes de obter o espectro completo de energias tão exato quanto a sub-rotina de diagonalização e o microcomputador utilizados permitirem. Evidentemente, o preço computacional por obter o espectro exato é alto, mesmo na situação em que exploramos as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z . Com isso, deve haver um valor máximo de N , que corresponde à diagonalização de \hat{H}_N na simulação, para o qual a memória do computador será exaurida.

Como veremos na próxima seção, será possível diagonalizar o Hamiltoniano de uma cadeia com um número bastante limitado de sítios. Mesmo com essa limitação, o método iterativo é certamente superior ao método de diagonalização exata, por explorar duas conservações em vez da prática usual de explorar apenas uma, a de \hat{S}^z . Além disso, obtemos todo o espectro, diferente dos métodos que fornecem o estado fundamental (EF) ou no máximo alguns estados excitados, por exemplo, Lanczos, método de potências e DMRG.

Contudo, se o objetivo não for obter todo o espectro, mas uma parte dele para cadeias com um número maior de sítios, podemos implementar no algoritmo algum tipo de truncamento. A ideia é bastante simples. Após a diagonalização escolhemos um conjunto limitado de autoestados para formar a base da diagonalização na iteração seguinte. Para tanto, é preciso ter um critério de escolha dos autoestados a serem preservados, e isso

dependerá essencialmente que região do espectro é pretendida. Neste trabalho, daremos maior destaque no cálculo da região do espectro de mais baixa energia.

Implementamos inúmeras variações de truncamento no código computacional a fim de testar a eficiência dos mesmos. Usamos os parâmetros *tempo de cálculo* e *consumo de memória* para comparar as diferentes versões. A partir dessa investigação adotamos um método de truncamento para obter os resultados deste trabalho. Não daremos detalhes de todos os métodos testados, apenas discutiremos em linhas gerais alguns deles.

Inicialmente testamos um método de truncamento que consistia em definir uma energia máxima a partir da qual os autoestados seriam descartados. Nesse método, o problema é que definir uma energia não impede que o número de estados continue proliferando abaixo dela. Desta forma, embora seja possível diagonalizar cadeias maiores, logo o limite de memória do microcomputador é alcançado, o que acarreta em morte do processo computacional. Uma forma de contornar o problema seria reduzir o valor da energia de truncamento à medida que cadeias maiores fossem diagonalizadas.

Outro método testado consistiu em fixar um tamanho N de cadeia a partir do qual começaria o truncamento. A partir de um dado N o número de estados preservados em cada subespaço s^z ou s é copiado do subespaço da cadeia anterior, $N - 1$. Desta forma, o número de estados é mantido fixo após iniciar a etapa de truncamento, permitindo que cadeias com qualquer número de sítios possam ser alcançadas, embora com prejuízo na precisão dos dados. Esse método mostrou-se bastante adequado rendendo bons resultados para a energia do EF para várias dezenas de sítios.

Finalmente, testamos um método de truncamento que aproveita as duas ideias anteriores. Nesse método, fixamos um número de autoestados para proliferação m . No final de cada iteração, isto é, após a diagonalização do Hamiltoniano em todos os subespaços e cálculo dos elementos invariantes, é feita uma contagem dos autoestados totais. No caso de o número de autoestados não ultrapassar o valor pré-estabelecido m , então nenhum tipo de truncamento é aplicado e o cálculo prossegue. Caso contrário, o espectro de energias é varrido à procura do maior valor de energia E_{\max} para o qual abaixo de E_{\max} existissem no máximo m autoestados. Então todos os autoestados com energia superior a essa energia de corte E_{\max} são descartados, assim como todos os invariantes calculados a partir deles. O truncamento é ilustrado na Fig. 2.3

O fato de não precisarmos escolher uma energia de truncamento, ou a partir de que iteração ele deverá entrar em operação, já é uma grande vantagem em relação aos anteriores. O único parâmetro necessário é o número de estados que se deseja manter, sendo que a energia de corte é calculada a cada iteração. A escolha do parâmetro m deverá ser empírica, observando-se a precisão nas energias obtidas e a capacidade computacional disponível. Uma desvantagem desse método é a necessidade de se calcular todos os invariantes, antes de saber se serão utilizados após o truncamento. Nossos testes de-

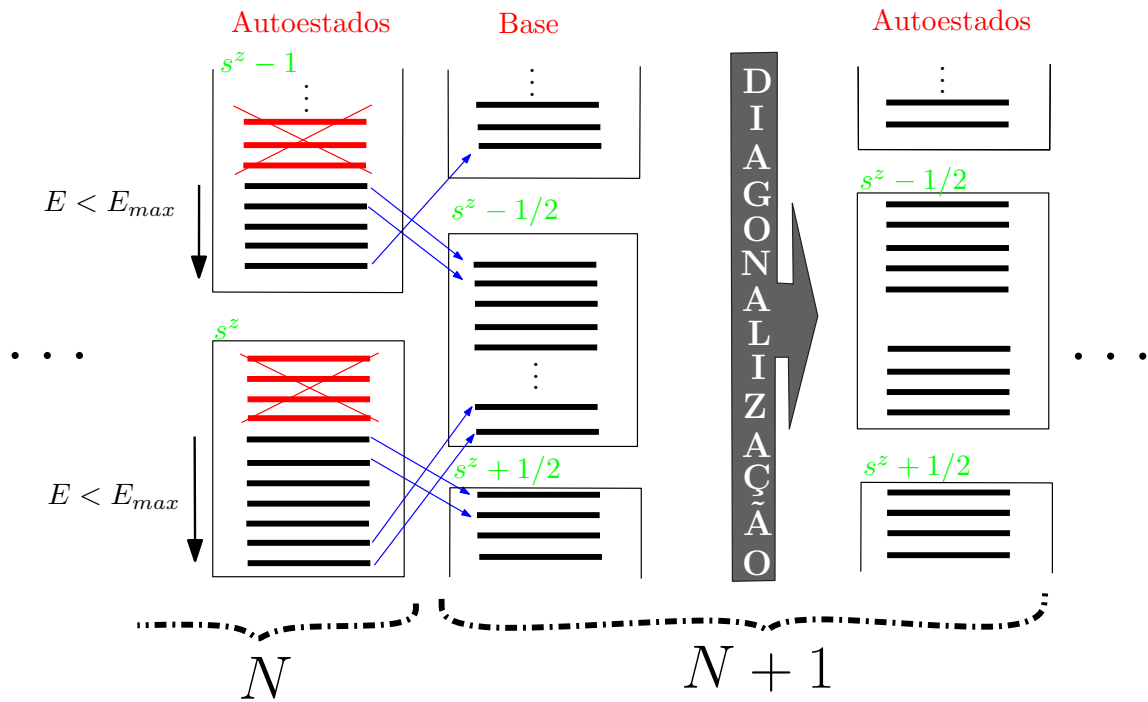


Figura 2.3 – Esquema ilustrando a proliferação de estados após o truncamento. A base de estados é construída com os autoestados cujas energias são menores que E_{max} .

monstraram que essa é a melhor escolha de truncamento para o método iterativo, quando comparamos consumo de memória, tempo gasto no cálculo e precisão das energias obtidas. Todos os resultados mostrados nesta tese foram obtidos a partir dela.

Capítulo 3

RESULTADOS - CADEIAS COM SPINS $S = 1/2$, $S = 1$ E $S = 3/2$

Neste capítulo apresentamos os resultados da diagonalização de cadeias de spins $1/2$, 1 e $3/2$. As simulações foram realizadas em um microcomputador com processador Intel Core 2 Duo, 6 Gb de memória RAM e 8Gb de SWAP (memória auxiliar, também conhecida por memória de paginação). O código foi escrito usando a linguagem Fortran 90/95 (25), e utilizamos a versão não comercial do compilador Fortran da Intel[®]. Implementamos nos códigos as sub-rotinas de diagonalização LAPACK (do inglês, *Linear Algebra Package*), oriundas das bibliotecas MKL (do inglês, *Math Kernel Library*) da Intel[®] (26). Utilizamos condições de contorno abertas em todas as situações estudadas neste capítulo.

3.1 Energia do estado fundamental (EF) e *gap* de energia

Como primeira aplicação do método calcularemos a energia do estado fundamental (EF) e o *gap* de energia singlete-triplete do modelo de Heisenberg. Checamos nossos resultados com aqueles disponíveis na literatura e através de um outro programa que usa o método de potências para diagonalizar o Hamiltoniano. Em particular, a cadeia homogênea (sem impurezas ou defeitos nas ligações) de spins $1/2$ tem solução analítica através do *ansatz* de Bethe (27).

Na Tab. 3.1 apresentamos os resultados obtidos pelo método iterativo, sem uso de nenhum tipo de truncamento. Apesar de mostrarmos apenas o EF e o *gap*, para cada cadeia de tamanho N , o programa computacional obtém todos os autovalores. Por esse motivo, pudemos obter os resultados até $N = 19$ sítios, visto que à medida que a cadeia cresce, o espaço de Hilbert a ser diagonalizado é aumentado exponencialmente. É importante

Tabela 3.1 – Energia do EF e *gap* de energia $E_{Gap} = E_1 - E_0$ para uma cadeia homogênea de spins $1/2$. Quando o número de sítios da cadeia é par $E_{Gap} = E_1(S = 1) - E_0(S = 0)$ (*gap* singleto-triplete), quando é ímpar $E_{Gap} = E_1(S = 1/2) - E_0(S = 1/2)$.

N	E_0/NJ	Gap E_{Gap}/J
2	-0.3750000000000000	1.0000000000000000
3	-0.3333333333333333	1.0000000000000000
4	-0.404006350946110	0.658918622597891
5	-0.385577250663599	0.720779472131448
6	-0.415596188981321	0.491581776989392
7	-0.405177097240950	0.557335251007079
8	-0.421866574835986	0.392692110925004
9	-0.415146856264368	0.453052425175914
10	-0.425803520728288	0.327361617781317
11	-0.421099391123597	0.381283987166496
12	-0.428507552736710	0.280942695804151
13	-0.425024776698745	0.329026036207059
14	-0.430480332990154	0.246232057399762
15	-0.427794699452908	0.289326388805019
16	-0.431983571598443	0.219276716550352
17	-0.429847571060955	0.258163943086965
18	-0.433167281585362	0.197726184419928
19	-0.431426617980676	0.233060830982158

ressaltar que esses resultados foram obtidos a partir de uma única simulação, o que significa que para diagonalizar a cadeia de 19 sítios, todas as cadeias menores também o foram, pois o método é iterativo. Comparando os resultados da tabela com alguns disponíveis na Ref. (27), e também com aqueles obtidos do programa que usa método de potências (MP), a diferença é da ordem de 10^{-15} .

A implementação do truncamento permite que diagonalizemos cadeias com número maior de sítios. No truncamento crescemos a cadeia recursivamente mas escolhemos um certo número de estados a serem mantidos a cada passo do método, descartando os demais. Essa escolha é baseada em um critério de energia, discutido anteriormente (Ver Seção 2.5). Na Fig. 3.1 apresentamos o resultado de várias simulações, em que calculamos a energia do EF da cadeia de spins $1/2$ e subtraímos o valor conhecido. Utilizamos o MP para obter o valor “exato” da energia da cadeia de 20 sítios e os demais valores, com seis casas decimais, obtivemos da Ref. (27).

Observamos pela Fig. 3.1 que a convergência é bastante rápida para as cadeias de 20 e 32 sítios. Mantendo aproximadamente 1000 estados no truncamento, praticamente obtivemos o EF da cadeia de 20 sítios com precisão de máquina e, com 500 estados, já recuperamos o resultado da literatura, com 6 casas decimais, para a cadeia de 32 sítios. À medida que a cadeia cresce, a convergência é prejudicada e mais estados são necessários para obter resultados mais precisos. O problema de aumentar o número de estados é o

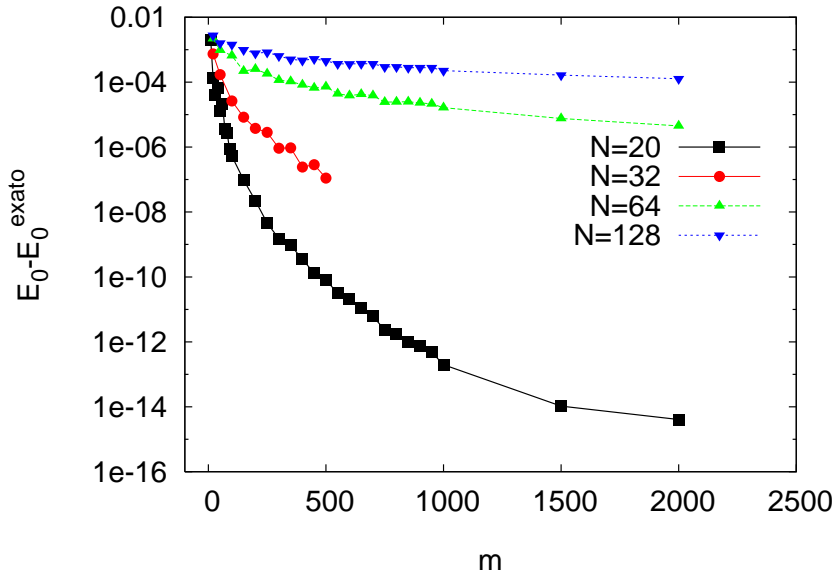


Figura 3.1 – Convergência do método iterativo em função do número de estados m mantidos após o truncamento. Para cada tamanho N da cadeia, subtraímos dos valores obtidos pela simulação, $E_0(m)$, o valor E_0^{exato} obtido da Ref. (27).

custo computacional, o processo demandará mais memória e, principalmente, mais tempo. Devemos lembrar, contudo, que embora tenhamos apresentado apenas o resultado do EF, o método iterativo preserva a parte do espectro de baixa energia correspondente ao número de estados mantidos no truncamento.

Quando o resultado não for conhecido na literatura, precisamos estimar o erro cometido na série de truncamentos que a diagonalização recursiva realiza, o que não é trivial. Uma maneira possível de estimar esse erro consiste em usar Teoria de Perturbação (TP) (7). Mesmo ao levar em conta correções de até segunda ordem na TP, precisaremos fazer algumas aproximações para adequar ao método iterativo. Tais aproximações tornam a estimativa grosseira.

Nosso método para estimar o erro segue a mesma ideia da Ref. (28) em que, a partir de uma sequência de extrapolações, o “erro” equivale à variação entre os resultados de uma extrapolação e outra. Aqui faremos várias simulações para calcular a energia, utilizando em cada uma delas um valor múltiplo para o número de estados mantidos após o truncamento. A diferença entre um resultado e outro será nossa estimativa de erro sistemático. Por exemplo, através do método iterativo, o valor da energia do EF de uma cadeia de 28 sítios mantendo-se 375 estados é dado por $E_0[375]/J = -0.43662272102874$; se mantivermos 750 estados após o truncamento obteremos o valor $E_0[750]/J = -0.43662286440994$. A diferença $\delta E_0/J = E_0[375]/J - E_0[750]/J \simeq 0.14 \times 10^{-6}$ equivale à estimativa do erro sistemático cometido ao manter 375 estados no truncamento. Em outras palavras, sabendo que o resultado $E_0[750]$ deve ser melhor se comparado a $E_0[375]$, utilizamo-lo para estimar o erro cometido em $E_0[375]$. Quando comparamos com o valor exato (obtido via MP), veri-

Tabela 3.2 – Comparação entre a estimativa do erro sistemático com o erro “exato” para a energia do EF e o *gap* de uma cadeia de 28 sítios.

m	E_0/NJ	$\delta E_0/NJ$	$\frac{E_0 - E_0^{\text{exato}}}{NJ}$	$\text{Gap } E_{\text{Gap}}/J$	$\delta(E_{\text{Gap}})/J$	$\frac{E_{\text{Gap}} - E_{\text{Gap}}^{\text{exato}}}{J}$
375	-0.43662272102874	0.14×10^{-6}	0.16×10^{-6}	0.13302367010796	0.77×10^{-5}	0.81×10^{-5}
750	-0.43662286440994	0.12×10^{-7}	0.12×10^{-7}	0.13301594499983	0.37×10^{-6}	0.40×10^{-6}
1500	-0.43662287646385	0.27×10^{-9}	0.27×10^{-9}	0.13301557551551	0.31×10^{-7}	0.32×10^{-7}
3000	-0.43662287673185	0.39×10^{-11}	0.40×10^{-11}	0.13301554457890	0.58×10^{-9}	0.59×10^{-9}
6000	-0.43662287673579	0.37×10^{-13}	0.24×10^{-13}	0.13301554399858	0.53×10^{-11}	0.66×10^{-11}
12000	-0.43662287673582	-	-0.13×10^{-13}	0.13301554399332	-	0.14×10^{-11}

ficamos que o erro é $(E_0 - E_0^{\text{exato}})/J = 0.16 \times 10^{-6}$, ou seja, nossa estimativa do erro está muito próxima do erro real. Na Tab. 3.2 apresentamos o resultado para o erro sistemático para o cálculo da energia do EF (δE_0) e o *gap* singleto-triplete ($\delta(E_{\text{Gap}})$) de uma cadeia de 28 spins $1/2$ homogênea variando-se o número de estados no truncamento. Utilizamos o MP para obter o resultado exato, diagonalizando o Hamiltoniano no subespaço $s^z = 0$ para obter o EF, e no subespaço $s^z = 1$ para obter o primeiro estado excitado, a partir dos quais calculamos o *gap*.

Podemos perceber que o valor obtido para as energias no método iterativo é sempre um limite superior para o valor exato, o que é observado em função do valor sempre positivo para a diferença $(E_0 - E_0^{\text{exato}})/(NJ)$. Isso está relacionado ao caráter variacional do método. O valor negativo dessa diferença que aparece ao manter 12 000 estados no truncamento se deve ao fato de o erro cometido pelo MP já ser da ordem do erro cometido no método iterativo. Novamente observamos que a estimativa do erro é bastante razoável. Por isso, sempre que não pudermos comparar o erro com algum valor conhecido a partir de outra técnica, estimaremos o erro dessa maneira.

Para simplificar a notação, sempre indicaremos o erro entre parênteses e com apenas um algarismo significativo (arredondado) após o valor da energia. Isto é, em vez de escrever $E_0[375]/J = -0.43662272102874(+0.14 \times 10^{-6})$, faremos da seguinte forma: $E_0[375]/J = -0.4366227(1)$. O número entre parênteses indica a estimativa do erro na última casa decimal do valor da energia, neste caso a sétima casa decimal. Reescrevemos a Tab. 3.2 nessa notação (ver Tab. 3.3). Não fizemos uma estimativa do erro para o corte de 12000 estados, visto que seria necessário dobrar o número de estados preservados o que demandaria um custo computacional muito alto. Mas é bastante razoável considerar que o erro seja menor que aquele estimado para 6000 estados. Por isso, quando tivermos o cálculo de energias utilizando $m = 12000$, apresentaremos esse valor (por ser mais preciso) com o erro estimado para o cálculo de 6000 estados.

Diagonalizamos a cadeia de spins $1/2$ com até 128 sítios, mantendo 16 000 estados no truncamento. Mostramos os resultados do EF e o primeiro estado excitado na Tab. 3.4. Estimamos o erro, mostrado entre parênteses na tabela, por meio da comparação dos resultados com outra simulação em que usamos 8 000 estados no truncamento. Conseguimos

Tabela 3.3 – Energia do EF e o *gap* de uma cadeia de 28 sítios.

m	E_0/NJ	E_{Gap}/J
350	-0.4366227(1)	0.133024(7)
750	-0.43662286(1)	0.1330159(4)
1500	-0.4366228765(3)	0.13301557(3)
3000	-0.436622876732(4)	0.1330155446(6)
6000	-0.43662287673579(4)	0.133015543999(6)
12000	-0.43662287673582(?)	0.13301554399332(?)

Tabela 3.4 – Energia do EF e primeiro estado excitado em função do número de sítios de uma cadeia de spins $1/2$. Foram utilizados 16 000 estados no truncamento. O erro foi estimado a partir dos dados advindos de uma simulação com 8 000 estados no truncamento.

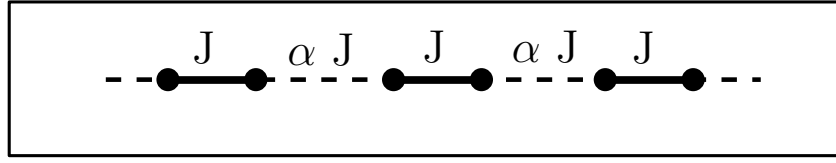
N	E_0/NJ	E_1/NJ
2	-0.375000	0.625000
4	-0.404006	0.254912
8	-0.421867	-0.029174
16	-0.431984	-0.212707
32	-0.437416	-0.319676
64	-0.440241	-0.378481(6)
128	-0.44167(2)	-0.4092(7)

obter cinco algarismos significativos na energia do EF e quatro algarismos significativos na energia do primeiro estado excitado para a cadeia de 128 sítios. Esse valor da energia do EF fundamental está de acordo, dentro da estimativa de erro, com aquele encontrado na literatura (27), que é conhecido por $E_0/NJ = -0.441683$.

3.2 Cadeias com ligações alternadas $J_1 - -J_2$

Outra aplicação imediata do método consiste em calcular o espectro de energia de cadeias com ligações alternadas $J_1 - -J_2$. Existe grande interesse em estudar esses sistemas uma vez que há uma classe de materiais que pode ser descrita por eles (28). Além disso, é um sistema unidimensional simples que apresenta *gap* singleto-tripeto no limite termodinâmico (29). Por simplicidade, consideramos $J_1 = J$ e definimos o parâmetro $\alpha = J_2/J$ (ver Fig. 3.2).

Utilizando resultados obtidos via método de Lanczos para cadeias pequenas (até 28 sítios) e métodos perturbativos, Barnes et al. (28) propuseram uma série de potências no

Figura 3.2 – Cadeia alternada $J - \alpha J$.

parâmetro α para a energia do EF e o *gap* no limite termodinâmico, isto é,

$$E_0(\alpha)/NJ = -\frac{3}{2^3} - \frac{3}{2^6}\alpha^2 - \frac{3}{2^8}\alpha^3 - \frac{13}{2^{12}}\alpha^4 - \frac{89}{2^{14} \times 3}\alpha^5 - \frac{463}{2^{17} \times 3}\alpha^6 - \frac{7 \times 61 \times 191}{2^{22} \times 3^3}\alpha^7 - \frac{11 \times 139 \times 271}{2^{21} \times 3^4 \times 5}\alpha^8 - \frac{107 \times 22\,005\,559}{2^{30} \times 3^5 \times 5^2}\alpha^9 \quad (3.1)$$

e

$$\frac{E_{\text{Gap}}}{J} = 1 - \frac{1}{2}\alpha - \frac{3}{2^3}\alpha^2 + \frac{1}{2^5}\alpha^3 - \frac{5}{2^7 \times 3}\alpha^4 - \frac{761}{2^{12} \times 3}\alpha^5 + \frac{11^2 \times 157}{2^{16} \times 3^3}\alpha^6 + \frac{21\,739}{2^{18} \times 3^3}\alpha^7 - \frac{107 \times 283 \times 7\,079}{2^{24} \times 3^4 \times 5}\alpha^8 + \frac{1\,307 \times 9\,151\,183}{2^{28} \times 3^6 \times 5^2}\alpha^9, \quad (3.2)$$

respectivamente.

Na Fig. 3.3 apresentamos o resultado para a energia do EF e o *gap* para uma cadeia alternada com α variando no intervalo $[0, 1]$. Diagonalizamos uma cadeia de 128 sítios e mantivemos 3 000 estados no truncamento. Os pontos representam nossos dados numéricos e as linhas contínuas representam as séries propostas na Ref. (28). Observamos que os dados numéricos praticamente coincidem com aqueles obtidos pelas séries (Eqs. (3.1) e (3.2)), sugerindo que uma cadeia de uma centena de sítios já fornece resultados próximos aos encontrados no limite termodinâmico. O resultado é melhor quanto mais próximo de zero for o valor de α (as somas (3.1) e (3.2) convergem mais rapidamente), uma vez que para $\alpha = 0$, o sistema consiste de um conjunto de dímeros desacoplados, trivialmente diagonalizados. Não observamos *gap* estritamente nulo para o valor $\alpha = 1$. Para cadeias finitas o *gap* é sempre finito. No entanto, notamos que quanto maior é o valor de α menor é o valor do *gap*, resultado coerente com a conjectura de Haldane (Ref. (5, 30)), que enuncia valor nulo para este no limite termodinâmico de cadeias de spins $1/2$ homogêneas.

Ainda sobre a cadeia alternada, vale ressaltar resultados recentes do cálculo de energias, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) (31, 32). Na primeira referência, a energia do EF foi estimada usando DFT, quando pela primeira vez se introduziu o conceito de aproximação local nas ligações, ou LBA (do inglês, *Local Bond Approximation*), para a energia de correlação. As energias fornecidas pelo funcional foram comparadas com resultados exatos oriundos de um de nossos

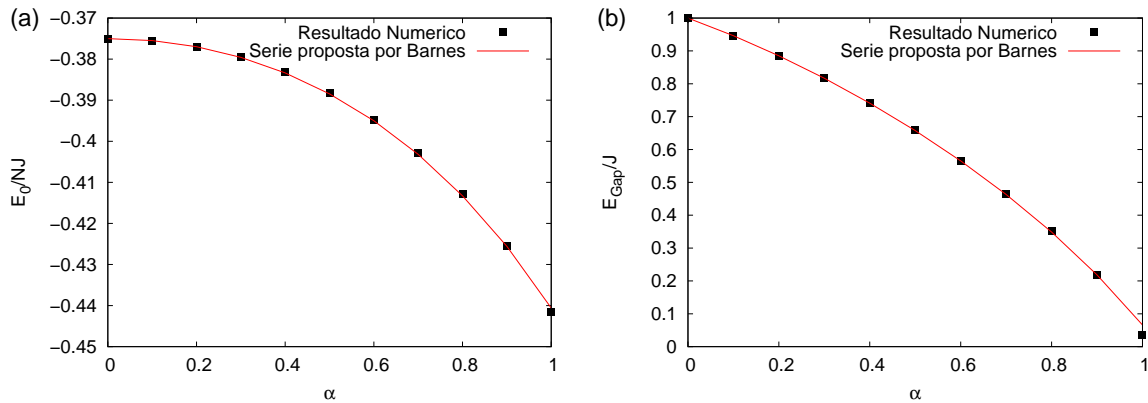


Figura 3.3 – (a) Energia do EF e (b) Gap singleto-triplete para uma cadeia alternada como funções do parâmetro α .

programas (33), mostrando que a LBA é bem sucedida ao melhorar o resultado de Campo Médio. Um avanço bastante significativo foi obtido ao explorar um funcional não local para a energia de correlação (32), baseado na expressão proposta por Barnes et. al (Eq. (3.1)).

3.3 Cadeia com impureza

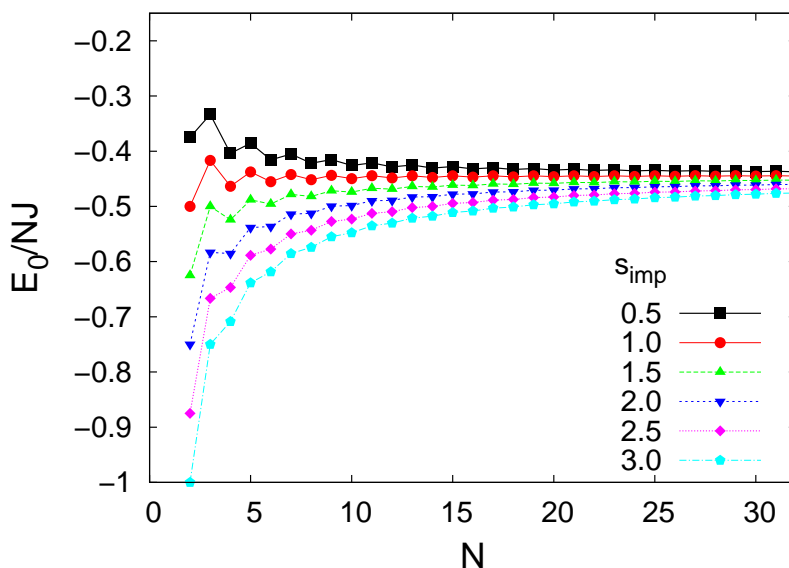


Figura 3.4 – Estado fundamental de uma cadeia de spin-1/2 com uma impureza na borda (s_{imp}). Para a simulação foram mantidos 1000 estados no truncamento.

Mostramos nesta seção o cálculo da energia do EF de uma cadeia com uma impureza na forma de um spin substitucional. No método iterativo, não existe dificuldade adicional ao inserir uma impureza desse tipo, desde que ela seja colocada na extremidade. Na

Fig. 3.4 apresentamos o cálculo de E_0/NJ em função do número de sítios para uma cadeia de spins $1/2$ com uma impureza na borda na forma de um spin substitucional s_{imp} (ver Fig. 3.5). A presença da impureza diminui a energia, embora à medida que a cadeia cresce a energia tenda ao limite termodinâmico da cadeia sem impureza.

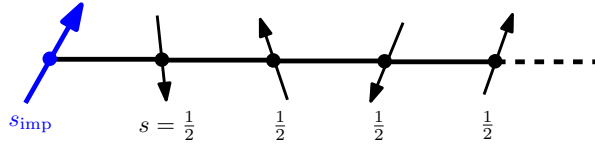


Figura 3.5 – Cadeia de spins $1/2$ com impureza na forma de spin substitucional s_{imp} .

3.4 Propriedades termodinâmicas de cadeias homogêneas

Com o espectro de energia da cadeia de spins, podemos calcular propriedades termodinâmicas como a susceptibilidade magnética, o calor específico e a entropia.

A susceptibilidade magnética χ é definida por

$$\begin{aligned} \frac{k_B T \chi(T)}{(g\mu_B)^2} &= \langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle^2 = \langle (S^z)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s \sum_{s^z} \sum_k (s^z)^2 e^{-E(s,s^z,k)/(k_B T)} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s \sum_k \frac{1}{12} (2s+1) [(2s+1)^2 - 1] e^{-E(s,k)/(k_B T)}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde

$$Z = \sum_s \sum_k (2s+1) e^{-E(s,k)/(k_B T)} \quad (3.4)$$

é a função de partição, k_B é a constante de Boltzmann, μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator giromagnético. O somatório em s^z foi tomado da segunda para a terceira linha na Eq. (3.3), levando-se em conta que a energia é $(2s+1)$ vezes degenerada, e que $\langle S^z \rangle$ é nulo na ausência de campos magnéticos externos. A soma é tomada sobre todas as energias $E(s, k)$.

A capacidade calorífica, $C(T)$, e a entropia, \check{S} , são dadas respectivamente por:

$$k_B T^2 C(T) = [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] \quad (3.5)$$

e

$$\frac{\check{S}}{k_B} = \frac{\langle E \rangle}{k_B T} + \ln Z, \quad (3.6)$$

onde

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_S \sum_k (2s + 1) E(s, k) e^{-E(s, k)/(k_B T)} \quad (3.7)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_S \sum_k (2s + 1) (E(s, k))^2 e^{-E(s, k)/(k_B T)}. \quad (3.8)$$

Sem utilizar nenhum tipo de truncamento, podemos calcular propriedades termodinâmicas de cadeias homogêneas de spin-1/2 com até 19 sítios. Para essas cadeias (ou menores) o cálculo é exato, uma vez que o espectro completo de energia é obtido. No limite termodinâmico, resultados de alta precisão dessas propriedades para cadeias homogêneas são obtidos numericamente através do *ansatz* de Bethe (34, 35). Resultados bastante precisos também foram encontrados por Johnston et al. (36), que propõe expansões em série para a susceptibilidade magnética e o calor específico. Para fazer tal proposta, os autores utilizam dados numéricos advindos dos métodos Monte Carlo Quântico e TMRC (do inglês, *Transfer-Matrix density-matrix Renormalization-Group*).

Nessa proposta a susceptibilidade magnética é dada pelas expressões:

$$\frac{\chi(t)J}{Ng^2\mu_B^2} = \left(\frac{1}{4t} \right) \frac{1 + \left[\sum_{n=1}^7 N_n/t^n \right] + 4N_8\chi_{\log}^*(t)/t^8}{1 + \left[\sum_{n=1}^8 D_n/t^n \right] + N_8/t^9}, \quad (3.9a)$$

$$\chi_{\log}^*(t) = \frac{1}{\pi^2} \left[1 + \frac{1}{2\mathcal{L}} - \frac{\ln(\mathcal{L} + \frac{1}{2}) - N_{81}}{(2\mathcal{L})^2} + \frac{N_{82}}{(2\mathcal{L})^3} \right], \quad (3.9b)$$

$$\mathcal{L} \equiv \ln(t_1/t), \quad (3.9c)$$

onde $t = k_B T/J$. Os parâmetros N_n ($n = 1, \dots, 8$), N_{81} , N_{82} , D_n ($n = 1, \dots, 8$) e t_1 estão dados na Tab. 3.5. A expansão em série dada em (3.9) difere por no máximo 10^{-7} do cálculo feito através do *ansatz* de Bethe no intervalo de temperatura $10^{-25} \leq k_B T/J \leq 5$.

A expansão em série para o calor específico é dada por

$$\frac{C(t)}{Nk_B} = \frac{3}{16t^2} \mathcal{P}_{(9)}^{(6)}(t) - F(t), \quad (3.10a)$$

$$\mathcal{P}_{(9)}^{(6)}(t) = \frac{1 + \left[\sum_{n=1}^6 N_n/t^n \right]}{1 + \left[\sum_{n=1}^9 D_n/t^n \right]}, \quad (3.10b)$$

Tabela 3.5 – Tabela extraída da Ref. (36). Parâmetros de ajuste para as expansões em série dadas nas Eqs. (3.9) e (3.10).

Parâmetro	$\frac{\chi(t)J}{Ng^2\mu_B^2}$	C
N_1	-0.240262331211	-0.018890951426
N_2	0.451187371598	0.024709724025
N_3	0.0125889356883	-0.00370862642
N_4	0.0357903808997	0.0030159975962
N_5	0.00801840643283	-0.00037946929995
N_6	0.00182319434072	0.000042683893992
N_7	0.0000533189078137	
N_8	0.000184003448334	
N_{81}	1.423476309767	
N_{82}	0.341607132329	
t_1	5.696020642244	
D_1	0.259737668789d0	-0.51889095143
D_2	0.581056205993	0.59657583453
D_3	0.261450372018	-0.15117343936
D_4	0.142680453011	0.074445241148
D_5	0.0572246926066	-0.0024804135233
D_6	0.0176410851952	-0.00053631174698
D_7	0.00390435823809	0.00082005310111
D_8	0.000119767935536	-0.00010820401214
D_9		0.000011991365422
a_1		-0.000015933393
a_2		0.013021564
a_3		0.0043275575
a_4		49.422168
a_5		0.000401607
a_6		325.22706

$$F(t) = a_1 t \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{a_2 + a_3 t} \right) e^{-a_4 t} + a_5 t e^{-a_6 t}, \quad (3.10c)$$

onde também $t = k_B T/J$. Na Tab. 3.5 encontramos os parâmetros N_n ($n = 1, \dots, 6$), D_n ($n = 1, \dots, 9$) e a_n ($n = 1, \dots, 6$). Para o calor específico os dados desviam de no máximo $4 \cdot 10^{-8}$ daqueles obtidos via *ansatz* de Bethe.

