

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cadeias Quânticas Ferrimagnéticas

RENÊ R. MONTENEGRO FILHO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Cadeias Quânticas Ferrimagnéticas

RENÊ R. MONTENEGRO FILHO

Dissertação apresentada ao Depto. de Física
da Universidade Federal de Pernambuco
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de **Mestre em Física**.

Banca examinadora:

Prof. André Luiz Malvezzi;

Prof. Antônio Murilo Santos Macêdo;

Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho.

ORIENTADOR: PROF. MAURÍCIO DOMINGUES COUTINHO FILHO

Recife - Pernambuco - Brasil

Agosto de 2002

Dedico esta dissertação à minha esposa Sybele.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Maurício pela dedicação e entusiasmo demonstrado durante todo o período em que realizamos este trabalho. Como orientador, a sua competência e elevado conhecimento da área foram imprescindíveis. Como um grande amigo, sempre generoso, paciente e compreensivo.

Aos meus pais, irmãos e tias. Elas e eles são indissolúveis das minhas ações.

À minha esposa por ter me apoiado em todas as etapas desta dissertação.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física, em suas atividades todos contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LFTC, que sempre estão prontos para ajudar quando as dificuldades aparecem. Em especial a Fidelis, Gustavo, Israel, Leonardo, Mário e Ernesto.

À CAPES, CNPq, Finep e Facepe pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho investigamos propriedades magnéticas e de transição metal-isolante de duas cadeias quânticas quase unidimensionais bipartidas, AB_2 e ABC , através do método de Lanczos, com condição de contorno de energia mínima entre a periódica e a anti-periódica, e motivação experimental em polímeros magnéticos orgânicos e inorgânicos. Estudamos o modelo de Hubbard em três regimes distintos: acoplamento Coulombiano fraco ou intermediário ($U \sim t$), forte ($U \gg t$) e infinito, onde t é a amplitude de *hopping*. Para $U \sim t$ e $U = \infty$ usamos cadeias com até 15 sítios. No regime de forte acoplamento e em semi-preenchimento da banda eletrônica ($\rho = 1$) o hamiltoniano de Hubbard pode ser mapeado no hamiltoniano de Heisenberg quântico, que possui um espaço de Hilbert muito menor que o de Hubbard, o que possibilitou o estudo de sistemas com até trinta sítios.

Em semi-preenchimento o teorema de Lieb prevê que o estado fundamental do hamiltoniano de Hubbard em cadeias bipartidas tem spin total igual a $1/2$ por célula. Verificamos este teorema nas duas cadeias e calculamos o spin total para todas as possíveis dopagens, observando a presença de ferromagnetismo não-saturado para a cadeia AB_2 para densidades entre $2/3$ e 1 . Também evidenciamos a ordem ferromagnética de longo alcance do estado fundamental de ambas as cadeias para o modelo de Hubbard em semi-preenchimento e para o modelo de Heisenberg. Encontramos as densidades de fases isolantes em ambas as cadeias, observando que o *gap* de carga se anula linearmente com U para semi-preenchimento. Este resultado contrasta com a previsão de singularidade essencial de Lieb e Wu para a cadeia unidimensional linear e sugere que nas cadeias AB_2 e ABC a transição metal($U = 0$)-isolante($U \neq 0$) é de natureza distinta e fortemente influenciada pela presença de

ordem ferrimagnética de longo alcance. Calculamos o *gap* de spin para dois estados excitados: um com uma unidade de spin abaixo do spin do estado fundamental ($\Delta S = -1$); outro com uma unidade acima ($\Delta S = +1$). Observamos que a tendência dos dois tipos de *gap* depende fortemente de U , principalmente para a cadeia AB_2 . No limite de forte acoplamento encontramos uma excelente concordância entre o *gap* de spin com $\Delta S = -1$ e a relação de dispersão de um mágnon livre. Para o *gap* $\Delta S = +1$, os resultados para a cadeia AB_2 concordam com vários estudos da literatura para a cadeia $\text{spin-}\frac{1}{2}/\text{spin-}1$, a qual é equivalente à primeira quando os spins dos sítios B estão no estado tripleto ($S = 1$). Além disso, estudamos a possibilidade de existência de ferromagnetismo saturado para $U = \infty$. De acordo com o teorema de Nagaoka, verificamos que para um buraco a cadeia AB_2 apresenta ferromagnetismo saturado; enquanto que a ABC tem o spin degenerado para esta dopagem e ferromagnetismo não-saturado para dopagens maiores. Os resultados sugerem que a cadeia AB_2 apresenta ferromagnetismo saturado até densidades de buracos $\delta \sim 0.25$.

Abstract

In this work we investigate magnetic properties and metal-insulator transition of two bipartite quasi-unidimensional quantum chains, AB_2 and ABC , by using the Lanczos method and boundary condition of minimum energy (periodic or anti-periodic), and experimental motivation in organic and inorganic magnetic polymers. We study the Hubbard model in three distinct regimes : weak or intermediate coupling ($U \sim t$), strong coupling ($U \gg t$) and infinite coupling, where t is the hopping amplitude. For $U \sim t$ and $U = \infty$ we use chains up to 15 sites. In the strong coupling regime and at half-filled of the band ($\rho = 1$) the Hubbard model can be mapped onto quantum Heisenberg model, so in this case it is possible to study systems up to thirty sites.

At half-filling Lieb's theorem predicts that the ground state of the Hubbard Hamiltonian in bipartite chains has total spin equal to $1/2$ per unit cell. We verify this theorem for the two chains and calculate the total spin for all possible fillings, observing the presence of non-saturated ferrromagnetism for the AB_2 chain for densities between $2/3$ and 1 . We also examine the long-range ferrimagnetic order of the ground state in both chains for the Hubbard model at half-filling and for the Heisenberg model. We find the densities of insulating phases in both chains, observing that the charge gap vanishes linearly with U for half-filling. This result contrasts with the essential singularity of Lieb and Wu for the pure unidimensional chain and suggests that in these chains (AB_2 and ABC) the metal($U = 0$)-insulator($U \neq 0$) transition has a distinct nature due to the presence of the long-range ferrimagnetic order. We also calculate the spin gap for two excited states: one with a unit of spin below the ground state ($\Delta S = -1$); another one with a unit above ($\Delta S = +1$). We

observe that the trend of the two types of gap depends strongly on U for chain AB_2 . In the limit of strong coupling we find an excellent agreement between the spin gap with $\Delta S = -1$ and the dispersion relation for one-magnon. For the gap $\Delta S = +1$, the results for chain AB_2 agrees with some studies in the literature for the chain spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1, which is equivalent to the first one when spins on sites B are in the triplet state ($S=1$). Moreover, we study the possibility of occurrence of saturated ferromagnetism for $U = \infty$. In accordance with the Nagaoka's theorem, we verify that the chain AB_2 with one hole presents saturated ferromagnetism; for the ABC the spin is degenerate for this filling while non-saturated ferromagnetism occurs for higher hole concentration. These results suggest that the AB_2 chain presents saturated ferromagnetism up to densities of holes $\delta \sim 0.25$.

Sumário

1	Introdução	2
2	O Modelo de Hubbard	9
2.1	Origens e hamiltoniano	9
2.2	Observáveis e Simetrias do modelo	13
2.2.1	Simetria partícula-buraco	15
2.3	Pseudo-spin	17
2.4	Teoremas sobre o estado fundamental	18
3	Teoria de grupos	23
3.1	Teoria das representações	25
4	Cadeias AB, AB₂ e ABC com U=0	35
4.1	Cadeia AB	35
4.2	Cadeia AB ₂	40
4.3	Cadeia ABC	45
5	O algoritmo de Lanczos	48

6	Resultados	56
6.1	Energia e Spin total	58
6.2	Excitações de carga	66
6.3	Ordem magnética e correlações.	72
6.4	Excitações magnéticas	79
7	Conclusões	86
	Referências Bibliográficas	89

Lista de Figuras

1.1	Polímero poly-BIPO e sua estrutura geométrica. Chamaremos esta cadeia de ABC ao longo da dissertação. Ilustramos o estado fundamental ferrimagnético.	3
1.2	Polímero do tipo metal-ligante que denominaremos AB ₂ . Ilustramos o estado fundamental ferrimagnético.	3
1.3	Densidade de estados para a cadeia AB ₂ . A linha pontilhada é o resultado <i>tight-binding</i> , $U = 0$: observe a presença de uma banda localizada altamente degenerada em $\epsilon = 0$. Na aproximação HF para $U = 2t$ e $\rho = 1$ os níveis localizados (indicados por uma seta) abrem um <i>gap</i> de energia proporcional a U , este <i>gap</i> é responsável pelo caráter isolante do modelo neste regime. As energias estão em unidades de $2\sqrt{2}t$	5
1.4	(a) Spin médio por célula unitária [<i>tight binding</i> (—), HF ($\square$), e diagonalização exata (ED) ($\triangle$)], e (b) energias por célula unitária (eixo esquerdo) e energia de Fermi (eixo direito), da cadeia AB ₂ , para $U = 2t$, em função da densidade de elétrons. Spin local por célula calculado por ED indicado por ($\diamond$).	6
1.5	Construção de Maxwell dos resultados de HF para $U = 2t$	7

1.6	(a) Spin médio por célula unitária: resultados de HF para $U = 1000t$ ($\square$) e diagonalização exata ED para $U = 100t \Delta$. Spin local por célula calculado por diagonalização exata indicado por ($\diamond$). (b) Energia por célula unitária calculado por HF ($\square$) e ED (Δ).	7
2.1	Veja que pelo movimento de um buraco não é possível inverter o spin de qualquer sítio do tipo C.	21
4.1	Densidade de estados e energia para uma cadeia linear.	40
4.2	Densidade de estados e energia da cadeia AB_2	43
4.3	Densidade de estados e energia da cadeia ABC.	46
6.1	Energia por sítio para a cadeia AB_2 de Heisenberg em função de $1/N_c$	58
6.2	Energia por sítio para a cadeia ABC de Heisenberg em função de $1/N_c$	59
6.3	Energia por célula para a cadeia AB_2 de Hubbard com $U = 2$. Destacamos a região de densidades $2/3 < \rho < 1$ que apresenta um comportamento linear.	60
6.4	Energia por célula para a cadeia ABC de Hubbard para $U = 2$. Destacamos a região de densidades $2/3 < \rho < 1$, que apresenta um comportamento muito próximo do linear; note a convergência dos resultados para $N \geq 9$	61
6.5	Spin por célula da cadeia AB_2 de Hubbard na região $\rho < 1$ e $U = 2$	61
6.6	Spin por célula para cadeia ABC de Hubbard na região $\rho < 1$ e $U = 2$	62
6.7	Energia por célula para a cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$. Destacamos a curva para 5 células	62
6.8	Energia por célula para a cadeia ABC de Hubbard para $U = \infty$	63
6.9	Spin por célula na cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$	63

6.10 Spin por célula na cadeia ABC de Hubbard para $U = \infty$	64
6.11 <i>Gap</i> de carga para a cadeia AB_2 de Hubbard com $\rho = 1$ para $0 < U < 10$ e vários tamanhos do sistema. Em destaque: a região $0 < U < 2.5$; e $50 < U < 100$ para 12 sítios.	69
6.12 <i>Gap</i> de carga em função do tamanho sistema: Cadeia AB_2 de Hubbard, $\rho = 2/3$ e $U = 2$	69
6.13 <i>Gap</i> de carga para $2/3 < \rho < 1$ e vários tamanhos do sistema: Cadeia ABC de Hubbard para $U=2$	70
6.14 <i>Gap</i> de carga para a cadeia ABC de Hubbard com $\rho = 1$ para $0 < U < 10$ e vários tamanhos do sistema. Em destaque: a região $0 < U < 2.5$; e $50 < U < 100$ para 12 sítios.	70
6.15 Fator de estrutura magnético para a cadeia AB_2 de Heisenberg para até 9 células.	75
6.16 Fator de estrutura magnético para a cadeia ABC de Heisenberg para até 9 células.	75
6.17 Correlações magnéticas em uma subrede AB da cadeia AB_2 de Heisenberg com $N_c = 9$	76
6.18 Correlações magnéticas nas sub-redes AB e AC da cadeia ABC de Heisenberg com $N_c = 9$	76
6.19 Fator de estrutura magnético da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 1$ e $U = 2$	77
6.20 Fator de estrutura magnético da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 1$ e $U = 2$	77
6.21 Correlações magnéticas em uma sub-rede AB da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 1$, $U = 2$ e 15 sítios.	78

6.22	Correlações magnéticas nas sub-redes AB e AC da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 1$, $U = 2$ e 15 sítios.	78
6.23	Fator de estrutura magnético da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 2/3$ e $U = 2$	79
6.24	Fator de estrutura magnético da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 2/3$ e $U = 2$	79
6.25	Fator de estrutura magnético para a cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$ com 1 buraco.	80
6.26	Evolução da média de S^z com U na cadeia AB_2 com $\rho = 1$ para 15 sítios.	81
6.27	Evolução da média de S^z com U na cadeia ABC com $\rho = 1$ para 15 sítios.	81
6.28	Δ_{S+} para as duas cadeias de Heisenberg.	83
6.29	Δ_{S-} para o hamiltoniano de Heisenberg com $J = 1$ e de Hubbard com $U = 100$ das cadeias AB_2 e ABC. Mostramos também a menor energia de um mágnon livre para $1/N_c = 0 \dots 0.5$ na cadeia AB_2 (Ref. [11]).	84
6.30	Δ_{S-} das cadeias ABC e AB_2 em função de $1/N_c$ para $U=2$ com $\rho = 1$, considerando os dois primeiros estados excitados.	84
6.31	Δ_{S+} das duas cadeias em função de $1/N_c$ para $U=2$ com $\rho = 1$	85

Capítulo 1

Introdução

Polímeros magnéticos são compostos leves que apresentam ferromagnetismo não-saturado, podendo ser utilizados para a criação de dispositivos magnéticos com propriedades óticas e elétricas não-convencionais; ou para o aperfeiçoamento de tecnologias já existentes [1]. Estes polímeros podem ser orgânicos [1, 3] ou inorgânicos [2]. Suas propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas à topologia da célula unitária, responsável por um nível altamente degenerado no espectro eletrônico. Além disso, à cadeia da figura 1.2 atribuem-se as propriedades magnéticas incomuns do composto $\text{Sr}_{0,73}\text{CuO}_2$ [4].

A cadeia polimérica da figura 1.2, que chamaremos “ AB_2 ”, é do tipo metal-ligante, sendo obtida a partir de um monômero com quatro ligantes e um metal, numa geometria quadrada planar. Algumas cadeias desse tipo são PdS_2^{2-} e PtS_2^{2-} , formadas a partir dos compostos Na_2PdS_2 e Na_2PtS_2 , respectivamente [2]. Devido à presença do metal de transição, Platina (Pt) e Paládio (Pd) nos compostos acima, esta cadeia tem no modelo de Hubbard uma aproximação natural para o estudo

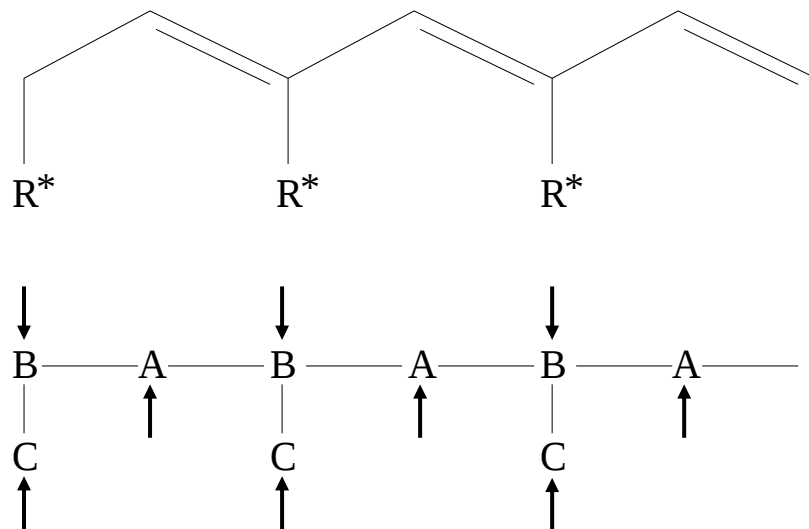


Figura 1.1: Polímero poly-BIPO e sua estrutura geométrica. Chamaremos esta cadeia de ABC ao longo da dissertação. Ilustramos o estado fundamental ferromagnético.

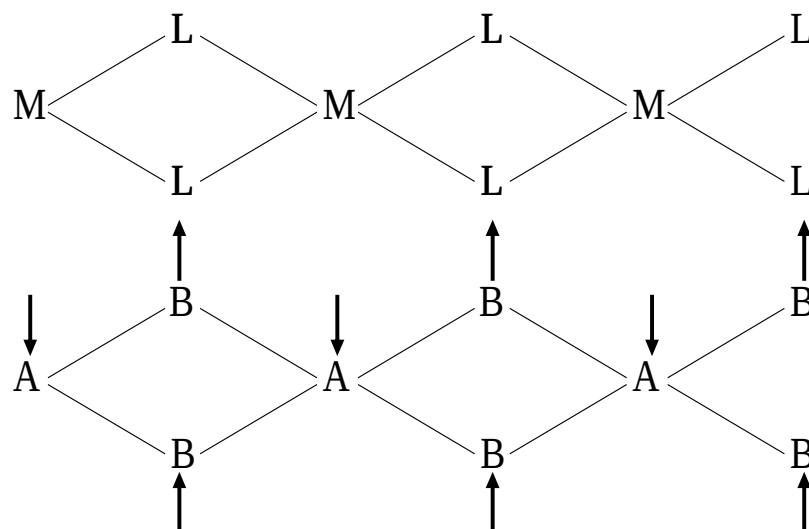


Figura 1.2: Polímero do tipo metal-ligante que denominaremos AB_2 . Ilustramos o estado fundamental ferrimagnético.

de suas características magnéticas e de transporte. O teorema de Lieb [5] prevê que em semi-preenchimento, um elétron por sítio, o estado fundamental do sistema será ferrimagnético, como desejado. Este resultado também foi obtido através de técnicas numéricas tais como Hartree-Fock (HF), diagonalização exata e Monte Carlo quântico (QMC) [6]. A geometria da célula unitária possibilita, além do ferromagnetismo não-saturado, ordenamento ferrimagnético de longo alcance. No limite de forte acoplamento, $U/t \gg 1$, e em semi-preenchimento, o hamiltoniano de Hubbard pode ser mapeado no modelo de Heisenberg quântico com interações antiferromagnéticas, onde o modelo σ não linear quântico associado apresenta um termo de Weiss-Zumino extra devido à topologia da célula unitária [9, 10]. Através de técnicas de Grupo de Renormalização e análise de escala, mostrou-se que esta cadeia apresenta propriedades críticas de baixa temperatura similares àsquelas da cadeia unidimensional AB de Heisenberg, em concordância com resultados experimentais do polímero orgânico p-NPNN [12]. Sobre a cadeia AB_2 existem ainda resultados de invariância conforme [7], ondas de spin [11] e aproximação de campo médio [11]. Os efeitos do acoplamento elétron-fônon na formação de densidades de ondas de spin e de carga [24], e de frustração entre os spins nos sítios B [13, 14, 15] também foram investigados. Por outro lado, a cadeia AB_2 é equivalente à cadeia de spins $1/2$ e 1 alternados (cadeia spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1) no caso dos spins nos sítios B, de uma mesma célula unitária, estarem no estado tripleto, $S=1$. Esta cadeia foi estudada por invariância conforme [7], diagonalização exata [18, 20], *density matrix renormalization group* (DMRG) [19, 20] e ondas de spin [17, 19, 18].

O polímero orgânico da figura 1.1, denominado cadeia “ABC” ao longo da dissertação, é um composto do tipo poly-BIPO. Nesta cadeia, A e B são átomos de carbono π -conjugados e C representa um radical com um elétron descompensado

provocando um spin residual. Para a descrição desses materiais, podemos adotar o hamiltoniano de Hubbard ou um hamiltoniano de elétrons itinerantes entre os átomos de carbono e um spin localizado no radical C [22]. Utilizando o último modelo encontramos estudos de interação elétron-fônon [25], ondas de spin [26], enquanto a termodinâmica do modelo de Hubbard na cadeia ABC foi estudada pelo método QMC [21]. Neste último caso [21], foi suposto um grau menor de itinerância e uma maior repulsão para os elétrons residuais.