Na Fig. 3.6 apresentamos o resultado para o calor específico e para a susceptibilidade magnética de cadeias de 18 e 19 sítios. Nessas figuras os pontos correspondem ao nosso cálculo numérico enquanto que as linhas contínuas são referentes às expansões (3.9) e (3.10). Observamos nas duas figuras que o resultado das cadeias de 18 e 19 sítios é tanto mais próximo do limite termodinâmico quanto maior a temperatura T , o que já era esperado. Para temperaturas mais baixas, $k_B T/J \ll 1$, o resultado é sensivelmente diferente, inclusive quando comparamos somente as cadeias de 18 e 19 sítios. Isso deve ocorrer devido às flutuações quânticas dependerem mais intensamente do tamanho do sistema nesse regime

de temperatura. É curioso observar que para o calor específico a cadeia de 19 sítios mostra resultados mais coerentes com o limite termodinâmico, enquanto que a conclusão é invertida quando analisamos a susceptibilidade magnética.

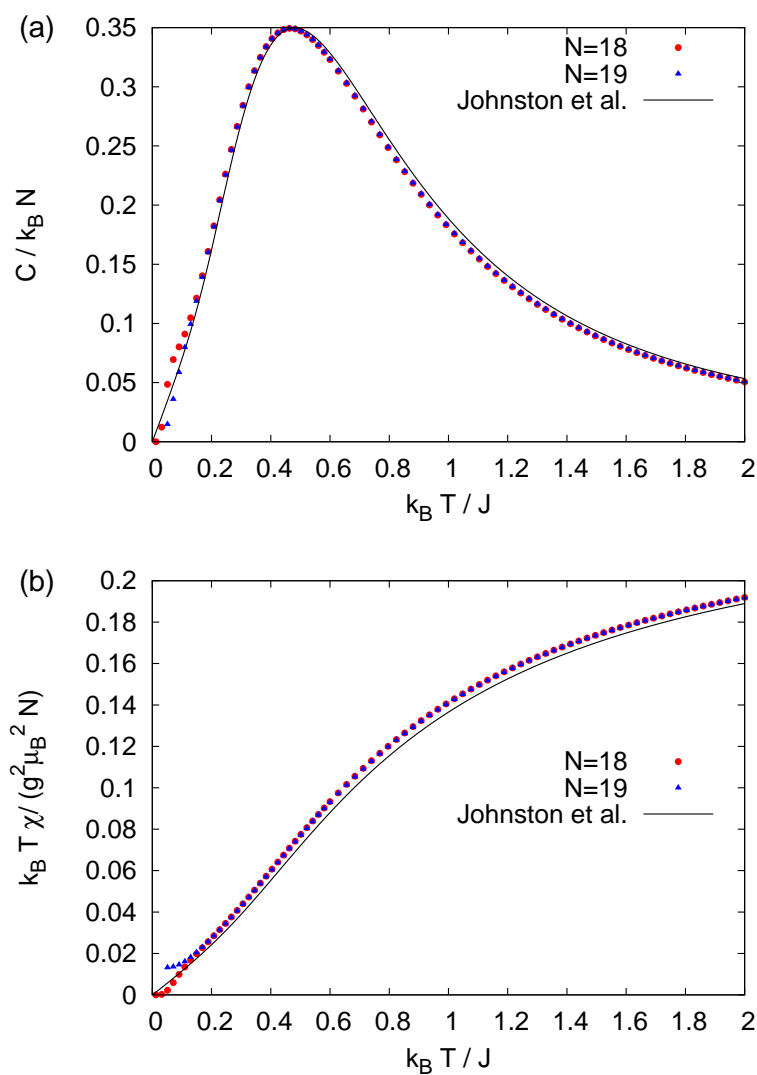


Figura 3.6 – (a) Calor específico e (b) susceptibilidade magnética calculada em uma cadeia homogênea de spins $1/2$. Os pontos dos gráficos representam os dados obtidos de simulações numéricas de cadeias de 18 e 19 sítios. As curvas contínuas foram obtidas a partir das Eqs. (3.9) e (3.10).

3.5 Propriedades termodinâmicas de cadeias com impurezas

Nesta seção apresentamos cálculos de propriedades termodinâmicas em cadeias de spins $1/2$ com uma impureza na extremidade (ver Fig. 3.4). Na Fig. 3.7 mostramos dois cálculos do calor específico de cadeias com 17 e 18 sítios. Observamos em ambas figuras que a impureza, na forma de um spin $s \neq 1/2$, abaixa o valor do calor específico máximo, C_{\max} . Além disso, vemos que a temperatura correspondente a C_{\max} , T_{\max} , varia com s_{imp} . Uma análise detalhada, Fig. 3.8, mostra que à $s_{\text{imp}} = 3/2$ corresponde ao maior valor de $k_B T_{\max}/J$, e que o comportamento deste último independe do tamanho da cadeia N .

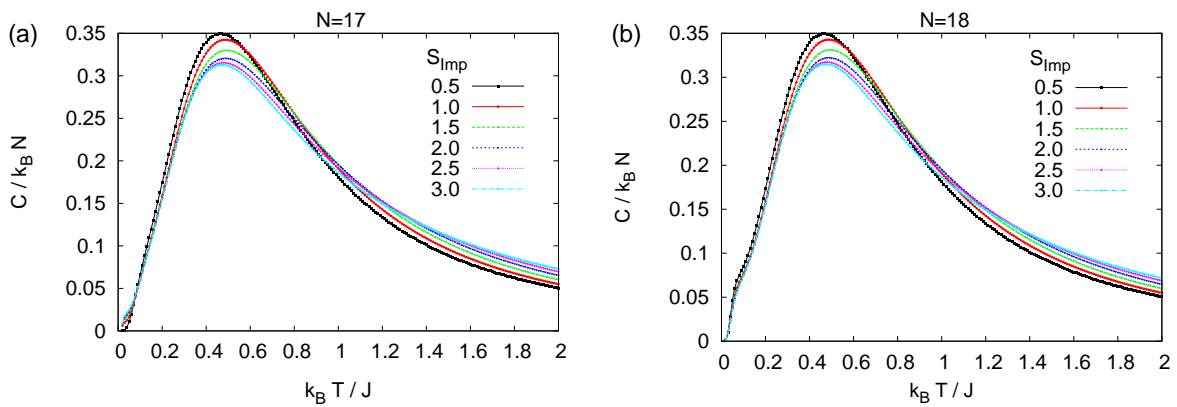


Figura 3.7 – Duas curvas de calor específico em função da temperatura para diferentes impurezas na extremidade de uma cadeia com (a) 17 sítios e (b) 18 sítios.

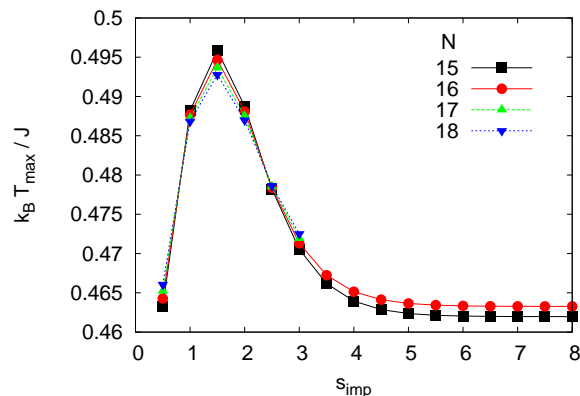


Figura 3.8 – Temperatura correspondente ao calor específico máximo como função do valor do spin substitucional utilizado como impureza. Para as cadeias de 17 e 18 sítios, foram realizados cálculos com $s_{\text{imp}} \leq 3$, em virtude do aumento do custo computacional para valores maiores de s_{imp} .

Na Fig. 3.9 apresentamos resultados do cálculo de susceptibilidade magnética da ca-

deia com diversas impurezas. Observamos que $k_B T \chi / (g^2 \mu_B^2 N)$ é tanto maior quanto maior o valor da impureza s_{imp} , isso porque a adição da impureza eleva o valor médio de $(\hat{S}^z)^2$.

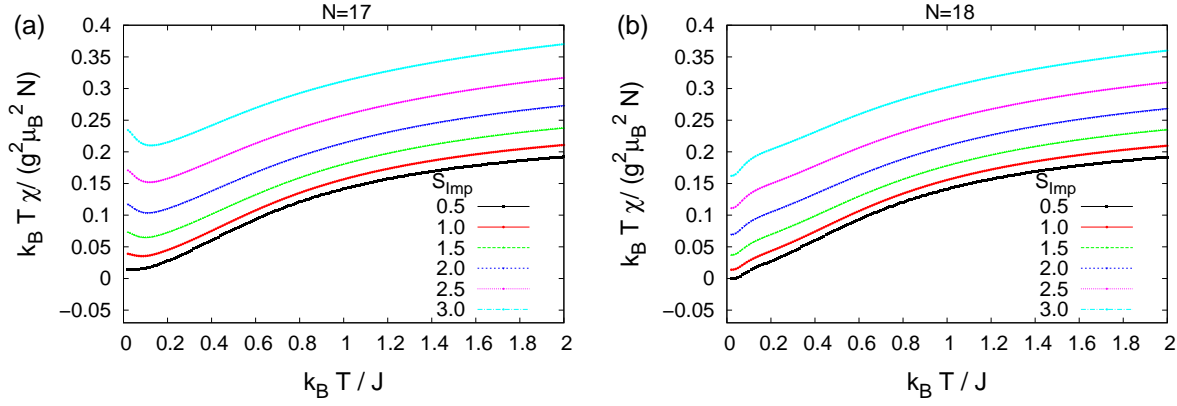


Figura 3.9 – Duas curvas do produto da susceptibilidade magnética pela temperatura em função da temperatura para diferentes impurezas na extremidade de uma cadeia com (a) 17 sítios e (b) 18 sítios.

Podemos calcular algebricamente a grandeza $k_B T \chi / (g^2 \mu_B^2 N)$ no limite $T = 0$. Nessa temperatura o sistema vai para o EF, logo a Eq. (3.3) (utilizando-se a função de partição (3.4)) se reduz à

$$\chi_0^* = \frac{k_B T \chi}{(g \mu_B^2)^2} = \frac{1}{12} [(2s_0 + 1)^2 - 1], \quad (3.11)$$

onde s_0 é o spin total do EF. O valor de s_0 para o EF pode ser obtido utilizando-se o teorema de Lieb-Mattis (37). Para usar o teorema, dividimos a cadeia em duas subcadeias A e B, exigindo que as ligações entre os sítios i e j , J_{ij} , satisfaçam o seguinte critério:

$$J_{i(A),j(A)} = J_{i(B),j(B)} = 0 \quad (3.12a)$$

$$J_{i(A),j(B)} \geq 0. \quad (3.12b)$$

Isso é obtido, por exemplo, tomando-se como subcadeia A os sítios ímpares, e como subcadeia B os sítios pares. O teorema diz que nesse caso o EF pertence ao subespaço de spin total $s_0 = |s_A - s_B|$, onde $s_A = \sum_{i(A)} s_{i(A)}$ e $s_B = \sum_{i(B)} s_{i(B)}$ são as somas dos valores dos spins nos sítios de suas respectivas subcadeias.

Utilizando o procedimento acima, calculamos o spin total s_0 do EF e, a partir deste, o valor de χ_0^*/N (Eq. (3.11)) para as cadeias com 17 e 18 sítios, cujos valores apresentamos na Tab. 3.6. Os dados da Tab. 3.6 estão de acordo com os valores observados nos gráficos da Fig. 3.9. Devemos destacar que os valores de s_0 e χ_0^* – este sem tomar a razão por N – valem para cadeias com números par e ímpar de sítios em geral, não apenas 17 ou 18 sítios, como pode sugerir nosso cálculo.

No limite de altas temperaturas, $\chi_\infty^* = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{k_B T \chi(T)}{N(g \mu_B)^2}$ também pode ser calculado de

Tabela 3.6 – Spin total s_0 , degenerescência g e χ_0^* (Eq. (3.11)) no EF de cadeias de 17 e 18 sítios, contendo uma impureza s_{imp} na borda.

$N = 17$				$N = 18$		
s_{imp}	s_0	$g(E_0)$	χ_0^*/N	s_0	$g(E_0)$	χ_0^*/N
1/2	1/2	2	0.014 476	0	1	0.000 000
1	1	3	0.038 216	1/2	2	0.013 889
3/2	3/2	4	0.073 529	1	3	0.037 037
2	2	5	0.117 647	3/2	4	0.069 444
5/2	5/2	6	0.171 569	2	5	0.111 111
3	3	7	0.235 294	5/2	6	0.162 037

forma similar. Nesse limite, nenhum estado é privilegiado, isto é, a exponencial $e^{-E/k_B T}$ presente nas somas (3.3) e (3.4) tende à unidade, o que resulta em

$$\chi_\infty^* = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{k_B T \chi(T)}{N(g\mu_B)^2} = \frac{\sum_{s,k} \frac{1}{12}(2s+1)[(2s+1)-1]}{N \sum_{s,k} (2s+1)}, \quad (3.13)$$

onde a soma presente no denominador representa a função de partição Z . Então, para realizar essa soma, basta que saibamos contar o número de estados degenerados pra cada valor de s , sem a necessidade da diagonalização do Hamiltoniano. Essa contagem pode ser feita iterativamente. Começa-se com um spin, vamos supor $s = 1/2$. Ao adicionar outro spin $1/2$, os subespaços criados por essa adição são os subespaços $s = 0$ e $s = 1$. Adicionamos novamente outro spin $1/2$, então os subespaços anteriores, $s = 0$ e $s = 1$, dão origem a outros subespaços, a saber, a $s = 1/2$ correspondente ao primeiro, $s = 0$, e aos subespaços $s = 1/2$ e $s = 3/2$ correspondentes ao segundo, $s = 1$. Logo, os subespaços de spin total da cadeia de três sítios são $s = 1/2$, duas vezes degenerado*, e $s = 3/2$, não degenerado. A adição de um outro spin $1/2$, resulta portanto nos subespaços $s = 0$, com degenerescência 2, $s = 1$ com degenerescência 3, e $s = 2$, não degenerado. Usando esse algoritmo, calculamos os subespaços e as correspondentes degenerescências para cadeia de tamanho e distribuição de spins quaisquer. A partir desses dados, calculamos a soma (3.13) para as cadeias de 17 e 18 sítios com impurezas s_{imp} na borda, cujos resultados apresentamos na Tab. 3.7. Observamos nos gráficos da Fig. 3.9 que os limites de temperatura infinita para $k_B T \chi / N(g\mu_B)^2$, da Tab. 3.7, não são alcançados mesmo para $k_B T = 2J$. O cálculo exato para $k_B T \gg 2J$ (resultados não presentes aqui), no entanto, confirmam nossa previsão.

Para finalizar esta seção, apresentamos os resultados do cálculo exato da entropia, Eq. (3.6), para cadeias de 17 e 18 sítios com impurezas. Mostramos na Fig. 3.10 a exponencial da entropia em função de $k_B T/J$, onde observamos comportamento similar para

*Aqui estamos nos referindo à degenerescência em s , não na energia.

Tabela 3.7 – $k_B T \chi / N (g \mu_B)^2$ no limite de alta temperatura para cadeias de 17 e 18 sítios com impureza na borda.

s_{imp}	$\chi_{\infty}^*(n = 17)$	$\chi_{\infty}^*(N = 18)$
1/2	0.250000	0.250000
1	0.274510	0.273148
3/2	0.308824	0.305555
2	0.352941	0.347222
5/2	0.406863	0.398148
3	0.470588	0.458333

as diversas cadeias com impurezas. A entropia é mínima para temperatura nula e cresce com a temperatura, à medida que o sistema ganha mais graus de liberdade. Quanto maior o valor da impureza s_{imp} , maior o valor da entropia, para cada temperatura, em virtude daquela aumentar o número de graus de liberdade do sistema (ver Eq. (3.6)).

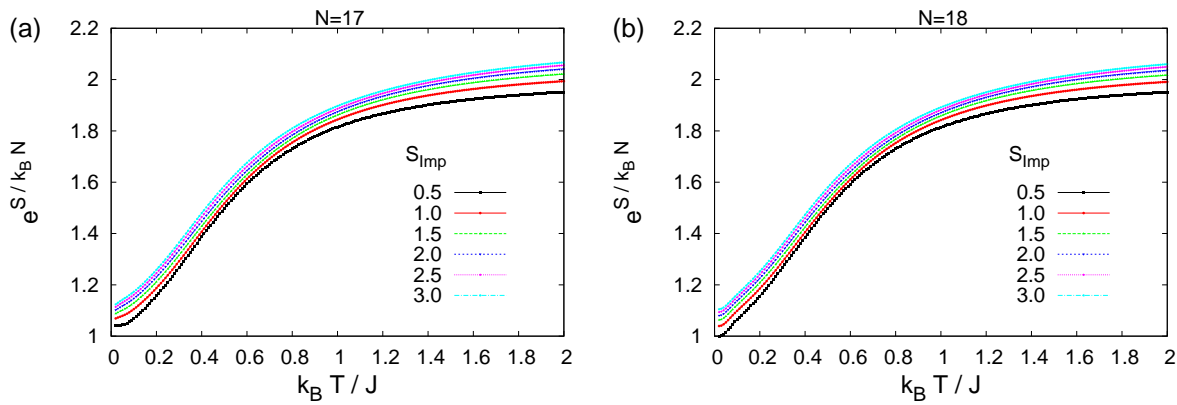


Figura 3.10 – Curvas de entropia em função da temperatura para diferentes impurezas na extremidade de uma cadeia com (a) 17 sítios e (b) 18 sítios.

O cálculo de $e^{\check{S}/k_B N}$ nos limites $k_B T/J \rightarrow 0$ e $k_B T/J \rightarrow \infty$ são imediatamente obtidos. Da Eq. (3.6), temos que

$$\exp\left(\frac{\check{S}}{k_B N}\right) = \exp\left(\frac{\langle E \rangle / k_B N}{T} + \ln Z\right) \quad (3.14)$$

$$= Z^{1/N} \exp\left(\frac{\langle E \rangle / k_B N}{T}\right). \quad (3.15)$$

No limite de temperatura nula,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = E_0 \quad (3.16)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_{s, s^z, k} e^{-E(s, s^z, k)/k_B T} = g(E_0) e^{-E_0/k_B T}, \quad (3.17)$$

onde $g(E_0)$ é a degenerescência do EF E_0 , dada na Tab. 3.6 para diversos valores de s_{imp} .

Portanto, a Eq. (3.14) é levada à forma

$$\lim_{T \rightarrow 0} \exp \left(\frac{\check{S}}{k_B N} \right) = g(E_0)^{1/N}. \quad (3.18)$$

O limite oposto, $k_B T/J \rightarrow \infty$, é obtido de forma similar, a saber

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \exp \left(\frac{\check{S}}{k_B N} \right) = g(s_{\text{imp}})^{1/N} 2^{(N-1)/N}, \quad (3.19)$$

sendo $g(s_{\text{imp}})$ a degenerescência no spin total da impureza.

Os dados do cálculo explícito das Eqs. (3.18) e (3.19), para as cadeias de 17 e 18 sítios com impurezas na borda, foram organizados na Tab. 3.8. Os dados da Tab. 3.8 conferem com aqueles inferidos através dos gráficos da Fig. 3.10.

Tabela 3.8 – Limites de temperatura nula e infinita de $e^{\check{S}/k_B N}$.

s_{imp}	$N = 17$		$N = 18$	
	$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\check{S}}{k_B N}$	$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\check{S}}{k_B N}$	$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\check{S}}{k_B N}$	$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\check{S}}{k_B N}$
1/2	1.041	2	1	2
1	1.067	2.048	1.039	2.046
3/2	1.085	2.083	1.063	2.079
2	1.099	2.111	1.080	2.104
5/2	1.111	2.134	1.094	2.126
3	1.121	2.153	1.105	2.144

3.6 Propriedades termodinâmicas de cadeias com ligações alternadas $J_1 - J_2$

Não existem soluções exatas de propriedades termodinâmicas baseadas no *ansatz* de Bethe para cadeias de spins 1/2 com ligações de troca alternadas $J_1 - J_2$, embora esses cálculos possam ser simulados usando TMRG e QMC para centenas de sítios com alguma incerteza. Nesta seção apresentamos cálculos exatos da susceptibilidade magnética, calor específico e entropia para cadeias de 18 spins 1/2 com ligações alternadas. Adotamos a notação da Seção 3.2, onde $J_1 = J$ e $\alpha = J_2/J$.

Para confrontar nossos resultados da susceptibilidade magnética, usamos uma proposta de expansão para ela de Johnston et. al (36). Nessa proposta, os autores utilizam dados de simulações de QMC de cadeias contendo 100 sítios e dados de simulações TMRG no

limite termodinâmico. Com os resultados das simulações e alguns vínculos impostos, como o de que a expansão reproduza os resultados da cadeia uniforme ($\alpha = 1$) e da cadeia de dímeros ($\alpha = 0$), os autores ajustam uma função nas variáveis α e $t = k_B T/J$ para a susceptibilidade magnética, resultando no seguinte formato:

$$\frac{\chi(\alpha, t)J}{Ng^2\mu_B^2} = \frac{e^{-\Delta_{\text{fit}}^*(\alpha)/t}}{4t} \mathcal{P}_{m(8)}^{(7)}(\alpha, t), \quad (3.20a)$$

$$\mathcal{P}_{m(8)}^{(7)}(\alpha, t) = \frac{\left[\sum_{n=0}^6 N_n/t^n \right] + (N_{71}\alpha + N_{72}\alpha^2)(\Delta_0^*/t)^y/t^7}{\left[\sum_{n=0}^7 D_n/t^n \right] + (D_{81}\alpha + D_{82}\alpha^2)(\Delta_0^*/t)^z e^{(\Delta_0^* - \Delta_{\text{fit}}^*)/t}/t^8}, \quad (3.20b)$$

$$\Delta_{\text{fit}}^*(\alpha) = 1 - \frac{1}{2}\alpha - 2\alpha^2 + \frac{3}{2}\alpha^3, \quad (3.20c)$$

$$\Delta_0^* = (1 - \alpha)^{3/4}(1 + \alpha)^{1/4} + g_1\alpha(1 - \alpha) + g_2\alpha^2(1 - \alpha^2), \quad (3.20d)$$

$$N_0 = D_0 = 1 \quad (3.20e)$$

$$N_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 N_{nm}\alpha^m \quad (n = 1 - 6), \quad (3.20f)$$

$$D_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 D_{nm}\alpha^m \quad (n = 1 - 7). \quad (3.20g)$$

onde N_n ($n = 0, \dots, 6$), D_n ($n = 0, \dots, 7$), N_{71} , N_{72} , D_{81} , D_{82} , y , z , g_1 , g_2 , N_{nm} e D_{nm} são os parâmetros de ajuste, baseados em um conjunto de dados de QMC e TMRG combinados contendo 2551 pontos, para 20 valores de α no intervalo $0.05 \leq \alpha \leq 0.995$ e diversas temperaturas no intervalo $0.01 \leq t \leq 10$. Esses parâmetros estão dados na Tab. 3.9.

Com o *fitting* pronto, foram feitas simulações QMC da susceptibilidade magnética de cadeias com 400 e 800 sítios para $\alpha = 0.98, 0.985, 0.99$ e 0.995 . A expansão proposta em (3.20) diferiu dessas simulações por no máximo 10^{-5} para $t \geq 0.01$.

Na Fig. 3.11 apresentamos resultados de nossas simulações para cadeias com 18 sítios, comparando-os com aqueles advindos da expansão (3.20). Nessa figura, os dados do cálculo exato são representados pelos pontos do gráfico, correspondentes às cadeias alternadas com parâmetros $\alpha = \{1.0; 0.6; 0.2; 0; -0.2; -0.6; -1.0\}$. Os dados oriundos da Eq. (3.20) foram representados pelas linhas e correspondem aos parâmetros $\alpha = \{1.0; 0.6; 0.2; 0\}$. Observamos que a maior discrepância entre os dados exatos ($N=18$) e os dados da Eq. (3.20) ocorrem para $\alpha = 1$, cuja diferença porcentual para uma dada temperatura é sempre inferior a 3%. A medida que o valor de α diminui, essa diferença também torna-se menor, até se anular para $\alpha = 0$. Isso porque as expressões (3.20) convergem melhor para $\alpha \ll 1$.

Também investigamos a cadeia alternada usando valores negativos do parâmetro α , intervalo para o qual a teoria proposta pela Ref. (36) perde a validade. Não observamos

Tabela 3.9 – Tabela extraída da Ref. (36). Parâmetros de ajuste para a susceptibilidade magnética de uma cadeia antiferromagnética de spins $1/2$ com ligações alternadas $J - \alpha J$.

Parâmetro	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
N_{1m}	0.63427990	-2.06777217	-0.70972219	4.89720885	-2.80783223
N_{2m}	0.18776962	-2.84847225	5.96899688	-3.85145137	0.64055849
N_{3m}	0.033603617	-0.75798175	4.137970390	-6.100241386	2.701116573
N_{4m}	0.0038611069	0.5750352896	-2.3359243110	2.934083364	-1.1756629304
N_{5m}	0.00027331430	-0.10724895512	0.40345647304	-0.48608843641	0.18972153852
N_{6m}	0	0.00578123759	-0.02313572892	0.02892774508	-0.01157325374
N_{7m}		$2.59870347 \cdot 10^{-7}$	$-2.39236193 \cdot 10^{-7}$		
D_{1m}	-0.11572010	-1.31777217	1.29027781	3.39720885	-2.80783223
D_{2m}	0.08705969	-1.44693321	5.09401919	-10.51861382	8.9765531
D_{3m}	0.00563137	0.65986015	-1.38069533	-0.09849603	7.54214913
D_{4m}	0.0010408866	0.1008789796	-0.9188446197	1.6052570070	-0.7511481272
D_{5m}	0.0000683286	-0.1410232710	0.6939435034	-0.9608700949	0.4106951428
D_{6m}	0	0.0367159872	-0.1540749976	0.1982667100	-0.0806430233
D_{7m}	0	-0.00314381636	0.01140642324	-0.01338139741	0.00511879053
D_{8m}		$1.25124679 \cdot 10^{-7}$	$-1.03824523 \cdot 10^{-7}$		
Parâmetro	$m = 5$	$m = 6$	$m = 7$	$m = 8$	$m = 9$
D_{2m}	5.75312680	-11.83647774	4.21174835		
D_{3m}	-22.31810507	27.60773633	-6.39966673	-15.69691721	13.37035665
Parâmetro	$m = 10$				
D_{3m}	-3.15881126				
g_1	g_2	y	z		
0.38658545	-0.20727806	4.69918784	3.55692695		

qualquer mudança significativa no comportamento da susceptibilidade magnética ao sair do regime antiferromagnético.

Calculamos o calor específico e a entropia para cadeia com ligações alternadas, resultados que apresentamos na Fig. 3.12. Na Fig. 3.12-(a) observamos que o valor máximo do calor específico ocorre para a cadeia de dímeros desacoplados ($\alpha = 0$). A exponencial da entropia, Fig. 3.12-(b), é máxima também para a cadeia de dímeros no intervalo $k_B T/J \gtrsim 0.36$, temperatura para a qual o calor específico é máximo nessa cadeia.

3.7 Spin $1/2$ - efeito do truncamento no espectro

Na Seção 3.1 analisamos o efeito do truncamento na precisão do cálculo da energia do EF. Não devemos esperar, entretanto, que o erro cometido no cálculo dos estados excitados seja o mesmo. Naquela oportunidade, implementamos o truncamento nos autoestados de mais baixa energia a cada iteração, em princípio, aqueles autoestados que originam os vetores da base mais importantes na iteração seguinte. Nesse sentido, esperamos que quanto mais energético for um autoestado, mais danoso será o efeito do truncamento no

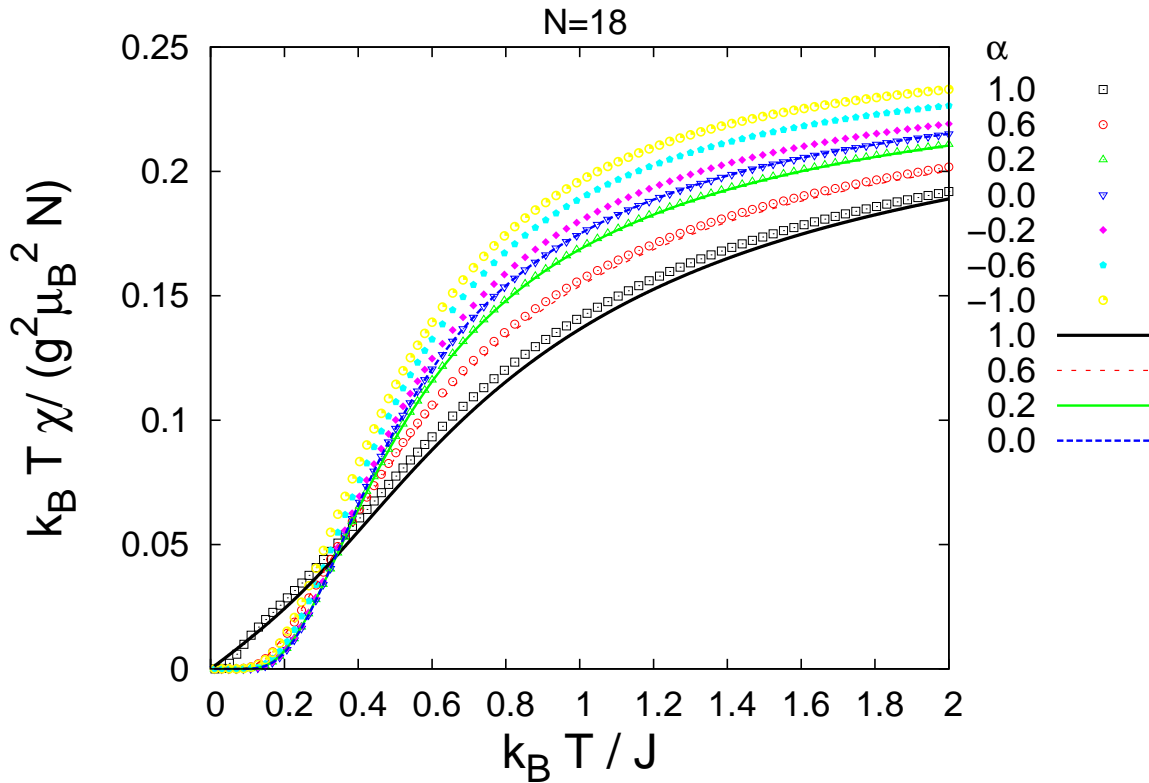


Figura 3.11 – Susceptibilidade magnética para cadeias com ligações alternadas $J - \alpha J$. Os pontos representam nossos dados obtidos numericamente a partir da diagonalização de cadeias com 18 sítios para diferentes valores do parâmetro α . As curvas foram calculadas através da Eq. (3.20).

mesmo. Para verificar essa observação, calculamos os primeiros 500 autoestados menos energéticos de uma cadeia de 20 sítios, para os quais conhecemos o espectro exato[†]. A Fig. 3.13 apresenta a diferença entre a energia E_i obtida com truncamento e o valor exato E_i^{Exato} , onde $i = 1, 2, 3, \dots$ indica a ordem crescente de energia.

Verificamos na Fig. 3.13 que nossa observação é satisfeita. A energia do EF, E_1 na figura, converge mais rapidamente que as demais. Além disso, a convergência das energias dos estados excitados é tão mais lenta quanto mais energéticos forem esses estados. Por isso, o uso do espectro para calcular propriedades termodinâmicas deve ser cauteloso. Nas Figs. 3.14 e 3.15 apresentamos o cálculo do calor específico e da susceptibilidade magnética para uma cadeia de 16 sítios, onde variamos o número de estados no truncamento e comparamos com o resultado exato. Utilizamos duas estratégias no procedimento de escolha dos estados no truncamento, a primeira consistiu de manter os estados menos energéticos e a segunda de fazer o contrário, manter os mais energéticos.

No truncamento de baixa energia, resultado mostrado nas Figs. 3.14-(a) e 3.15-(a), observamos que as curvas aproximadas sobrepõem a curva exata apenas na região de baixa

[†]O cálculo exato foi feito a partir do código que utiliza além das conservações de \hat{S}^z e \hat{S}^2 , a simetria de reflexão. Mais detalhes serão dados no Cap. 4.

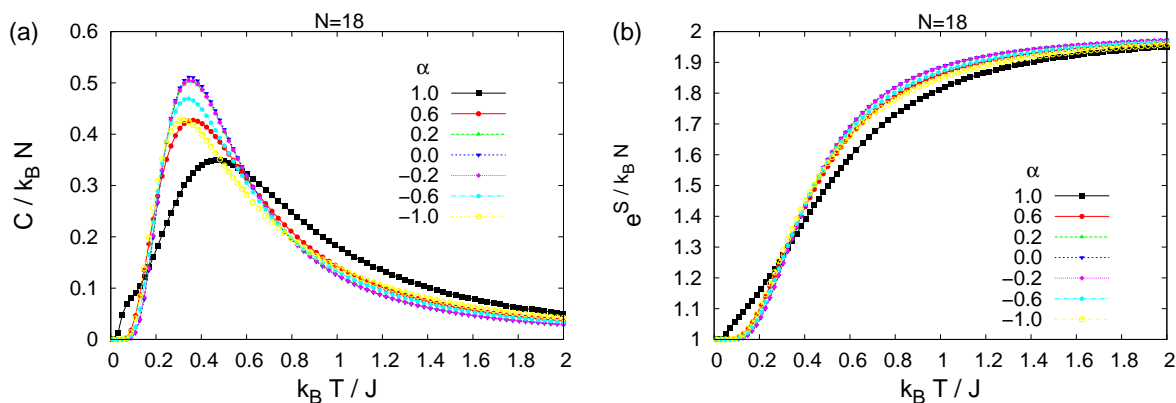


Figura 3.12 – (a) Calor específico e (b) entropia de cadeias de 18 sítios com ligações alternadas $J - \alpha J$ para diferentes valores de α .