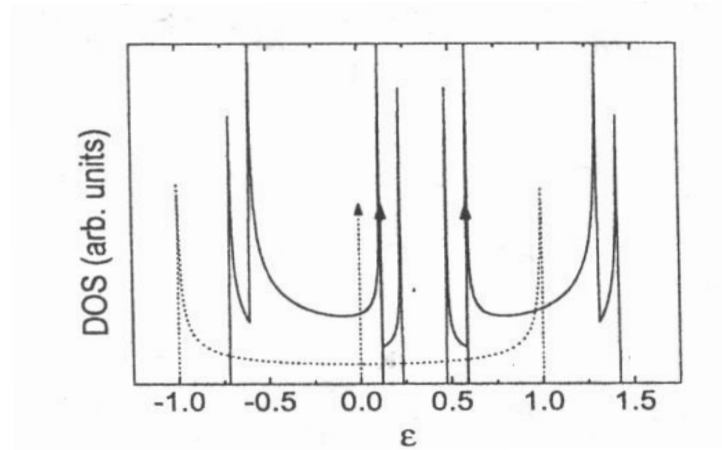


Figura 1.3: Densidade de estados para a cadeia AB_2 . A linha pontilhada é o resultado *tight-binding*, $U = 0$: observe a presença de uma banda localizada altamente degenerada em $\epsilon = 0$. Na aproximação HF para $U = 2t$ e $\rho = 1$ os níveis localizados (indicados por uma seta) abrem um *gap* de energia proporcional a U , este *gap* é responsável pelo caráter isolante do modelo neste regime. As energias estão em unidades de $2\sqrt{2}t$.

Nossa motivação inicial para este trabalho foi estender os resultados obtidos por Macêdo e colaboradores [6] através de diagonalização exata, HF e QMC para a cadeia AB_2 , utilizando cadeias maiores e o método de Lanczos de diagonalização exata. Para futuras referências, faremos uma breve exposição dos resultados da Ref.

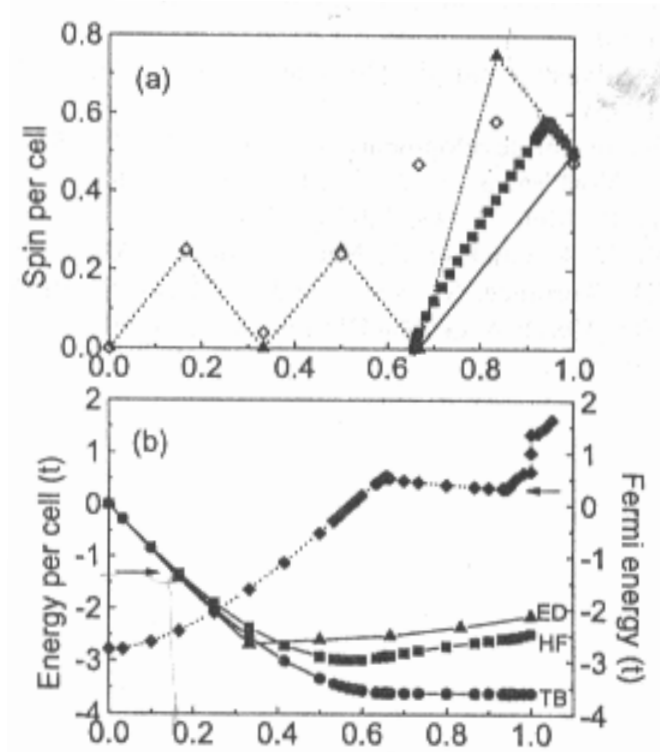


Figura 1.4: (a) Spin médio por célula unitária [*tight binding* (—), HF ($\square$), e diagonalização exata (ED) ($\triangle$)], e (b) energias por célula unitária (eixo esquerdo) e energia de Fermi (eixo direito), da cadeia AB₂, para $U = 2t$, em função da densidade de elétrons. Spin local por célula calculado por ED indicado por ($\diamond$).

[6]:

Em banda semi-cheia para acoplamento intermediário, $U \sim t$, foi encontrada uma ordem do tipo ferrimagnética com spin líquido médio igual a $1/2$, em concordância com o teorema de Lieb [5]. A presença da interação abre um *gap* no espectro de energia, como pode ser visto na Fig. 1.3, sendo este *gap* responsável pelo caráter isolante da cadeia para $U \neq 0$.

Na região $2/3 < \rho < 1$ para $U = 2t$ o cálculo HF prevê que a região é instável tendo sido necessário realizar uma construção de Maxwell para corrigir a convexidade

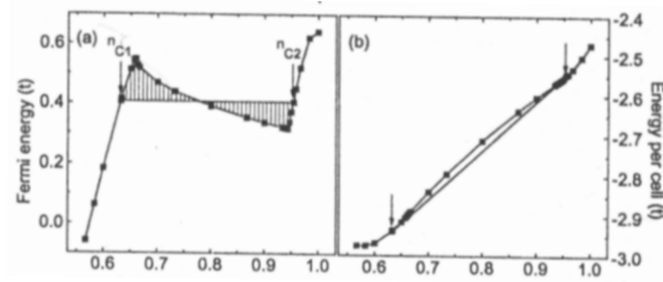


Figura 1.5: Construção de Maxwell dos resultados de HF para $U = 2t$.

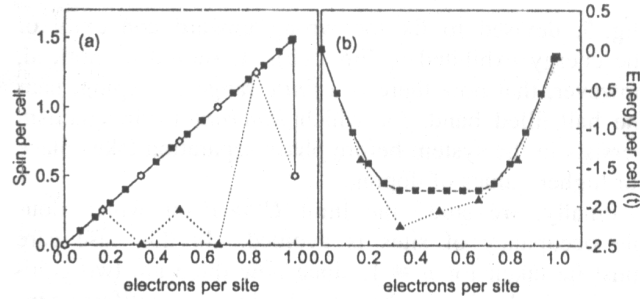


Figura 1.6: (a) Spin médio por célula unitária: resultados de HF para $U = 1000t$ ($\square$) e diagonalização exata ED para $U = 100t$ ($\triangle$). Spin local por célula calculado por diagonalização exata indicado por ($\diamond$). (b) Energia por célula unitária calculado por HF ($\square$) e ED ($\triangle$).

da energia, veja as Figs. 1.4 e 1.5.

Para $U \gg t$ a energia do cálculo HF apresenta um potencial químico nulo entre $1/3$ e $2/3$, veja a Fig. 1.6. Na mesma figura vemos que o spin por célula decresce linearmente com a densidade. Entretanto, a diagonalização exata indica que o ferromagnetismo de Nagaoka desaparece em $\rho = 2/3$.

Neste trabalho investigamos propriedades magnéticas e de transição metal-insolante das cadeias quânticas AB_2 e ABC através do método de Lanczos, com condição de contorno de energia mínima entre a periódica e a anti-periódica, e moti-

vação experimental em polímeros magnéticos orgânicos e inorgânicos. Estudamos o modelo de Hubbard em três regimes distintos: acoplamento Coulombiano fraco ou intermediário ($U \sim t$), forte ($U \gg t$) e infinito, onde t é a amplitude de *hopping*. Para $U \sim t$ e $U = \infty$ usamos cadeias com até 15 sítios.

No regime de forte acoplamento e em semi-preenchimento da banda eletrônica ($\rho = 1$) o hamiltoniano de Hubbard pode ser mapeado no hamiltoniano de Heisenberg quântico, que possui um espaço de Hilbert muito menor que o de Hubbard, o que possibilitou o estudo de sistemas com até trinta sítios.

Capítulo 2

O Modelo de Hubbard

2.1 Origens e hamiltoniano

Os estados de uma partícula, a regra de Hund e o tratamento autoconsistente da interação entre elétrons, formam a base para uma descrição adequada de elétrons na banda condutora de metais. Ao considerarmos a interação através de um potencial efetivo, desprezamos as correlações existentes nos movimentos eletrônicos. Nestes materiais a característica predominante é a intinerância das partículas na rede cristalina, o sistema é essencialmente *metálico*. Em um regime oposto, encontram-se os materiais isolantes e os elétrons-f das terras raras, em que o modelo mais adequado é o de elétrons totalmente localizados, compatível com um comportamento *atômico*. Para elétrons-d dos metais de transição, verifica-se que existe uma forte concentração de carga nos núcleos, o que poderia indicar uma modelagem atômica para esses materiais. Entretanto, fatos experimentais mostram que um modelo puramente atômico não captura a maior parte do seu comportamento. Uma descrição

intermediária entre os dois extremos, metal e isolante, faz-se necessária. Hubbard [28] e Gutzwiller [27] propuseram um modelo mínimo, com correlações, que leva em conta a competição entre esses dois regimes.

Para N íons formando uma rede cristalina e produzindo um potencial periódico $V^{\text{ion}}(\vec{x})$ com N_e elétrons, o hamiltoniano será dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}, \quad (2.1)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V^{\text{ion}}(\vec{x}_i) \right] \quad (2.2)$$

cria a estrutura de bandas, sendo responsável pelo caráter metálico; e

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}, \quad (2.3)$$

contém as correlações. Em seguida, exporemos as simplificações efetuadas de modo a preservar o mínimo de ingredientes para uma descrição satisfatória dos metais de transição.

Como já dissemos, existe uma concentração de carga nos átomos; desta forma, podemos usar uma combinação de orbitais atômicos, $\{\phi_i(\vec{r}) \equiv \phi(\vec{r} - \vec{R}_i), i = 1 \dots N\}$, que admitiremos ser de um só tipo, como base para uma representação do hamiltoniano. Os orbitais atômicos em átomos diferentes não são ortogonais, mas possuem uma sobreposição mínima, neste regime, entre si.

Vamos considerar o modelo de Hubbard de uma banda, adequado quando a superfície de Fermi é predominantemente gerada por elétrons de uma única banda de

condução e podemos desprezar acopamentos entre bandas. Em segunda quantização [32] o hamiltoniano acima é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ijkl,\sigma\sigma'} U_{ijkl} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma}, \quad (2.4)$$

onde

$$t_{ij} = \int \phi_i^* \mathcal{H}_0 \phi_j d\vec{x}; \quad (2.5)$$

$$U_{ijkl} = \frac{1}{2} \int \phi_i^*(\vec{x}) \phi_j^*(\vec{y}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{y}|} \phi_k(\vec{y}) \phi_l(\vec{x}) d\vec{x} d\vec{y} \quad (2.6)$$

e $c_{i\sigma}$ ($c_i^\dagger$) cria(destrói) uma partícula no sítio i com componente de spin (atribuída à direção z) $\frac{\sigma}{2}$; sendo $\sigma = +1, -1$ (ou $\sigma = \uparrow, \downarrow$) um rótulo e fazendo $\hbar = 1$. Estes operadores obedecem as regras usuais de anticomutação de férmions; $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} = 0$ e $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$. Podemos ainda definir o operador número: $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$, que tem autovalor 1 se houver um elétron de spin σ no sítio i e 0 em caso contrário.

A primeira parte do hamiltoniano, Eq. (2.5), contém as integrais de *hopping*. No limite atômico podemos reter apenas termos de primeiros-vizinhos: $t_{ij} \equiv -t$, se i e j são primeiros-vizinhos; e $t_{ij} \equiv 0$, em caso contrário, o que é chamado de limite *tight-binding*.

A segunda parte do hamiltoniano, Eq. (2.6), contém três termos de naturezas distintas: *diretos*, U_{ijji} ; de *troca(exchange)*, U_{ijij} ; e *intrasítio*, U_{iiii} . Os termos diretos são integrais sobre o módulo dos orbitais atômicos $|\phi_i(\vec{x})|^2 |\phi_j(\vec{y})|^2$, os quais acoplam flutuações de carga entre sítios. Os termos de troca podem gerar acoplos magnéticos efetivos entre sítios. Tanto os termos diretos, quanto os de troca

podem ser excluídos em uma primeira aproximação. Por fim, ficamos apenas com o termo dominante, intrasítio, que definiremos por $U_{iii} \equiv U$. Além disso, consideraremos orbitais s que podem acomodar no máximo dois elétrons. O hamiltoniano de Hubbard então é definido por:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.7)$$

com $\langle i, j \rangle$ significando que a soma só inclui termos de primeiros-vizinhos. Veja que para $U = 0$ teremos uma estrutura de bandas com o sistema em estado metálico; enquanto que para $t = 0$ os elétrons estão totalmente localizados, caracterizando um isolante. Fica evidente a competição que existirá para U e t diferentes de zero. Apesar de sua simplicidade, o modelo de Hubbard só possui solução exata em uma dimensão [30].

No limite de forte acoplamento, $U \gg t$, e em semi-preenchimento, número de elétrons igual ao número de sítios, Anderson [29] demonstrou por teoria de perturbação de segunda ordem que 2.7 será efetivamente dado pelo hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético:

$$\mathcal{H}_{efetivo} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

com $J = 4t^2/U$, que é um hamiltoniano bem mais simples que o de Hubbard, embora também seja exatamente solúvel somente em uma dimensão [31].

2.2 Observáveis e Simetrias do modelo

O parâmetro mais fundamental do modelo é o número total de elétrons na rede, que é o autovalor do operador

$$N_e = \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}).$$

Podemos definir também uma *densidade* ($\equiv \frac{N_e}{N}$) de ocupação. O operador N_e comuta com $\mathcal{H}$ e será uma quantidade conservada. Além de N_e , temos também as variáveis de spin: O spin total do sistema é

$$\vec{S} = (S^x, S^y, S^z), \quad \text{com}$$

$$(S)^2 = (S^z)^2 + (S^y)^2 + (S^x)^2 \text{ e } S^\alpha = \sum_i S_i^\alpha, \text{ para } \alpha=x,y,z.$$

Em segunda quantização as componentes de spin são representadas por

$$S^z = \frac{1}{2} \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}),$$

$$S_i^x = \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-) \quad e \quad S_i^y = \frac{1}{2i}(S_i^+ - S_i^-),$$

ou

$$S_i^x = \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}) \quad e \quad S_i^y = \frac{1}{2i}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}),$$

onde S_i^+ (S_i^-) é o operador de levantamento(abaixamento), que aumenta(diminui) S^z de uma unidade [34].

O hamiltoniano é invariante por qualquer rotação global no espaço de spin, ou

seja, $[\mathcal{H}, S^2] = 0 = [\mathcal{H}, S^\alpha]$ para $\alpha = x, y, z$. Entretanto, as componentes de spin não comutam entre si. Desta forma, para diagonalizar o hamiltoniano devemos escolher apenas uma das componentes; como de costume escolheremos a componente “z”. O conjunto de observáveis que comutam para o modelo de Hubbard é $\{\mathcal{H}, N_e, S^z, S^2\}$. Sendo m , $S(S+1)$ e E , autovalores de S^z , S^2 e $\mathcal{H}$, respectivamente, temos que $m = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ serão os autovalores de S^z para um dado S . Portanto, qualquer auto-estado terá uma degenerescência $(2S+1)$. Para $N_e < N$ teremos $m_{\text{máximo}} \equiv S^{\text{máx}} = \frac{N_e}{2}$; ou $S^{\text{máx}} = N - \frac{N_e}{2}$, se $N_e > N$. Com isso, os possíveis autovalores de spin para um dado N_e serão $S = 0, 1, 2, 3, \dots, S^{\text{máx}}$, se N_e for par; ou $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots, S^{\text{máx}}$, se N_e ímpar.

O espaço de Hilbert do sistema é formado por todos os possíveis estados de ocupação da rede, ou seja,

$$\{|n_{1\uparrow}n_{1\downarrow}n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}\dots n_{N\uparrow}n_{N\downarrow}\rangle, \text{ com } \frac{1}{2}\sum_i(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) = S^z \text{ e } \sum_i(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) = N_e\}, \quad (2.8)$$

que é denominado “espaço de Fock”.

Os estados de uma partícula são construídos pela aplicação do operador de criação, $c_{i\sigma}^\dagger$, no estado de vácuo, $|0\rangle$, que representa a ausência total de partículas. Estados de muitas partículas como em (2.8) são obtidos pela aplicação dos $c_{i\sigma}^\dagger$, referentes aos $n_{i\sigma} \neq 0$, em $|0\rangle$.

Definindo $N_\sigma \equiv \sum_i n_{i\sigma}$, vemos facilmente que o número total de possíveis combinações, para N_e e S^z dados, (a dimensão do espaço de Hilbert) será

$$D(S^z, N_e, N) = \frac{N!}{N_\uparrow!(N - N_\uparrow)!} \frac{N!}{N_\downarrow!(N - N_\downarrow)!} \quad (2.9)$$

Note que para uma rede com N sítios o subespaço de maior dimensão será o de $N_e = N$ (semi-preenchimento) e $S^z = S^{min}$, que para uma rede com um número par de sítios tem dimensão $[N!/(N/2)!^2]^2$. Observe que o espaço de Hilbert tem um crescimento exponencial com N . A abordagem adotada é calcular as quantidades de interesse em sistemas pequenos e tentar extrapolar os resultados para o limite termodinâmico.

2.2.1 Simetria partícula-buraco

A simetria partícula-buraco possibilita descobrir as energias do sistema na região $N_e > N$, conhecendo-se as energias para $N_e < N$. Com isso, o esforço computacional será reduzido à metade. Como já vimos, os estados do sistema são obtidos através da criação de elétrons em $|0\rangle$, o estado de vácuo: esta é uma visão de *partículas*. Na visão de *buracos*, $|0\rangle$ representa o estado de máximo preenchimento. Já o estado de máximo preenchimento para elétrons, $N_e = 2N$, representa o estado de “vácuo” para buracos, $|\tilde{0}\rangle$ (usaremos um “til” para distinguir as variáveis de buracos). De uma maneira geral, o sistema pode ser descrito como composto por N_e elétrons ou $N_b = 2N - N_e$ buracos. Quando criamos um buraco de spin $\uparrow$ em $|\tilde{0}\rangle$, S^z passa de 0 para -1/2, consequentemente a transformação que preserva S^z entre as representações será $c_{i,-\sigma} \rightarrow \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger$. Sob esta transformação o hamiltoniano 2.7 será reescrito como

$$\mathcal{H}_b = t \sum_{ij\sigma} \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + U \sum_i \tilde{n}_{i\uparrow} \tilde{n}_{i\downarrow} + U(N - N_b) \equiv \mathcal{H}_e(-t, 2N - N_e) - U(N - N_e).$$

Note, portanto, que

$$E(t, N_e) = E(-t, 2N - N_e) - U(N - N_e), \quad (2.10)$$

pois $U(N - N_e)$ é diagonal para qualquer estado no subespaço de N_e elétrons. Isto implica que $\mathcal{H}_e(-t, 2N - N_e)$ tem os mesmos auto-estados de $\mathcal{H}_b = \mathcal{H}_e(t, N_e)$. Veja que o único entrave para o cálculo direto das energias acima de semi-preenchimento é a troca de t por $-t$ em 2.10. Isto pode ser resolvido com uma simples modificação na transformação partícula-buraco. Para isso vamos precisar definir *redes bipartidas*:

Definição 2.2.1. *Uma rede bipartida é aquela que pode ser separada em dois conjuntos A e B disjuntos de modo que $t_{ij} \neq 0$ se $i \in A$ e $j \in B$, ou $i \in B$ e $j \in A$; e $t_{ij} = 0$ se i e j pertecerem ao mesmo subconjunto.*

Exemplos de redes bipartidas são a quadrada e a cúbica; veja também que as cadeias AB_2 e ABC são bipartidas: na primeira, os sítios A e B compõem as sub-redes distintas; enquanto que na segunda, são os conjuntos AC e B . Numa rede bipartida vamos fazer a seguinte modificação na transformação partícula-buraco:

$$\begin{cases} c_{i,-\sigma} \rightarrow \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger & , \text{ se } i \in A; \\ c_{i,-\sigma} \rightarrow -\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger & , \text{ se } i \in B. \end{cases}$$

Com esta transformação, temos que $-tc_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rightarrow -t\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma}$; deste modo, 2.10 se reduz a

$$E(t, N_e) = E(t, 2N - N_e) - U(N - N_e), \quad (2.11)$$

como desejávamos.