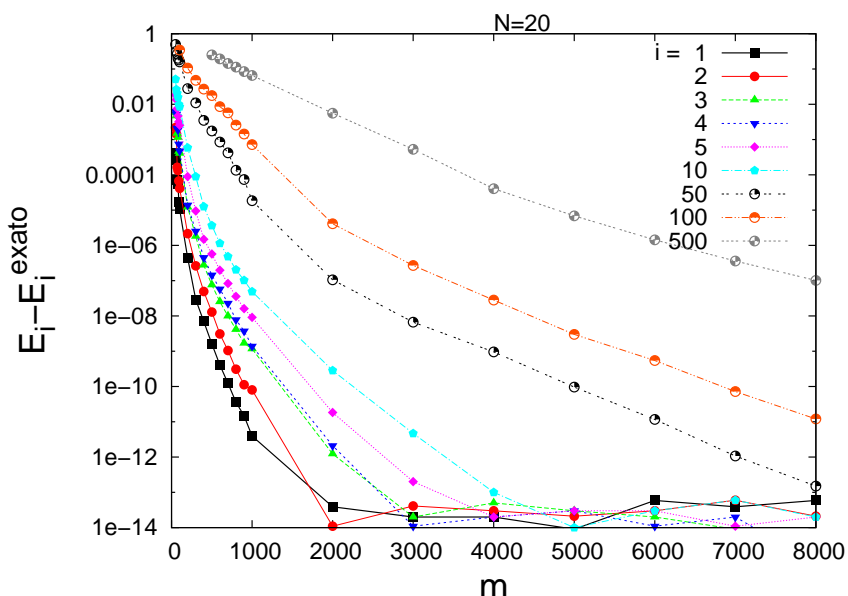


Figura 3.13 – Convergência do método iterativo para estados excitados de uma cadeia de 20 sítios. $E_i - E_i^{\text{exato}}$ (em escala logarítmica) em função do número de estados mantidos m .

temperatura. Também vemos que quanto maior o número de estados utilizados mais alta é a temperatura para a qual o resultado é consistente. Somente ao alcançar 6 000 estados, o resultado é satisfatório, com erro médio menor que 1% em toda faixa de temperatura. Esse número corresponde a 46.6% do total de estados não degenerados para essa cadeia.

Ao fazer o truncamento mantendo os estados mais energéticos (figs. 3.14-(b) e 3.15-(b)), observamos que o resultado nunca é satisfatório, mesmo para $m = 6\,000$. Poderíamos ter sido induzidos, pelo resultado anterior, que cada faixa de temperatura equivale a uma faixa bem definida do espectro, o que é uma ideia equivocada. Para o cálculo de propriedades termodinâmicas a altas temperaturas será preciso todo o espectro, o que só é possível para cadeias de poucos spins. Quando não for o caso, o método iterativo não fornecerá uma descrição adequada, pelo menos enquanto o critério de truncamento privilegiar faixas de energias. Existe na literatura um método numérico para calcular propriedades ter-

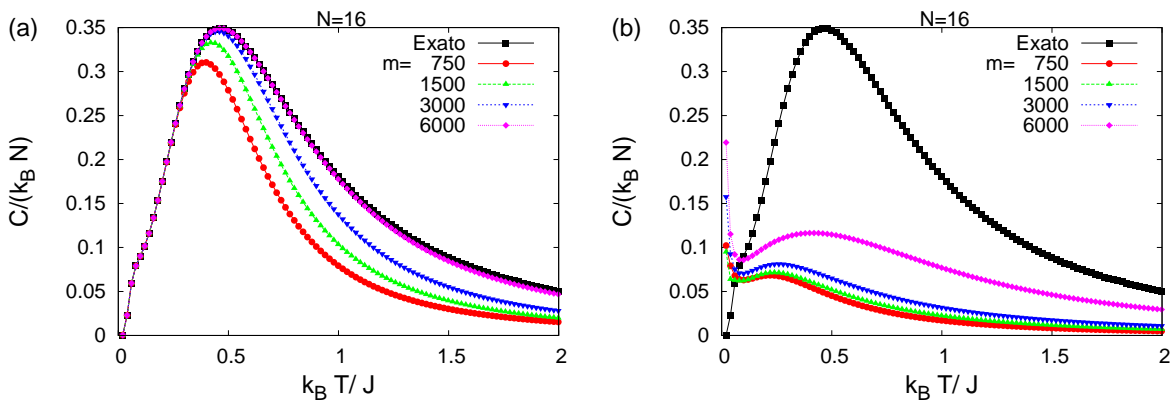


Figura 3.14 – Calor específico de uma cadeia de 16 sítios utilizando truncamento de estados de: (a) baixa energia; (b) alta energia.

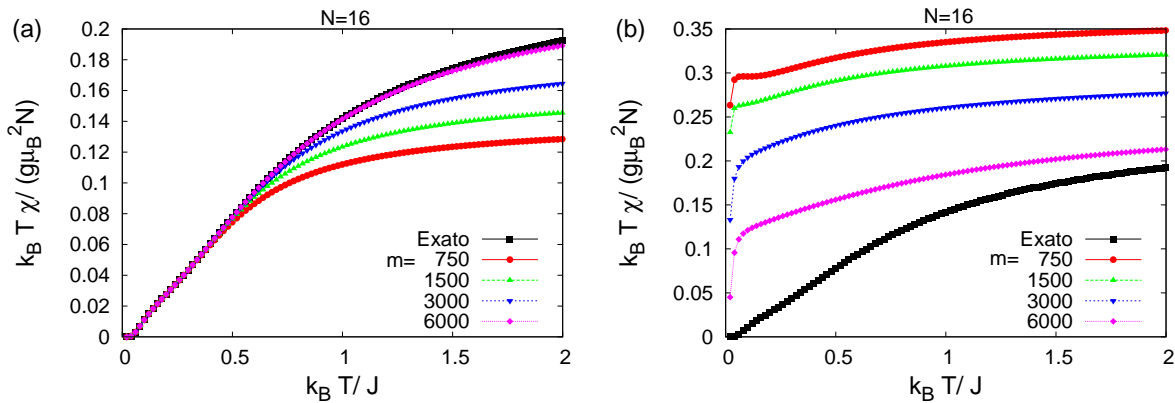


Figura 3.15 – Susceptibilidade magnética de uma cadeia de 16 sítios utilizando truncamento de estados de: (a) baixa energia; (b) alta energia.

modinâmicas para sistemas de baixa dimensionalidade, que usa a matriz densidade para proliferação dos estados (38). Baseada na DMRG, a TMRG (do inglês, *Transfer-Matrix density-matrix Renormalization-Group*) calcula a função de partição do sistema no limite termodinâmico a partir do maior autoestado da denominada matriz transferência. Os seus resultados são bastante satisfatórios com erros inferiores a 10^{-3} .

3.8 Correlação de spin entre sítios vizinhos na extremidade da cadeia

Nesta seção, apresentamos o cálculo da correlação entre os dois últimos (ou primeiros) sítios da cadeia, isto é, a correlação:

$$\begin{aligned} \langle s, s, i | \hat{S}_{N-1} \cdot \hat{S}_N | s, s, j \rangle = & \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\ & \left[\left(\frac{2s-1}{4} \right) \langle s - \frac{1}{2}, k_\alpha | \hat{S}_{N-1} | s - \frac{1}{2}, l_\beta \rangle \delta_{\alpha,1}^{\beta,1} - \right. \\ & s \sqrt{\frac{s}{s+1}} \langle s - \frac{1}{2}, k_\alpha | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, l_\beta \rangle \delta_{\alpha,1}^{\beta,2} - \\ & \sqrt{s(s+1)} \langle s - \frac{1}{2}, l_\beta | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, k_\alpha \rangle \delta_{\alpha,2}^{\beta,1} - \\ & \left. \frac{(2s+3)}{4} \langle s + \frac{1}{2}, k_\alpha | \hat{S}_{N-1} | s + \frac{1}{2}, l_\beta \rangle \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} \right], \end{aligned} \quad (3.21)$$

dada em termos das componentes dos autovetores, oriundos da diagonalização, e de dois tipos de elementos de matriz invariantes.

Limitamo-nos ao cálculo da correlação entre os dois últimos spins da cadeia, em virtude de sua viabilidade computacional. O cálculo da correlação entre spins quaisquer da cadeia exige a obtenção de invariantes que devem ser armazenados e atualizados a cada iteração do método, similar aqueles invariantes presentes na diagonalização da cadeia com condições de contorno periódicas (CCP). Esses invariantes tornam o custo computacional muito alto.

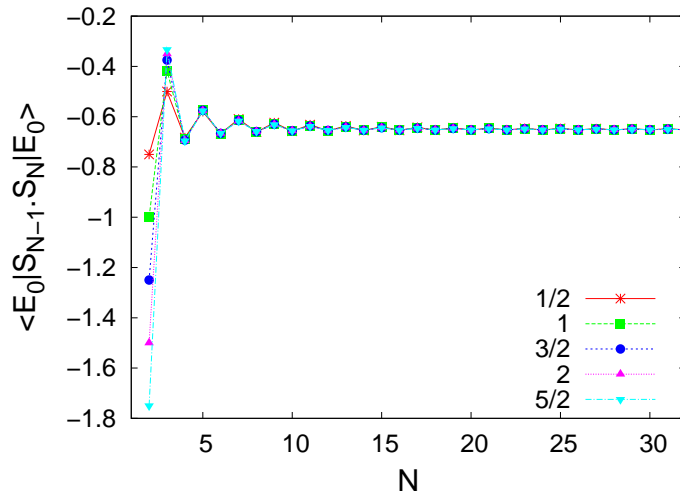


Figura 3.16 – Correlação entre os dois últimos spins de uma cadeia com uma impureza na extremidade, calculada no EF.

Na Fig. 3.16 apresentamos o resultado do cálculo numérico da correlação, Eq. (3.21), para o EF de cadeias com impurezas na extremidade, em função do número de sítios. Observamos que grandes oscilações dessa grandeza ocorrem para cadeias com número pequeno de sítios. À medida que a cadeia cresce, essa correlação torna-se aproximadamente constante, e depende fracamente do valor do spin substitucional colocado como impureza.

Na Fig. 3.17 mostramos o cálculo da correlação dada na Eq. (3.21), tomada entre o EF e os estados excitados do subespaço $s = 0$, de uma cadeia de 18 sítios. O resultado mostra que a correlação é alta, em valor absoluto, apenas para os estados menos energéticos, por isso, mais próximos do EF, que é representado pelo primeiro ponto do gráfico. Esse resultado ampara nossa escolha de truncamento por estados menos energéticos, uma vez que o cálculo da Eq. (3.21) é bastante similar ao cálculo dos elementos de matriz invariantes.

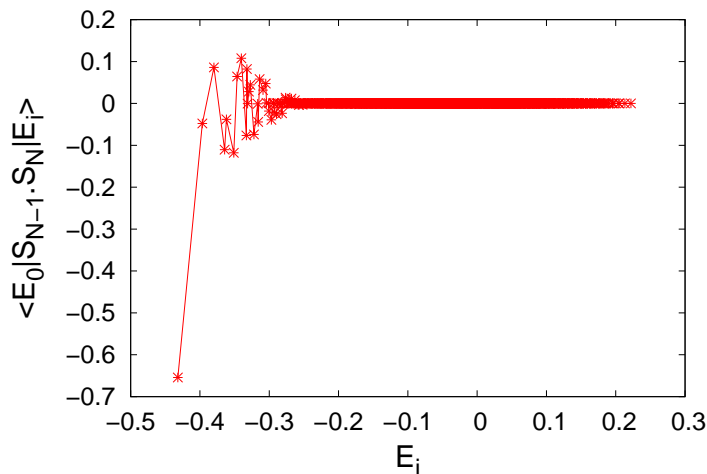


Figura 3.17 – Correlação entre os dois últimos spins da cadeia, tomada entre o EF e os estados excitados do subespaço $s = 0$, de uma cadeia de 18 sítios. O eixo horizontal representa a energia do estado excitado.

Utilizamos o cálculo da correlação para seleccionar os estados mantidos após o truncamento. Nessa implementação, um número definido de estados com maiores valores absolutos da correlação dos mesmos com o EF são preservados pelo truncamento. Não mostramos os resultados aqui, mas observamos que não houve diferença significativa na precisão das energias, em comparação com o procedimento de seleccionar os estados menos energéticos no truncamento.

3.9 Energia do estado fundamental de cadeias de spins $1/2$ e/ou 1

Nesta seção apresentamos alguns resultados para as cadeias de spins $1/2$ e 1 . Na Fig. 3.18 mostramos a energia do EF, E_0/NJ , em função do número de sítios N , para cadeias de spins 1 , com spins substitucionais s_{imp} na extremidade. Observamos que a presença dessa impureza, quando $s_{\text{imp}} > 1$, abaixa significativamente o valor da energia para as cadeias de poucos sítios. À medida que a cadeia aumenta, o efeito da impureza na energia se torna irrelevante.

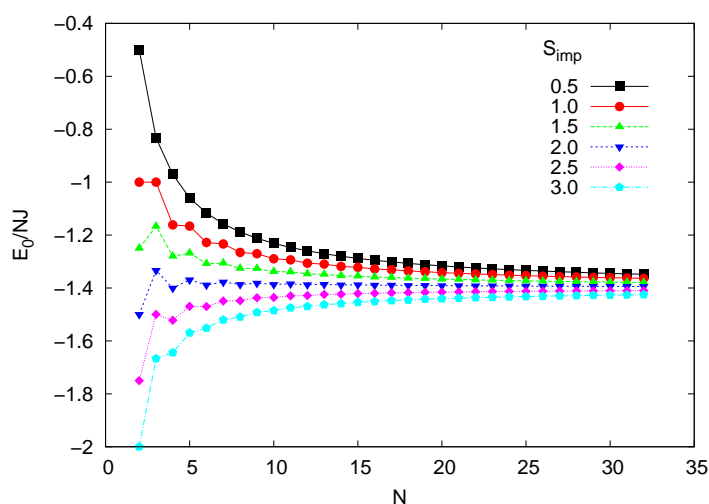


Figura 3.18 – Energia do EF de cadeias de spins 1 com uma impureza s_{imp} na extremidade.

Uma das motivações para estudarmos cadeias com diversas combinações de spins é a possibilidade de usar os resultados obtidos pelo nosso método, para comparar com aqueles advindos da DFT para o modelo de Heisenberg. Desde que o teorema de Hohenberg-Kohn foi demonstrado para o modelo de Heisenberg, têm sido formuladas aproximações para o funcional da energia do EF, na maioria dos casos aproximações locais (33, 39–41). Embora os resultados obtidos por esses funcionais tenham melhorado significativamente aqueles previstos pela teoria de CM, os desvios dos mesmos, em relação a valores conhecidos da energia do EF, são ainda significativos. Dessa forma, existe a necessidade de propor novos funcionais, o que demandará resultados exatos de sistemas finitos e, especialmente, inhomogêneos.

A seguir, comparamos os resultados das energias do EF, obtidas por meio dos funcionais propostos na Ref. (42), com os nossos dados para cadeias com spins $1/2$ e/ou 1 . Usamos os funcionais denominados de LSA-SW e LSA-DMRG. Esses funcionais são baseados na aproximação local de spin (LSA, do inglês *Local Spin Approximation*), onde são utilizadas

as expressões da energia do EF no limite termodinâmico propostas pela teoria de ondas de spin (SW) e pela DMRG.

Na Fig. 3.19 mostramos a dependência com N da energia do EF para cadeias homogêneas de spins $1/2$, cadeias homogêneas de spins 1 e cadeias alternadas de spins $1/2$ e 1 . Os dados produzidos pelo nosso método iterativo estão representados pelos pontos, enquanto que as aproximações locais são representadas pelas curvas (contínuas ou tracejadas).

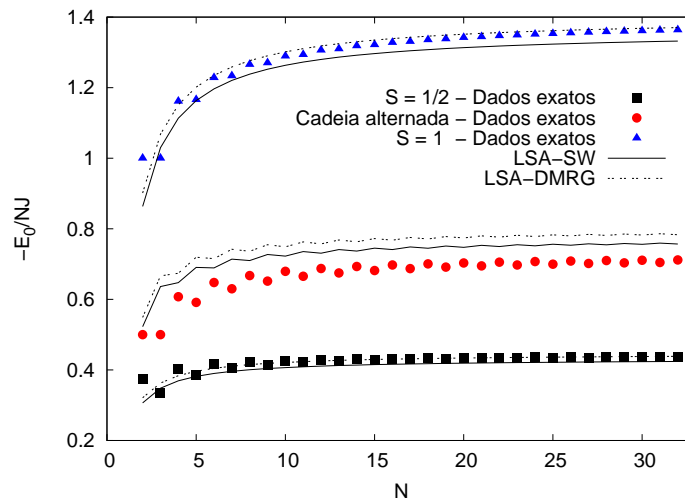


Figura 3.19 – Energia do EF em função do número de sítios, para cadeias homogêneas de spins $1/2$ (quadrados), cadeias homogêneas de spins 1 (círculos) e cadeias alternadas de spins $1/2$ e 1 (triângulos); obtidos pelo método iterativo. As curvas contínuas representam a LSA-SW e as curvas tracejadas a LSA-DMRG.

Inferimos das Fig. 3.19 que as aproximações são melhores para cadeias homogêneas, apresentando um desvio maior dos resultados exatos no caso da cadeia alternada. Para as cadeias homogêneas, observamos que a LSA-DMRG é sutilmente melhor que a LSA-SW, de acordo com os resultados apresentados na Ref. (42).

Investigamos uma situação onde a inomogeneidade do sistema é variada, para avaliar o comportamento das aproximações LSA. Na Fig. 3.20 mostramos a energia do EF de cadeias de 32 sítios, com distribuições diferentes de spins $1/2$ e 1 , em função da variável $\sigma = \frac{1}{2} \cdot N_{1/2} + 1 \cdot N_1$, onde N_s é o número de spins s na cadeia. Partimos da cadeia homogênea de spins $1/2$, que equivale a $\sigma = 16$, então substituímos um spin $1/2$ por outro spin 1 alternadamente nos sítios até obter spin total $\sigma = 24$, que corresponde à cadeia alternada. A partir de $\sigma = 24$, substituímos sucessivamente os spins $1/2$ restantes por spins 1 , até atingir a cadeia homogênea de spins 1 , equivalente a $\sigma = 32$. Observamos que os funcionais apresentam maior desvio em relação aos resultados exatos para a cadeia de spins alternados, $\sigma = 24$. Embora tenhamos que verificar em outros sistemas inomogêneos se esse comportamento dos funcionais LSA é repetido, acreditamos que em sistemas inomogêneos eles não devem reproduzir com precisão os resultados exatos. Por isso, faz-se

necessário buscar por novos funcionais, que não se limitem a aproximações locais, para melhorar a precisão dos valores da energia. Para a cadeia alternada de spins $1/2$ e 1 , vem sendo estudada uma proposta de novo funcional em nosso grupo de pesquisa [‡].

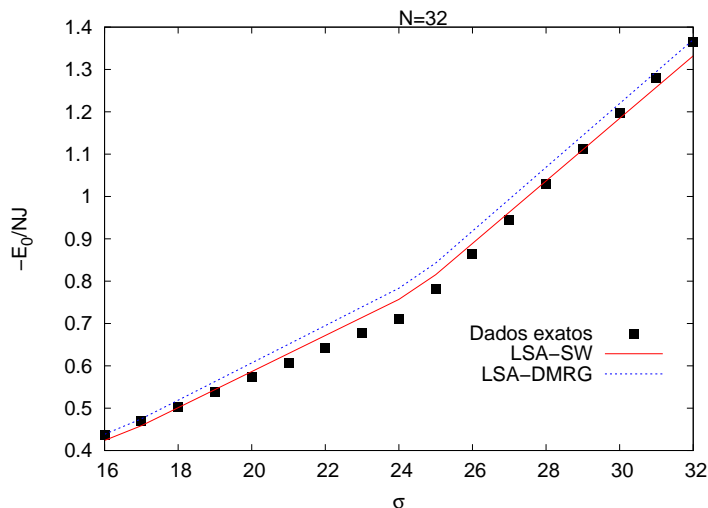


Figura 3.20 – Energia do EF para cadeias com 32 spins, distribuídos entre $1/2$ e 1 . $\sigma = 16$ corresponde à cadeia com 32 spins $1/2$ e $\sigma = 32$ corresponde à cadeia com 32 spins 1 . Os pontos se referem aos resultados numericamente exatos, enquanto que as curvas contínuas e tracejadas correspondem às aproximações LSA-SW e LSA-DMRG, respectivamente.

No próximo capítulo, descrevemos a implementação do método iterativo ao Hamiltoniano da escada de spins $1/2$ e apresentamos alguns resultados numéricos.

[‡]Rodrigo S. Veiga e Valter L. Líbero. Teoria do Funcional da Densidade Aplicada ao Modelo de Heisenberg Antiferrimagnético.

Capítulo 4

ESCADA DE SPINS

Em princípio, o método iterativo pode ser adaptado para sistemas com maior dimensionalidade, como redes quadradas ou escadas de spins. Neste capítulo, estendemos o método para diagonalizar o Hamiltoniano de Heisenberg para a escada de duas pernas, um sistema de baixa dimensionalidade de grande interesse teórico, por possibilitar, por exemplo, a investigação da validade da conjectura de Haldane em sistemas quase-bidimensionais (5). A escada de spins é também um sistema intermediário entre uma rede unidimensional e uma rede bidimensional, esta cujas propriedades de supercondutividade a altas temperaturas são alvo de intensos estudos (43). Inicialmente, exploramos as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z para diagonalizar o Hamiltoniano. Em seguida, exploramos também a simetria de reflexão, o que reduz a dimensão dos subespaços a serem diagonalizados. No final deste capítulo apresentamos os resultados das simulações.

4.1 Método iterativo usando as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z

4.1.1 Geometria

A vantagem de escolher a geometria da escada para uma rede de spins se deve à variedade de estruturas que podemos obter dependendo da distribuição dos acoplamentos entre os sítios. Sem esgotar as possibilidades de estruturas que a escada permite obter, apresentamos na Fig. 4.1 algumas de grande interesse.

Uma escada usual, onde foi escolhido o mesmo acoplamento J entre todos os sítios, é ilustrada na Fig. 4.1-(a). Na Fig. 4.1-(b), mostramos um exemplo de escada onde os acoplamentos entre as pernas da escada, nos degraus, são diferentes daqueles ao longo

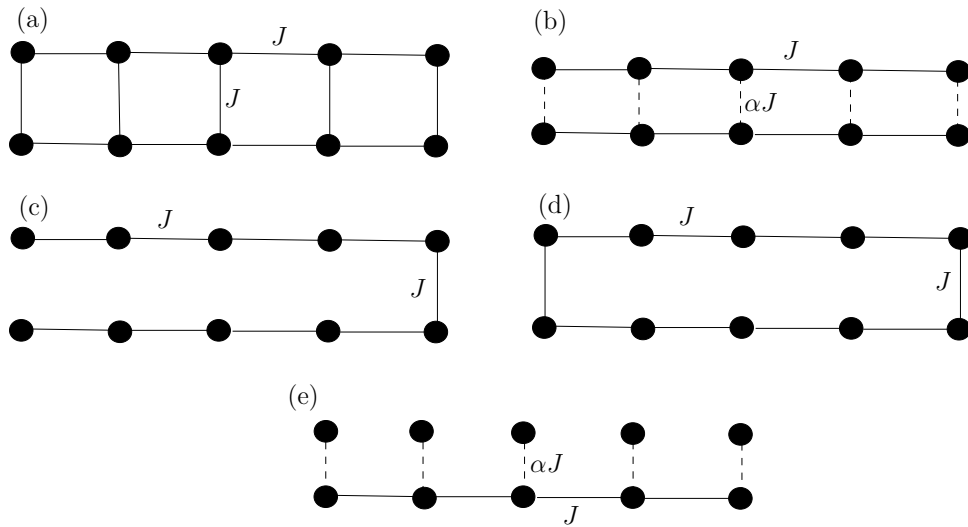


Figura 4.1 – Algumas geometrias possíveis para a escada, dependendo da distribuição do acoplamento entre os sítios (representados pelas linhas tracejadas): (a) escada usual; (b) escada com ligações distintas nos degraus em relação às das pernas; (c) cadeia com CCA; (d) cadeia com CCP; (e) cadeia de spins pendentes.

da mesma. Alguns compostos de cobre(II) dão origem a interações de troca tipo escada de spins como o dessas duas figuras (44). Podemos simular uma cadeia com condições de contorno abertas (CCA) anulando-se os acoplamentos ao longo dos degraus, com exceção de um deles na extremidade, como ilustra a Fig. 4.1-(c). A cadeia com condições de contorno periódicas (CCP), por sua vez, é obtida ao anular-se os acoplamentos ao longo dos degraus, exceto os das extremidades, como mostra a Fig. 4.1-(d). A diagonalização dos Hamiltonianos correspondentes a esses dois últimos sistemas deve fornecer resultados idênticos àqueles obtidos a partir do algoritmo desenvolvido no Cap. 2. Na Fig. 4.1-(e), apresentamos outra configuração de bastante interesse teórico, a cadeia de spins pendentes (*pendant chain*) (44). Nesse sistema, é possível impor acoplamentos ferromagnéticos (F) entre os spins pendentes e os spins da cadeia, para investigar se alguma propriedade tende ao de uma cadeia de spins 1, quando o acoplamento F é aumentado, isto é, quando tomamos $\alpha \ll -1$.

4.1.2 Hamiltoniano e vetores de base

Consideremos uma escada de spins, conforme ilustração dada na Fig. 4.2. Definimos o Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico para a escada, com L degraus ($2L$ sítios), por:

$$\hat{H}_L = \sum_{l=1}^{L-1} \left(J_{1,l} \hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{1,l+1} + J_{2,l} \hat{S}_{2,l} \cdot \hat{S}_{2,l+1} \right) + \sum_{l=1}^L J'_l \hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{2,l}, \quad (4.1)$$

onde consideramos interações entre primeiros vizinhos apenas. Na notação empregada, consideramos duas cadeias de spins (denotadas por 1 e 2) acopladas. O acoplamento de troca ao longo da cadeia denotamos por $J_{1,l}$ para a cadeia '1' e $J_{2,l}$ para a cadeia '2', enquanto que o acoplamento entre os sítios das duas cadeias (ao longo dos degraus da escada) denotamos por J'_l .

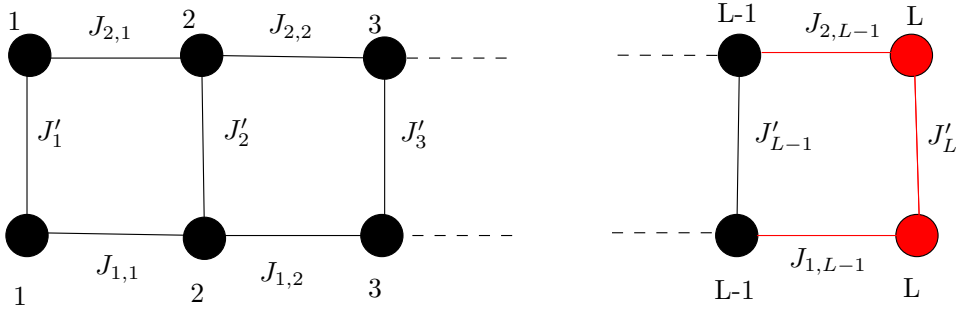


Figura 4.2 – Desenho esquemático da escada de spins.

A transformação do Hamiltoniano que define o processo iterativo é dada por:

$$\hat{H}_L = \hat{H}_{L-1} + J_{1,L-1} \hat{S}_{1,L-1} \cdot \hat{S}_{1,L} + J_{2,L-1} \hat{S}_{2,L-1} \cdot \hat{S}_{2,L} + J'_L \hat{S}_{1,L} \cdot \hat{S}_{2,L}. \quad (4.2)$$

Os vetores da base para diagonalizar \hat{H}_L são obtidos a partir do produto direto entre os autoestados de \hat{H}_{L-1} e os autoestados singlete e tripleto da rede de dois spins 1/2 (ilustrados em vermelho na Fig 4.2). Uma vez que os operadores \hat{S}^2 e \hat{S}^z comutam com \hat{H}_L , construímos uma base de autovetores que seja comum a estes operadores usando os coeficientes de Clebsch-Gordan. Essa base é dada pelos seguintes autovetores:

$$|s, s, 1\rangle = |s-1, s-1; \uparrow\uparrow\rangle \quad (4.3a)$$

$$|s, s, 2\rangle = \sqrt{\frac{1}{(s+1)(2s+3)}} |s+1, s-1; \uparrow\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2s+1}{2s+3}} |s+1, s+1; \downarrow\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2s+1}{(2s+2)(2s+3)}} |s+1, s; \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle \quad (4.3b)$$

$$|s, s, 3\rangle = -\sqrt{\frac{1}{s+1}} |s, s-1; \uparrow\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{s}{2s+2}} |s, s; \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle \quad (4.3c)$$

$$|s, s, 4\rangle = |s, s; \frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}}\rangle, \quad (4.3d)$$

onde já tomamos $s^z = s$, visto que a energia não depende da magnetização em um dado subespaço de spin total s . Ainda cabe ressaltar que na notação adotada, a cada par de spins *up* e *down* expressos do lado direito em (4.3), o primeiro spin corresponde à cadeia '1' e o segundo à cadeia '2'.

4.1.3 Elementos de matriz do Hamiltoniano e invariantes

Precisamos calcular os elementos de matriz de \hat{H}_L na base dada em (4.3). São dez os tipos de elementos de matriz a serem calculados, correspondentes a todas as combinações entre os autovetores da base, já considerando a hermiticidade do Hamiltoniano; um deles porém é nulo. Uma vez que o procedimento de obtenção dos elementos de matriz \hat{H}_L é análogo ao caso unidimensional, omitiremos alguns passos e enunciaremos os resultados diretamente. Os dez elementos de matriz são dados por:

$$\begin{aligned} \langle 1|\hat{H}_L|1\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s-1) + \frac{J_L'}{4} \right) \delta_{i,j} + \\ &\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s-1, s-1, j\rangle + \\ &\frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s-1, s-1, j\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{H}_L|2\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s+1) + \frac{J_L'}{4} \right) \delta_{i,j} + \\ &\frac{1}{(s+1)(2s+3)} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s+1, s-1, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s+1, s-1, j\rangle \right] - \\ &\sqrt{\frac{2s+1}{2(s+1)^2(2s+3)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^-|s+1, s, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^-|s+1, s, j\rangle \right] - \\ &\frac{2s+1}{2s+3} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s+1, s+1, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s+1, s+1, j\rangle \right] - \\ &\sqrt{\frac{(2s+1)^2}{(2s+2)(2s+3)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{1,L-1}^+|s+1, s, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{2,L-1}^+|s+1, s, j\rangle \right] - \\ &\sqrt{\frac{2s+1}{2(s+1)^2(2s+3)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{1,L-1}^+|s+1, s-1, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{2,L-1}^+|s+1, s-1, j\rangle \right] - \\ &\sqrt{\frac{(2s+1)^2}{(2s+2)(2s+3)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{1,L-1}^-|s+1, s+1, j\rangle + \right. \\ &\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{2,L-1}^-|s+1, s+1, j\rangle \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned}
\langle 3|\hat{H}_L|3\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} + \\
&\frac{1}{s+1} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^z | s, s-1, j \rangle + \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^z | s, s-1, j \rangle \right] - \\
&\sqrt{\frac{s}{2(s+1)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^- | s, s, j \rangle + \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^- | s, s, j \rangle \right] - \\
&\sqrt{\frac{s}{2(s+1)^2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s, s, i | \hat{S}_{1,L-1}^+ | s, s-1, j \rangle + \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s, s, i | \hat{S}_{2,L-1}^+ | s, s-1, j \rangle \right].
\end{aligned} \tag{4.6}$$

$$\langle 4|\hat{H}_L|4\rangle = \left(E_{L-1}^i(s) - \frac{3}{4}J'_L \right) \delta_{i,j} \tag{4.7}$$

$$\begin{aligned}
\langle 1|\hat{H}_L|2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{(s+1)(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^z | s+1, s-1, j \rangle + \right. \\
&\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^z | s+1, s-1, j \rangle \right] - \\
&\sqrt{\frac{2s+1}{(2s+2)(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^- | s+1, s, j \rangle + \right. \\
&\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^- | s+1, s, j \rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}
\langle 1|\hat{H}_L|3\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{s+1}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^z | s, s-1, j \rangle + \right. \\
&\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^z | s, s-1, j \rangle \right] + \\
&\sqrt{\frac{s}{2s+2}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^- | s, s, j \rangle + \right. \\
&\left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^- | s, s, j \rangle \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 1|\hat{H}_L|4\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[-J_{1,L-1} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{1,L-1}^- | s, s, j \rangle + \right. \\
&\left. J_{2,L-1} \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_{2,L-1}^- | s, s, j \rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2|\hat{H}_L|3\rangle = & -\sqrt{\frac{1}{(s+1)^2(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s, s-1, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s, s-1, j\rangle \right] + \\
& \sqrt{\frac{s}{2(s+1)^2(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^-|s, s, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^-|s, s, j\rangle \right] + \\
& \sqrt{\frac{s(2s+1)}{(2s+2)(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{1,L-1}^+|s, s, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{2,L-1}^+|s, s, j\rangle \right] + \\
& \sqrt{\frac{2s+1}{2(s+1)^2(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{1,L-1}^+|s, s-1, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{2,L-1}^+|s, s-1, j\rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.10}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2|\hat{H}_L|4\rangle = & \sqrt{\frac{1}{2(s+1)(2s+3)}} \left[-\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^-|s, s, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^-|s, s, j\rangle \right] + \\
& \sqrt{\frac{2s+1}{2(2s+3)}} \left[\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{1,L-1}^+|s, s, j\rangle - \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s+1, s+1, i|\hat{S}_{2,L-1}^+|s, s, j\rangle \right] - \\
& \sqrt{\frac{2s+1}{4(s+1)(2s+3)}} \left[J_{1,L-1} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s, s, j\rangle - \right. \\
& \left. J_{2,L-1} \langle s+1, s, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s, s, j\rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
\langle 3|\hat{H}_L|4\rangle = & -\sqrt{\frac{1}{2(s+1)}} \left[-\frac{J_{1,L-1}}{2} \langle s, s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}^-|s, s, j\rangle + \right. \\
& \left. \frac{J_{2,L-1}}{2} \langle s, s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}^-|s, s, j\rangle \right] + \\
& \sqrt{\frac{s}{2(2s+2)}} \left[J_{1,L-1} \langle s, s, i|\hat{S}_{1,L-1}^z|s, s, j\rangle - \right. \\
& \left. J_{2,L-1} \langle s, s, i|\hat{S}_{2,L-1}^z|s, s, j\rangle \right].
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Em termos dos elementos de matriz invariantes obtemos:

$$\begin{aligned}
\langle 1|\hat{H}_L|1\rangle = & \left(E_{L-1}^i(s-1) + \frac{J_L'}{4} \right) \delta_{i,j} + \\
& \frac{1}{2}(s-1) \left(J_{1,L-1} \langle s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}||s-1, j\rangle + J_{2,L-1} \langle s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}||s-1, j\rangle \right)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\langle 2|\hat{H}_L|2\rangle = \left(E_{L-1}^i(s+1) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} - \frac{1}{2}(s+2) \left(J_{1,L-1}\langle s+1, i|\hat{S}_{1,L-1}|s+1, j\rangle + J_{2,L-1}\langle s+1, i|\hat{S}_{2,L-1}|s+1, j\rangle \right) \quad (4.14)$$

$$\langle 3|\hat{H}_L|3\rangle = \left(E_{L-1}^i(s) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} - \frac{1}{2} \left(J_{1,L-1}\langle s, i|\hat{S}_{1,L-1}|s, j\rangle + J_{2,L-1}\langle s, i|\hat{S}_{2,L-1}|s, j\rangle \right) \quad (4.15)$$

$$\langle 4|\hat{H}_L|4\rangle = \left(E_{L-1}^i(s) - \frac{3}{4}J'_L \right) \delta_{i,j} \quad (4.16)$$

$$\langle 1|\hat{H}_L|2\rangle = 0 \quad (4.17)$$

$$\langle 1|\hat{H}_L|3\rangle = -\frac{1}{2}\sqrt{(2s-1)(s+1)} \left(J_{1,L-1}\langle s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}|s, j\rangle + J_{2,L-1}\langle s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}|s, j\rangle \right) \quad (4.18)$$

$$\langle 1|\hat{H}_L|4\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{s(2s-1)} \left(J_{1,L-1}\langle s-1, i|\hat{S}_{1,L-1}|s, j\rangle - J_{2,L-1}\langle s-1, i|\hat{S}_{2,L-1}|s, j\rangle \right) \quad (4.19)$$

$$\langle 2|\hat{H}_L|3\rangle = -\frac{1}{2}\sqrt{s(2s+3)} \left(J_{1,L-1}\langle s, j|\hat{S}_{1,L-1}|s+1, i\rangle + J_{2,L-1}\langle s, j|\hat{S}_{2,L-1}|s+1, i\rangle \right) \quad (4.20)$$

$$\langle 2|\hat{H}_L|4\rangle = -\frac{1}{2}\sqrt{(s+1)(2s+3)} \left(J_{1,L-1}\langle s, j|\hat{S}_{1,L-1}|s+1, i\rangle - J_{2,L-1}\langle s, j|\hat{S}_{2,L-1}|s+1, i\rangle \right) \quad (4.21)$$

$$\langle 3|\hat{H}_L|4\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{s(s+1)} \left(J_{1,L-1}\langle s, i|\hat{S}_{1,L-1}|s, j\rangle - J_{2,L-1}\langle s, i|\hat{S}_{2,L-1}|s, j\rangle \right). \quad (4.22)$$

Deixamos para explicitar os invariantes em termos de autovetores no Apêndice B (ver pág. 123).