2.3 Pseudo-spin

Além de comutar com S^x, S^y, S^z, S^2 e N_e o hamiltoniano de Hubbard numa rede bipartida também comuta com os operadores:

$$\begin{cases} J^z &= \frac{1}{2}(N_e - N); \\ J^+ &= \sum_i s(i) c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger; \\ J^- &= (J^+)^\dagger \end{cases}$$

onde

$$s(i) = \begin{cases} -1, & \text{se } i \in A; \\ 1, & \text{se } i \in B. \end{cases}$$

J^z, J^+ e J^- são as componentes de um operador denominado *pseudo-spin*.

Os operadores S^z, S^+ e S^- são geradores do grupo $SU(2)$. Da mesma maneira, J^z, J^+ e J^- também geram o grupo $SU(2)$. Yang e Zhang [35] mostraram que o grupo de simetrias do hamiltoniano de Hubbard numa rede bipartida é o grupo $SO(4) = SU(2) \times SU(2)/Z_2$. Korepin e colaboradores demonstraram que a solução original da cadeia unidimensional [30] não contém todos os auto-estados do hamiltoniano, mas que usando as propriedades do grupo $SO(4)$ é possível estender a solução original e obter a solução completa do modelo de Hubbard unidimensional [36].

Os operadores de pseudo-spin estão diretamente ligados à transformação partícula-buraco parcial, definida por

$$\begin{cases} c_{i\uparrow} &\rightarrow \tilde{c}_{i\uparrow}; \\ c_{i\downarrow} &\rightarrow s(i) \tilde{c}_{i\downarrow}^\dagger. \end{cases}$$

Sob esta transformação, é fácil ver que o termo de hopping não é afetado, que o termo Coulombiano originalmente repulsivo transforma-se em atrativo ($U \rightarrow -U$) e que o hamiltoniano ganha um termo extra constante ($UN_{\uparrow}$). Nas variáveis transformadas o hamiltoniano também comuta com as suas componentes de spin, realizando a transformação inversa, para voltarmos às variáveis originais, encontraremos as componentes de pseudo-spin. Da mesma maneira, realizando a transformação partícula-buraco parcial nas componentes de spin encontraremos as de pseudo-spin das variáveis transformadas.

2.4 Teoremas sobre o estado fundamental

A magnetização do sistema é determinada pelo valor de S . O sistema será ferromagnético, de uma forma geral, se o spin total do sistema aumenta proporcionalmente ao tamanho da rede. Se o spin total do estado fundamental for exatamente igual ao máximo valor possível, o sistema exibe o que se denomina de *ferromagnetismo saturado*. Se o spin total for o menor possível ($S = 0$ ou $1/2$), temos duas possibilidades: paramagnetismo ou antiferromagnetismo. No primeiro caso não existe ordem de longo alcance entre os spins de sítios distintos; no segundo, os spins possuem um ordenamento tipo Néel [33]($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow \dots$).

Os teoremas sobre o modelo de Hubbard se referem exatamente ao spin total do estado fundamental.

O primeiro teorema é o de Lieb-Mattis [37]. A sua consequência mais importante é a impossibilidade de cadeias lineares apresentarem ferromagnetismo:

Teorema 2.1. *Considere o modelo de Hubbard numa cadeia linear com condições*

de contorno livres. Assuma também que U_i é finito e t_{ij} finito para i e j primeiros-vizinhos e nulo em caso contrário. Desta maneira, teremos que

$$E_{\min}(S) < E_{\min}(S + 1),$$

para qualquer S possível.

Em outras palavras, o teorema é válido para sistemas que possuam hopping exclusivamente entre primeiros-vizinhos, inclusive para o caso em que a interação coulombiana seja não-homogênea ao longo da cadeia. Vemos então que a energia para um número fixo de elétrons aumenta com o aumento do spin total. Conseqüentemente o estado fundamental terá o menor spin total possível, $S = 0$, se N_e par; ou $S = 1/2$, se N_e ímpar.

Talvez o teorema mais importante sobre o modelo de Hubbard seja o teorema de Lieb [5]:

Teorema 2.2. *Considere o modelo de Hubbard numa rede bipartida. Seja N_A o número de sítios da sub-rede A e N_B o número de sítios da sub-rede B . Assuma $U > 0$ e finito. Em semi-preenchimento ($N_e = N$) o estado fundamental é único e possui spin total dado por*

$$S = \frac{|N_A - N_B|}{2},$$

a menos da degenerescência em S^z .

Veja que o teorema de Lieb não apresenta restrições para a repulsão coulombiana, é independente da dimensão e não depende das condições de contorno do sistema, sendo válido para redes macroscópicas. Portanto, para $U > 0$ e $N_A \neq N_B$, o sistema exibirá ferromagnetismo não-saturado, chama-se este estado de *ferrimagnético*. Por

outro lado, se $N_A = N_B$ o estado fundamental é singleto, $S = 0$. Nas redes quadrada e cúbica o estado fundamental é singleto. Nas cadeias AB_2 e ABC o estado fundamental tem $S = N/6$ e é ferrimagnético.

O estado fundamental de modelos de elétrons itinerantes possuem uma tendência natural para terem características antiferromagnéticas. O teorema de Nagaoka [39, 40] é válido no regime de $U = \infty$, ou U suficientemente grande, em que esta tendência natural pode ser revertida. Nesta situação, a dupla ocupação por elétrons de spins opostos é excluída e o hamiltoniano se reduz a

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} (1 - n_{i,-\sigma})(1 - n_{j,-\sigma}).$$

Nagaoka demonstrou que existe uma classe de sistemas em que o estado fundamental é ferromagnético saturado:

Teorema 2.3. *O estado fundamental do modelo de Hubbard com $U = \infty$ numa rede bipartida com $N_e = N - 1$ elétrons é aquele de máximo spin, $S = N_e/2$, a menos da degenerescência trivial de spin; e desde que a condição de conectividade seja satisfeita.*

A condição de conectividade requer que partindo de qualquer configuração eletrônica e movendo o buraco pela rede, através de hoppings não-nulos, possamos gerar qualquer outra configuração possível. Esta condição é satisfeita pela maioria das redes em duas e três dimensões. Note que a cadeia ABC não satisfaz esta condição: movendo um buraco, jamais conseguiremos inverter o spin de qualquer sítio do tipo C , só existe um único caminho para entrar e sair do sítio, Fig. 2.1, desta forma todos os estados que difiram entre si pela inversão de spins nos sítios C não estão conectados pelo hamiltoniano. No caso da cadeia AB_2 , há mais de um

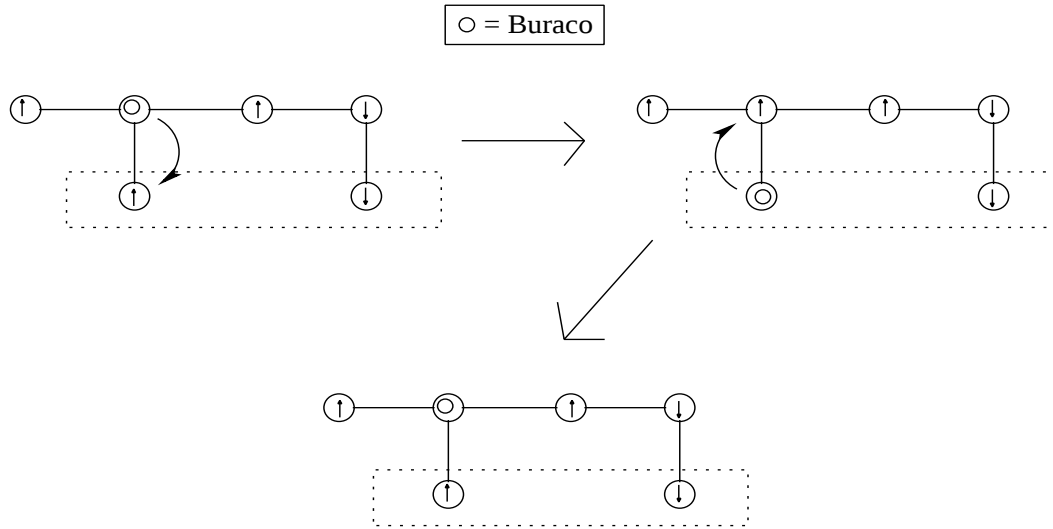


Figura 2.1: Veja que pelo movimento de um buraco não é possível inverter o spin de qualquer sítio do tipo C.

caminho para entrar e sair de qualquer sítio. Desta maneira, na cadeia ABC, o ferromagnetismo saturado para um buraco é totalmente excluído; já a cadeia AB_2 apresenta esta característica, evidenciada por Macêdo e colaboradores [6] através de cálculo Hartree-Fock e diagonalização exata para uma cadeia de duas células. Um problema fundamental é descobrir se o ferromagnetismo saturado permanece para densidades finitas de buracos [41].

Para o modelo de Heisenberg, Lieb e Mattis [38] mostraram que

Teorema 2.4. *O spin total do estado fundamental de uma rede bipartida com $J > 0$ é*

$$S = |S_A - S_B|,$$

onde

$$S_A = \sum_{i \in A} s_i \text{ e } S_B = \sum_{i \in B} s_i,$$

com s_i sendo o spin do sítio i .

No caso de cadeias bipartidas de spin $1/2$ o spin do estado fundamental será $S = |N_A - N_B|/2$, resultado idêntico ao do Teorema 2.2. Cadeias unidimensionais com spins alternados diferentes, s_A e s_B , terão um estado fundamental com $S = N|s_A - s_B|/2$.

Capítulo 3

Teoria de grupos

A teoria de grupos [42, 43, 44] é um ramo da matemática que é utilizado em diversas ciências. Neste trabalho estamos interessados no grupo de simetrias do hamiltoniano. Um grupo de simetrias, $\mathcal{G}$, é definido como o conjunto das transformações que levam o hamiltoniano nele mesmo, ou seja, $\mathcal{H}$ é invariante pela operação de qualquer elemento R do grupo $\mathcal{G}$. As operações podem ser rotações, reflexões e translações. Existem dois pontos de vista que podem ser adotados: o *ativo*, em que a função ou o estado sofre a transformação; e o *passivo*, em que a operação é realizada sobre a base. É claro que as duas possibilidades são equivalentes. Adotaremos o ponto de vista ativo.

Para que um conjunto de operações forme um grupo, é preciso que satisfaçam as seguintes regras:

1. Um produto está definido: dados dois elementos, R_1 e R_2 , denotaremos o produto deles por $R_1 \cdot R_2$. Com respeito aos grupos de simetria, $R_1 \cdot R_2$ representa que R_2 é realizada antes de R_1 .

2. O produto de dois elementos do grupo também deve pertencer a ele: $R_1 \cdot R_2 = R_3 \in \mathcal{G}$. Para operações de simetria, é óbvio que esta regra é obedecida.

3. O grupo deve conter um elemento que seja a identidade, E , isto é, $E \cdot R = R \cdot E = R$. A operação de simetria que leva o sistema nele mesmo é claramente um membro do grupo.

4. O produto deve ser associativo: $R_1 \cdot (R_2 \cdot R_3) = (R_1 \cdot R_2) \cdot R_3$. Apesar de não ser evidente que as operações de simetria obedeçam esta relação, afirmamos que sim.

5. O inverso de cada elemento também deve ser um membro. Se uma transformação R leva o hamiltoniano nele mesmo, é claro que sua inversa também o fará. A operação inversa de R é denotada por R^{-1} e satisfaz $R \cdot R^{-1} = R^{-1} \cdot R = E$.

Existe uma vasta notação bem estabelecida para operações de simetria. Discutiremos apenas as que serão necessárias: denotaremos reflexões por σ e rotações de um ângulo $\frac{2\pi}{N}$ por C_N . Tomaremos como exemplo o grupo de simetria do triângulo equilátero, que possui seis operações de simetria: 3 reflexões, σ_1, σ_2 e σ_3 ; 2 rotações, C_3 e C_3^2 ; e a identidade E . Na tabela de multiplicação estão colocados os resultados de todos os produtos possíveis dentro do grupo. Para o triângulo temos

E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3	C_3^2
σ_1	E	C_3	C_3^2	σ_2	σ_3
σ_2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1
σ_3	C_3	C_3^2	E	σ_1	σ_2
C_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3^2	E
C_3^2	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_3

Veja que os elementos não comutam, por exemplo, $\sigma_1 \cdot \sigma_2 = C_3$ e $\sigma_2 \cdot \sigma_1 = C_3^2$. Existem grupos especiais em que todos os elementos comutam: estes são chamados

de grupos abelianos.

Uma definição muito importante é a de classe: dois elementos, A e B , pertencem à mesma classe se existe um terceiro, R , tal que $R \cdot A \cdot R^{-1} = B$. As classes aglutinam transformações de uma mesma natureza. A identidade por si só define uma classe para todos os grupos de simetria. O triângulo equilátero possui três classes: $\{E\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$. Note a semelhança dos elementos de cada classe.

3.1 Teoria das representações

A teoria das representações faz a ligação da teoria de grupos com a realidade quantificável das grandezas físicas. A tabela de multiplicação define por inteiro um grupo de simetria. Como representação dos grupos de simetria, usaremos um conjunto de matrizes que possuam a mesma tabela de multiplicação do grupo; este conjunto de matrizes, conseqüentemente, também definirá um grupo. Cada conjunto de matrizes que possuem a mesma tabela de multiplicação forma uma representação distinta do grupo. Vamos denotar a matriz associada a R por $D(R)$, sendo $D_{ij}(R)$ o elemento na linha “i” e na coluna “j” desta matriz. O produto associado ao grupo das matrizes de uma representação é o produto matricial:

$$\text{se } R_3 = R_1 \cdot R_2 \Rightarrow D_{ij}(R_3) = \sum_k D_{ik}(R_1) D_{kj}(R_2)$$

É óbvio que todas as matrizes de uma representação devem ter a mesma dimensão. As matrizes de operações de simetria diferentes não precisam necessariamente serem diferentes. Inclusive, existe uma representação comum a todos os grupos de simetria

em que todas as operações são representadas pelo número 1, esta representação é chamada de *representação unidade*.

Matrizes unitárias, $U^\dagger = U^{-1}$, realizam uma rotação em um vetor coluna. É fácil ver que matrizes unitárias satisfazem a relação

$$(U^\dagger U)_{ij} = \sum_k U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij},$$

ou seja, as colunas destas matrizes são vetores ortonormais entre si. Da mesma forma, com $UU^\dagger = 1$, encontraremos que suas linhas também compõem um conjunto ortonormal de vetores.

O caractere de uma operação R , $\chi(R)$, numa representação é definido pelo traço da matriz que o representa:

$$\chi(R) = \text{tr}(D(R)) = \sum_i D_{ii}(R).$$

Uma transformação unitária em $D(R)$ é definida por $UD(R)U^\dagger = D'(R)$. Notamos que uma importante propriedade do caractere é a sua invariância por uma transformação unitária:

$$\chi'(R) = \chi(R).$$

Para a representação de grupos, usaremos matrizes unitárias.

Se realizarmos uma transformação unitária numa matriz unitária, a matriz resultante também será unitária. Se realizarmos uma mesma transformação unitária sobre todas as matrizes $D(R)$ de uma representação, geraremos para cada elemento uma nova matriz de modo que o novo conjunto de matrizes possui a mesma tabela de multiplicação, ou seja, criamos uma nova representação para o grupo:

$$\begin{aligned}
D(R_1)D(R_2) &= D(R_3) \\
UD(R_1)D(R_2)U^\dagger &= UD(R_3)U^\dagger \\
UD(R_1)U^\dagger UD(R_2)U^\dagger &= D'(R_3) \\
D'(R_1)D'(R_2) &= D'(R_3).
\end{aligned}$$

Diz-se, então, que $D'(R)$ e $D(R)$ são representações equivalentes. Desta maneira, o caractere de uma operação será independente da representação; além do quê, por definição, dentro de uma classe todos os elementos possuem o mesmo caractere.

Se $D^1(R)$ e $D^2(R)$ são duas representações, então é fácil ver que a representação $D^3(R)$ dada por

$$\begin{pmatrix} D^1(R) & 0 \\ 0 & D^2(R) \end{pmatrix}$$

também o será. Costuma-se dizer que $D^3(R)$ está numa forma bloco diagonal. Se uma representação, ou qualquer de suas equivalentes, tiver esta forma, diz-se que a representação é redutível. D^3 é a soma direta de D^1 e D^2 : $D^3 = D^1 \oplus D^2$. Se uma representação não tiver a forma acima, nem puder ser reduzida a esta forma por uma transformação unitária, a representação é chamada de irredutível. De uma forma geral, se uma representação irredutível i aparece a_i vezes numa representação e se o grupo de simetria possuir N representações irredutíveis, então:

$$D = a_1 D^1 \oplus a_2 D^2 \oplus a_3 D^3 \oplus \dots \oplus a_{N-1} D^{N-1} \oplus a_N D^N$$

O grupo do triângulo possui três representações irredutíveis:

	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3	C_3^2
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	-1	-1	1	1
Γ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$

onde Γ_1, Γ_2 e Γ_3 denotam as diferentes representações irredutíveis.

Qualquer conjunto completo de estados, completo no sentido de que ao realizarmos uma operação de simetria sobre um dos estados, o resultado será uma combinação linear de todos os estados, pode ser usado para gerar uma representação do grupo de simetria. Seja $\{|\phi_i\rangle, i = 1 \dots N\}$ um conjunto completo de estados, então, se realizarmos uma operação de simetria sobre um deles, encontraremos

$$R|\phi_k\rangle = \sum_i D_{ik}|\phi_i\rangle.$$

Se operarmos desta maneira sobre todos os estados e com todas as operações de simetria, veremos que geramos uma representação.

Para vermos que estas matrizes formam uma representação, basta demonstrarmos que possuem a mesma tabela de multiplicação do grupo de simetria. Sejam R_1, R_2 e R_3 tais que $R_1 \cdot R_2 = R_3$, então

$$\begin{aligned} R_2|\phi_k\rangle &= \sum_i D_{ik}(R_2)|\phi_i\rangle \\ R_1 \cdot R_2|\phi_k\rangle &= \sum_{il} D_{ik}(R_2)D_{li}(R_1)|\phi_l\rangle = \sum_{il} D_{li}(R_1)D_{ik}(R_2)|\phi_l\rangle. \end{aligned}$$

Mas,

$$R_3|\phi_k\rangle = \sum_l D_{lk}(R_3)|\phi_l\rangle,$$

portanto

$$D_{lk}(R_3) = \sum_i D_{li}(R_1)D_{ik}(R_2),$$

confirmando que estas matrizes formam uma representação para o grupo de simetria.

Se o hamiltoniano do sistema de interesse for invariante pelo grupo de simetria $\mathcal{G}$, então

$$R\mathcal{H}R^\dagger = \mathcal{H} \Rightarrow [R, \mathcal{H}] = 0.$$

Se $|\Psi\rangle$ for um auto-estado de $\mathcal{H}$ com autovalor E , a relação de comutação implica que

$$\mathcal{H}(R|\Psi\rangle) = E(R|\Psi\rangle),$$

ou seja, $R|\Psi\rangle$ possui o mesmo autovalor, para qualquer $R \in \mathcal{G}$. Já que, em uma dada representação irredutível, seus estados transformam-se uns nos outros, o auto-estado que pertence aquele subespaço será degenerado com multiplicidade igual à dimensão da representação.