4.1.4 Incluindo interação entre primeiros vizinhos diagonais na escada

Com a experiência que adquirimos ao implementar o método iterativo de diagonalização para a cadeia e a escada de spins, alguns outros tipos de geometrias são facilmente adaptadas. Por exemplo, consideremos a escada com interação entre primeiros vizinhos diagonais definida pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_L = \sum_{l=1}^{L-1} \left(J_{1,l}\hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{1,l+1} + J_{2,l}\hat{S}_{2,l} \cdot \hat{S}_{2,l+1} \right) + \sum_{l=1}^L J'_l\hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{2,l} + \sum_{l=1}^{L-1} J^d_{1,l}\hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{2,l+1} + \sum_{l=1}^{L-1} J^d_{2,l}\hat{S}_{2,l} \cdot \hat{S}_{1,l+1}, \quad (4.23)$$

onde incluímos dois tipos de ligação na escada. Na Fig. 4.3 ilustramos a geometria dessa escada.

Novas topologias são permitidas ao incluir essas ligações adicionais, como por exemplo aquelas mostradas na Fig. 4.4. A primeira delas, mostrada na Fig. 4.4-(a), corresponde à escada com ligações cruzadas usual. No lado esquerdo da Fig. 4.4-(b), mostramos a geometria de uma escada com algumas vacâncias nas ligações, que corresponde à cadeia com interações de segundos vizinhos (*next-nearest chain*), ilustrada do lado direito. Esse modelo é usado para estudar os efeitos do aumento da dimensionalidade da rede. Experimentalmente, o composto $\text{Cu}(\text{H}_2\text{HCl}_3)$ apresenta propriedades compatíveis com a cadeia de interações de segundos vizinhos (44). Outras duas geometrias conseguidas a partir da escada de spins são mostradas nas Figs. 4.4-(c) e (d): uma cadeia de trímeros (44) e a cadeia zig-zag (45). Para ambas, mostramos no lado esquerdo a geometria da escada com ligações apropriadas, cuja geometria é familiarmente apresentada na forma mostrada do lado direito. Para a primeira delas, podemos citar o composto $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, com $\text{A}=\{\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}\}$, estudado experimentalmente. Embora não esboçado na Fig. 4.4, citamos ainda a escada espiral de Heisenberg, com estudos de Monte Carlo Quântico na literatura (46, 47) e a escada com acoplamentos divergentes (48).

É importante ressaltar que o estudo de geometrias novas, não encontradas na literatura, pode constituir-se em um laboratório para descobrir sistemas com propriedades singulares, possibilitando posteriormente o desenvolvimento de substâncias com propriedades prescritas. Nesse ponto de vista, a geometria da escada de spins abre um leque grande de possibilidades de novas topologias.

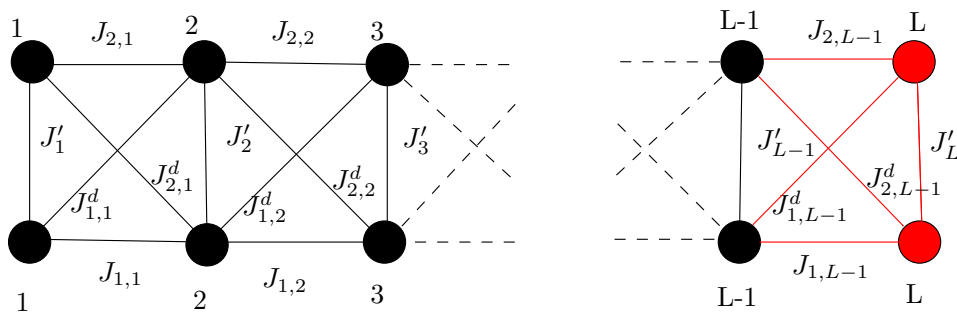


Figura 4.3 – Desenho esquemático para a escada de spins que inclui interação J^d entre primeiros vizinhos diagonais.

A forma do Hamiltoniano que define o processo iterativo inclui dois termos além daqueles que aparecem na Eq. (4.2), isto é

$$\hat{H}_L = \hat{H}_{L-1} + J_{1,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{1,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{1,L} + J_{2,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{2,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L} + J'_L \hat{\mathbf{S}}_{1,L} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L} + J^d_{1,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{1,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L} + J^d_{2,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{2,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{1,L}, \quad (4.24)$$

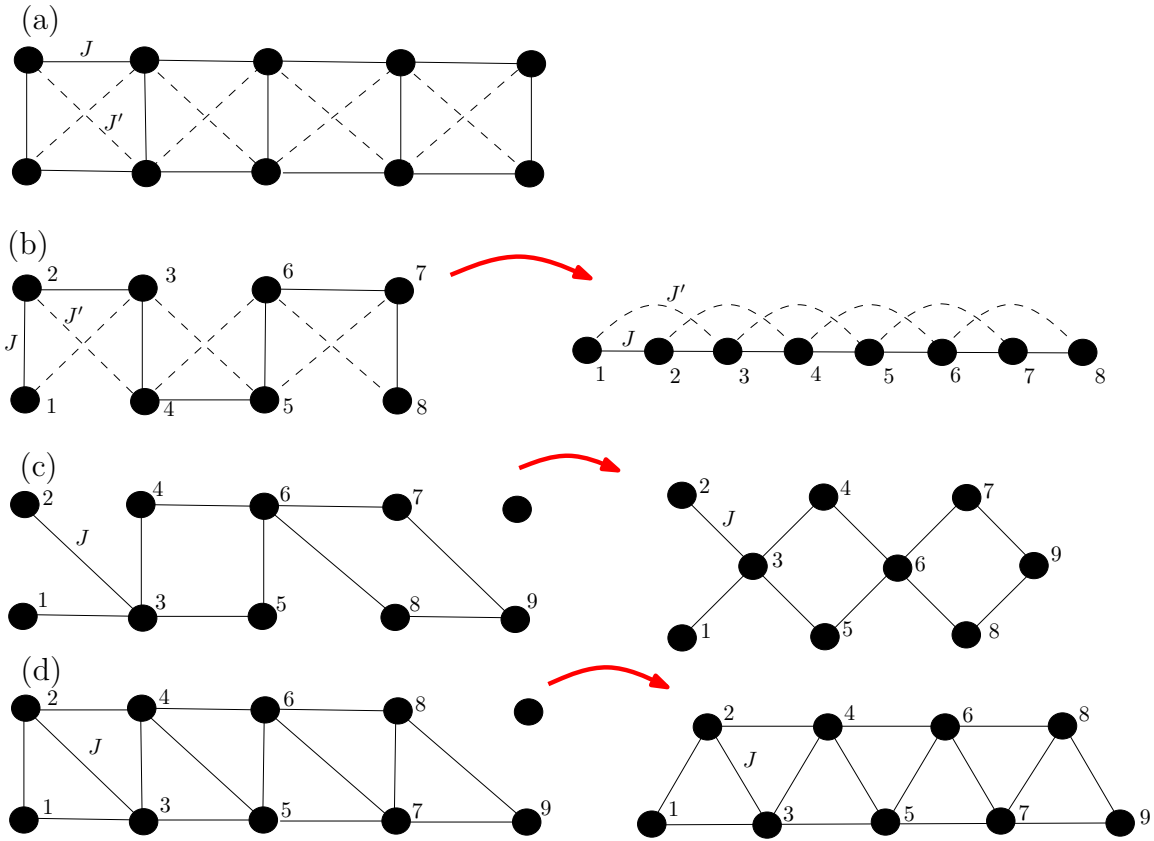


Figura 4.4 – Apresentamos algumas geometrias possíveis para a escada, dependendo da distribuição do acoplamento entre os sítios.

de tal forma que podemos escrever então

$$\hat{H}_L = \hat{H}_L^{\text{escada}} + \hat{\mathcal{W}}_L,$$

onde

$$\hat{H}_{L-1}^{\text{escada}} = \hat{H}_{L-1} + J_{1,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{1,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{1,L} + J_{2,L-1} \hat{\mathbf{S}}_{2,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L} + J'_L \hat{\mathbf{S}}_{1,L} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L}$$

e

$$\hat{\mathcal{W}}_L = J_{1,L-1}^d \hat{\mathbf{S}}_{1,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{2,L} + J_{2,L-1}^d \hat{\mathbf{S}}_{2,L-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{1,L}.$$

O termo $\hat{H}_L^{\text{escada}}$ é exatamente o Hamiltoniano (4.2), cujos elementos de matriz já sabemos calcular (Eqs. (4.13)–(4.22)). Por isso, precisamos apenas calcular os elementos de matriz do operador $\hat{\mathcal{W}}_L$, que são obtidos a partir dos mesmos invariantes que foram usados nas Eqs. (4.13)–(4.22).

Já em termos dos elementos de matriz invariantes, temos que

$$\begin{aligned} \langle 1|\hat{H}_L|1\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s-1) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} + \\ &\frac{1}{2}(s-1) \left[(J_{1,L-1} + J_{1,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{1,L-1} || s-1, j \rangle + \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} + J_{2,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{2,L-1} || s-1, j \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{H}_L|2\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s+1) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} - \\ &\frac{1}{2}(s+2) \left[(J_{1,L-1} + J_{1,L-1}^d) \langle s+1, i || \hat{S}_{1,L-1} || s+1, j \rangle + \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} + J_{2,L-1}^d) \langle s+1, i || \hat{S}_{2,L-1} || s+1, j \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \langle 3|\hat{H}_L|3\rangle &= \left(E_{L-1}^i(s) + \frac{J'_L}{4} \right) \delta_{i,j} - \\ &\frac{1}{2} \left[(J_{1,L-1} + J_{1,L-1}^d) \langle s, i || \hat{S}_{1,L-1} || s, j \rangle + \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} + J_{2,L-1}^d) \langle s, i || \hat{S}_{2,L-1} || s, j \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\langle 4|\hat{H}_L|4\rangle = \left(E_{L-1}^i(s) - \frac{3}{4}J'_L \right) \delta_{i,j} \quad (4.28)$$

$$\langle 1|\hat{H}_L|2\rangle = 0 \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \langle 1|\hat{H}_L|3\rangle &= -\frac{1}{2}\sqrt{(2s-1)(s+1)} \left[(J_{1,L-1} + J_{1,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{1,L-1} || s, j \rangle + \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} + J_{2,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{2,L-1} || s, j \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \langle 1|\hat{H}_L|4\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{s(2s-1)} \left[(J_{1,L-1} - J_{1,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{1,L-1} || s, j \rangle - \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} - J_{2,L-1}^d) \langle s-1, i || \hat{S}_{2,L-1} || s, j \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{H}_L|3\rangle &= -\frac{1}{2}\sqrt{s(2s+3)} \left[(J_{1,L-1} + J_{1,L-1}^d) \langle s, j || \hat{S}_{1,L-1} || s+1, i \rangle + \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} + J_{2,L-1}^d) \langle s, j || \hat{S}_{2,L-1} || s+1, i \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{H}_L|4\rangle &= -\frac{1}{2}\sqrt{(s+1)(2s+3)} \left[(J_{1,L-1} - J_{1,L-1}^d) \langle s, j || \hat{S}_{1,L-1} || s+1, i \rangle - \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} - J_{2,L-1}^d) \langle s, j || \hat{S}_{2,L-1} || s+1, i \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \langle 3|\hat{H}_L|4\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{s(s+1)} \left[(J_{1,L-1} - J_{1,L-1}^d) \langle s, i || \hat{S}_{1,L-1} || s, j \rangle - \right. \\ &\left. (J_{2,L-1} - J_{2,L-1}^d) \langle s, i || \hat{S}_{2,L-1} || s, j \rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Podemos perceber que os elementos de matriz dados nas Eqs. (4.25)-(4.34) diferem daqueles apresentados nas Eqs. (4.13)-(4.22) apenas pela substituição dos valores $J_{1,L-1}$ e $J_{2,L-1}$ por uma combinação adequada destes últimos com os valores dos acoplamentos que foram introduzidos: $J_{1,L-1}^d$ e $J_{2,L-1}^d$. Dessa forma, para adequar o programa da escada e incluir as novas interações, não precisaremos calcular novos invariantes, mas apenas fazer poucas alterações no cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano.

4.2 Escada com simetria de reflexão

Desde a introdução do método iterativo no Cap. 2 até agora, temos explorado duas simetrias: as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z . Nenhuma restrição extra foi imposta para que as usássemos, além da isotropia no acoplamento de troca. Entretanto, outras simetrias podem ser utilizadas, dependendo das condições de contorno ou da distribuição dos valores dos acoplamentos J por exemplo. Quanto maior o número de simetrias do problema, menos custosa é sua diagonalização, uma vez que são menores as dimensões dos subespaços em que o Hamiltoniano é calculado. Veremos a seguir a descrição do método ao usar a reflexão, cuja interpretação desta na geometria do sistema é ilustrada na Fig. 4.5.

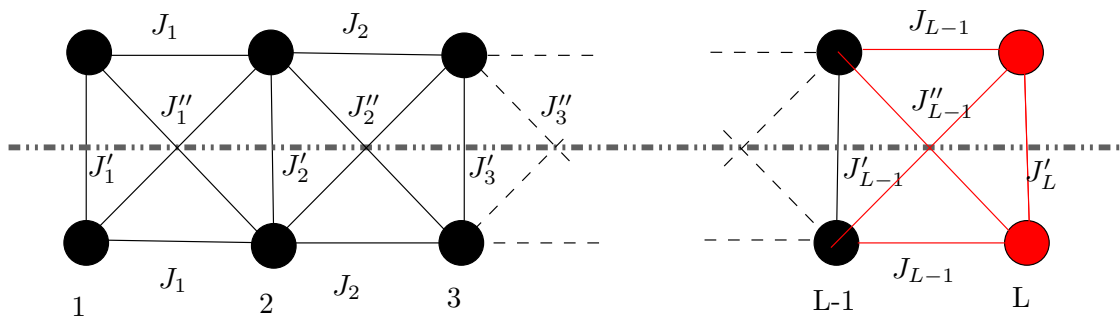


Figura 4.5 – Escada de spins com acoplamentos cruzados, onde ilustramos a presença da simetria de reflexão pelo plano horizontal tracejado.

4.2.1 Vetores de base para usar simetria de reflexão

O Hamiltoniano da escada de spins com acoplamentos cruzados que explora simetria de reflexão é definido como em (4.23), com a imposição $J_{1,l} = J_{2,l} = J_l$, isto é,

$$\hat{H}_L = \sum_{l=1}^{L-1} J_l \left(\hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{1,l+1} + \hat{S}_{2,l} \cdot \hat{S}_{2,l+1} \right) + \sum_{l=1}^L J'_l \hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{2,l} + \sum_{l=1}^{L-1} J''_l \left(\hat{S}_{1,l} \cdot \hat{S}_{2,l+1} + \hat{S}_{2,l} \cdot \hat{S}_{1,l+1} \right). \quad (4.35)$$

Dessa forma, podemos ainda escrever:

$$\begin{aligned} \hat{H}_L = & \hat{H}_{L-1} + J'_L \hat{S}_L \cdot \hat{S}'_L + J_{L-1} \left(\hat{S}_{1,L-1} \cdot \hat{S}_{1,L} + \hat{S}_{2,L-1} \cdot \hat{S}_{2,L} \right) + \\ & J''_{L-1} \left(\hat{S}_{1,L-1} \cdot \hat{S}_{2,L} + \hat{S}_{2,L-1} \cdot \hat{S}_{1,L} \right), \end{aligned} \quad (4.36)$$

definindo a transformação que permite a diagonalização iterativa do Hamiltoniano.

A implementação da simetria de reflexão no método iterativo consiste basicamente em reconhecer que a base de vetores do problema tem paridade bem definida. Quando a escada tiver apenas dois spins (para iniciar o método iterativo), os autovetores de \hat{H}_2 são os estados singleto e tripleto,

$$|s = 0, s = 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.37)$$

$$|s = 1, s = 1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle. \quad (4.38)$$

Observe que uma reflexão na rede neste caso consiste em trocar um spin pelo outro. Os autovetores da rede refletida são dados então por:

$$|s = 0, s = 0, 1\rangle_R = \hat{\mathcal{R}}|s = 0, s = 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) = -|s = 0, s = 0, 1\rangle \quad (4.39)$$

$$|s = 1, s = 1, 1\rangle_R = \hat{\mathcal{R}}|s = 1, s = 1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle = +|s = 1, s = 1, 1\rangle, \quad (4.40)$$

ou seja, o autoestado singleto é ímpar enquanto que o autoestado tripleto é par sob uma reflexão.

Ao adicionarmos outros dois spins à rede, tomamos o produto direto dos autovetores singleto e tripleto do primeiro par de sítios com aqueles do segundo par de sítios. O produto direto gera um conjunto de vetores com paridade bem definida ($|\text{par}\rangle \otimes |\text{par}\rangle = |\text{ímpar}\rangle \otimes |\text{ímpar}\rangle = |\text{par}\rangle$, $|\text{par}\rangle \otimes |\text{ímpar}\rangle = |\text{ímpar}\rangle \otimes |\text{par}\rangle = |\text{ímpar}\rangle$). Uma vez que a ação do Hamiltoniano em um vetor da base não muda a sua paridade, elementos de matriz do Hamiltoniano entre vetores da base de paridades diferentes são nulos. Por isso, podemos

dividir os vetores da base entre vetores pares e ímpares e diagonalizar o Hamiltoniano nesses subespaços separadamente.

A partir dos argumentos colocados acima percebemos que podemos utilizar a mesma base do problema sem simetria de reflexão, com a identificação devida da paridade do vetor construído. A paridade do novo vetor, por sua vez, dependerá das paridades do autovetor de \hat{H}_{L-1} e do autoestado de \hat{H}_2 que lhe deram origem. Ou seja, a base de vetores que utilizamos é:

$$|s, s, p, 1\rangle = |s-1, s-1, p; \uparrow\uparrow\rangle \quad (4.41a)$$

$$|s, s, p, 2\rangle = \sqrt{\frac{1}{(s+1)(2s+3)}} |s+1, s-1, p; \uparrow\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2s+1}{2s+3}} |s+1, s+1, p; \downarrow\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2s+1}{(2s+2)(2s+3)}} |s+1, s, p; \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle \quad (4.41b)$$

$$|s, s, p, 3\rangle = -\sqrt{\frac{1}{s+1}} |s, s-1, p; \uparrow\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{s}{2s+2}} |s, s, p; \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle \quad (4.41c)$$

$$|s, s, p, 4\rangle = |s, s, q; \frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}}\rangle; \quad (4.41d)$$

onde p indica a paridade (par ou ímpar) e q indica a paridade oposta à de p . Os três primeiros vetores da base (Eqs. (4.41a)-(4.41c)) são obtidos através do produto direto dos autoestados do Hamiltoniano \hat{H}_{L-1} com os estados tripletos que são pares, enquanto que o último vetor da base (Eq. (4.41d)) consiste do produto de um autoestado de \hat{H}_{L-1} com o estado singlete, que é ímpar.

4.2.2 Elementos de matriz de \hat{H}_L

É preciso calcular dez tipos de elementos de matriz de \hat{H}_L , como no problema sem reflexão, a saber:

$$\langle 1p, i | \hat{H}_L | 1p, j \rangle = \left(E_{L-1}^i(s-1, p) + \frac{J_L''}{4} \right) \delta_{i,j} + \frac{s-1}{2} (J_{L-1} + J_{L-1}'') \langle s-1, p, i | \hat{S}_{1,L-1} + \hat{S}_{2,L-1} | s-1, p, j \rangle \quad (4.42)$$

$$\langle 2p, i | \hat{H}_L | 2p, j \rangle = \left(E_{L-1}^i(s+1, p) + \frac{J_L''}{4} \right) \delta_{i,j} - \frac{s+2}{2} (J_{L-1} + J_{L-1}'') \langle s+1, p, i | \hat{S}_{1,L-1} + \hat{S}_{2,L-1} | s+1, p, j \rangle \quad (4.43)$$

$$\langle 3p, i | \hat{H}_L | 3p, j \rangle = \left(E_{L-1}^i(s, p) + \frac{J_L'}{4} \right) \delta_{i,j} - \frac{1}{2}(J_{L-1} + J_{L-1}'') \frac{1}{2} \langle s, p, i | | \hat{S}_{1,L-1} + \hat{S}_{2,L-1} | | s, p, j \rangle \quad (4.44)$$

$$\langle 4p, i | \hat{H}_L | 4p, j \rangle = \left(E_{L-1}^i(s, q) - \frac{3J_L'}{4} \right) \delta_{i,j} \quad (4.45)$$

$$\langle 1p, i | \hat{H}_L | 2p, j \rangle = 0 \quad (4.46)$$

$$\langle 1p, i | \hat{H}_L | 3p, j \rangle = -\frac{\sqrt{(2s-1)(s+1)}}{2} (J_{L-1} + J_{L-1}'') \langle s-1, p, i | | \hat{S}_{1,L-1} + \hat{S}_{2,L-1} | | s, p, j \rangle \quad (4.47)$$

$$\langle 1p, i | \hat{H}_L | 4p, j \rangle = \frac{\sqrt{s(2s-1)}}{2} (J_{L-1} - J_{L-1}'') \langle s-1, p, i | | \hat{S}_{1,L-1} - \hat{S}_{2,L-1} | | s, q, j \rangle \quad (4.48)$$

$$\langle 2p, i | \hat{H}_L | 3p, j \rangle = -\frac{\sqrt{s(2s+3)}}{2} (J_{L-1} + J_{L-1}'') \langle s, p, j | | \hat{S}_{1,L-1} + \hat{S}_{2,L-1} | | s+1, p, i \rangle \quad (4.49)$$

$$\langle 2p, i | \hat{H}_L | 4p, j \rangle = -\frac{\sqrt{(s+1)(2s+3)}}{2} (J_{L-1} - J_{L-1}'') \langle s, q, j | | \hat{S}_{1,L-1} - \hat{S}_{2,L-1} | | s+1, p, i \rangle \quad (4.50)$$

$$\langle 3p, i | \hat{H}_L | 4p, j \rangle = \frac{\sqrt{s(s+1)}}{2} (J_{L-1} - J_{L-1}'') \langle s, p, i | | \hat{S}_{1,L-1} - \hat{S}_{2,L-1} | | s, q, j \rangle, \quad (4.51)$$

onde omitimos o detalhamento do cálculo por ser extenso, embora não apresente dificuldade extra em comparação com o problema da cadeia discutido no Cap. 2. Apresentamos o resultado do cálculo dos elementos de matriz invariantes no Apêndice B (ver pág. 124).

4.3 Resultados

4.3.1 Espectro de energia - escada uniforme

Nesta seção apresentamos o cálculo da energia do estado fundamental (EF) e o *gap* de energia para uma escada de spins 1/2, homogênea e com distribuição de acoplamentos de troca constante $J_{i,j} = 1$. Para esse cálculo podemos escolher entre dois programas distintos: um que explora as conservações de \hat{S}^2 e \hat{S}^z , e um outro que explora, além dessas duas, a simetria de reflexão do problema. Não utilizamos nenhum tipo de truncamento, por isso o número de sítios é limitado; o número máximo de spins depende da quantidade de simetrias exploradas e de memória disponível no computador.

Os resultados obtidos a partir dos dois programas são idênticos e estão apresentados

Tabela 4.1 – Energia do EF e *gap* para a escada de spins 1/2 sem defeitos ou impurezas. Utilizamos condições de contorno abertas. Resultado obtido a partir do código computacional que explora as conservações de \hat{S}^2 , \hat{S}^z e \hat{R} .

L	$E_0/(2L)$	$(E_1 - E_0)$
1	-0.37500000	1.00000000
2	-0.50000000	1.00000000
3	-0.52156421	0.81919003
4	-0.53663331	0.77020634
5	-0.54467121	0.71361866
6	-0.55028937	0.67996695
7	-0.55423758	0.65199087
8	-0.55721695	0.63101154
9	-0.55952968	0.61403874
10	-0.56138126	0.60035363

na Tab. 4.1. O programa que explora duas simetrias é capaz de diagonalizar escadas com nove degraus, enquanto que o outro, por explorar uma simetria extra, avança um degrau na diagonalização iterativa, atingindo o tamanho limite de dez degraus, ou 20 sítios. Os dados obtidos da simulação dos dois programas concordam até a décima quarta casa decimal em todo o espectro para cadeias de até nove degraus, tamanho máximo da escada alcançado por um deles. Outra verificação dos dados foi feita a partir de um programa, não iterativo, de diagonalização direta na base de spins *up* e *down*. Essa verificação confirmou a exatidão dos dados do espectro de escadas de até oito degraus, tamanho máximo que esse programa não iterativo é capaz de diagonalizar com a mesma quantidade de memória disponível.

Ainda com o intuito de checar os resultados advindos do programa iterativo, podemos simular a cadeia de spins (unidimensional) com ambas condições de contorno, aberta e periódica, apenas escolhendo adequadamente os valores dos acoplamentos de troca nos Hamiltonianos (4.1) e (4.35).

Para o Hamiltoniano (4.1), uma maneira de simular uma cadeia com $2L$ sítios com condições de contorno abertas consiste em tomar $J'_1 \neq 0$ e $J'_l = 0$ para $l = 2, 3, \dots, L$; $J_{1,l} \neq 0$ e $J_{2,l} \neq 0$ para $l = 1, 2, \dots, L - 1$. Similarmente, para condições de contorno periódicas, tomamos $J'_1 \neq 0$, $J'_L \neq 0$ e $J'_l = 0$ para $l = 2, 3, \dots, L - 1$; $J_{1,l} \neq 0$ e $J_{2,l} \neq 0$ para $l = 1, 2, \dots, L - 1$. Para o Hamiltoniano (4.35), as condições que reproduzem a cadeia com condições de contorno abertas são: $J'_1 \neq 0$, $J'_l = 0$ ($l = 2, 3, \dots, L$) e $J_l \neq 0$ para qualquer l . De modo análogo, simulamos a cadeia com condições de contorno periódica escolhendo os parâmetros: $J'_1 \neq 0$, $J'_L \neq 0$, $J'_l = 0$ ($l = 2, 3, \dots, L - 1$) e $J_l \neq 0$ para qualquer l .

Os dados provenientes dos programas que exploram duas ou três simetrias são idênticos. Na Fig. 4.2 apresentamos o EF e o *gap* singlete-triplete, para ambas condições de contorno, aberta (CCA) e periódica (CCP), obtidos por eles. Os resultados dessas

energias para cadeias com CCA também foram mostrados na Tab. 3.1 do Cap. 2, considerando a correspondência entre números de degraus e de spins $N = 2L$. Verificamos assim novamente a equidade dos dados oriundos de programas distintos.

Tabela 4.2 – Energia do EF e *gap* para a cadeia de spins 1/2 sem defeitos ou impurezas. Utilizamos condições de contorno abertas (CCA) e periódicas (CCP). Os resultados foram obtidos a partir do código computacional que explora as conservações de \hat{S}^2 , \hat{S}^z e \hat{R} .

L	CCA		CCP	
	$E_0/(2LJ)$	$(E_1 - E_0)/J$	$E_0/(2LJ)$	$(E_1 - E_0)/J$
1	-0.37500000	1.00000000	-0.37500000	1.00000000
2	-0.40400635	0.65891862	-0.50000000	1.00000000
3	-0.41559619	0.49158178	-0.46712927	0.68474165
4	-0.42186657	0.39269211	-0.45638668	0.52267435
5	-0.42580352	0.32736162	-0.45154464	0.42323901
6	-0.42850755	0.28094270	-0.44894924	0.35584751
7	-0.43048033	0.24623206	-0.44739640	0.30710571
8	-0.43198357	0.21927672	-0.44639352	0.27018968
9	-0.43316728	0.19772618	-0.44570828	0.24124945
10	-0.43412366	0.18009464	-0.44521933	0.21794554

4.3.2 Espectro de energia - escada não uniforme

Nesta seção, apresentamos os resultados da diagonalização de escadas com acoplamentos J ao longo das pernas e $J' = \alpha J$ nos degraus. Essa configuração foi ilustrada na Fig. 4.1-(b). Calculamos o EF e o *gap* singlete-triplete de energia de escadas com até $2 \times 32 = 64$ sítios, utilizando truncamento por número de estados. Foram utilizados 12000 estados no truncamento. A energia do EF e o *gap* singlete-triplete estão apresentados, respectivamente, na Tab 4.3 e na Fig. 4.6.

A razão de acoplamentos $\alpha = J'/J = 0$ corresponde à configuração de duas cadeias de spins 1/2 de tamanhos L cada desacopladas. Os resultados referentes a essa configuração são portanto idênticos aqueles encontrados pelo programa da cadeia, conforme observamos na primeira coluna da Tab. 4.3. A razão $\alpha = J'/J = 1$ se refere à escada com acoplamentos uniformes, resultados que podemos comparar com os da Tab. 4.1 até 8 degraus. Uma vez que os dados foram obtidos a partir do truncamento por número de estados, têm um erro associado, o qual foi estimado a partir de simulações com diferentes números m 's de estados preservados no truncamento, a saber, 6000 e 12000. Na Tab. 4.3 o erro foi apresentado junto às energias, quando superior a 10^{-6} , entre parênteses. O erro cresce à medida que a escada tem mais degraus, o que é natural, mas observamos também que o erro depende

Tabela 4.3 – Energia do EF $E_0/(2LJ)$ da escada de spins com razão entre acoplamentos J'/J . Obtivemos os dados a partir do programa que explora três simetrias, onde foram mantidos 12 000 estados no truncamento. O número entre parênteses indica a estimativa de erro na última casa decimal.

L	J'/J					
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
4	-0.404006	-0.408912	-0.425096	-0.452963	-0.490859	-0.536633
8	-0.421867	-0.427829	-0.446325	-0.475390	-0.512833	-0.557217
12	-0.428508	-0.435168	-0.454459	-0.483438	-0.520386	-0.564158
16	-0.431984	-0.439116	-0.458664	-0.487491	-0.524168	-0.567629
20	-0.434123(1)	-0.441578(1)	-0.461206	-0.489924	-0.526436	-0.569712
24	-0.435571(7)	-0.443252(5)	-0.462903(1)	-0.491546	-0.527949	-0.571100
28	-0.436615(21)	-0.444458(11)	-0.464115(4)	-0.492705(1)	-0.529029(1)	-0.572092
32	-0.437399(35)	-0.445364(20)	-0.465022(7)	-0.493573(3)	-0.529838(1)	-0.572836(1)

fortemente do acoplamento entre as pernas da escada J' , sendo tanto maior quanto menor esse acoplamento. Pensando em termos de Teoria de Perturbação, esse resultado pode parecer contraditório, uma vez que o enfraquecimento do acoplamento aumenta o erro do cálculo. Mas devemos lembrar que no método iterativo a escada cresce degrau por degrau. Isto é, não estamos acoplando duas cadeias uniformes no cálculo numérico, mas sim um conjunto de dímeros.

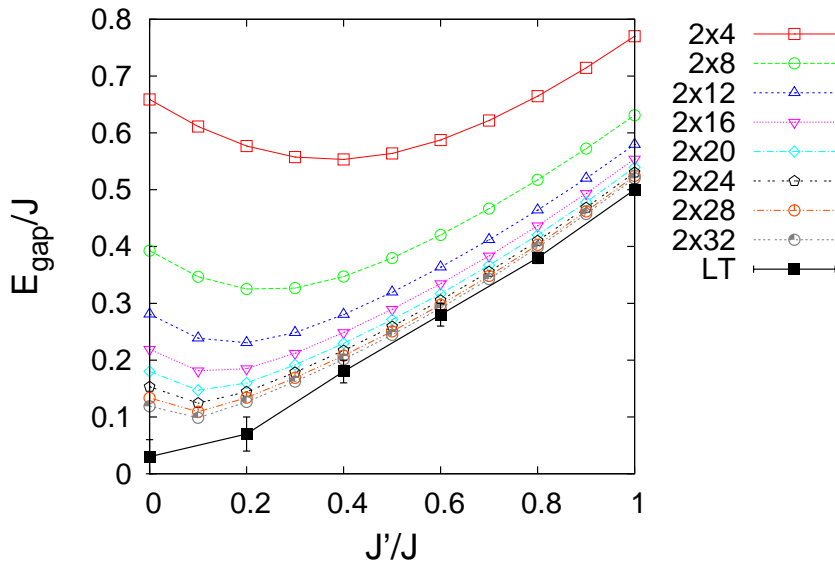


Figura 4.6 – Gap singlete-triplete de energia de uma escada com razão entre acoplamentos J'/J . Os dados do limite termodinâmico (LT) foram retirados da Ref. (20).

Apresentamos na Fig. 4.6 o cálculo do gap singlete-triplete. Embora haja uma barra de erro nos dados numéricos, não o apresentamos na figura, por não ser expressivo na escala utilizada. Além de nossos dados, mostramos os resultados extrapolados para o limite termodinâmico de estudos usando os Métodos de Lanczos e Monte Carlo (20). Observamos que o gap diminui com o aumento do número de degraus e também com a

diminuição do acoplamento entre as pernas da escada. Porém, esses resultados não são suficientes para prever a existência ou não do *gap* no limite termodinâmico (LT), para investigar a conjectura de Haldane. Contudo, a comparação dos nossos resultados com os da extrapolação ao LT da Ref. (20) mostra-se bastante satisfatória, considerando que a rede de 2×32 sítios está significativamente distante desse limite.

4.3.3 Efeito do truncamento no espectro

Na Seção 4.3.1, mostramos resultados da diagonalização, numericamente exata, do Hamiltoniano de Heisenberg da escada com 20 spins $1/2$, utilizando as conservações de \hat{S}^2 , \hat{S}^z e $\hat{\mathcal{R}}$. Na seção seguinte, 4.3.2, mostramos resultados da energia a partir da diagonalização iterativa com truncamento, para um número maior de spins. O truncamento, conforme descrito no Cap. 2, Seção 2.5, consiste em escolher um valor máximo de autoestados a cada iteração para construir a base de estados da diagonalização na iteração seguinte. Em virtude de estarmos procurando pelo espectro de baixas energias, os autoestados mantidos a cada iteração são aqueles de menor energia.

Apresentamos, a seguir, resultados do desvio $(E - E^{\text{exato}})/J$ de um conjunto de energias, para quatro geometrias da escada com 20 sítios: a cadeia com CCA, a cadeia com CCP, a escada usual e a escada com acoplamentos cruzados. A diagonalização exata é feita ao preservar todos os estados proliferados no truncamento a cada iteração. Então variamos o número de estados preservados no truncamento para analisar o efeito desse número no espectro de energia.

Mostramos nas Figs. 4.7(a)-(b) o desvio $(E - E^{\text{exato}})/J$ em função do número m de estados preservados das cadeias com CCA e CCP, respectivamente. Podemos observar em ambas as figuras que o desvio da energia é tanto menor quanto mais próxima ela estiver do EF (E_1 nas figuras). Além disso, para uma dada energia E_i , o desvio decresce em função do número de estados m de estados mantidos no truncamento. Para fazer uma comparação com os resultados do programa desenvolvido exclusivamente para a cadeia no Cap. 2, mostramos também a curva do desvio cometido por ele na diagonalização da cadeia com CCA, representada pelos quadrados vazios. Observamos que os resultados daquele programa são mais precisos que os obtidos a partir do programa da escada. Por exemplo, vemos na Fig. 4.7-(a) que para obter desvio inferior a 10^{-10} era necessário manter em torno de 800 estados, enquanto que o novo algoritmo exige pelo menos 3 000 estados para obter a mesma precisão. Vale lembrar, contudo, que no Cap. 2 constatamos que a implementação de CCP aumenta consideravelmente o esforço computacional no método iterativo. Não encontramos a mesma dificuldade em diagonalizar a cadeia com CCP a

partir do programa da escada, visto que a cadeia com CCP é um caso particular da escada usual, escolhendo-se apropriadamente a distribuição dos acoplamentos de troca J entre os sítios.

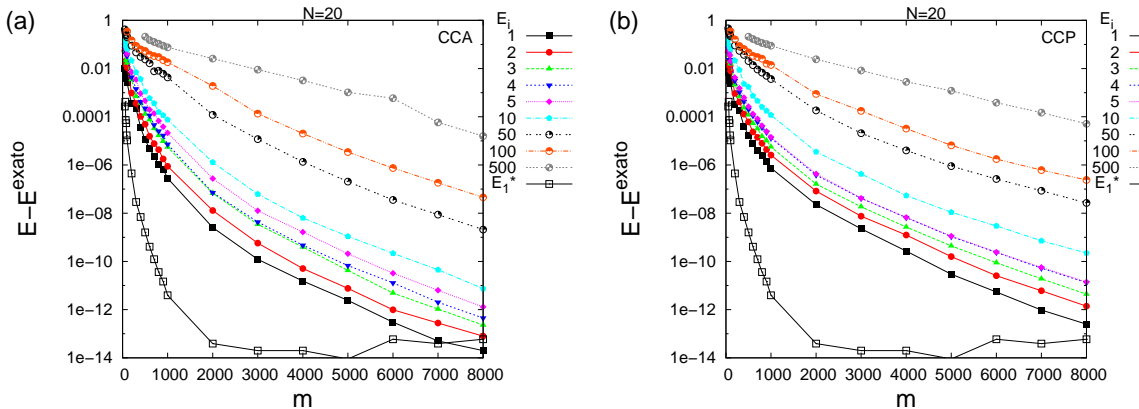


Figura 4.7 – Desvio cometido no cálculo do espectro em função do número de estados mantidos por iteração no truncamento. Na legenda da figura, o índice i se refere à i -ésima energia; “1” para o EF, “2” para o primeiro estado excitado e assim por diante. E_1^* se refere à energia do EF da cadeia com CCA utilizando o programa de diagonalização iterativa desenvolvido no Cap. 2. (a) Cadeia com condições de contorno abertas; (b) cadeia com condições de contorno periódicas.

Calculamos também o desvio cometido no cálculo da energia para a escada de spins usual (Fig. 4.8-(a)) e com interações cruzadas (Fig. 4.8-(b)). Observamos na Fig. 4.8-(a) que o desvio tem o mesmo comportamento verificado para a cadeia, embora seja maior para a escada. Na Fig. 4.8-(b) podemos observar que o desvio é significativamente maior que nos casos anteriores. Além disso, verificamos que a energia do EF, E_1 , não corresponde ao menor desvio cometido, o que ocorre para as energias E_3 e E_5 . Para a energia E_{50} observamos um comportamento inusitado: o desvio desce levemente com m até $m = 3\,000$, quando em $m = 4\,000$ cai bruscamente quase 12 ordens de grandeza.

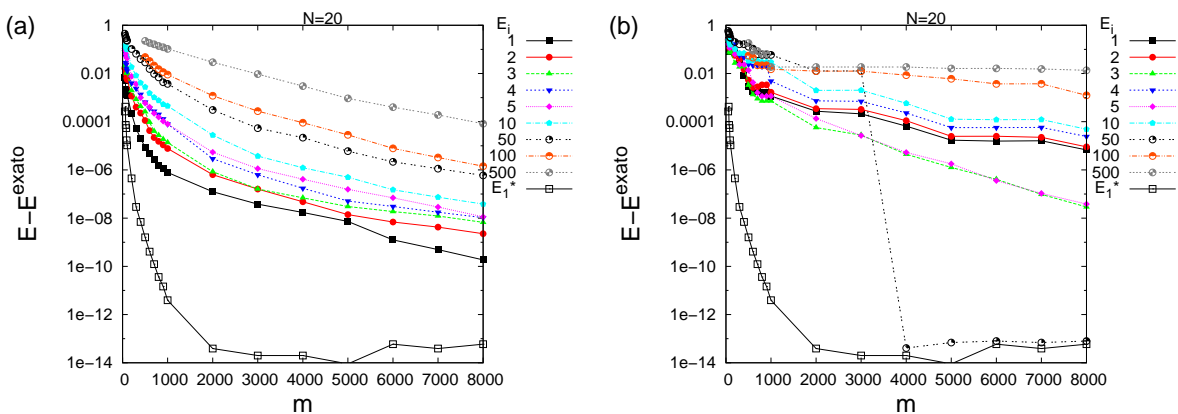


Figura 4.8 – Cálculo do desvio para: (a) escada de spins; (b) escada de spins com acoplamentos cruzados. A interpretação da legenda é a mesma da Fig. 4.7.

Procurando entender esse comportamento inesperado do desvio para algumas energias,

analisamos a constituição do espectro de energia e percebemos que os acoplamentos cruzados produzem degenerescências que não existiam para o espectro da escada usual, causadas pelas frustrações originadas desses acoplamentos novos. Na Tab. 4.4 mostramos uma porção ordenada do espectro, onde é possível mostrar que degenerências ocorrem para várias energias. Essas degenerências são, portanto, responsáveis por diminuir a precisão do cálculo.

Tabela 4.4 – Espectro de energia para escada com acoplamentos cruzados. O índice i indica o i -ésimo estado em ordem crescente de energia, onde $i = 0$ corresponde ao EF. Para não repetir os valores da energia dos estados degenerados, estes foram agrupados na tabela, com os correspondentes valores de i , separados por vírgula.

i	E_i
1	-10.3946
2	-10.2562
3,4	-9.93293
5,6	-9.72023
7,8,9	-9.62464
10	-9.49073
46,47,48	-8.80358
49,50,51	-8.79150
52	-8.75692
53	-8.74877

4.3.4 Propriedades termodinâmicas - cadeia com impureza no centro

No modelo Kondo de uma impureza, a susceptibilidade magnética a altas temperaturas deve-se à soma das contribuições individuais do mar de elétrons e da impureza. No modelo de Heisenberg não há mar de elétrons, embora possamos, por analogia, supor uma impureza s_{imp} na forma de um spin substitucional e o mar de elétrons como sendo constituído pelos spins $1/2$ vizinhos. Queremos investigar se ocorre na cadeia de spins $1/2$ de Heisenberg algo análogo da susceptibilidade magnética presente no modelo Kondo.

Para tanto, obtemos o espectro de energia, de onde calculamos as propriedades termodinâmicas, utilizando o método iterativo que diagonaliza a escada de spins. Para simular a cadeia, consideramos valores nulos de J para os degraus da escada.

Consideramos o modelo de Heisenberg de dois e três sítios com impureza como nosso laboratório inicial. Nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$, podemos facilmente calcular algumas propriedades sem que seja necessário diagonalizar o Hamiltoniano.

Façamos primeiro a análise para dois sítios. Em $T \rightarrow 0$, o sistema tende ao EF, onde $s = s_{\text{imp}} - 1/2$. Portanto, a susceptibilidade magnética será dada por

$$\lim_{T \rightarrow 0} k_B T \chi / (g\mu_B)^2 = \lim_{T \rightarrow 0} \langle (\hat{S}^z)^2 \rangle = (s_{\text{imp}} - \frac{1}{2})^2. \quad (4.52)$$

No limite $T \rightarrow \infty$, todos os estados são igualmente prováveis, tal que devemos realizar a soma

$$\lim_{T \rightarrow \infty} k_B T \chi / (g\mu_B)^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle (\hat{S}^z)^2 \rangle = \frac{\sum_{s, s^z} (s^z)^2}{\sum_{s, s^z} 1} = \frac{\sum_{s=s_{\text{imp}}-1/2}^{s_{\text{imp}}+1/2} 2((s)^2 + (s-1)^2 + \dots + 0)}{(2s_{\text{imp}} + 1) \times 2} \quad (4.53)$$

para obter os valores 0.5 para $s_{\text{imp}} = 1/2$, 0.9166... para $s_{\text{imp}} = 1$ e 1.5 para $s_{\text{imp}} = 3/2$. Pode-se generalizar a soma dada pela Eq. (4.53) para uma cadeia de tamanho arbitrário, tal que seja possível realizá-la através de um algoritmo computacional.

Quando adicionamos um spin $\frac{1}{2}$ à cadeia para ter agora três sítios, obtemos de forma análoga

$$\lim_{T \rightarrow 0} k_B T \chi / (g\mu_B)^2 = \lim_{T \rightarrow 0} \langle (\hat{S}^z)^2 \rangle = (s_{\text{imp}} - 1)^2. \quad (4.54)$$

Como mencionado acima, o limite $T \rightarrow \infty$ da susceptibilidade deve ser calculado somando $\sum_{s, s^z, k} (s^z)^2 / \sum_{s, s^z, k} 1$ onde k é devido às degenerescências em s que aparecem ao adicionar $s = s_{\text{imp}}$ com dois spins $1/2$. O resultado numérico desse limite para $k_B T \chi / (g\mu_B)^2$ é 0.75 para $s_{\text{imp}} = 1/2$, 1.166... para $s_{\text{imp}} = 1$ e 1.75 para $s_{\text{imp}} = 3/2$.

Queremos expressar a contribuição da impureza à susceptibilidade magnética. Para isso, tomamos a diferença da susceptibilidade magnética entre uma cadeia com $(N + 1)$ sítios com uma impureza e uma cadeia homogênea de N spins $1/2$. No limite de altas temperaturas esse cálculo é bastante simples. Para uma cadeia homogênea de spins $1/2$, temos que $\lim_{T \rightarrow \infty} k_B T \chi / (g\mu_B)^2 = N/4$. A diferença para dois sítios com impureza, será portanto

$$\lim_{T \rightarrow \infty} k_B T \Delta \chi / (g\mu_B)^2 = \begin{cases} 0.5 - \frac{1}{4} = 0.25 & s_{\text{imp}} = 0.5 \\ 0.9167 - \frac{1}{4} = 0.6667 & s_{\text{imp}} = 1 \\ 1.5 - \frac{1}{4} = 1.25 & s_{\text{imp}} = 3/2 \end{cases}, \quad (4.55)$$

que equivalem exatamente ao valor de $\langle (S^z)^2 \rangle$ de uma única impureza, isto é,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle (S^z)^2 \rangle = \begin{cases} 0.25 & s_{\text{imp}} = 1/2 \\ 0.6667 & s_{\text{imp}} = 1 \\ 1.25 & s_{\text{imp}} = 3/2 \end{cases}. \quad (4.56)$$

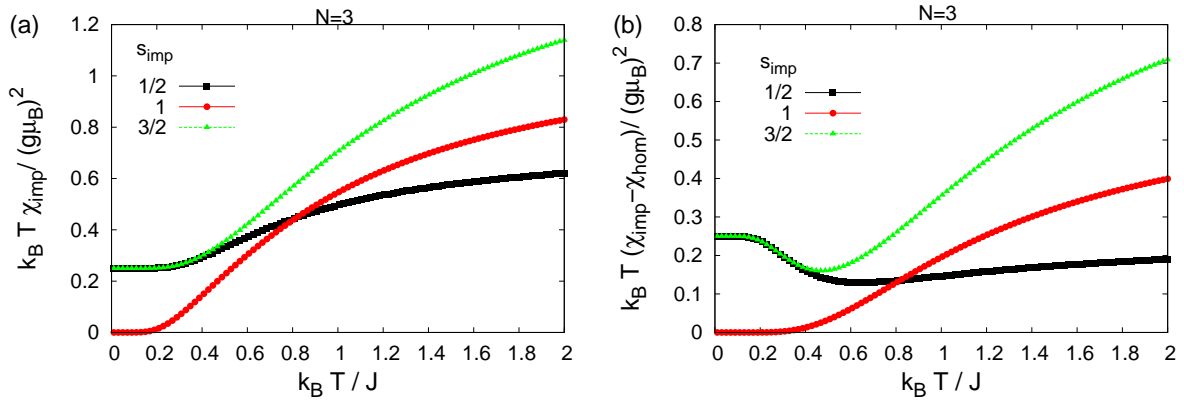


Figura 4.9 – (a) Susceptibilidade magnética de uma cadeia de três sítios contendo uma impureza no centro. (b) Diferença entre o resultado de (a) e aquele correspondente a uma cadeia de dois sítios homogênea.

Podemos verificar que o mesmo ocorre com a cadeia de três sítios e, ainda mais geral, para qualquer tamanho da cadeia. No limite de temperatura alta, a posição da impureza não afeta o resultado. Na Fig. 4.9 apresentamos o cálculo da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a cadeia de três sítios. A Fig. 4.9-(a) corresponde à cadeia de 3 sítios com uma impureza no meio s_{imp} . Na Fig. 4.9-(b) mostramos a diferença entre o resultado de (a) e aquele calculado a partir de uma cadeia de dois spins $1/2$.

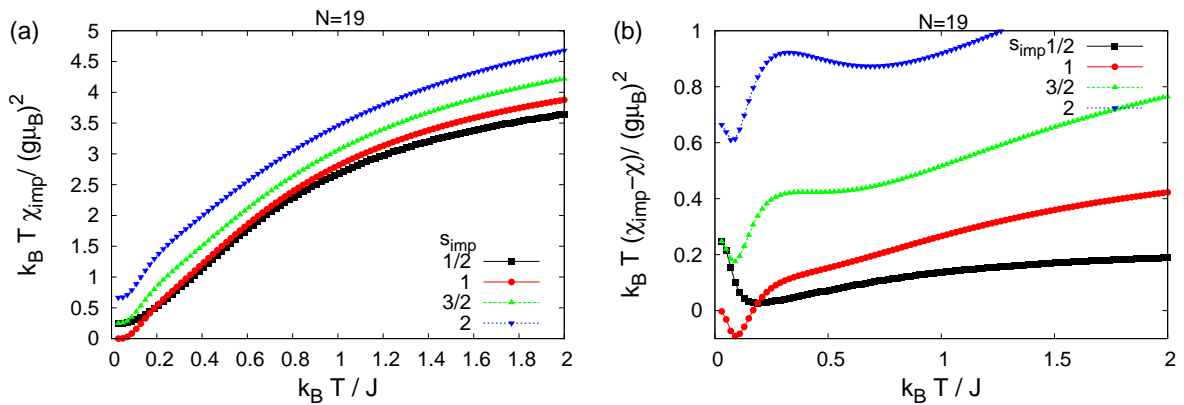


Figura 4.10 – (a) Susceptibilidade magnética de uma cadeia de dezenove sítios contendo uma impureza no centro. (b) Diferença entre o resultado de (a) e aquele correspondente a uma cadeia de dezoito sítios homogênea.

Observamos que as curvas da Fig. 4.9-(b) tendem aos valores previstos em (4.56) à medida que a temperatura cresce. Observamos também que a impureza tende a aumentar a susceptibilidade para temperaturas mais baixas, efeito que é confirmado para cadeias com maior número de sítios.

Na Fig. 4.10 mostramos o mesmo cálculo apresentado acima, agora para uma cadeia de dezenove sítios e com impurezas $s_{imp} = \{1/2, 1, 3/2, 2\}$. Observamos na Fig. 4.10 que para altas temperaturas, existe uma tendência de $k_B T (\chi_{imp} - \chi) / (g\mu_B)^2$ alcançar os resultados previstos na Eq. (4.56). Ao fazer esse cálculo valores de $k_B T / J$ cada vez maiores, aqueles

limites dados na Eq. (4.56) são de fato alcançados. Esses resultados reforçam, portanto, a hipótese de que, ao menos a temperaturas altas, a susceptibilidade magnética pode ser dividida entre as contribuições da cadeia homogênea e da impureza no modelo de Heisenberg.

No limite de baixas temperaturas, o modelo de Kondo apresenta comportamento líquido de Fermi, em virtude da ausência de *gap* de energia. Isso implica em observar $k_B T (T \rightarrow 0) \propto T$ e $C(T \rightarrow 0) \propto T$. Nossos resultados, contudo, não apresentam indícios de comportamento líquido de Fermi na cadeia de spins 1/2 com impurezas.

4.3.5 Tempo de CPU e memória

A exploração de simetrias em um problema quântico visa facilitar a diagonalização do Hamiltoniano correspondente, seja ela analítica ou numérica. Muitas vezes porém, aumentar o número de simetrias implica em restringir a aplicação do problema a casos pouco realísticos. No modelo de Heisenberg a exploração das conservações de \hat{S}^2 , \hat{S}^z e \hat{R} restringe o estudo ao caso isotrópico (no acoplamento de troca) e sem campo magnético externo. Por outro lado, ainda permite que inomogeneidades estejam presentes como, por exemplo, uso de condições de contorno abertas, inserção de impurezas (spins substitucionais) e defeitos nas interações de troca. A exploração da reflexão, em particular, ainda permite a aplicação do método a muitas situações relevantes e, ao mesmo tempo, proporciona algumas vantagens computacionais. Analisaremos essas vantagens com algum detalhe nesta seção.

Como primeira exemplificação das vantagens computacionais ao se implementar simetrias, vamos comparar a dimensão da base no subespaço que contém o EF para uma cadeia de 20 spins 1/2. Sem usar nenhum tipo de simetria, a dimensão do espaço de Hilbert total é $2^{20} = 1\,048\,576$. Usando a conservação de \hat{S}^z a base de autovetores para $s^z = 0$ tem dimensão 184 756, tratável apenas por métodos de diagonalização como o método de potências ou Lanczos. Incluindo a conservação de \hat{S}^2 , podemos encontrar o EF no subespaço $s = 0$, cuja base tem 16 796 vetores. Por fim, a simetria de reflexão do problema divide o subespaço em par e ímpar, cujas dimensões são 8 524 e 8 272, respectivamente. Ou seja, explorando as três simetrias a base para diagonalizar \hat{H}_{20} é reduzida em cerca de 127 vezes.

Na prática, a redução dos subespaços a serem diagonalizados leva a uma economia no consumo de memória e tempo de processamento do programa computacional. Fizemos medidas dessas duas variáveis para os três programas principais desenvolvidos neste trabalho. No primeiro deles, exploramos a conservação de \hat{S}^z . No segundo, exploramos as

conservações de \hat{S}^z e \hat{S}^2 . E no terceiro, além das duas primeiras, implementamos a simetria de reflexão, que corresponde ao programa da escada. Os três códigos computacionais foram preparados para diagonalizar o Hamiltoniano da cadeia de spins 1/2 com condições de contorno abertas, para obter o espectro completo de energias. Na compilação do código para este teste, as opções de otimização, vetorização e paralelismo foram desabilitadas.

Para calcular o tempo de CPU (do inglês, *Central Processing Unit*), utilizamos o comando `time` do Linux. Para minimizar o efeito das flutuações da medida do tempo de CPU, foram realizadas cinco delas para cada valor de N . A média dessas medições, acompanhadas dos respectivos desvios padrão entre parênteses, estão apresentadas na Tab. 4.5. As simulações que ultrapassaram 20 h de processamento, foram realizadas apenas uma vez – resultados cujo desvio padrão não foi computado. Os resultados obtidos para cada programa foram organizados em colunas distintas na Tab. 4.5, discriminadas por “1”, “2” e “3”, em referência ao número de simetrias utilizadas por eles. Devido à limitação de memória do microcomputador, a diagonalização é possível para um valor máximo do número N de sítios na cadeia, que varia de programa para programa. Apenas o programa “3”, conforme já adiantamos neste capítulo, é capaz de diagonalizar uma cadeia de 20 sítios, e leva em torno de 40 h de tempo de CPU. A cadeia de 19 sítios é diagonalizada por dois programas, “2” e “3”, levando 27.15 h e 5.76 h, respectivamente. O programa “1”, mais limitado, só alcança cadeias de até 16 sítios, gastando 25.9 h, valor 301 vezes superior ao despendido pelo programa “2”, e mais de 1 300 vezes superior ao despendido pelo programa “3”. Esses resultados mostram que a implementação de maior número de simetrias reduz significativamente o tempo de cálculo computacional. Vale lembrar que o cálculo apresentado aqui foi realizado com as opções de otimização desligadas. A ativação dessas opções de otimização pode reduzir o tempo de processamento significativamente, até 30% em algumas de nossas simulações.

Tabela 4.5 – Medida do tempo de CPU durante a execução dos programas “1”, “2” e “3”, que exploram número diferente de simetrias: 1) \hat{S}^z , 2) \hat{S}^z e \hat{S}^2 e 3) \hat{S}^z , \hat{S}^2 e \hat{R} .

N	Tempo de CPU		
	1	2	3
12	31.43 (± 0.20)s	0.346 (± 0.008) s	0.11 (± 0.03) s
13	226 (± 2) s	1.54 (± 0.02) s	0.51 (± 0.05) s
14	1709 (± 2) s	7.8 (± 0.2) s	2.1 (± 0.1) s
15	210 (± 2) min	46.8 (± 0.2) s	11.1 (± 0.2) s
16	25.9 ($\pm ?$) h	5.15 (± 0.02) min	1.137 (± 0.005) min
17	\emptyset	34.6 (± 0.5) min	7.54 (± 0.01) min
18	\emptyset	238.0 (± 0.8) min	49.28 (± 0.02) min
19	\emptyset	27.15($\pm ?$) h	5.760 (± 0.008) h
20	\emptyset	\emptyset	39.87 ($\pm ?$) h

Na Tab. 4.6 apresentamos a medida do valor máximo de memória utilizada durante a

execução completa de cada programa. Para tanto, fizemos apenas uma medida de memória para cada valor do número N de sítios, utilizando um código desenvolvido por Kerson Rocha Júnior, para esse fim, em linguagem Python. Observamos pelos resultados da tabela, a significativa redução da quantidade de memória com o aumento do número de simetrias utilizadas. Por exemplo, a cadeia de 16 sítios necessita de 8 031 MB de memória pelo programa “1”, valor 23 vezes maior que o usado pelo programa “2” e 47 vezes superior ao usado pelo “3”.

Tabela 4.6 – Memória *RAM* máxima utilizada durante a execução de programas que exploram número diferente de simetrias: 1) \hat{S}^z ; 2) \hat{S}^z e \hat{S}^2 e 3) \hat{S}^z , \hat{S}^2 e \hat{R} .

N	Memória <i>RAM</i> (MB)		
	1	2	3
12	165	104	63.2
13	288	128	104
14	752	141	107
15	2258	189	139
16	8031	350	169
17	∅	713	300
18	∅	2187	756
19	∅	7512	2 070
20	∅	∅	6 819

Concluimos que a implementação de simetrias é uma ferramenta fundamental na diagonalização iterativa do Hamiltoniano de Heisenberg, em virtude de reduzir drasticamente o tempo de cálculo e a memória usada no processo computacional. Nos programas com truncamento por número de estados, esse resultado influencia especialmente o tempo de CPU. Isso porque os estados mantidos no truncamento são distribuídos por subespaços de dimensões diferentes, dependendo do programa utilizado.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, desenvolvemos um método numérico para diagonalizar iterativamente o Hamiltoniano de Heisenberg de cadeias ou escadas de spins. No nosso método, a diagonalização é numericamente exata para um número finito de spins na rede e, a partir de um determinado tamanho, utilizamos um procedimento que trunca o número de estados proliferados em cada iteração, preservando aqueles de mais baixa energia. Fomos capazes de obter o espectro completo de energia de cadeias e escadas com até 20 spins $1/2$. Por meio do truncamento, obtemos alguns estados de baixa energia de cadeias com mais de uma centena de spins $1/2$ com até cinco algarismos significativos de precisão.

Uma característica importante do nosso método iterativo é a capacidade de explorar diversas simetrias das redes de spins. Para cadeias de spins s quaisquer, com anisotropia nas interações de troca e aplicação de campo magnético não homogêneo, exploramos a comutação do Hamiltoniano com a componente azimutal do spin total, \hat{S}^z , prática usual nos métodos tradicionais, como o método de Lanczos ou o Grupo de Renormalização da Matriz Densidade. Em cadeias de spins $1/2$, 1 e $3/2$ e escadas de spins $1/2$, ambas com condições de contorno abertas e com interações de troca isotrópicas entre os spins, exploramos a comutação do Hamiltoniano com o quadrado do momento angular de spin total, \hat{S}^2 , um procedimento mais sofisticado que utiliza os coeficientes de Clebsch-Gordan, e o teorema de Wigner-Eckart, para construção das bases sobre as quais montamos o Hamiltoniano. Também exploramos a simetria de reflexão do Hamiltoniano para cadeias e escadas de spins $1/2$, o que permite a bloco-diagonalização adicional do Hamiltoniano, tornando possível a diagonalização exata desses sistemas com até 20 sítios.

Por meio do nosso método, calculamos a energia do EF e o *gap* de energia para cadeias com ligações alternadas e/ou com spins substitucionais, e para escadas com diferentes acoplamentos entre os degraus e as pernas das mesmas. Mostramos a dependência com a temperatura do calor específico e da susceptibilidade magnética para cadeias e escadas com até 20 sítios, e com quebra de simetria translacional devido a defeitos nas ligações ou spins substitucionais. Ao inserir um spin substitucional s em uma cadeia de

spins $1/2$, observamos o aumento do valor da susceptibilidade magnética a baixas temperaturas. Verificamos também que, a altas temperaturas, essa propriedade pode ser dividida em contribuições da cadeia homogênea e da impureza. Salientamos que a ausência de invariância translacional dos sistemas estudados não impõe qualquer dificuldade extra no nosso método.

Para cada sistema que estudamos, desenvolvemos um algoritmo próprio de diagonalização, em virtude de haver para cada um desses sistemas a base de vetores que lhe eram apropriadas. Mas, uma vez prontos cada um desses algoritmos, fazer a integração dos mesmos para diagonalizar redes de spins fortemente inomogêneas é uma aplicação imediata. Isso abre possibilidades para direcionar nossos estudos na busca de melhores aproximações para a energia do EF, no contexto da Teoria do Funcional da Densidade, para sistemas inomogêneos diversos. Já utilizamos nossos dados numéricos nessa direção, para avaliar uma recente proposta de um funcional local para a energia do EF de cadeias de spins $1/2$ com defeitos nas ligações (33). Será possível também investigar propriedades termodinâmicas de estruturas finitas que poderão ser formadas por fragmentos de cadeias de spins $1/2$, 1 e $3/2$, e conectadas a fragmentos da escada de spins $1/2$, esta permitindo uma grande diversidade de topologias. Tais sistemas inomogêneos têm sido alvo de muitos estudos na literatura (49–51).

Pretendemos generalizar o método iterativo para diagonalizar redes quadradas de spins. Essa generalização não é trivial, mas temos uma boa ideia de como fazê-la. Suponhamos que queiramos diagonalizar uma rede $N \times N$. Iniciamos o crescimento iterativo da rede em uma cadeia simples, até que ela adquira N sítios. Em cada spin adicionado, elementos de matriz invariantes devem ser calculados para serem usados na adição de seus dois vizinhos próximos, um ao longo da mesma cadeia e o outro na cadeia que será avizinhada paralelamente. Lidaremos com pelo menos uma dificuldade extra no cálculo desses invariantes, uma vez que metade deles não serão já usados na iteração seguinte, mas deverão ser armazenados. Dessa maneira, a cada iteração esses invariantes deverão ser recalculados na nova base de diagonalização, até que o spin correspondente a eles seja adicionado e eles então empregados. A rede quadrada cresce sempre na direção de uma cadeia, que vai se somando a outras cadeias paralelas até que sejam adicionadas N delas. Acreditamos que o custo computacional para a diagonalização da rede quadrada será muito maior que aquele observado na cadeia e/ou escada de spins, o que restringirá ao estudo de redes com poucas dezenas de sítios, mesmo com a utilização de truncamento de estados.

Embora tenhamos dado ênfase à implementação do método iterativo ao modelo de Heisenberg, esse também pode ser generalizado para diagonalizar outros Hamiltonianos modelos tipo o $t-J$ e o de Hubbard. Aplicamos o método para o modelo de Hubbard unidimensional, com a utilização da conservação de \hat{S}^z e do número de partículas. Pretendemos

explorar mais esse sistema, explorando também a conservação de \hat{S}^2 e, eventualmente, implementar o método para diagonalizar a escada de spins itinerantes.

Referências

- 1 SMART, J. S. **Effective field theories of magnetism**. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1966.
- 2 BARNES, T.; RIERA, J. Susceptibility and excitation spectrum of $(VO)_2P_2O_7$ in ladder and dimer-chain models. **Physical Review B**, v. 50, n. 10, p. 6817–6822, 1994.
- 3 KARABACH, M.; MÜLLER, G. Introduction to the Bethe ansatz I. **Computers in Physics**, v. 11, n. 1, p. 36–43, 1997.
- 4 ANDERSON, P. W. An approximate quantum theory of the antiferromagnetic ground state. **Physical Review**, v. 86, n. 5, p. 694–701, 1952.
- 5 HALDANE, F. D. M. Continuum dynamics of the 1-d Heisenberg antiferromagnet: identification with the $o(3)$ nonlinear sigma model. **Physics Letters A**, v. 93, n. 9, p. 464–468, 1983.
- 6 KOVARIK, M. D. Numerical solution of large $s=1/2$ and $s=1$ Heisenberg antiferromagnetic spin chains using a truncated basis expansion. **Physical Review B**, v. 41, n. 10, p. 6889–6898, 1990.
- 7 XIANG, T.; GEHRING, G. A. Numerical solution of $s=1$ antiferromagnetic spin chains using a truncated basis expansion. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 303–310, 1993.
- 8 XIANG, T.; GEHRING, G. A. Real space renormalisation group study of Heisenberg spin chain. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 104–107, n. 2, p. 861 – 862, 1992.
- 9 JEFFERSON, J. H.; STEPHAN, W. A real-space finite cluster approach to the correlated electron problem. **Physica C: superconductivity**, v. 235–240, n. 4, p. 2251 – 2252, 1994.
- 10 WHITE, S. R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. **Physical Review Letters**, v. 69, n. 19, p. 2863–2866, 1992.

-
- 11 SCHOLLWÖCK, U. The density-matrix renormalization group. **Review of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 259–315, 2005.
- 12 ANDERSON, P. W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. **Science**, v. 235, n. 4793, p. 1196–1198, 1987.
- 13 GAMBARDELLA, P. Magnetic nanostructures: Quantum chains with a spin. **Nature Materials**, v. 5, n. 6, p. 431 – 432, 2006.
- 14 HIRJIBEHEDIN, C. P. L. C. F.; HEINRICH, A. J. Spin coupling in engineered atomic structures. **Science**, v. 312, n. 5776, p. 1021–1024, 2006.
- 15 LIEB, E.; SCHULTZ, T.; MATTIS, D. Two soluble models of an antiferromagnetic chain. **Annals of Physics**, v. 16, n. 3, p. 407–466, 1961.
- 16 LIEB, E.; MATTIS, D. Theory of ferromagnetism and the ordering of the electronic energy levels. **Physical Review**, v. 125, n. 1, p. 164–172, 1962.
- 17 ALVES, D. **O método de Lanczos e a sua comparação com a teoria de perturbações em mecânica quântica**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- 18 MALVEZZI, A. L. An introduction to numerical methods in low-dimensional quantum systems. **Brazilian Journal of Physics**, v. 33, n. 1, p. 55–72, 2003.
- 19 PETTIFOR, D. G.; WEAIRE, D. L. **The recursion method and its applications**. Berlin/Heidelberg: Springer, 1985. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 58).
- 20 BARNES, T.; DAGOTTO, E.; RIERA, J.; SWANSON, E. S. Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders. **Physical Review B**, v. 47, n. 6, p. 3196–3203, 1993.
- 21 WILSON, K. G. The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem. **Reviews of Modern Physics**, v. 47, n. 4, p. 773–840, 1975.
- 22 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. New York: Wiley, 1977. Traduzido do Francês por Susan Reid Hemley, Nicole Ostrowsky, Dan Ostrowsky.
- 23 MERZBACHER, E. **Quantum mechanics**. New York: J. Wiley, 1970.