A relação de ortogonalidade:

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} D_{\alpha\beta}^{(i)*}(R) D_{\alpha'\beta'}^{(j)}(R) = \frac{h}{l_i} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{ij} \quad (3.1)$$

é um dos mais importantes teoremas da teoria de representações. Nela, h é o número de elementos de $\mathcal{G}$, o superescrito em D diferencia as representações e l_i é a dimensão da i -ésima representação. Uma importante consequência é a relação

$$\sum_i l_i^2 = h, \quad (3.2)$$

que serve de teste para vermos se construímos o número correto, nas dimensões corretas, das representações irredutíveis de um dado grupo de simetrias. No caso do triângulo, veja que a relação é satisfeita, $(1)^2 + (1)^2 + (2)^2 = 6$.

Construir as representações não é indispensável para a maioria das aplicações. Como já vimos, o caractere é idêntico para todos os componentes de uma dada classe e as classes agrupam elementos semelhantes. Em vez das representações, usa-se, com mais freqüência, a tabela de caracteres:

	E	3σ	$2C$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1
Γ_3	2	0	-1

onde 3σ indica que a classe é de reflexões; enquanto que $2C$, de rotações. Denotaremos o caractere de um elemento de simetria na representação irredutível i por $\chi^{(i)}(R)$. Podemos encontrar uma relação equivalente à de ortogonalidade para os caracteres. De fato, sendo

$$\chi^{(i)*}(R)\chi^{(j)}(R) = \sum_{lm} D_{ll}^{(i)*}(R)D_{mm}^{(j)}(R),$$

teremos, após somar em $R \in \mathcal{G}$:

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(i)*}(R)\chi^{(j)}(R) = \sum_{lm} \left[\sum_{R \in \mathcal{G}} D_{ll}^{(i)*}(R)D_{mm}^{(j)}(R) \right].$$

Usando 3.1,

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(i)*}(R) \chi^{(j)}(R) = \sum_{lm} \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{lm} = h \delta_{ij},$$

já que para a i -ésima representação, l coincide com m l_i vezes. Finalmente, se denotarmos por g_c o número de elementos na classe c , a última relação pode ser reescrita na forma

$$\sum_c g_c \chi_c^{(i)*} \chi_c^{(j)} = h \delta_{ij}. \quad (3.3)$$

Pode-se demonstrar que o número de classes de um grupo é igual ao número de representações irredutíveis. Este resultado e a Eq. (3.2) nos possibilita encontrar as dimensões e o número de representações irredutíveis. Por exemplo, para o triângulo, os únicos inteiros que satisfazem as duas condições mencionadas são 1, 1 e 2.

O nosso interesse principal na teoria de grupos é o de reduzir o tamanho das matrizes a serem diagonalizadas usando as simetrias do hamiltoniano. Vamos mostrar que na base das representações irredutíveis, o hamiltoniano adquire uma forma bloco-diagonal. Primeiro, lembrando que numa representação redutível uma representação irredutível i pode aparecer a_i vezes, denotaremos o estado n da base para a i -ésima representação irredutível de dimensão l_i na vez p por $|\psi_{pn}^i\rangle$. Mostraremos agora que devido à invariância de $\mathcal{H}$ por qualquer $R \in \mathcal{G}$, na base das representações irredutíveis, o hamiltoniano só possui elementos de matriz não-nulos dentro de uma mesma representação irredutível, com

$$R|\psi_{pn}^i\rangle = \sum_{l=1}^{l_i} D_{ln}^{(i)}(R) |\psi_{pl}^i\rangle, \quad (3.4)$$

e, desde que $[\mathcal{H}, R] = 0$,

$$\begin{aligned}
R(\mathcal{H}|\psi_{pn}^i\rangle) &= \mathcal{H}R|\psi_{pn}^i\rangle \\
&= \sum_{l=1}^{l_i} D_{ln}^{(i)}(R)\mathcal{H}|\psi_{pl}^i\rangle \\
R(\mathcal{H}|\psi_{pn}^i\rangle) &= \sum_{l=1}^{l_i} D_{ln}^{(i)}(R)(\mathcal{H}|\psi_{pl}^i\rangle). \tag{3.5}
\end{aligned}$$

Vamos encontrar os elementos de matriz de $\mathcal{H}$ pela condição de invariância, $\mathcal{H} = R^\dagger \mathcal{H} R$:

$$\langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle = \langle \psi_{pn}^i | R^\dagger \mathcal{H} R | \psi_{qm}^j \rangle.$$

Substituindo o complexo conjugado de 3.4 e 3.5 no lado direito, encontramos

$$\langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle = \sum_{l=1}^{l_i} \sum_{k=1}^{l_k} D_{ln}^{(i)*}(R) D_{km}^{(j)}(R) \langle \psi_{pl}^i | \mathcal{H} | \psi_{qk}^j \rangle.$$

Somando sobre todos os $R \in \mathcal{G}$, teremos

$$h \langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle = \sum_{lk} \langle \psi_{pl}^i | \mathcal{H} | \psi_{qk}^j \rangle \sum_{R \in \mathcal{G}} D_{ln}^{(i)*}(R) D_{km}^{(j)}(R),$$

e usando 3.1:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle &= \sum_{lk} \langle \psi_{pl}^i | \mathcal{H} | \psi_{qk}^j \rangle \frac{1}{l_i} \delta_{ij} \delta_{lk} \delta_{nm} \\
\langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle &= \delta_{ij} \delta_{mn} \frac{1}{l_i} \sum_{l=1}^{l_i} \langle \psi_{pl}^i | \mathcal{H} | \psi_{ql}^j \rangle.
\end{aligned}$$

Portanto, o hamiltoniano terá elementos de matriz não-nulos somente entre estados

da mesma representação irredutível e entre os mesmos estados. E ainda, para $n = m$, sendo o lado direito independente de m , teremos, devido ao lado esquerdo:

$$\sum_{l=1}^{l_i} \langle \psi_{pl}^i | \mathcal{H} | \psi_{ql}^j \rangle = l_i \langle \psi_{pm}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle,$$

logo

$$\langle \psi_{pn}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle = \delta_{ij} \delta_{mn} \langle \psi_{pm}^i | \mathcal{H} | \psi_{qm}^j \rangle,$$

ou seja, a matriz está numa forma bloco-diagonal. A matriz terá um número de blocos igual ao número de representações irredutíveis e cada bloco terá uma dimensão igual a $\dim(\Gamma_i) \cdot a_i$. Desta maneira, para encontrarmos os autovalores de $\mathcal{H}$ basta diagonalizarmos cada bloco separadamente. Por fim, para alcançarmos o nosso objetivo, basta sabermos a base das representações irredutíveis de $\mathcal{G}$.

Vamos mostrar a seguir que é possível construir um operador capaz de projetar qualquer estado no subespaço de uma dada representação irredutível. Neste trabalho estamos interessados em grupos abelianos com um elemento que gera todos os outros. Neste caso, o número de classes é igual ao número de elementos no grupo e, da Eq. (3.2), vemos que todas as representações são unidimensionais, com o caractere coincidindo com a representação. Aplicando

$$\sum_R \chi^{\beta*}(R) R$$

em qualquer estado $|\psi_l^\alpha\rangle$, e observando que só necessitamos de dois índices porque

as representações são unidimensionais, teremos

$$\begin{aligned}
 \sum_R \chi^{\beta*}(R) R |\psi_l^\alpha\rangle &= \sum_R \chi^{\beta*}(R) D^\alpha(R) |\psi_l^\alpha\rangle \\
 &= \sum_R \chi^{\beta*}(R) \chi^\alpha(R) |\psi_l^\alpha\rangle \\
 &= \delta_{\alpha\beta} h |\psi_l^\alpha\rangle,
 \end{aligned}$$

onde usamos a Eq. (3.3) na última etapa. Portanto,

$$P^{(\alpha)} = \frac{1}{h} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{\alpha*}(R) R$$

projeta qualquer estado no subespaço da representação irreduzível α de $\mathcal{G}$.

Capítulo 4

Cadeias AB, AB₂ e ABC com U=0

Como veremos, as idéias da teoria de grupos podem facilitar em muito a diagonalização do hamiltoniano. No limite U=0, podemos diagonalizar facilmente as cadeias. Os estados de N_e elétrons são encontrados a partir dos estados de uma partícula, simplesmente obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli.

4.1 Cadeia AB

A simetria de translação de redes cristalinas se confunde com sua própria definição. A quantidade conservada para esta simetria é o momento total do sistema. O sistema mais simples é a cadeia “AB”, que é uma rede estritamente unidimensional, com espaçamento $a \equiv 1$ entre os sítios. O hamiltoniano de um elétron para uma cadeia de N sítios é

$$\mathcal{H} = -t \sum_{i=1}^N (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i),$$

sendo o rótulo de spin irrelevante para uma partícula. O operador de translação τ translada os estados do sistema por um parâmetro de rede:

$$\tau|\phi_i\rangle = |\phi_{i+1}\rangle.$$

No limite termodinâmico e desprezando efeitos de superfície, ou seja, no *volume*, qualquer potência de τ comuta com $\mathcal{H}$:

$$[\tau^l, \mathcal{H}] = 0,$$

para $l=0, 1, 2, \dots$. Na tentativa de preservar a simetria translacional em sistemas finitos, impõe-se as chamadas *condições de contorno cíclicas*. As condições de contorno cíclicas transformam uma linha de N sítios em um anel, de modo que

$$\tau|\phi_N\rangle = e^{i\psi}|\phi_1\rangle,$$

com o hamiltoniano reescrito na forma

$$\mathcal{H} = -t \sum_{i=1}^{N-1} (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) - t(e^{-i\psi} c_1^\dagger c_N + e^{i\psi} c_N^\dagger c_1),$$

de modo que $\mathcal{H}$ comuta com τ e $\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H}$, simulando o limite termodinâmico. A escolha da fase ψ é, obviamente, arbitrária. As escolhas mais comuns são $\psi = 0$, condições periódicas de contorno ; e $\psi = \pi$, condições anti-periódicas de contorno.

Veja que o conjunto $\mathcal{G} = \{E, \tau, \tau^2, \tau^3, \dots, \tau^{N-1}\}$ satisfaz todas as regras de um grupo. Além disso, todos os elementos comutam entre si, ou seja, o grupo é abeliano de ordem N . Desta maneira, $\mathcal{G}$ possui N classes e, por conseguinte, N represen-

tações irreduzíveis unidimensionais, de acordo com 3.2. Já que as representações são unidimensionais, os caracteres coincidem com as representações $D(\tau^l) = \chi(\tau^l)$.