- 24 TINKHAM, M. **Group theory and quantum mechanics**. New York: McGraw-Hill, 1964. (International series in pure and applied physics).
- 25 CHAPMAN, S. J. **Fortran 90/95 for scientists and engineers**. [S.l.]: WCB/McGraw-Hill, 1998.
- 26 INTEL CORPORATION. **Intel math kernel library**: reference manual. 2007. Disponível em: <<http://developer.intel.com>>. Acesso em: 19 dez. 2007.
- 27 ALCARAZ, F. C.; BARBER, M. N.; BATCHELOR, M. T.; BAXTER, R. J.; QUISPEL, G. R. W. Surface exponents of the quantum XXZ, Ashkin-Teller and Potts models. **Journal of Physics A: mathematical and general**, v. 20, n. 18, p. 6397–6409, 1987.
- 28 BARNES, T.; RIERA, J.; TENNANT, D. A. $S = 12$ alternating chain using multiprecision methods. **Physical Review B**, v. 59, n. 17, p. 11384–11397, 1999.
- 29 YE, F.; DING, G.-H.; XU, B.-W. Numerical study of alternating quantum spin-chains. **Physica A: statistical mechanics and its applications**.
- 30 AFFLECK, I. Quantum spin chains and the Haldane gap. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 1, n. 19, p. 3047–3072, 1989.
- 31 FÁVARO, A. P. **Energia do estado fundamental no modelo de Heisenberg para cadeias de spin com ligações alternadas e com defeitos locais**. 97 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 32 PENTEADO, P. H. **Modelo de Heisenberg antiferromagnético com interações não uniformes**. 79 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 33 LÍBERO, V. L.; CAPELLE, K.; SOUZA, F.; FÁVARO, A. Energy of bond defects in quantum spin chains obtained from local approximations and from exact diagonalization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. e421–e424, 2008.
- 34 KÜMPLER, A. Thermodynamics of the spin-1/2 antiferromagnetic uniform Heisenberg chain. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 20, p. 4701–4704, 2000.
- 35 KÜMPLER, A. The spin-1/2 Heisenberg chain: thermodynamics, quantum criticality and spin-peierls exponents. **European Physical Journal B**, v. 5, n. 3, p. 677–685, 1998.

- 36 JOHNSTON, D. C.; KREMER, R. K.; TROYER, M.; WANG, X.; KLÜMPER, A.; BUD'KO, S. L.; PANCHULA, A. F.; CANFIELD, P. C. Thermodynamics of spin $s=1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. **Physical Review B**, v. 61, n. 14, p. 9558–9606, 2000.
- 37 LIEB, E.; MATTIS, D. Ordering energy levels of interacting spin systems. **Journal of Mathematical Physics**, v. 3, n. 4, p. 749–751, 1962.
- 38 WANG, X.; XIANG, T. Transfer-matrix density-matrix renormalization-group theory for thermodynamics of one-dimensional quantum systems. **Physical Review B**, v. 56, n. 9, p. 5061–5064, 1997-I.
- 39 ASSIS, P. E. G.; LÍBERO, V. L.; CAPELLE, K. Impurity and boundary effects in one- and two-dimensional inhomogeneous Heisenberg antiferromagnets. **Physical Review B**, v. 71, n. 5, p. 052402–1–052402–4, 2005.
- 40 ALCARAZ, F. C.; CAPELLE, K. Density functional formulations for quantum chains. **Physical Review B**, v. 76, n. 3, p. 035109–1–035109–14, 2007.
- 41 PRATA, G. N.; PENTEADO, P. H.; SOUZA, F. C.; LÍBERO, V. L. Spin-density functional for exchange anisotropic Heisenberg model. **Physica B: condensed matter**, v. 404, n. 19, p. 3151–3154, 2009. Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.
- 42 LÍBERO, V. L.; CAPELLE, K. Spin-distribution functionals and correlation energy of the Heisenberg model. **Physical Review B**, v. 68, n. 2, p. 024423–1–024423–9, 2003.
- 43 DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. **Review of Modern Physics**, v. 66, n. 3, p. 763–841, 1994.
- 44 HATFIELD, W. E.; TROJAN, K. L. Novel one-dimensional copper(II) magnetic systems. In: O'CONNOR, C. J. (Ed.). **Research frontiers in magnetochemistry**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993. p. 1–26.
- 45 HOVHANNISYAN, V. V.; ANANIKIAN, N. S. Antiferromagnetic model and magnetization plateaus on the zigzag ladder with two- and three-site exchanges. **Physics Letters A**, v. 372, n. 19, p. 3363–3368, 2008.
- 46 BRÜNGER, C.; ASSAAD, F. F.; CAPPONI, S.; ALET, F.; ARISTOV, D. N.; KISELEV, M. N. Spin gap and string order parameter in the ferromagnetic spiral staircase Heisenberg ladder: a quantum Monte Carlo study. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 1, p. 017202–1–017202–4, 2008.

- 47 KISELEV, M. N.; ARISTOV, D. N.; KIKOIN, K. Spin gap in a spiral staircase model. **Physica B**, v. 359–361, p. 1406–1408, 2005.
- 48 PARIHARI, D.; PATI, S. K. Diverging Heisenberg spin ladders: ground state and low energy excitations. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 19, n. 17, p. 172201–1–172201–6, 2007.
- 49 GONG, S.-S.; LI, W.; ZHAO, Y.; SU, G. Magnetism and thermodynamics of spin-(1/2, 1) decorated Heisenberg chain with spin-1 pendants. **Physical Review B**, v. 81, n. 21, p. 214431–1–214421–9, Jun 2010.
- 50 MAISINGER, K.; SCHOLLWÖCK, U.; BREHMER, S.; MIKESKA, H. J.; YAMAMOTO, S. Thermodynamics of the (1, 12) ferrimagnet in finite magnetic fields. **Physical Review B**, v. 58, n. 10, p. R5908–R5911, 1998.
- 51 GU, B.; SU, G.; GAO, S. Magnetic properties of $J - J - J'$ quantum Heisenberg chains with spin $s = 1/2, 1, 3/2$ and 2 in a magnetic field. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, n. 38, p. 6081, 2005.
- 52 SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. New York: Addison-Wesley, 1994.
- 53 CONDON, E. U.; ODABASI, H. **Atomic structure**. New York: Cambridge University Press, 1980.
- 54 MALARA, R. D. **Paralelização do cálculo de estruturas de bandas de semicondutores usando high performance Fortran**. 59 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 55 FERREIRA JUNIOR, G.; FREIRE, H. J. P.; EGUES, J. C. **Discretização não uniforme das equações de Schrodinger e Poisson acopladas aplicada a heteroestruturas semicondutoras magnéticas**. 12 p. Relatório Científico – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 56 PROSSER, F. **Diagonalization subroutine Givens**. Indiana University, 1967. Disponível em: <<http://www.scs.uiuc.edu/~makri/New-Web-Site/540-web-page/libr.f>>. Acesso em: 21 set. 2009.
- 57 PRESS, W. H.; VETTERLING, W. T.; TEUKOLSKY, S. A.; FLANNERY, B. P. **Numerical recipes in fortran 90: the art of parallel scientific computing**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

-
- 58 LAPACK – **Linear algebra package**. Disponível em: <<http://www.netlib.org/lapack/>>. Acesso em: 21 set. 2009.
- 59 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.
- 60 MACÊDO, M. A.; MACÊDO, C. A. Termodinâmica do modelo de Hubbard de dois átomos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 3, p. 321–327, 1999.
- 61 AUERBACH, A. **Interating electrons and quantum magnetism**. New York: Springer-Verlag, 1994.
- 62 MORSE, P. M.; FESHBACH, H. **Methods of theoretical physics**. New York: McGraw-Hill, 1953.
- 63 PIEKAREWICZ, J.; SHEPARD, J. R. Plaquette basis for the study of Heisenberg ladders. **Physical Review B**, v. 56, n. 9, p. 5366–5372, 1997.
- 64 PIEKAREWICZ, J.; SHEPARD, J. R. Perturbation theory for spin ladders using angular-momentum coupled bases. **Physical Review B**, v. 58, n. 14, p. 9326–9334, 1998.

Apêndice A

Adição de momento angular – coeficientes de Clebsch–Gordan

Na mecânica clássica, o momento angular é uma importante constante de movimento para sistemas isolados e para uma partícula sob a ação de uma força central. Na mecânica quântica, o momento angular também é conservado, embora nesse contexto a conservação de uma grandeza tem um sentido diferente. Na mecânica quântica, dizer que um observável é conservado equivale a dizer que o operador associado a ele e o Hamiltoniano comutam. São inúmeros sistemas em física atômica, magnetismo, etc. em que isso ocorre, por isso o tratamento teórico do momento angular é fundamental. Esses sistemas podem apresentar vários momentos angulares associados a diferentes partes dos mesmos. Em particular, se \hat{J}_1 e \hat{J}_2 são momentos angulares que obedecem

$$[J_\alpha^x, J_\beta^y] = iJ_\alpha^z \delta_{\alpha,\beta}, \quad (\text{A.1})$$

onde valem permutações cíclicas entre as componentes $\{x, y, z\}$, então existem autoestados comuns aos operadores $\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2$ e $\hat{J}^z = \hat{J}_1^z + \hat{J}_2^z$ que podem ser expressos em termos dos autoestados independentes de \hat{J}_1 e \hat{J}_2 :

$$|\alpha, j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} |\alpha, j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle m_1, m_2 | j, m\rangle, \quad (\text{A.2})$$

bem definidos pelos números quânticos $\{j, m\}$. Os números $\langle m_1, m_2 | j, m\rangle$ são conhecidos por coeficientes de Clebsch–Gordan ou coeficientes de Wigner*. Por simplicidade, referir-nos-emos a eles por coeficientes CG.

Os autovetores assim definidos são ortogonais e a ação dos operadores \hat{J}^\pm sobre um

*Existem inúmeros textos de Mecânica Quântica que tratam da teoria de adição de momento angular detalhadamente (22, 52, 53). Nossa intenção neste apêndice não é examinar o assunto com profundidade, em vez disto, enunciaremos os resultados da teoria tal que seja possível implementá-la em nossa técnica.

deles leva a um outro com mesmo valor j , mas com m distinto:

$$\hat{J}^{\pm}|\alpha, j_1, j_2; j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|\alpha, j_1, j_2; j, m \pm 1\rangle, \quad (\text{A.3})$$

operação que é bastante útil em virtude da ortogonalidade entre esses autovetores.

Os coeficientes CG podem ser avaliados tomando como ponto de partida a seguinte identidade:

$$\hat{J}^+|\alpha, j_1, j_2; j, j\rangle = 0, \quad (\text{A.4})$$

onde tomamos $m = j$. Então substituímos o autovetor $|\alpha, j_1, j_2; j, j\rangle$ acima pela combinação linear dada em (A.2) e operamos \hat{J}^+ conforme (A.3). Essas manipulações algébricas fornecem uma relação entre os dois coeficientes $\langle m_1, m_2 | j, m \rangle$ e $\langle m_1 - 1, m_2 + 1 | j, j \rangle$. O procedimento é realizado novamente a partir de $(\hat{J}^+)^2|\alpha, j_1, j_2; j, j - 1\rangle = 0$ e quantas vezes forem necessárias para obter as relações entre todos os coeficientes CG, sempre iniciando o procedimento a partir da equação $(\hat{J}^+)^k|\alpha, j_1, j_2; j, j - k + 1\rangle = 0$. Finalmente exigimos que

$$\sum_{m_1+m_2=j} |\langle m_1, m_2 | j, j \rangle|^2 = 1, \quad (\text{A.5})$$

e obtemos todos os coeficientes CG que definem um conjunto ortonormal de autovetores de \hat{J}^2 e \hat{J}^z .

Encontrar os coeficientes CG da soma de dois momentos angulares j_1 e j_2 é intrincado e fastidioso. Mas, uma vez que foi realizado, pode ser utilizado para uma gama enorme de aplicações. Por isso, esses coeficientes foram calculados e estão tabelados na literatura. Apresentamos três tabelas com os coeficientes de Clebsch-Gordan retiradas da Ref. (53). Na primeira delas, Tab. A.1, mostramos os coeficientes CG correspondentes à adição de um momento angular j_1 arbitrário e $j_2 = 1/2$.

Tabela A.1 – Coeficientes de Clebsch-Gordan: $\langle m - m_2, m_2 | (j_1, 1/2)j, m \rangle$. Adição de j_1 arbitrário e $j_2 = 1/2$.

$j =$	$m_2 = \pm 1/2$
$j_1 + 1/2$	$\left(\frac{j_1 \pm m + 1/2}{2j_1 + 1} \right)^{1/2}$
$j_1 - 1/2$	$\mp \left(\frac{j_1 \mp m + 1/2}{2j_1 + 1} \right)^{1/2}$

Para ilustrar o uso da tabela, explicitamos a seguir os dois autovetores oriundos da soma j_1 e $1/2$,

$$|j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle = \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$|j_1 - \frac{1}{2}, m\rangle = -\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (\text{A.7})$$

Em vez de usar a notação $|\alpha, j_1, j_2; j, m\rangle$, para os autovetores construídos, apresentamos o resultado na forma compacta $|j_1 \pm \frac{1}{2}, m\rangle$ por simplicidade.

Para simplificar ainda mais a notação omitimos o termo $j_2 = \frac{1}{2}$ que se repete do lado direito das equações (A.6) e (A.7). Além disso denotaremos os estados de um spin pelos usuais $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$:

$$|j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle = \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle \quad (\text{A.8})$$

$$|j_1 - \frac{1}{2}, m\rangle = -\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle. \quad (\text{A.9})$$

No nosso problema utilizamos os autovetores dados pelas Eqs. (A.8) e (A.9), contudo, existe uma sutileza na forma de fazê-lo. O método iterativo diagonaliza o Hamiltoniano de uma cadeia de N sítios, a partir dos autoestados da cadeia de $N - 1$ sítios, sendo a diagonalização feita por subespaço de spin total s . Isso significa que a cada subespaço s será preciso calcular os vetores da base correspondentes, o que significa fazer $j_1 + \frac{1}{2} = s$ na Eq. (A.8) e $j_1 - \frac{1}{2} = s$ na Eq. (A.9). Tomando como arbitrário o valor de m , mas substituindo-o pela notação s^z obtemos os dois autovetores de spin total s :

$$|s, s^z\rangle = \sqrt{\frac{s + s^z}{2s}} |s - \frac{1}{2}, s^z - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{s - s^z}{2s}} |s - \frac{1}{2}, s^z + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle \quad (\text{A.10a})$$

$$|s, s^z\rangle = -\sqrt{\frac{s - s^z + 1}{2s + 2}} |s + \frac{1}{2}, s^z - \frac{1}{2}; \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1, m + \frac{1}{2}; \downarrow\rangle. \quad (\text{A.10b})$$

Os autovetores dados acima são utilizados no Cap. 2 como vetores de base na diagonalização do Hamiltoniano (2.20).

Quando for necessário incluir spins diferentes de $1/2$, devemos construir os vetores da base correspondentes à adição de um momento angular j_1 qualquer e um valor específico de j_2 . Reproduzimos abaixo as tabelas com os coeficientes CG relativos à adição de $j_2 = 1$ (Tab. A.2) e $j_2 = 3/2$ (Tab. A.3). Os autovetores análogos de (A.10) para adição de $j_2 = 1$ e $j_2 = 3/2$ foram dadas na Seção 2.4, Eqs. (2.72) e (2.73), respectivamente.

Tabela A.2 – Coeficientes de Clebsch-Gordan: $\langle m - m_2, m_2 | (j_1, 1) j, m \rangle$. Adição de j_1 arbitrário e $j_2 = 1$.

$j =$	$m_2 = \pm 1$	$m_2 = 0$
$j_1 + 1$	$\left[\frac{(j_1 \pm m)(j_1 \pm m + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)} \right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 + m + 1)}{(2j_1 + 1)(j_1 + 1)} \right]^{1/2}$
j_1	$\mp \left[\frac{(j_1 \pm m)(j_1 \mp m + 1)}{2j_1(j_1 + 1)} \right]^{1/2}$	$\frac{m}{[j_1(j_1 + 1)]^{1/2}}$
$j_1 - 1$	$\left[\frac{(j_1 \mp m)(j_1 \mp m + 1)}{2j_1(2j_1 + 1)} \right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1 - m)(j_1 + m)}{j_1(2j_1 + 1)} \right]^{1/2}$

Tabela A.3 – Coeficientes de Clebsch-Gordan: $\langle m - m_2, m_2 | (j_1, 1) j, m \rangle$. Adição de j_1 arbitrário e $j_2 = 3/2$.

$j =$	$m_2 = \pm 3/2$	$m_2 = \pm 1/2$
$j_1 + 3/2$	$\left[\frac{(j_1 \pm m - 1/2)(j_1 + m + 1/2)(j_1 \pm m + 3/2)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)} \right]^{1/2}$	$\left[\frac{3(j_1 \pm m + 1/2)(j_1 \pm m + 3/2)(j_1 \mp m + 3/2)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)} \right]^{1/2}$
$j_1 + 1/2$	$\mp \left[\frac{3(j_1 \pm m - 1/2)(j_1 \pm m + 1/2)(j_1 \mp m + 3/2)}{2j_1(2j_1 + 1)(2j_1 + 3)} \right]^{1/2}$	$\mp (j_1 \pm 3m + 3/2) \left[\frac{j_1 \pm m + 1/2}{2j_1(2j_1 + 1)(2j_1 + 3)} \right]^{1/2}$
$j_1 - 1/2$	$\left[\frac{3(j_1 \pm m - 1/2)(j_1 \mp m + 1/2)(j_1 \mp m + 3/2)}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)} \right]^{1/2}$	$-(j_1 \pm 3m - 1/2) \left[\frac{j_1 \mp m + 1/2}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)} \right]^{1/2}$
$j_1 - 3/2$	$\mp \left[\frac{(j_1 \mp m - 1/2)(j_1 \mp m + 1/2)(j_1 \mp m + 3/2)}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)} \right]^{1/2}$	$\pm \left[\frac{2(j_1 + m - 1/2)(j_1 - m - 1/2)(j_1 \mp m + 1/2)}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)} \right]^{1/2}$

Apêndice B

Cálculo dos elementos de matriz invariantes

Cadeia de Spins 1/2 - Condição de contorno abertas

Conforme vimos na Seção 2.3.3, para uma cadeia de spins 1/2, os elementos de matriz de \hat{H}_N podem ser escritos em termos de elementos de matriz invariantes, os quais devem ser calculados a partir dos autoestados de \hat{H}_{N-1} e são expressos genericamente por $\langle s, i | \hat{S}_{N-1} | s', j \rangle$. Ou seja, a cada iteração precisamos calcular os invariantes que serão usados na iteração seguinte. Na N -ésima iteração calcularemos os invariantes:

$$\langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle = \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N \quad (\text{B.1})$$

$$\langle s-1, i | \hat{S}_N | s, j \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} {}_N \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_N^- | s, s, j \rangle_N, \quad (\text{B.2})$$

onde i e j discriminam invariantes entre autovetores distintos i e j . Os estados que compõem os elementos de matriz à direita das Eqs. (B.1) e (B.2) representam os autovetores de \hat{H}_N , que são combinações lineares dos vetores da base que lhe deram origem, isto é,

$$|s, s, i\rangle_N = \sum_{k, \alpha} C_\alpha^s(k, i) |s, s, k\rangle_N^\alpha, \quad (\text{B.3})$$

onde $|s, s, k\rangle_N^\alpha$ é o k -ésimo vetor da base na qual \hat{H}_N foi diagonalizado e α discrimina o seu tipo (1 ou 2, conforme Eq. (2.22)). $C_\alpha^s(k, i)$, $i = 1, 2, \dots$, são os coeficientes da combinação linear para cada autovetor i .

Utilizando as Eqs. (B.3) e (2.22) reescrevemos a Eq. (B.1), ou seja,

$$\langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle = \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_k \sum_l \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\beta=1,2} C_\alpha^s(k, i) C_\beta^s(l, j) {}_N \langle s, s, k | \hat{S}_N^z | s, s, l \rangle_N^\beta \\
&= \sum_{k,l} C_1^s(k, i) C_1^s(l, j) \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k; \uparrow | \hat{S}_N^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l; \uparrow \rangle + \\
&\quad \sum_{k,l} C_2^s(k, i) C_2^s(l, j) \times \\
&\quad \times \left(\sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, k; \downarrow | - \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k; \uparrow | \right) \hat{S}_N^z \\
&\quad \left(\sqrt{\frac{2s+1}{2s+2}} | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, l; \downarrow \rangle - \sqrt{\frac{1}{2s+2}} | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l; \uparrow \rangle \right). \quad (B.4)
\end{aligned}$$

Os termos cruzados entre tipos (1 e 2) diferentes foram omitidos na Eq. (B.4) por serem originados de subespaços de spin total distintos e, portanto, nulos. Assim, temos que

$$\begin{aligned}
\langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N \\
&= \frac{1}{s} \sum_{k,l} \left\{ \frac{1}{2} C_1^s(k, i) C_1^s(l, j) \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l \rangle + \right. \\
&\quad C_2^s(k, i) C_2^s(l, j) \left(-\frac{1}{2} \frac{2s+1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, k | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, l \rangle + \right. \\
&\quad \left. \left. \frac{1}{2} \frac{1}{2s+2} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l \rangle \right) \right\} \\
&= \frac{1}{2s} \sum_{k,l} \left(C_1^s(k, i) C_1^s(l, j) - \frac{s}{s+1} C_2^s(k, i) C_2^s(l, j) \right) \delta_{k,l}, \quad s \neq 0. \quad (B.5)
\end{aligned}$$

De modo análogo, obtemos o segundo tipo de invariante (Eq. (B.2)), a saber

$$\begin{aligned}
\langle s-1, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} {}_N \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_N^- | s, s, j \rangle_N \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(s-1)}} \sum_{k,l} \sum_{\alpha,\beta=1,2} C_\alpha^{s-1}(k, i) C_\beta^s(l, j) {}_N \langle s-1, s-1, k | \hat{S}_N^- | s, s, l \rangle_N^\beta \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(s-1)}} \sum_{k,l} C_2^{s-1}(k, i) C_1^s(l, j) \times \\
&\quad \times \left(\sqrt{\frac{2s-1}{2s}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k; \downarrow | - \sqrt{\frac{1}{2s}} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{3}{2}, k; \uparrow | \right) \hat{S}_N^- \\
&\quad \left(| s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l; \uparrow \rangle \right) \\
&= -\frac{1}{2s} \sum_{k,l} C_2^{s-1}(k, i) C_1^s(l, j) \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l \rangle \cdot \langle \downarrow | \downarrow \rangle
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2s} \sum_{k,l} C_2^{s-1}(k, i) C_1^s(l, j) \delta_{k,l}, \quad s \neq 0. \quad (\text{B.6})$$

Cadeia de Spins 1/2 - condição de contorno periódica

Conforme vimos na Seção 2.3.6, ao utilizar condições de contorno periódicas, dois tipos novos de invariantes devem ser calculados. A diferença entre esses novos invariantes e aqueles que calculamos na seção anterior, é que o cálculo não envolve apenas os autovetores como antes, mas depende também dos próprios invariantes obtidos na iteração anterior. O primeiro deles é dado por:

$$\begin{aligned} {}_N \langle s, i | \hat{S}_1 | s, j \rangle_N &= \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_1^z | s, s, j \rangle_N \\ &= \frac{1}{s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) {}_N \langle s, s, k_\alpha | \hat{S}_1^z | s, s, l_\beta \rangle_N \\ &= \frac{1}{s} \left\{ \sum_{k_1, l_1} C_1^s(k_1, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} + \right. \\ &\quad \sum_{k_2, l_2} C_2^s(k_2, i) C_2^s(l_2, j) \left[\frac{2s+1}{2s+2} {}_{N-1} \langle s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} + \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{1}{2s+2} {}_{N-1} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} \right] - \right. \\ &\quad \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \sum_{k_1, l_2} C_1^s(k_1, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1^z | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} - \\ &\quad \left. \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \sum_{k_2, l_1} C_2^s(k_2, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1} \langle s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1^z | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} \right\} \\ &= \frac{1}{s} \left\{ \frac{2s-1}{2} \sum_{k_1, l_1} C_1^s(k_1, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} + \right. \\ &\quad \frac{2s^2+3s}{2s+2} \sum_{k_2, l_2} C_2^s(k_2, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1} \langle s + \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} - \\ &\quad \sqrt{\frac{s}{s+1}} \sum_{k_1, l_2} C_1^s(k_1, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} - \\ &\quad \left. \sqrt{\frac{s}{s+1}} \sum_{k_2, l_1} C_2^s(k_2, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, l_1 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, k_2 \rangle_{N-1} \right\} \end{aligned}$$

que é levado à forma:

$$\begin{aligned}
{}_N\langle s, i | \hat{S}_1 | s, j \rangle_N &= \\
&= \frac{2s-1}{2s} \sum_{k_1, l_1} C_1^s(k_1, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1}^+ \\
&\quad \frac{2s+3}{2s+2} \sum_{k_2, l_2} C_2^s(k_2, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1}\langle s + \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1}^- \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{s(s+1)}} \sum_{k_1, l_2} (C_1^s(k_1, i) C_2^s(l_2, j) + C_1^s(k_1, j) C_2^s(l_2, i)) {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1}.
\end{aligned} \tag{B.7}$$

O segundo, por sua vez, é dado por:

$$\begin{aligned}
{}_N\langle s-1, i | \hat{S}_1 | s, j \rangle_N &= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} {}_N\langle s-1, s-1, i | \hat{S}_1^- | s, s, j \rangle_N \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1}(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) {}_N\langle s-1, s-1, k_\alpha | \hat{S}_1^- | s, s, l_\beta \rangle_N^\beta \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} \left\{ \sum_{k_1, l_1} C_1^{s-1}(k_1, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{3}{2}, s - \frac{3}{2}, k_1 | \hat{S}_1^- | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1}^+ \right. \\
&\quad \sum_{k_2, l_2} C_2^{s-1}(k_2, i) C_2^s(l_2, j) \left[\sqrt{\frac{(2s-1)(2s+1)}{4s(s+1)}} {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1^- | s + \frac{1}{2}, s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1}^+ \right. \\
&\quad \left. \left. \sqrt{\frac{1}{4s(s+1)}} {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{3}{2}, k_2 | \hat{S}_1^- | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} \right] - \right. \\
&\quad \left. \sqrt{\frac{1}{2s+2}} \sum_{k_1, l_2} C_1^{s-1}(k_1, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{3}{2}, s - \frac{3}{2}, k_1 | \hat{S}_1^- | s + \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1}^- \right. \\
&\quad \left. \sqrt{\frac{1}{2s}} \sum_{k_2, l_1} C_2^{s-1}(k_2, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, s - \frac{3}{2}, k_2 | \hat{S}_1^- | s - \frac{1}{2}, s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} \right\} \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} \left\{ -\sqrt{(2s-2)(2s-1)} \sum_{k_1, l_1} C_1^{s-1}(k_1, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{3}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1}^- \right. \\
&\quad \left. \sqrt{(2s+2)(2s-1)} \sum_{k_2, l_2} C_2^{s-1}(k_2, i) C_2^s(l_2, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1}^- \right. \\
&\quad \left. \sqrt{\frac{2s-1}{2s}} \sum_{k_2, l_1} C_2^{s-1}(k_2, i) C_1^s(l_1, j) {}_{N-1}\langle s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} \right\},
\end{aligned} \tag{B.8}$$

isto é,

$${}_N\langle s-1, i | \hat{S}_1 | s, j \rangle_N =$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\frac{s-1}{s}} \sum_{k_1, l_1} C_1^{s-1}(k_1, i) C_1^s(l_1, j)_{N-1} \langle s - \frac{3}{2}, k_1 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1} + \\
&\sqrt{\frac{s+1}{s}} \sum_{k_2, l_2} C_2^{s-1}(k_2, i) C_2^s(l_2, j)_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s + \frac{1}{2}, l_2 \rangle_{N-1} + \\
&\frac{1}{2s} \sum_{k_2, l_1} C_2^{s-1}(k_2, i) C_1^s(l_1, j)_{N-1} \langle s - \frac{1}{2}, k_2 | \hat{S}_1 | s - \frac{1}{2}, l_1 \rangle_{N-1}. \quad (B.9)
\end{aligned}$$

Cadeias de spins 1 ou 3/2

O cálculo dos elementos de matriz invariantes para a cadeia de spins 1 ou 3/2 é análogo ao feito para a cadeia de spins 1/2. Como antes, também são necessários dois novos tipos de invariantes:

$$\begin{aligned}
\langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N \\
&= \frac{1}{s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \left(\delta_{\alpha,1}^{\beta,1} - \frac{s}{s+1} \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} + \frac{1}{s+1} \delta_{\alpha,3}^{\beta,3} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (B.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle s-1, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} {}_N \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_N^- | s, s, j \rangle_N \\
&= -\frac{1}{\sqrt{s(2s-1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1}(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\
&\quad \left(\sqrt{\frac{(2s-1)(s+1)}{s(2s+1)}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,3} + \sqrt{\frac{s-1}{s}} \delta_{\alpha,3}^{\beta,1} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (B.11)
\end{aligned}$$

para spins 1 e

$$\begin{aligned}
\langle s, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= \frac{1}{s} {}_N \langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s, s, j \rangle_N \\
&= \frac{1}{s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\
&\quad \left(\frac{3}{2} \delta_{\alpha,1}^{\beta,1} + \frac{s+4}{2(s+1)} \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} - \frac{s-3}{2(s+1)} \delta_{\alpha,3}^{\beta,3} - \frac{3s}{2(s+1)} \delta_{\alpha,4}^{\beta,4} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (B.12) \\
\langle s-1, i | \hat{S}_N | s, j \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} {}_N \langle s-1, s-1, i | \hat{S}_N^- | s, s, j \rangle_N \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2s(2s-1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1}(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times
\end{aligned}$$

$$\left(\sqrt{\frac{3(2s-3)}{2s}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,1} + 4\sqrt{\frac{(s-1)(s+1)}{2s(2s+1)}} \delta_{\alpha,3}^{\beta,2} + \sqrt{\frac{3(2s-1)(2s+3)}{2s(2s+1)}} \delta_{\alpha,4}^{\beta,3} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta}. \quad (\text{B.13})$$

para spins 3/2.

Escada de spins

Para calcular o Hamiltoniano da escada de spins em uma dada iteração, são necessários quatro novos tipos de elementos invariantes calculados na iteração anterior, conforme podemos observar nas Eqs. (4.13) - (4.22). Obtemos os quatro tipos de invariantes de modo semelhante ao usado nos casos estudados anteriormente, o que resulta em:

$$\begin{aligned} \langle s, i | \hat{S}_{1,L} | s, j \rangle &= \frac{1}{2s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\ &\quad \left[\delta_{\alpha,1}^{\beta,1} - \frac{s}{s+1} \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} + \frac{1}{s+1} \delta_{\alpha,3}^{\beta,3} + \sqrt{\frac{s}{s+1}} (\delta_{\alpha,3}^{\beta,4} + \delta_{\alpha,4}^{\beta,3}) \right] \delta_{k_\alpha, l_\beta} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned} \langle s, i | \hat{S}_{2,L} | s, j \rangle &= \frac{1}{2s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^s(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\ &\quad \left[\delta_{\alpha,1}^{\beta,1} - \frac{s}{s+1} \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} + \frac{1}{s+1} \delta_{\alpha,3}^{\beta,3} - \sqrt{\frac{s}{s+1}} (\delta_{\alpha,3}^{\beta,4} + \delta_{\alpha,4}^{\beta,3}) \right] \delta_{k_\alpha, l_\beta} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} \langle s-1, i | \hat{S}_{1,L} | s, j \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{s(2s-1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1}(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\ &\quad \left(\sqrt{\frac{(2s-1)(s+1)}{s(2s+1)}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,3} + \sqrt{\frac{2s-1}{2s+1}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,4} + \sqrt{\frac{s-1}{s}} \delta_{\alpha,3}^{\beta,1} - \delta_{\alpha,4}^{\beta,1} \right) \delta_{k_\beta, l_\alpha} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$\begin{aligned} \langle s-1, i | \hat{S}_{2,L} | s, j \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{s(2s-1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1}(k_\alpha, i) C_\beta^s(l_\beta, j) \times \\ &\quad \left(\sqrt{\frac{(2s-1)(s+1)}{s(2s+1)}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,3} - \sqrt{\frac{2s-1}{2s+1}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,4} + \sqrt{\frac{s-1}{s}} \delta_{\alpha,3}^{\beta,1} + \delta_{\alpha,4}^{\beta,1} \right) \delta_{k_\beta, l_\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Escada de spins com simetria de reflexão

A aplicação do método iterativo ao Hamiltoniano da escada de spins 1/2, explorando simetria de reflexão (Eq. (4.35)), também implica em calcular quatro novos tipos de invariantes, a saber:

$$\langle s, p, i | \hat{S}_{1,L} + \hat{S}_{2,L} | s, p, j \rangle = \frac{1}{s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s,p}(k_\alpha, i) C_\beta^{s,p}(l_\beta, j) \times \left(\delta_{\alpha,1}^{\beta,1} - \frac{s}{s+1} \delta_{\alpha,2}^{\beta,2} + \frac{1}{s+1} \delta_{\alpha,3}^{\beta,3} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (\text{B.18})$$

$$\langle s-1, p, i | \hat{S}_{1,L} + \hat{S}_{2,L} | s, p, j \rangle = -\frac{1}{s} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1,p}(k_\alpha, i) C_\beta^{s,p}(l_\beta, j) \times \left(\sqrt{\frac{s-1}{2s-1}} \delta_{\alpha,3}^{\beta,1} + \sqrt{\frac{s+1}{2s+1}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,3} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (\text{B.19})$$

$$\langle s, p, i | \hat{S}_{1,L} - \hat{S}_{2,L} | s, q, j \rangle = \frac{1}{\sqrt{s(s+1)}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s,p}(k_\alpha, i) C_\beta^{s,q}(l_\beta, j) \times (\delta_{\alpha,4}^{\beta,3} + \delta_{\alpha,3}^{\beta,4}) \delta_{k_\alpha, l_\beta} \quad (\text{B.20})$$

$$\langle s-1, p, i | \hat{S}_{1,L} - \hat{S}_{2,L} | s, q, j \rangle = \frac{1}{\sqrt{s}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_\alpha, l_\beta} C_\alpha^{s-1,p}(k_\alpha, i) C_\beta^{s,q}(l_\beta, j) \times \left(\frac{1}{\sqrt{2s-1}} \delta_{\alpha,4}^{\beta,1} - \frac{1}{\sqrt{2s+1}} \delta_{\alpha,2}^{\beta,4} \right) \delta_{k_\alpha, l_\beta}. \quad (\text{B.21})$$

Apêndice C

Sub-rotinas de diagonalização

O procedimento numérico do método iterativo, proposto no Cap. 2, consiste basicamente de três etapas: 1) o cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano, 2) a obtenção dos autovalores e autovetores (a diagonalização propriamente dita) e 3) o cálculo dos elementos de matriz invariantes. Nossa experiência mostrou que o tempo de computação da etapa 1, embora alto para matrizes de grande porte, é pequeno em relação às outras duas etapas (inferior a 5% do tempo de processamento das três etapas, em cada iteração). Por isso, logo no início do desenvolvimento do projeto, procuramos estudar a melhor alternativa para a segunda etapa, testando diversas sub-rotinas de diagonalização disponíveis gratuitamente em Fortran 90/95 (linguagem escolhida para a programação). Apresentamos aqui os resultados de medições de tempo de cálculo na diagonalização para matrizes reais simétricas, a partir dos quais baseamos nossa escolha da sub-rotina utilizada no método iterativo.[†]

Escolhemos cinco sub-rotinas para o teste. A primeira delas já vinha sendo usada no nosso grupo de pesquisa na diagonalização dos modelos de Kondo e Anderson através das técnicas do GRN. Essa sub-rotina utiliza o método Givens; denominá-la-emos de G1. A segunda sub-rotina é encontrada na internet (56), e consiste de uma versão da sub-rotina G1, por essa razão, chamá-la-emos de G2. Também utilizamos o par de sub-rotinas encontrado na referência (57), que consiste de tridiagonalização da matriz original utilizando o método *Householder* seguido de diagonalização recursiva da matriz subsequente. Denominamos esse par de sub-rotinas por Nr. Por fim, utilizamos duas implementações do conjunto de sub-rotinas LAPACK (do inglês, *Linear Algebra Package*), desenvolvidas em colaboração por vários grupos de pesquisa de universidades americanas. A primeira delas, que denominamos por La, é a versão original dessas sub-rotinas, disponível gratuitamente na internet (58). A segunda, que denominamos por Li, é uma implementação desenvolvida pela Intel[®], disponível gratuitamente para uso não comercial em sistemas operacionais Linux (26).

[†]Um estudo mais completo sobre desempenho de sub-rotinas de diagonalização em Fortran, com ênfase em plataformas de programação concorrente, pode ser encontrado na Ref. (54). Algumas sub-rotinas de diagonalização foram testadas também na linguagem C/C++ (55).

O teste que foi feito com essas sub-rotinas consistiu em diagonalizar matrizes de várias dimensões um certo número de vezes, onde mediu-se o tempo de CPU utilizando o comando “cpu_time” do Fortran. Para o teste, as matrizes eram tomadas idênticas e geradas a partir de números aleatórios[‡]. Fizemos médias a partir de dez simulações em precisão dupla. Os resultados estão apresentados nas Figs. C.1, C.2 e C.3.

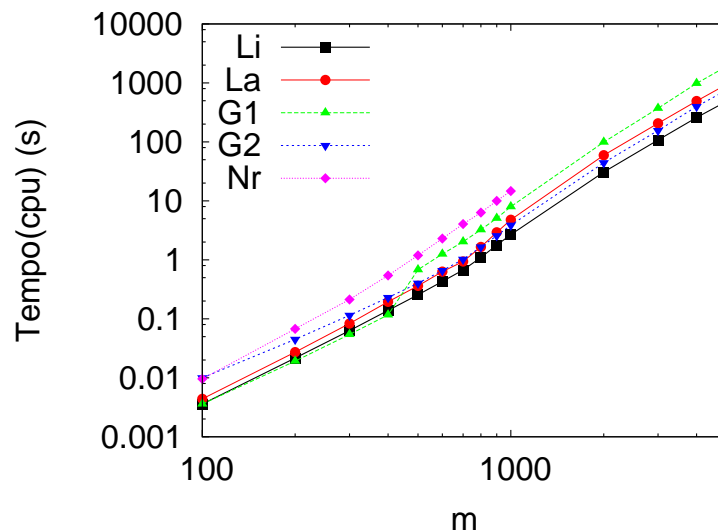


Figura C.1 – Tempo de CPU para diagonalização de matrizes de números aleatórios, com o cálculo de autovetores.

A Fig. C.1 mostra o tempo de CPU, em segundos, em função do parâmetro m que corresponde à ordem $m \times m$ da matriz diagonalizada para as cinco sub-rotinas. As simulações para a subrotina Nr foram feitas até $m = 1\,000$, pois acima desse valor o programa era abortado devido a um erro[§]. Observamos que para matrizes de médio porte ($m \lesssim 400$), a sub-rotina G1 obtém desempenho ligeiramente melhor que Li, seguidas pelas sub-rotinas La, G2 e Nr. A partir de $m = 500$, fica evidente a superioridade de Li frente as demais, enquanto que o desempenho da sub-rotina G1 é bastante comprometido. Para se ter ideia dos valores absolutos mostrados no gráfico, a diagonalização de uma matriz de ordem $5\,000 \times 5\,000$ leva cerca de 32 min para G1, 16 min para La, 13 min para G2 e 8.1 min para Li. O programa iterativo diagonaliza dezenas de matrizes, portanto um pequeno aumento no tempo do cálculo na diagonalização encarece enormemente o custo computacional.

No método iterativo, o cálculo dos autovetores em um dado passo só é necessário para calcular os elementos de matriz invariantes para serem usados no passo seguinte. Isso significa que no último passo, não precisamos deles, o que permite que utilizemos sub-rotinas específicas para calcular apenas os autovalores. Na Fig. C.2 apresentamos o

[‡]Os números aleatórios, ou pseudoaleatórios, foram gerados a partir do mapa logístico $x_{n+1} = 4x_n(1-x_n)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), utilizando-se sempre a mesma semente x_0 em cada simulação.

[§]O processo é finalizado inesperadamente com a mensagem *segmentation fault*, que normalmente indica problemas na alocação de vetores. O mesmo não ocorre quando a diagonalização é feita com precisão simples.

resultado para o tempo de CPU na diagonalização de matrizes sem o cálculo dos autovetores. Com exceção de G2, que não dispõe da opção de calcular apenas os autovalores, testamos todas as outras sub-rotinas. Os resultados agora mostram Li e La competindo com leve vantagem para a primeira, seguido de desempenhos inferiores de G1 e Nr.

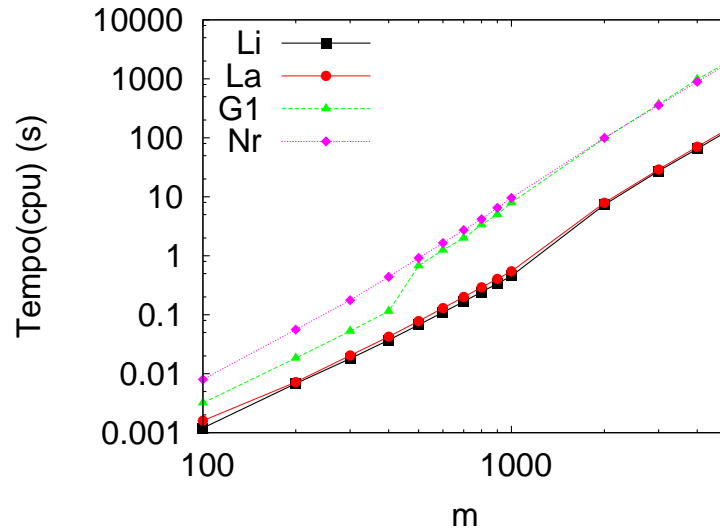


Figura C.2 – Tempo de CPU para diagonalização de matrizes de números aleatórios, sem o cálculo de autovetores. O eixo horizontal m representa a ordem, $m \times m$, da matriz diagonalizada.

A questão do erro cometido pelas diversas sub-rotinas também é analisada. Suponhamos que queiramos diagonalizar o operador \hat{H} na base de autovetores $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots\}$, para obter o conjunto de autovalores e autovetores $\{E_j, |\phi_j\rangle; j = 1, 2, \dots\}$, onde

$$|\phi_j\rangle = \sum_{i=1}^m a_i^j |i\rangle.$$

Então podemos escrever

$$\begin{aligned} \hat{H}|\phi_j\rangle &= E_j|\phi_j\rangle \\ \sum_i a_i^j \hat{H}|i\rangle &= E_j \sum_i a_i^j |i\rangle, \end{aligned}$$

tal que aplicando um vetor da base $\langle k|$ em ambos os lados, e deixando ambos os termos do lado esquerdo da equação, teremos

$$\sum_i a_i^j \langle k|\hat{H}|i\rangle - E_j a_k^j = 0. \quad (\text{C.1})$$

Na prática a diferença presente na Eq. (C.1) não é zero e dá uma estimativa do erro cometido na diagonalização. Para fazer essa estimativa, tomamos a média do lado esquerdo de (C.1) sobre todos os vetores da base $|k\rangle$ e todos autovetores $|\phi_j\rangle$, isto é, calculamos a

expressão:

$$\text{Erro} = \frac{1}{m^2} \sum_{j,k=1}^m \left(\sum_{i=1}^m a_i^j \langle k | \hat{H} | i \rangle - E_j a_k^j \right). \quad (\text{C.2})$$

Mostramos na Fig. C.3 o cálculo desse erro utilizando as sub-rotinas analisadas. Observamos na Fig. C.3-(a) que o erro cometido pela G2 é significativamente maior que todas e cresce rapidamente à medida que maiores matrizes são diagonalizadas. Como dito anteriormente, G2 é uma versão da sub-rotina G1, e o resultado melhor no teste de tempo tem como consequência um custo alto na precisão dos dados de saída. Retiramos os dados de G2 para observarmos mais claramente os resultados obtidos pelas demais sub-rotinas na Fig. C.3-(b). Embora cometa um erro pequeno ($\approx 10^{-13}$), G1 apresenta resultado pior que Li, La e Nr que, por outro lado, têm resultados bastante próximos.

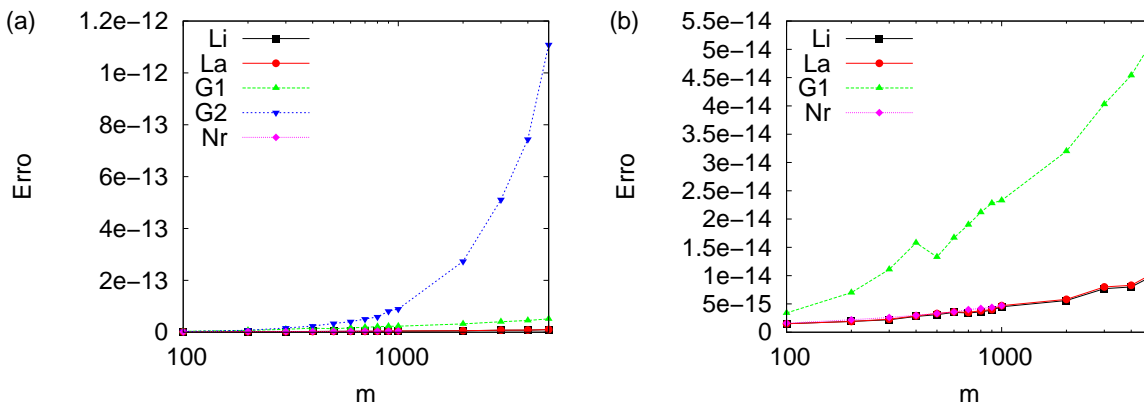


Figura C.3 – Erro. O eixo horizontal m representa a ordem, $m \times m$, da matriz diagonalizada.

Também analisamos a utilização de memória virtual no processo de diagonalização de uma matriz $m \times m$. A quantidade de memória utilizada por um processo é diretamente proporcional a dimensão total dos vetores alocados. Ao chamar a sub-rotinas G1 no programa, por exemplo, é necessário fornecer como entrada de dados cinco vetores/matrizes: um vetor A de dimensão $(m(m+1))/2$ para escrever os elementos de matriz de \hat{H} (na forma triangular, por corresponderem a uma matriz simétrica), um vetor E de dimensão m para os autovalores, uma matriz auxiliar B de ordem $6 \times m$ e uma matriz Z de ordem $m \times m$ para os autovetores. Isso equivale a um total de $3/2m^2 + 15/2m$ posições a serem alocadas. Uma vez que cada posição alocada ocupa 8 *bytes* (B) em precisão dupla, a quantidade de memória total será

$$\begin{aligned} \text{Memória Total} &= 12m^2 + 60m \quad (\text{B}) \\ &= \frac{12m^2 + 60m}{1024^2} \quad (\text{MB}). \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

A expressão (C.3) dá apenas uma estimativa. Fizemos medidas a partir de um programa escrito em linguagem Python[‡], que mede em tempo real a alocação de memória de um processo. Fizemos simulações a partir de quatro sub-rotinas, onde guardamos o valor máximo de memória alocado por cada uma delas durante a execução completa do processo (ver Tab. C.1).

Tabela C.1 – Memória virtual utilizada (MB) no processo de diagonalização em função do parâmetro m .

m	Li	La	G1	G2	Eq. (C.3)
1000	31.13	11.45	11.45	11.45	11.50
2000	68.46	45.79	45.79	45.79	45.89
3000	119.0	103.0	103.2	103.1	103.2
4000	193.7	183.3	183.3	183.2	183.3
5000	298.3	286.3	286.3	286.2	286.2
6000	425.9	412.2	412.3	412.2	412.3
7000	576.6	561.0	561.1	561.0	561.2
8000	750.0	732.8	732.8	732.7	732.9
9000	946.2	927.3	927.5	927.3	927.5
10000	1165	1145	1144	1145	1145

Os dados obtidos variaram muito pouco em três subrotinas: La, G1 e G2. Além disso, os valores correspondentes de memória virtual foram compatíveis com a previsão dada pela Eq. (C.3), o que comprova serem os vetores/matrizes A , B , E e Z responsáveis pelo consumo global de memória pela G1. A diagonalização das mesmas matrizes pela sub-rotina Li exigiu maior quantidade de memória virtual. Contudo, esse excedente de memória girou em torno de 20 MB em todas as simulações, valor bem pequeno para os padrões de memória RAM disponíveis em um microcomputador usual ($\gtrsim 1$ GB).

A partir deste breve estudo, observamos que as sub-rotinas de diagonalização do pacote LAPACK fornecido pela Intel são a melhor alternativa para os nossos propósitos. Embora a utilização de memória virtual não tenha oscilado consideravelmente entre as sub-rotina testadas, a sub-rotinha Li obteve excelente desempenho no tempo de execução, o que a elege como melhor alternativa a ser usada no método iterativo. Isso porque implementamos um procedimento de truncamento que limita a quantidade de memória utilizada por um processo, mas o número de matrizes e a ordem das mesmas continuam a ser bastante grandes. Por essa razão, adotamos o pacote LAPACK para realizar o trabalho desta tese.

Todas as simulações foram realizadas em um microcomputador equipado com processador Pentium Core 2 Duo e 6 Gb de memória RAM. Utilizamos o compilador ifort da Intel[®] instalado em uma plataforma Linux. Embora não apresentemos aqui, fizemos testes em outros microcomputadores e utilizando um compilador diferente. A conclusão sobre a eficiência das sub-rotinas permaneceu inalterada nessas condições.

[‡]O programa foi desenvolvido por Kerson Rocha Júnior.

Apêndice D

Método iterativo com adição de spin s qualquer

No texto principal desta tese apresentamos um método de diagonalização iterativa para o Hamiltoniano de Heisenberg de spin $1/2$ utilizando até três conservações: de \hat{S}^z , \hat{S}^2 e $\hat{\mathcal{R}}$. Também desenvolvemos o método, com as duas primeiras conservações, para cadeias de spins 1 e $3/2$. Uma generalização para cadeias de spin s é inviabilizada nesse caso uma vez que não existem tabelas de coeficientes CG (Clebsch-Gordan) correspondentes à adição de spins s quaisquer. Quando utilizamos apenas conservação de \hat{S}^z , entretanto, não são necessários coeficientes CG o que torna a generalização para spin s factível. Usar apenas essa conservação também tem a vantagem de possibilitar a diagonalização de cadeias com anisotropia nas interações de troca e a aplicação de um campo magnético externo não homogêneo. Faremos esse desenvolvimento neste apêndice.

A transformação do Hamiltoniano que define o processo de diagonalização iterativa é dada por

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + J_{N-1} \left(\hat{S}_{N-1}^x \hat{S}_N^x + \hat{S}_{N-1}^y \hat{S}_N^y + \Delta_{N-1} \hat{S}_{N-1}^z \hat{S}_N^z \right) + B_N^z \hat{S}_N^z, \quad (\text{D.1})$$

onde tratamos a anisotropia na interação de troca através dos parâmetros J e Δ e o campo magnético não homogêneo pelo parâmetro B_i^z ($i = 1, N$). As condições de contorno são abertas.

Supomos conhecidos os autovetores de \hat{H}_{N-1} em todos os subespaços de magnetização total s^z : $\{|s^z, i\rangle_{N-1}, i = 1, \dots, m(s^z)\}$. Os autovetores de *um* spin s são, por sua vez: $\{|s^z\rangle_1, s^z = -s, -s+1, \dots, s-1, s\}$. Construimos a base para diagonalizar o Hamiltoniano \hat{H}_N através do produto tensorial dos autoestados de $(N-1)$ spins e de um spin. A forma mais conveniente de fazê-lo consiste em separar os vetores da base por magnetização total s^z (explicado detalhadamente na Seção 2.2), de tal modo que obtemos os $2s+1$ tipos de vetores:

$$|s^z, i\rangle^1 = |s^z - s, i; s\rangle \quad (\text{D.2a})$$

$$|s^z, i\rangle^2 = |s^z - (s - 1), i; s - 1\rangle \quad (\text{D.2b})$$

$$|s^z, i\rangle^3 = |s^z - (s - 2), i; s - 2\rangle \quad (\text{D.2c})$$

$$\vdots$$

$$|s^z, i\rangle^\nu = |s^z - (s - (\nu - 1)), i; s - (\nu - 1)\rangle \quad (\text{D.2d})$$

$$\vdots$$

$$|s^z, i\rangle^{2s+1} = |s^z + s, i; -s\rangle, \quad (\text{D.2e})$$

onde o ponto-e-vírgula representa o produto tensorial entre os autovetores e $\nu = 1, 2, \dots, 2s + 1$.

Os elementos de matriz de \hat{H}_N podem também ser classificados por dois tipos. O primeiro deles, e mais simples, consiste em tomar o valor esperado de \hat{H}_N entre vetores da base de mesmo tipo ν ($\nu = 1, 2, \dots, 2s + 1$), isto é,

$$\begin{aligned} \nu \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle^\nu &= [E_{N-1}^i (s^z - s + \nu - 1) + B_N^z \cdot (s - \nu + 1)] \delta_{i,j} + \\ &J_{N-1} \Delta_{N-1} (s - \nu + 1) \langle s^z - s + \nu - 1, i | \hat{S}_{N-1}^z | s^z - s + \nu - 1, j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

O segundo tipo consiste de vetores da base de tipos distintos, digamos ν e μ :

$$\begin{aligned} \nu \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle^\mu &= \frac{J_{N-1}}{2} \langle s^z - s + \nu - 1, i | \hat{S}_{N-1}^+ | s^z - s + \mu - 1, j \rangle \times \\ &\langle s - \nu + 1 | \hat{S}_N^- | s - \mu + 1 \rangle \quad \nu > \mu, \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

onde consideramos o caso $\nu > \mu$ ^{||}.

Evidentemente, o elemento de matriz $\langle s - \nu + 1 | \hat{S}_N^- | s - \mu + 1 \rangle$ é não nulo apenas quando $\mu = \nu - 1$, quando teremos

$$\begin{aligned} \nu \langle s^z, i | \hat{H}_N | s^z, j \rangle^{\nu-1} &= \frac{J_{N-1}}{2} \sqrt{s(s+1) - (s - \nu + 2)(s - \nu + 1)} \times \\ &\langle s^z - s + \nu - 1, i | \hat{S}_{N-1}^+ | s^z - s + \nu - 2, j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Os elementos de matriz de \hat{S}_{N-1}^z e \hat{S}_{N-1}^+ que aparecem nas Eqs. (D.3) e (D.5) devem ser conhecidos da iteração anterior. Dessa forma, o Hamiltoniano é determinado e então diagonalizado. Com seus autovetores conhecidos, precisamos calcular os novos elementos de matriz de \hat{S}_N^z e \hat{S}_N^+ para o cálculo do Hamiltoniano na iteração seguinte. Esses elementos de matriz são dados respectivamente por:

$$\langle s^z, i | \hat{S}_N^z | s^z, j \rangle = \sum_{\nu=1}^{2s+1} \sum_{k_\nu} C_\nu^{s^z}(k_\nu, i) C_\nu^{s^z}(k_\nu, j) (s - \nu + 1) \quad (\text{D.6})$$

^{||}Não precisamos calcular o elemento de matriz $(H_N)_{\nu\mu}$, $\nu < \mu$, em virtude de \hat{H}_N ser Hermitiano.

e

$$\langle s^z, i | \hat{S}_N^+ | s^z - 1, j \rangle = \sum_{\nu=1}^{2s} \sum_{k_\nu, l_{\nu+1}} C_\nu^{s^z}(k_\nu, i) C_{\nu+1}^{s^z-1}(l_{\nu+1}, j) \times \sqrt{s(s+1) - (s-\nu)(s-\nu+1)} \delta_{k_\nu, l_{\nu+1}}, \quad (\text{D.7})$$

onde $C_\nu^{s^z/s^z-1}(k_\nu, i/j)$ é a k_ν -ésima componente do i/j -ésimo autovetor de \hat{H}_N no subespaço de magnetização total $s^z/(s^z - 1)$.

Implementamos o algoritmo descrito acima, utilizando truncamento de estados, a partir do qual calculamos o estado fundamental (EF) de cadeias homogêneas de spins $s = \{1/2, 1, 3/2, 2, 5/2\}$ de até 32 sítios. Os resultados são apresentados na Tab. D.1. Para esse cálculo, foram utilizados 8 000 estados no truncamento, sendo o erro estimado a partir da simulação com a metade de estados no truncamento, $m = 4\,000$. O erro é indicado entre parênteses e se refere, para uma dada energia, ao desvio desta entre as duas simulações, na última casa decimal apresentada. Observamos que o erro é tanto maior quanto maior o tamanho da cadeia, para um dado valor de s . Também percebemos que para uma cadeia com número de sítios N fixo, o erro cresce com o aumento do spin s da cadeia. Isso ocorre porque à medida que aumentamos o valor do spin s , também aumentam as dimensões dos subespaços a serem diagonalizados e, conseqüentemente, o efeito do truncamento nestes.

Tabela D.1 – Energia do EF, E_0/NJ , de cadeias uniformes de spins $s = \{1/2, 1, 3/2, 2, 5/2\}$ com CCA. Foram utilizados 8 000 estados no truncamento.

N	s				
	1/2	1	3/2	2	5/2
4	-0.404006	-1.161438	-2.295295	-3.805268	-5.690605
8	-0.421867	-1.265580	-2.546633	-4.264240	-6.419115
12	-0.428508	-1.306168(1)	-2.637158(3)	-4.42550(2)	-6.67187(8)
16	-0.431984	-1.328138(2)	-2.68369(3)	-4.5076(2)	-6.7999(4)
20	-0.434124	-1.34199(2)	-2.7119(1)	-4.5572(6)	-6.877(1)
24	-0.435574	-1.3515(1)	-2.7309(3)	-4.590(1)	-6.928(2)
28	-0.436623	-1.35846(6)	-2.7443(4)	-4.613(1)	-6.964(2)
32	-0.437416	-1.3637(1)	-2.7544(6)	-4.631(3)	-6.991(3)

Ressaltamos que, embora tenhamos mostrado o cálculo do EF de cadeias homogêneas de spins s sem campo magnético externo, o algoritmo permite a obtenção do espectro de cadeias com qualquer distribuição de spins, qualquer distribuição dos acoplamentos de troca entre os mesmos e, ainda, com a aplicação de campo magnético não homogêneo.

Apêndice E

Método iterativo aplicado ao modelo de Hubbard

Podemos implementar o método iterativo para diagonalizar outros Hamiltonianos modelos, além do Heisenberg. Neste apêndice descrevemos o método iterativo para o modelo de Hubbard (59, 60). O Hamiltoniano deste consiste de duas partes: um termo que expressa a dinâmica dos elétrons (*hopping*), representado pela integral de transferência eletrônica entre sítios vizinhos, t , e outro termo, a energia de repulsão Coulombiana entre os elétrons no mesmo sítio, U :

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} t_{i,j} (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \text{H.c.}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}, \quad (\text{E.1})$$

onde $\langle i, j \rangle$ indica a interação entre primeiros vizinhos e H.c. é o Hermitiano conjugado.

Para uma cadeia com L sítios e condições de contorno abertas (CCA), o Hamiltoniano é escrito na forma

$$\hat{H}_L = - \sum_{i=1}^{L-1} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_i (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+1,\sigma} + \hat{c}_{i+1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}) + \sum_{i=1}^L U_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}. \quad (\text{E.2})$$

A Eq. (E.2) pode ser dividida em uma parte com o Hamiltoniano de $L - 1$ sítios e uma segunda parte incluindo o termo *hopping* entre os últimos dois sítios e a interação intrasítios U no sítio L :

$$\hat{H}_L = \hat{H}_{L-1} - t_{L-1} (\hat{c}_{L-1,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{L,\uparrow} + \hat{c}_{L,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{L-1,\uparrow} + \hat{c}_{L-1,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{L,\downarrow} + \hat{c}_{L,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{L-1,\downarrow}) + U_L \hat{n}_{L,\uparrow} \hat{n}_{L,\downarrow}, \quad (\text{E.3})$$

definindo assim a transformação do método iterativo.

A base em que diagonalizamos \hat{H}_L é construída pelo produto direto entre os autoestados

de \hat{H}_{L-1} com os autoestados de um sítio $\{|\uparrow\rangle, |0\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$:

$$|N, M, i\rangle^1 = |N-1, M-\frac{1}{2}, i\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |N-1, M-\frac{1}{2}, i; \uparrow\rangle \quad (\text{E.4a})$$

$$|N, M, i\rangle^2 = |N, M, i\rangle \otimes |0\rangle = |N, M, i; 0\rangle \quad (\text{E.4b})$$

$$|N, M, i\rangle^3 = |N-2, M, i\rangle \otimes |\uparrow\downarrow\rangle = |N-2, M, i; \uparrow\downarrow\rangle \quad (\text{E.4c})$$

$$|N, M, i\rangle^4 = |N-1, M+\frac{1}{2}, i\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |N-1, M+\frac{1}{2}, i; \downarrow\rangle, \quad (\text{E.4d})$$

onde N é o número de spins, M é a magnetização total e i é um índice que identifica um vetor da base originado do i -ésimo autovetor \hat{H}_{L-1} . O superíndice do lado esquerdo da Eq. (E.4) indica o tipo de vetor da base. A base construída dessa maneira conserva o número de spins e a magnetização total.

O Hamiltoniano \hat{H}_L é montado nessa base para N e M fixos. Para isso, devemos calcular dez tipos de elementos de matriz distintos do Hamiltoniano, correspondendo à permutação de todos os tipos de vetores da base ${}^\alpha\langle N, M, i | \hat{H}_L | N, M, j \rangle^\beta$. O cálculo do elemento de matriz ${}^1\langle N, M, i | \hat{H}_L | N, M, j \rangle^1$, por exemplo, é dado por:

$$\begin{aligned} {}^1\langle N, M, i | \hat{H}_L | N, M, j \rangle^1 &= \langle N-1, M-\frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_L | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle \\ &= \langle N-1, M-\frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_{L-1} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle - \\ &\quad t_{L-1} (\langle N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow | \hat{c}_{L-1, \uparrow}^\dagger \hat{c}_{L, \uparrow} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\ &\quad \langle N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow | \hat{c}_{L, \uparrow}^\dagger \hat{c}_{L-1, \uparrow} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\ &\quad \langle N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow | \hat{c}_{L-1, \downarrow}^\dagger \hat{c}_{L, \downarrow} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle + \\ &\quad \langle N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow | \hat{c}_{L, \downarrow}^\dagger \hat{c}_{L-1, \downarrow} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle) + \\ &\quad U_L \langle N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow | \hat{n}_{L, \uparrow} \hat{n}_{L, \downarrow} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Os operadores com subíndice L atuam apenas no autoestado de um sítio (lado direito do ponto-e-vírgula), enquanto que os operadores com subíndice $L-1$ atuam somente nos autoestados de \hat{H}_{L-1} (lado esquerdo do ponto-e-vírgula). Consequentemente, o primeiro termo da Eq. (E.5), pode ser escrito como:

$$\langle N-1, M-\frac{1}{2}, i; \uparrow | \hat{H}_{L-1} | N-1, M-\frac{1}{2}, j; \uparrow \rangle \quad (\text{E.6})$$

$$= \langle N-1, M-\frac{1}{2}, i | \hat{H}_{L-1} | N-1, M-\frac{1}{2}, j \rangle \langle \uparrow | \uparrow \rangle \quad (\text{E.7})$$

$$= E_{L-1}(N-1, M-\frac{1}{2}, i) \delta_{i,j}, \quad (\text{E.8})$$

onde $E_{L-1}(N-1, M-\frac{1}{2}, i)$ é a i -ésima autoenergia de H_{L-1} no subespaço $(N-1, M-\frac{1}{2})$. Notamos que apenas os elementos de matriz entre vetores da base de mesmo tipo têm o termo de \hat{H}_{L-1} não nulo. Então obtemos:

$${}^1\langle N, M, i | \hat{H}_L | N, M, j \rangle^1 = E_{L-1}^i(N-1, M-\frac{1}{2}) \delta_{i,j}. \quad (\text{E.9})$$

Os demais tipos de elementos de matriz são:

$${}^2\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^2 = E_{L-1}^i(N, M) \delta_{i,j} \quad (\text{E.10a})$$

$${}^3\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^3 = (E_{L-1}^i(N-2, M) + U_L) \delta_{i,j} \quad (\text{E.10b})$$

$${}^4\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^4 = E_{L-1}^i(N-1, M + \frac{1}{2}) \delta_{i,j} \quad (\text{E.10c})$$

$${}^1\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^2 = -t_{L-1} \langle N-1, M - \frac{1}{2}, i | \hat{c}_{L-1, \uparrow} | N, M, j \rangle \quad (\text{E.10d})$$

$${}^1\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^3 = -t_{L-1} \langle N-2, M, j | \hat{c}_{L-1, \downarrow} | N-1, M - \frac{1}{2}, i \rangle \quad (\text{E.10e})$$

$${}^1\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^4 = 0 \quad (\text{E.10f})$$

$${}^2\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^3 = 0 \quad (\text{E.10g})$$

$${}^2\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^4 = -t_{L-1} \langle N-1, M + \frac{1}{2}, j | \hat{c}_{L-1, \downarrow} | N, M, i \rangle \quad (\text{E.10h})$$

$${}^3\langle N, M, i | \hat{H}_l | N, M, j \rangle^4 = -t_{L-1} \langle N-2, M, i | \hat{c}_{L-1, \uparrow} | N-1, M + \frac{1}{2}, i \rangle, \quad (\text{E.10i})$$

onde os elementos de matriz que aparecem do lado direito das Eqs. (E.10d), (E.10e), (E.10h) e (E.10i) são calculados na iteração anterior. Esses quatro elementos de matriz são reconhecidos como sendo de dois tipos, e devem ser calculados a partir dos autovetores de \hat{H}_{L-1} , a saber,

$$\begin{aligned} \langle N-1, M - \frac{1}{2}, i | \hat{c}_{L-1, \uparrow} | N, M, j \rangle &= \sum_{k_2, l_1} C_2^{N-1, M - \frac{1}{2}}(k_2, i) C_1^{N, M}(l_1, j) \delta_{k_2, l_1} + \\ &\sum_{k_4, l_3} C_4^{N-1, M - \frac{1}{2}}(k_4, i) C_3^{N, M}(l_3, j) \delta_{k_4, l_3} \end{aligned} \quad (\text{E.11a})$$

$$\begin{aligned} \langle N-1, M + \frac{1}{2}, j | \hat{c}_{L-1, \downarrow} | N, M, i \rangle &= \sum_{k_1, l_3} C_1^{N-1, M + \frac{1}{2}}(k_1, i) C_3^{N, M}(l_3, j) \delta_{k_1, l_3} + \\ &\sum_{k_3, l_4} C_2^{N-1, M + \frac{1}{2}}(k_2, i) C_4^{N, M}(l_4, j) \delta_{k_2, l_4}, \end{aligned} \quad (\text{E.11b})$$

onde $C_\alpha^{N-1, M \pm \frac{1}{2}}$ é a componente de um autovetor de \hat{H}_{L-1} no subespaço de número de spins $N-1$ e magnetização $M \pm \frac{1}{2}$.

Desenvolvemos o programa que diagonaliza o Hamiltoniano de Hubbard, utilizando a metodologia do método iterativo. Nossos resultados do espectro de energia foram comparados com os de um programa desenvolvido pelo Prof. Dr. Vivaldo Leiria Campo Junior, sendo este diagonalizado pelo método de Lanczos (ML). Ambos programas forneceram os mesmos resultados. Vale lembrar que no método iterativo obtemos o espectro completo de energia, enquanto que o programa utilizando ML fornece alguns poucos estados de baixa energia. Além disso, com a implementação do truncamento, o método iterativo é capaz de diagonalizar cadeias com um número maior de sítios na cadeia, em relação aquele obtido pelo ML.

Como aplicação do método, calculamos o espectro de energia do Hamiltoniano (E.2) variando a razão U/t **. É sabido que no limite $U/t \gg 1$ o Hamiltoniano de Hubbard para densidade $N/L = 1$ reproduz o espectro de energia do Hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético (61). No limite de $U/t \gg 1$, o Hamiltoniano de Hubbard (E.1), escrito em termos dos operadores de spins, é dado por:

$$\hat{H} = \frac{4t^2}{U} \sum_{i,j} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{\hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{j,\downarrow}}{4} \right]. \quad (\text{E.12})$$

No limite de $U/t \gg 1$ e densidade $N/L = 1$, temos que $n_{i,\uparrow} \hat{n}_{j,\downarrow} = 1$. Logo, se ao diagonalizar o Hamiltoniano (E.12) com CCA, obtemos um conjunto de energias E_k , $k = 0, 1, 2, \dots$, esse conjunto deve levar ao espectro de energias, E'_k , do Hamiltoniano de Heisenberg através da transformação:

$$E'_k = \frac{E_k}{4t^2/U} - \frac{L-1}{4}. \quad (\text{E.13})$$

Na Fig. E.1 mostramos o cálculo da energia do estado fundamental (EF) do Hamiltoniano (E.2), transformado de acordo com a Eq. (E.13), de cada subespaço de magnetização M , para uma cadeia de $L = 8$ sítios e $N = 8$ elétrons, em função de U/t . As energias do Hamiltoniano de Heisenberg da cadeia com CCA, correspondentes à magnetização M , são indicadas por setas do lado direito do gráfico. Observamos que à medida que o valor U/t é aumentado, o valor da energia se aproxima daquele esperado para o Hamiltoniano de Heisenberg.

**V. V. França e K. Capelle. Mapeamento entre os Modelos de Hubbard e de Heisenberg em Sistemas Inhomogêneos. A ser publicado; 2010.

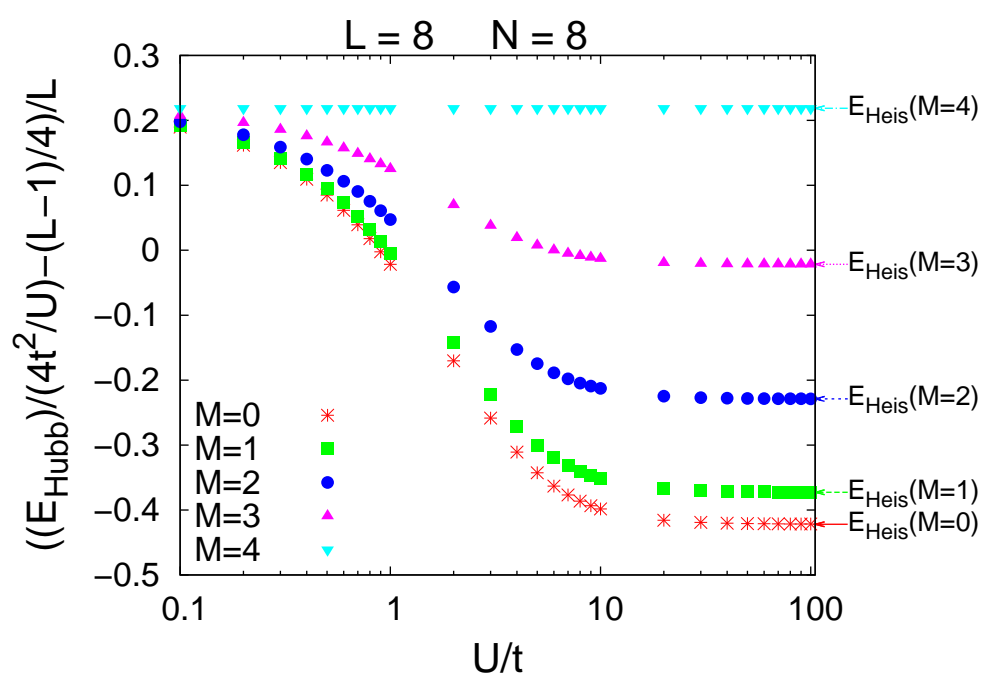


Figura E.1 – Energias do Hamiltoniano (E.12) para diversos valores da magnetização M , para uma cadeia com $L = 8$ e $N = 8$. As setas do lado direito do gráfico indicam os valores correspondentes da energia do Hamiltoniano de Heisenberg de oito sítios.

Apêndice F

Teoria de perturbação

Neste apêndice aplicamos a teoria de perturbação (TP) independente do tempo – formulação de Rayleigh–Schrödinger – no modelo de Heisenberg. Nesse estudo, dividimos uma cadeia de spins $1/2$ em duas menores e tratamos a ligação entre elas perturbativamente, tal que a energia do estado fundamental (EF) da cadeia original seja estimada a partir do espectro conhecido daquelas menores. Inicialmente, estudamos a cadeia com quatro e seis sítios, tratadas perturbativamente por meio da união de dois pares e dois trios de spins, respectivamente. Em seguida, descrevemos a implementação da TP no método iterativo por nós desenvolvido no Cap. 2. Nessa implementação, diagonalizamos exatamente uma cadeia de N spins e, a partir do espectro de energia obtido, utilizamos as expressões das correções de até terceira ordem de TP para estimar a energia do EF de uma cadeia de $2N$ spins. Investigamos se o método híbrido, diagonalização iterativa somada à TP, fornece resultados mais precisos que aqueles obtidos pelo nosso método com truncamento de estados. Adiantamos que o método iterativo truncado fornece resultados melhores. Para fazer este estudo, utilizamos a descrição da TP feita nas Refs. (22, 62).

Cadeia de quatro sítios

Nesta seção, apresentamos o cálculo da energia do EF de uma cadeia de quatro sítios, com condições de contorno abertas (CCA), acoplando duas cadeias de dois sítios cada usando TP até a segunda ordem. O Hamiltoniano de Heisenberg para uma cadeia com quatro sítios é dado por:

$$\hat{H}' = J_1 \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + J_2 \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + J_3 \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4. \quad (\text{F.1})$$

Por conveniência, trataremos do caso particular em que $J_1 = J_3 = J$ e $J_2 = J'$, tal que

possamos definir:

$$\hat{H} = \hat{H}'/J = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \lambda \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}, \quad (\text{F.2})$$

onde $\lambda = J'/J$. O termo não perturbado do Hamiltoniano, na linguagem da TP, é representado por:

$$\hat{H}_0 = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4, \quad (\text{F.3})$$

enquanto que

$$\hat{W} = \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3, \quad (\text{F.4})$$

insere a perturbação e corresponde ao acoplamento entre os sítios 2 e 3, ilustrado pelo tracejado na Fig. F.1.



Figura F.1 – Cadeia de quatro spins 1/2. Os sítios 1 e 2 e os sítios 3 e 4 representam duas cadeias de dois sítios desacopladas, tratadas como sistema não perturbado do Hamiltoniano de quatro sítios. O acoplamento representado pela ligação J' , tracejado na figura, é tratado como perturbação na teoria.

A diagonalização do termo $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ é trivial e resulta nas seguintes autoenergias e nos autovetores:

$$E_0^0 = -\frac{3}{4} \quad \left\{ \begin{array}{l} |\phi_0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\phi_1^1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\phi_1^2\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\phi_1^3\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right. , \quad (\text{F.5})$$

Os autovetores do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 são obtidos de todas as combinações que resultam do produto tensorial entre os autovetores dados em (F.5), isto é, o conjunto dos autovetores $\{|\phi_p^i; \phi_q^j\rangle \equiv |\phi_p^i\rangle \otimes |\phi_q^j\rangle\}$. As autoenergias correspondentes são dadas pela soma $\tilde{E} = E_p + E_q$.

A energia do EF de (F.2), aproximada até segunda ordem, é dada por:

$$\begin{aligned}
E_0 &\simeq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \\
E_0 &\simeq \tilde{E}_0^0 + \lambda \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle + \lambda^2 \sum_{p,l} \frac{|\langle \Phi_p^l | \hat{W} | \Phi_0 \rangle|^2}{\tilde{E}_0^0 - \tilde{E}_p^0} \\
&\simeq 2E_0^0 + \lambda \langle \phi_0; \phi_0 | \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 | \phi_0; \phi_0 \rangle + \lambda^2 \sum_{p,q} \sum_{i,j} \frac{|\langle \phi_p^i; \phi_q^j | \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 | \phi_0; \phi_0 \rangle|^2}{2E_0^0 - (E_p^0 + E_q^0)} \\
&\simeq 2E_0^0 + \lambda \langle \phi_0 | \hat{S}_2 | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_0 | \hat{S}'_1 | \phi_0 \rangle + \lambda^2 \sum_{p,q} \sum_{i,j} \frac{|\langle \phi_p^i | \hat{S}_2 | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_q^j | \hat{S}'_1 | \phi_0 \rangle|^2}{2E_0^0 - (E_p^0 + E_q^0)},
\end{aligned} \tag{F.6}$$

onde substituímos \hat{S}_3 por \hat{S}'_1 . O operador \hat{S}'_1 atua no sítio 1 do segundo par de spins (veja Fig. F.1) e deve ser equivalente ao operador \hat{S}_1 quando os dois pares de spins estão desacoplados.

Podemos escrever ainda

$$\begin{aligned}
\langle \phi_p^i | \hat{S}_2 | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_q^j | \hat{S}'_1 | \phi_0 \rangle &= \langle \phi_p^i | \hat{S}_2^z | \phi_0 \rangle \langle \phi_q^j | \hat{S}'_1^z | \phi_0 \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \langle \phi_p^i | \hat{S}_2^+ | \phi_0 \rangle \langle \phi_q^j | \hat{S}'_1^- | \phi_0 \rangle + \langle \phi_p^i | \hat{S}_2^- | \phi_0 \rangle \langle \phi_q^j | \hat{S}'_1^+ | \phi_0 \rangle.
\end{aligned} \tag{F.7}$$

Os únicos elementos de matriz não nulos são:

$$\begin{aligned}
\langle \phi_1^2 | \hat{S}_2^z | \phi_0 \rangle &= -\frac{1}{2}, & \langle \phi_1^2 | \hat{S}'_1^z | \phi_0 \rangle &= \frac{1}{2}, \\
\langle \phi_1^1 | \hat{S}_2^+ | \phi_0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & \langle \phi_1^1 | \hat{S}'_1^+ | \phi_0 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, \\
\langle \phi_1^3 | \hat{S}_2^- | \phi_0 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, & \langle \phi_1^3 | \hat{S}'_1^- | \phi_0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}.
\end{aligned} \tag{F.8}$$

Portanto, o termo de correção de primeira ordem, $\mathcal{E}_1 = \lambda \langle \phi_0 | \hat{S}_2 | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_0 | \hat{S}'_1 | \phi_0 \rangle$, é nulo, uma vez que todos os elementos de matriz correspondentes, $\langle \phi_0 | \hat{S}'_1^{z,+,-} | \phi_0 \rangle$ e $\langle \phi_0 | \hat{S}_2^{z,+,-} | \phi_0 \rangle$, são nulos.

Combinando os elementos de matriz não nulos na fórmula (F.6), obtemos o termo de correção de segunda ordem \mathcal{E}_2 , isto é,

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_2 &= \lambda^2 \left[\frac{|\langle \phi_1^2 | \hat{S}_2^z | \phi_0 \rangle \langle \phi_1^2 | \hat{S}'_1^z | \phi_0 \rangle|^2}{2E_0^0 - (E_1^0 + E_1^0)} + \frac{|\frac{1}{2} \langle \phi_1^1 | \hat{S}_2^+ | \phi_0 \rangle \langle \phi_1^3 | \hat{S}'_1^- | \phi_0 \rangle|^2}{2E_0^0 - (E_1^0 + E_1^0)} + \frac{|\frac{1}{2} \langle \phi_1^3 | \hat{S}_2^- | \phi_0 \rangle \langle \phi_1^1 | \hat{S}'_1^+ | \phi_0 \rangle|^2}{2E_0^0 - (E_1^0 + E_1^0)} \right] \\
&= \lambda^2 \left[\frac{|-\frac{11}{22}|^2}{-\frac{3}{2} - (\frac{1}{4} + \frac{1}{4})} + \frac{|\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}|^2}{-\frac{3}{2} - (\frac{1}{4} + \frac{1}{4})} + \frac{|\frac{1}{2} \frac{-1}{\sqrt{2}} \frac{-1}{\sqrt{2}}|^2}{-\frac{3}{2} - (\frac{1}{4} + \frac{1}{4})} \right] \\
&= -\lambda^2 \frac{3}{32}.
\end{aligned} \tag{F.9}$$

Dessa forma, temos que

$$E_0 \simeq 2E_0^0 - \lambda^2 \frac{3}{32} = -\frac{3}{2} - \lambda^2 \frac{3}{32}. \quad (\text{F.10})$$

Quando $\lambda = 1$ o valor exato da energia é $E_0^{\text{ex}} = -1.61602540$, enquanto que obtivemos acima o valor $E_0 = -3/2 - 3/32 = -1.59375$, ou seja, o desvio relativo da aproximação comparada com o valor exato é de $\approx 1.4\%$. Quando comparamos a diferença relativa entre a correção de segunda ordem \mathcal{E}_2 e a correção necessária para obter o valor exato $\mathcal{E}^{\text{ex}} = E_0^{\text{ex}} - E_0^0$, ou seja, o valor $|\frac{\mathcal{E}^{\text{ex}} - \mathcal{E}_2}{\mathcal{E}^{\text{ex}}}|$, obtemos uma medida maior de desvio: $\approx 19\%$. Contudo, à medida que diminuimos o acoplamento λ , esse desvio cai sistematicamente, conforme observamos na Fig. F.2.

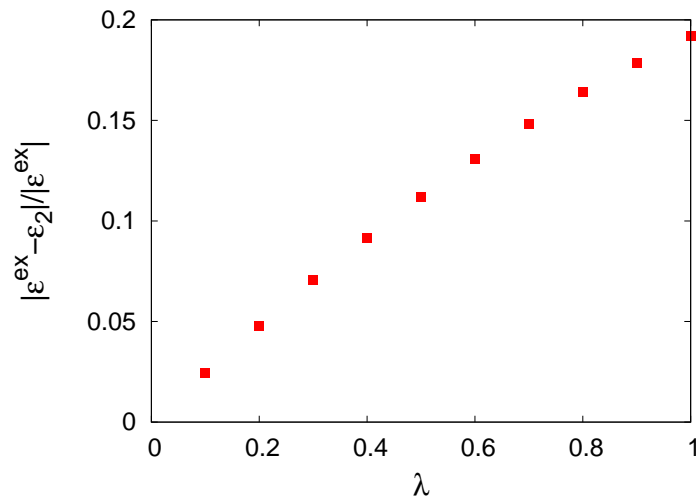


Figura F.2 – Desvio relativo entre o valor exato esperado para a correção da energia e a correção obtida até segunda ordem de teoria de perturbação para uma cadeia de quatro sítios.

Devíamos esperar que para $\lambda = 1$ não obteríamos um resultado tão bom comparado com o valor exato, uma vez que para este acoplamento a perturbação não é fraca. Conforme vimos acima, à medida que diminuimos o valor do acoplamento, o desvio também diminui, o que também é esperado. Mas queremos testar se ao aumentarmos o número de sítios do sistema não perturbado, o desvio cometido usando TP diminui, uma vez que podemos pensar o acoplamento neste caso como assumindo um peso menor comparado com o Hamiltoniano completo do sistema. Analisaremos essa situação a partir da implementação das correções da TP no método iterativo.

Cadeia de seis sítios

Para calcular a energia do EF de uma cadeia de seis sítios, trataremos o acoplamento entre duas cadeias isoladas de três sítios com TP (ver Fig. F.3). Diferente do caso anterior, aqui a correção de primeira ordem não é nula, como veremos adiante.

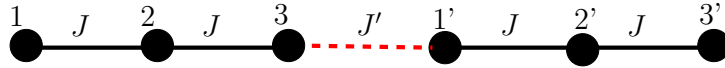


Figura F.3 – Cadeia de seis spins 1/2. Os sítios 1, 2 e 3 e os sítios 4, 5 e 6 representam duas cadeias de três sítios desacopladas, tratadas como sistema não perturbado do Hamiltoniano de seis sítios. O acoplamento representado pela ligação J' , tracejado na figura, é tratado como perturbação na teoria.

O Hamiltoniano que queremos diagonalizar é dado por:

$$\hat{H} = \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}'_1 \cdot \hat{S}'_2 + \hat{S}'_2 \cdot \hat{S}'_3 + \lambda \hat{S}_3 \cdot \hat{S}'_1 \quad (\text{F.11})$$

onde identificamos o termo não perturbado

$$\hat{H}_0 = \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}'_1 \cdot \hat{S}'_2 + \hat{S}'_2 \cdot \hat{S}'_3 \quad (\text{F.12})$$

e a perturbação

$$\lambda \hat{W} = \lambda \hat{S}_3 \cdot \hat{S}'_1. \quad (\text{F.13})$$

A diagonalização da cadeia de três sítios pode ser feita analiticamente, e resulta no seguinte conjunto de autoenergias e autovetores:

$$\begin{aligned}
 E_0^0 = -1 & \quad \begin{cases} |\phi_0^1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\phi_0^2\rangle = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \end{cases}, \\
 E_1^0 = 0 & \quad \begin{cases} |\phi_1^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\phi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \end{cases}, \\
 E_2^0 = \frac{1}{2} & \quad \begin{cases} |\phi_2^1\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\phi_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\phi_2^3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\ |\phi_2^4\rangle = |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}.
 \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

A energia do EF E_0^0 é degenerada, por isso devemos tratar o problema com teoria de perturbação para estados degenerados. Para calcular a correção de primeira ordem para

E_0 devemos diagonalizar a matriz correspondente ao operador \hat{W} na base dos autovetores: $\{|\phi_0^1; \phi_0^1\rangle, |\phi_0^2; \phi_0^2\rangle, |\phi_0^1; \phi_0^2\rangle, |\phi_0^2; \phi_0^1\rangle\}$. A correção de primeira ordem \mathcal{E}_1 é o menor autovalor dessa matriz.

O cálculo dos elementos de matriz $\langle \phi_0^i | \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_1 | \phi_0^j \rangle$ ($i, j = 1, 2$) é dispendioso, embora bastante simples. Apresentamos apenas a matriz correspondente ao operador \hat{W} escrita na base dos autovetores enunciada no parágrafo acima, isto é,

$$(W) = \begin{pmatrix} \frac{1}{9} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{9} & \frac{2}{9} \\ 0 & 0 & \frac{2}{9} & -\frac{1}{9} \end{pmatrix}. \quad (\text{F.15})$$

A diagonalização da matriz (W) resulta no seguinte conjunto de autovalores: $\{-\frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}\}$. Portanto, a correção de primeira ordem para a energia é $\mathcal{E}_1 = -\frac{1}{3}$.

Assim, em primeira ordem, a energia do EF de \hat{H} é aproximada por:

$$E_0 \simeq 2E_0^0 - \frac{\lambda}{3} = -2 - \frac{\lambda}{3}. \quad (\text{F.16})$$

Para $\lambda = 1$, o valor exato obtido numericamente é $E_0^{\text{ex}} = -2.49357713$. Comparando-o com o valor aproximado em primeira ordem, $E_0 = -2.33333333$, obtemos um desvio relativo de $\approx 6.4\%$. O desvio cometido pela correção obtida, $\mathcal{E}_1 = -0.33333333$, em relação à correção necessária para se obter o valor exato, $\mathcal{E}^{\text{ex}} = E_0^{\text{ex}} - 2E_0^0 = -0.49357713$, é evidentemente maior, da ordem de 32%. Contudo, como já verificamos na seção anterior, à medida que diminuimos o valor de λ , a aproximação obtida em ordens pequenas de teoria de perturbação se aproximam melhor do resultado exato, conforme é verificado na Fig. F.4.

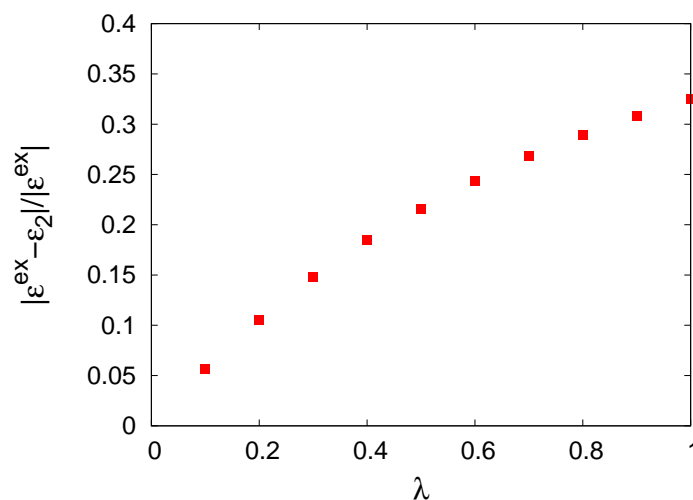


Figura F.4 – Desvio relativo entre o valor exato esperado para a correção da energia e a correção obtida em primeira ordem de teoria de perturbação para uma cadeia de seis sítios.

Teoria de perturbação no método iterativo

Consideramos uma cadeia de N sítios cujos autovalores e autovetores são conhecidos. Podemos escrever o Hamiltoniano de uma cadeia de $2N$ sítios como a soma de dois Hamiltonianos de N sítios mais um acoplamento (ver Fig. F.5), isto é,

$$\hat{H}_{2N} = \hat{H}_N + \hat{H}'_N + J_N \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1, \quad (\text{F.17})$$

onde \hat{H}_N e \hat{H}'_N são os Hamiltonianos de duas cadeias independentes com N sítios; $J_N \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1$ é o termo que acopla as duas cadeias.



Figura F.5 – Duas cadeias de N spins cada, acopladas pelo parâmetro de troca J_N entre os sítios N , da cadeia à esquerda, e $1'$, da cadeia à direita.

Tratamos os dois primeiros termos do lado direito da Eq. (F.17) como termos não perturbados do Hamiltoniano e o termo de acoplamento como perturbação, isto é,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}_N + \hat{H}'_N \\ \hat{W} &= J_N \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1. \end{aligned} \quad (\text{F.18})$$

Portanto temos:

$$\hat{H}_0 |s, s^z, i; s', s^{z'}, j\rangle = (\hat{H}_N + \hat{H}'_N) |s, s^z, i; s', s^{z'}, j\rangle = (E_N^i(s) + E_N^j(s')) |s, s^z, i; s', s^{z'}, j\rangle \quad (\text{F.19})$$

onde o conjunto de vetores $\{|s, s^z, i; s', s^{z'}, j\rangle = |s, s^z, i\rangle \otimes |s', s^{z'}, j\rangle\}$ $i = 1, 2, \dots$ $j = 1, 2, \dots$ corresponde aos autovetores do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 .

Correções de primeira ordem para estados não degenerados

Em primeira ordem da teoria de perturbação, a energia do EF (não degenerado) é dada por:

$$\begin{aligned} E_{2N}^0(s_0) &\approx 2E_N^0(s_0) + \langle \phi_0; \phi_0 | \hat{W} | \phi_0; \phi_0 \rangle \\ &\approx 2E_N^0(s_0) + J_N \langle \phi_0; \phi_0 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1 | \phi_0; \phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{F.20})$$

onde $E_N^0(s_0)$ é a energia do EF da cadeia de N sítios e $|\phi_0; \phi_0\rangle$ é o autovetor do EF do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0^{++} .

O segundo termo à direita da equação anterior é dado por:

$$\langle \phi_0; \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}'_1 | \phi_0; \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}_N | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}'_1 | \phi_0 \rangle = |\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}_N | \phi_0 \rangle|^2, \quad (\text{F.21})$$

uma vez que as duas cadeias são idênticas.

Por sua vez,

$$\begin{aligned} |\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}_N | \phi_0 \rangle|^2 &= \langle \phi_0 | \hat{S}_N^z | \phi_0 \rangle^2 + \langle \phi_0 | \hat{S}_N^+ | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | \hat{S}_N^- | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{S}_N^z | \phi_0 \rangle^2 + \langle \phi_0 | \hat{S}_N^+ | \phi_0 \rangle^2 = \langle \phi_0 | \hat{S}_N^z | \phi_0 \rangle^2. \end{aligned} \quad (\text{F.22})$$

Escrevemos o autovetor do EF em termos dos números quânticos momento angular de spin s_0 e sua componente azimutal s_{0z} de modo que, usando o teorema de Wigner-Eckart (Ver Seção 2.3.3),

$$|\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{S}}_N | \phi_0 \rangle|^2 = \langle s_0, s_{0z}, 1 | \hat{S}_N^z | s_0, s_{0z}, 1 \rangle^2 = s_{0z}^2 \langle s_0, 1 | \hat{S}_N | s_0, 1 \rangle^2, \quad (\text{F.23})$$

onde $\langle s_0, 1 | \hat{S}_N | s_0, 1 \rangle$ é um elemento de matriz invariante.

Incluindo a correção de primeira ordem, obtemos então a aproximação em primeira ordem para a energia do EF:

$$\begin{aligned} E_{2N}(s_0) &\approx 2E_N^0(s_0) + \langle \phi_0; \phi_0 | \hat{W} | \phi_0; \phi_0 \rangle \\ &\approx 2E_N^0(s_0) + J_N s_{0z}^2 \langle s_0, 1 | \hat{S}_N | s_0, 1 \rangle^2. \end{aligned} \quad (\text{F.24})$$

Como estamos tratando do EF degenerado, que ocorre quando as cadeias desacopladas têm número par de sítios, $s_0 = 0$ no EF. Dessa forma, o termo de correção de primeira ordem da TP, $J_N s_{0z}^2 \langle s_0, 1 | \hat{S}_N | s_0, 1 \rangle^2$, é nulo. Então,

$$E_{2N}(s_0 = 0) \approx 2E_N^0(s_0 = 0). \quad (\text{F.25})$$

Correções de primeira ordem para estados degenerados

O procedimento usado em teoria de perturbação para tratar estados degenerados é usualmente mais complicado. Para simplificarmos o tratamento que faremos a seguir,

⁺⁺A notação $|\phi_0; \phi_0\rangle$ corresponde ao produto tensorial $|\phi_0\rangle \otimes |\phi_0\rangle$ entre os autovetores dos estados fundamentais de \hat{H}_N e \hat{H}'_N , respectivamente. O estado do lado esquerdo do ponto-e-vírgula é o autovetor de \hat{H}_N , enquanto que o vetor do lado direito é autoestado de \hat{H}'_N .

assumiremos que o autoestado do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 é somente quatro vezes degenerado. Isso ocorrerá por exemplo para uma cadeia de spins 1/2 com número ímpar de sítios. Para uma tal rede o EF tem spin total $s = 1/2$, portanto é duplamente degenerado ($s^z = \pm 1/2$). Como o Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 é escrito como a soma de dois Hamiltonianos, $\hat{H}_N + \hat{H}'_N$, o EF de \hat{H}_0 será quatro vezes degenerado. Para N par, o EF de \hat{H}_0 é singlete, não degenerado.

Suponha que $\{|\phi_0^1\rangle, |\phi_0^2\rangle\}$ sejam os dois autovetores do EF de \hat{H}_N (e \hat{H}'_N). Assim,

$$\{|\phi_0^1; \phi_0^1\rangle, |\phi_0^2; \phi_0^2\rangle, |\phi_0^1; \phi_0^2\rangle, |\phi_0^2; \phi_0^1\rangle\}$$

constitui a base de autovetores de \hat{H}_0 . Devemos construir a matriz de elementos de $\hat{S}_N \cdot \hat{S}_1$ nesta base e diagonalizá-la para encontrarmos a correção de primeira ordem para a energia do EF, \mathcal{E}_1 .

Um dado elemento de matriz de $\hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1$ nessa base pode ser calculado observando que os autovetores de \hat{H}_0 têm mesma paridade sob a ação do operador rotação \hat{R} , o que significa que podemos substituir \hat{S}'_1 por \hat{S}'_N , isto é,

$$\begin{aligned} \langle \phi_0^i; \phi_0^j | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_1 | \phi_0^k; \phi_0^l \rangle &= \langle \phi_0^i; \phi_0^j | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^k; \phi_0^l \rangle = \langle \phi_0^i | \hat{S}_N | \phi_0^k \rangle \cdot \langle \phi_0^j | \hat{S}'_N | \phi_0^l \rangle \\ &= \langle \phi_0^i | \hat{S}_N | \phi_0^k \rangle \cdot \langle \phi_0^j | \hat{S}_N | \phi_0^l \rangle. \end{aligned} \quad (\text{F.26})$$

Para o caso particular que estamos estudando temos que

$$\begin{aligned} |\phi_0^1\rangle &= |\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle \\ |\phi_0^2\rangle &= |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{F.27})$$

O elemento de matriz $\langle \phi_0^1; \phi_0^1 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^1; \phi_0^1 \rangle$, por exemplo, é calculado do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \langle \phi_0^1; \phi_0^1 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^1; \phi_0^1 \rangle &= \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | \hat{S}_N | \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | \hat{S}'_N | \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \rangle \\ &= \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | \hat{S}_N^z | \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \rangle^2 + \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | \hat{S}_N^+ | \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \rangle \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | \hat{S}_N^- | \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle \tfrac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \tfrac{1}{2} \rangle^2, \end{aligned} \quad (\text{F.28})$$

onde $\langle \tfrac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \tfrac{1}{2} \rangle$ é um elemento de matriz invariante.

De forma análoga calculamos o restante dos elementos de matriz:

$$\langle \phi_0^2; \phi_0^2 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^2; \phi_0^2 \rangle = \frac{1}{4} \langle \tfrac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \tfrac{1}{2} \rangle^2 \quad (\text{F.29})$$

$$\langle \phi_0^1; \phi_0^2 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^1; \phi_0^2 \rangle = -\frac{1}{4} \langle \tfrac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \tfrac{1}{2} \rangle^2 \quad (\text{F.30})$$

$$\langle \phi_0^2; \phi_0^1 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^2; \phi_0^1 \rangle = -\frac{1}{4} \langle \tfrac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \tfrac{1}{2} \rangle^2 \quad (\text{F.31})$$

$$\langle \phi_0^1; \phi_0^2 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^2; \phi_0^1 \rangle = \langle \phi_0^2; \phi_0^1 | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0^1; \phi_0^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2, \quad (\text{F.32})$$

onde foram omitidos os elementos nulos.

Ao calcular o valor de $\langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle$ e diagonalizar a matriz

$$(W) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 & \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 & -\frac{1}{4} \langle \frac{1}{2} | | \hat{S}_N | | \frac{1}{2} \rangle^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{F.33})$$

identificamos o menor autovalor com \mathcal{E}_1 .

Correções de segunda ordem para estados não degenerados: N par

Em segunda ordem de teoria de perturbação a energia do EF é aproximada por:

$$E_{2N}^0(s_0) \approx 2E_N^0(s_0) + \langle \phi_0, \phi_0 | \hat{W} | \phi_0, \phi_0 \rangle + \sum_{\substack{i,i',j,j' \\ i \cdot i' \neq 0}} \frac{|\langle \phi_i^j; \phi_{i'}^{j'} | \hat{W} | \phi_0; \phi_0 \rangle|^2}{(E_N^0 + E_N^0) - (E_i^0 + E_{i'}^0)}, \quad (\text{F.34})$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^j; \phi_{i'}^{j'} | \hat{W} | \phi_0; \phi_0 \rangle &= J_N \langle \phi_i^j; \phi_{i'}^{j'} | \hat{S}_N \cdot \hat{S}'_N | \phi_0, \phi_0 \rangle = J_N \langle \phi_i^j | \hat{S}_N | \phi_0 \rangle \cdot \langle \phi_{i'}^{j'} | \hat{S}'_N | \phi_0 \rangle \\ &= J_N (\langle \phi_i^j | \hat{S}_N^z | \phi_0 \rangle \langle \phi_{i'}^{j'} | \hat{S}'_N^z | \phi_0 \rangle + \\ &\quad \frac{1}{2} \langle \phi_i^j | \hat{S}_N^+ | \phi_0 \rangle \langle \phi_{i'}^{j'} | \hat{S}'_N^- | \phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_i^j | \hat{S}_N^- | \phi_0 \rangle \langle \phi_{i'}^{j'} | \hat{S}'_N^+ | \phi_0 \rangle). \end{aligned} \quad (\text{F.35})$$

Para escrever o lado direito da equação acima em termos de invariantes, precisamos escrever os autovetores em correspondência com a notação que vimos usando $|s, s, i\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^j; \phi_{i'}^{j'} | \hat{W} | \phi_0; \phi_0 \rangle &= J_N (\langle s, s, i | \hat{S}_N^z | s_0, s_0, 1 \rangle \langle s', s', j | \hat{S}'_N^z | s_0, s_0, 1 \rangle + \\ &\quad \frac{1}{2} \langle s, s, i | \hat{S}_N^+ | s_0, s_0, 1 \rangle \langle s', s', j | \hat{S}'_N^- | s_0, s_0, 1 \rangle + \\ &\quad \frac{1}{2} \langle s, s, i | \hat{S}_N^- | s_0, s_0, 1 \rangle \langle s', s', j | \hat{S}'_N^+ | s_0, s_0, 1 \rangle), \end{aligned} \quad (\text{F.36})$$

onde $|s_0, s_0, 1\rangle$ é o vetor EF.

Lembramos que estamos acoplando perturbativamente duas cadeias com N spins $1/2$.

Além disso, a correção estudada nesta seção se refere ao EF não degenerado, que ocorre para cadeias com N par, isto é, quando o EF da cadeia de N spins for o singlete $|s_0 = 0, s_0 = 0, 1\rangle$. Com essas considerações, substituímos o elemento de matriz acima, Eq. (F.36), na Eq. (F.34), resultando na expressão final para a energia corrigida em até segunda ordem de TP:

$$E_{2N}(0) \approx 2E_N^0(0) + \sum_{i,j \neq 1} \frac{J_N \langle 0, 1 | \hat{S}_N | s = 1, i \rangle \langle 0, 1 | \hat{S}_N | s = 1, j \rangle}{2E_N - E_N^i - E_N^j}. \quad (\text{F.37})$$

onde $\langle 0, 1 | \hat{S}_N | s = 1, i \rangle$ e $\langle 0, 1 | \hat{S}_N | s = 1, j \rangle$ são invariantes calculados no método iterativo.

Na Tab.F.1 apresentamos as estimativas da TP das energias do EF de cadeias com até $2N = 64$ sítios. Para esse cálculo, diagonalizamos cada cadeia com N sítios usando o método iterativo, para então usar a Eq. (F.37) e estimar $E_0/2NJ$ da cadeia de $2N$ sítios. A diagonalização iterativa das cadeias com até 16 sítios é numericamente exata (sem truncamento de estados), enquanto que usamos 6 500 estados no truncamento para a diagonalização da cadeia de 32 sítios. Observamos que os resultados estimados via TP em até segunda ordem são mais precisos, quanto maior o tamanho da cadeia.

Tabela F.1 – Energia do EF, E_0/NJ , de cadeias de N spins $1/2$, obtidas via TP com correções de até segunda ordem. Os valores E_0^{ex}/NJ correspondem aos valores exatos obtidos via método de potências (MP). Também apresentamos o desvio percentual de E_0/NJ em relação à E_0^{ex}/NJ . O valor E_0^{ex}/NJ para a cadeia de 64 sítios foi extraído da Ref. (27).

$2N$	E_0/NJ	E_0^{ex}/NJ	$(E_0^{\text{ex}}/NJ - E_0/NJ)/E_0^{\text{ex}}/NJ$
4	-0.398438	-0.404006	1.4
8	-0.417833	-0.421867	0.96
12	-0.425357	-0.428508	0.74
16	-0.429394	-0.431984	0.60
20	-0.431923	-0.434124	0.51
24	-0.433660	-0.435574	0.44
28	-0.434927	-0.436623	0.39
32	-0.435893	-0.437416	0.35
64	-0.439401	-0.440241	0.19

Também implementamos a correção de até terceira ordem de TP no método iterativo. Não apresentamos a dedução da expressão para a energia aproximada, mas o procedimento é o mesmo feito acima para a correção de segunda ordem. Na Tab. F.2 apresentamos os resultados. Para esse cálculo utilizamos 2 000 estados no truncamento. Observamos que com a correção de terceira ordem, a aproximação da energia do EF é melhorada, em relação ao resultado com correção de segunda ordem (Tab. F.1. Por outro lado, no Cap. 2 encontramos que o método iterativo com truncamento de estados obtinha precisão de até

6 algarismos significativos na energia do EF da cadeia de 64 sítios, isto é, com um desvio inferior à 0.0003% em relação ao valor conhecido da literatura (27).

Tabela F.2 – Energia do EF, E_0/NJ , de cadeias de N spins 1/2, obtidas via TP com correções de até terceira ordem. Os valores E_0^{ex}/NJ correspondem aos valores exatos obtidos via método de potências (MP). Também apresentamos o desvio percentual de E_0/NJ em relação à E_0^{ex}/NJ .

N	E_0/NJ	E_0^{ex}/NJ	$(E_0^{\text{ex}}/J - E_0/J)/E_0^{\text{ex}}/J$
4	-0.402344	-0.404006	0.41
8	-0.420680	-0.421867	0.28
12	-0.427549	-0.428508	0.22
16	-0.431166	-0.431984	0.19
20	-0.433406	-0.434124	0.17
24	-0.434932	-0.435574	0.15
28	-0.436041	-0.436623	0.13
32	-0.436883	-0.437416	0.12

Verificamos que as correções de até terceira ordem de TP não são suficientes para fornecer resultados tão precisos quanto os do método iterativo. Por isso, seria necessário implementar ordens superiores de correção, o que elevaria demasiadamente o custo computacional. Na Refs. (63, 64), os autores implementam as correções da TP recursivamente, usando dímeros ou tetrâmeros de spins como sistemas não perturbados, e as ligações entre vários desses conjuntos de spins como a perturbação. Planejamos implementar futuramente essa técnica no nosso método iterativo.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)