Para qualquer estado de ocupação de um elétron, teremos

$$\tau^N |\phi_i\rangle = e^{i\psi} |\phi_i\rangle$$

, ou seja, $\chi(\tau^N) = (\chi(\tau))^N = e^{i\psi}$; e, já que precisamos de N representações distintas, vemos que $\chi(\tau) = e^{i\frac{2\pi n}{N} + i\frac{\psi}{N}}$, com $n = \{1, 2, \dots, N-1\}$. As representações dos outros elementos podem ser facilmente geradas a partir de $\chi(\tau)$:

$$\chi(\tau^l) = (\chi(\tau))^l = e^{i(\frac{2\pi n}{N} + \frac{\psi}{N})l} \equiv e^{ikl},$$

com $k = \frac{\psi}{N}, \frac{2\pi}{N} + \frac{\psi}{N}, \frac{4\pi}{N} + \frac{\psi}{N}, \dots, \frac{2(N-1)\pi}{N} + \frac{\psi}{N}$, que são os possíveis momentos para uma partícula na cadeia.

A partir da base $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_N\rangle\}$, podemos gerar uma base com momento “ k ” pela aplicação do projetor 3.1, que possui a seguinte propriedade:

$$P^k = \sum_{l=0}^{N-1} e^{-ikl} \tau^l, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned}
\tau P^k &= \sum_{l=0}^{N-1} e^{-ikl} \tau^{l+1} \\
&= e^{ik} \sum_{l=0}^{N-1} e^{-ik(l+1)} \tau^{l+1} \\
&= e^{ik} \sum_{l=0}^{N-1} e^{-ikl} \tau^l,
\end{aligned}$$

ou seja,

$$\tau P^k = e^{ik} P^k. \quad (4.2)$$

Com esta simetria, as energias de um elétron podem ser facilmente obtidas. Existem N possíveis sítios para a ocupação eletrônica. Entretanto, note que aplicando 4.1 nestes estados, eles diferem uns dos outros apenas por uma fase, ou seja, os subespaços de momento “ k ” são unidimensionais. Isto é esperado, já que o espaço de Hilbert é N -dimensional e temos N possíveis representações irredutíveis. Aplicando $\mathcal{H}$ em qualquer $|\phi_i\rangle$ obtemos

$$\mathcal{H}|\phi_i\rangle = -t(|\phi_{i+1}\rangle + |\phi_{i-1}\rangle), \text{ que em termos de } \tau \text{ pode ser escrito como}$$

$$\mathcal{H} = -t(\tau + \tau^{-1}).$$

Já que os subespaços são unidimensionais, $\mathcal{H}$ terá um único elemento em cada um deles, que é a energia $\epsilon(k)$ para o momento “ k ”. Usando 4.1 e a propriedade 4.2,

teremos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}P^k &= -t(\tau P^k + \tau^{-1}P^k) \\ \mathcal{H}P^k &= -t(e^{ik} + e^{-ik})P^k \\ \epsilon(k) &= -2t \cos(k), \text{ onde } k = \frac{\psi}{N}, \frac{2\pi}{N} + \frac{\psi}{N}, \frac{4\pi}{N} + \frac{\psi}{N}, \dots, \frac{2(N-1)\pi}{N} + \frac{\psi}{N}\end{aligned}$$

Para condições de contorno periódicas, as energias serão encontradas na região $\epsilon = [-2t, 2t]$ com largura $4t$. Usualmente, os momentos ficam restritos à primeira zona de Brillouin, $k = (-\pi, \dots, \pi]$, ou seja, com $k = \frac{2\pi n}{N}$, n é inteiro e assumirá valores no intervalo $(-N/2, N/2]$.

Para realizar o cálculo de médias no limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, devemos definir uma densidade de estados $D(\epsilon)$:

$$D(\epsilon) = 2 \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon(k)).$$

No limite $N \rightarrow \infty$ podemos transformar a soma em uma integral,

$$\begin{aligned}D(\epsilon) &= 2 \int_0^\pi \frac{2Ndk}{2\pi} \delta(\epsilon - \epsilon(k)) \\ &= 4 \int \frac{Nd\epsilon(k)}{2\pi} \frac{1}{d\epsilon(k)/dk} \delta(\epsilon - \epsilon(k)). \text{ Mas } \frac{d\epsilon(k)}{dk} = 2t \sin(k) = \sqrt{(2t)^2 - \epsilon(k)^2}, \text{ logo} \\ &= \frac{2N}{\pi} \int d\epsilon(k) \frac{1}{\sqrt{(2t)^2 - \epsilon(k)^2}} \delta(\epsilon - \epsilon(k)), \text{ ou} \\ D(\epsilon) &= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{(2t)^2 - \epsilon^2}},\end{aligned}$$

com a largura de banda sendo $4t$. Vale ressaltar que neste limite todos os contornos recaem no periódico. Na figura 4.1 representamos a energia e a densidade de estados

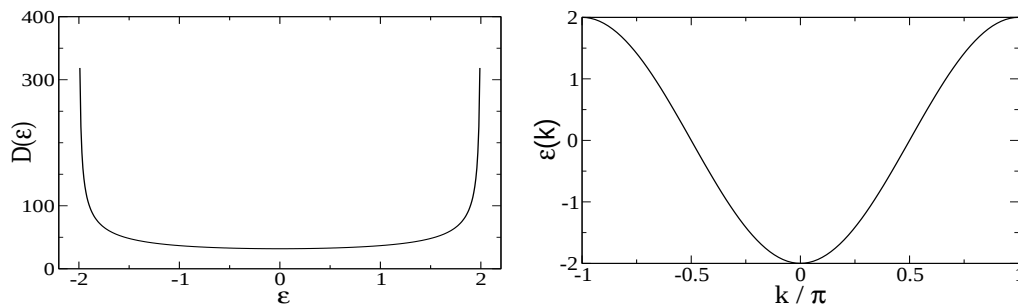


Figura 4.1: Densidade de estados e energia para uma cadeia linear.

de uma cadeia linear.

4.2 Cadeia AB₂

Para uma cadeia deste tipo com N sítios, teremos $N/3$ células. Os estados de uma partícula serão rotulados pelo tipo de sítio (A, B_1, B_2) e pelo índice da célula. Com isso, os possíveis estados serão $\{|A_i\rangle, |B_{1,i}\rangle, |B_{2,i}\rangle, i = 1 \dots (N/3)\}$. O hamiltoniano de uma partícula nesta cadeia é

$$\mathcal{H} = -t \sum_{i=1}^{N/3} [A_{i+1}^\dagger (B_{1,i+1} + B_{2,i+1} + B_{1,i} + B_{2,i}) + H.c.],$$

com $H.c.$ significando um termo que é o Hermitiano conjugado do primeiro e identificando $\frac{N}{3} + 1 \equiv 1$.

Uma simetria característica desta cadeia é a da troca de B_1 por B_2 , que denotaremos por π . É fácil ver que $[\mathcal{H}, \pi] = 0$. Duas trocas consecutivas trazem um estado à sua situação original, portanto $\pi^2 = E$, que nos leva a $\pi = \pi^{-1}$. Desta

maneira, $\{\pi, E\}$ formam um grupo de ordem 2. O grupo é abeliano e possui duas representações irredutíveis unidimensionais. $\chi(\pi^2) = 1 \Rightarrow \chi(\pi) = \pm 1$. A representação irredutível com $\chi(\pi) = 1$ tem paridade par pela troca; enquanto que a com $\chi(\pi) = -1$ tem paridade ímpar. De 3.1 o projetor será

$$P^\pm = 1 \pm \pi,$$

e as bases para as representações irredutíveis ímpares serão

$$\begin{cases} P^{(-)}|A_i\rangle &= 0; \\ P^{(-)}|B_{1,i}\rangle &= |B_{1,i}\rangle - |B_{2,i}\rangle; \text{ e} \\ P^{(-)}|B_{2,i}\rangle &= |B_{2,i}\rangle - |B_{1,i}\rangle. \end{cases}$$

Portanto, para a simetria ímpar a base ortonormal será $\{\frac{1}{\sqrt{2}}(|B_{1,i}\rangle - |B_{2,i}\rangle) \equiv |-, i\rangle, i = 1 \dots \frac{N}{3}\}$. Aplicando 4.2 a esses estados veremos que todos possuem energia nula:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|- , j\rangle &= (A_{j+1}^\dagger + A_j^\dagger)(B_{1,j} + B_{2,j})|- , j\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(A_{j+1}^\dagger + A_j^\dagger)|0\rangle - (A_{j+1}^\dagger + A_j^\dagger)|0\rangle] \\ \mathcal{H}|- , j\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Para uma cadeia de N sítios podemos formar $N/3$ estados ímpares, portanto a energia nula possui uma degenerescência de, pelo menos, $\frac{N}{3}$ estados. Os outros $2N/3$ estados devem possuir simetria par.

Repetindo o mesmo procedimento, veremos que a base adequada para o subespaço de simetria par será $\{|A_i\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|B_{1,i}\rangle + |B_{2,i}\rangle), i = 1 \dots \frac{N}{3}\}$. Vamos agora mudar

o rótulo desses estados para

$$\begin{cases} |+, j\rangle &= |A_{(j+1)/2}\rangle \text{ se } j \text{ é ímpar; e} \\ |+, j\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|B_{1,j/2}\rangle + |B_{2,j/2}\rangle) \text{ se } j \text{ é par,} \end{cases}$$

com $j = 1, 2, \dots, \frac{2N}{3}$.

Com essas definições, teremos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|A_i\rangle &= -t(|B_{i,1}\rangle + |B_{i,2}\rangle) - t(|B_{i-1,1}\rangle + |B_{i-1,2}\rangle) \\ \mathcal{H}|+, 2i-1\rangle &= -\sqrt{2}t(|+, 2i\rangle + |+, 2i-2\rangle), \text{ portanto} \\ \mathcal{H}|+, j\rangle &= -\sqrt{2}t(|+, j+1\rangle + |+, j-1\rangle), \end{aligned}$$

se j é ímpar. Além disso,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\frac{1}{\sqrt{2}}(|B_{1,i}\rangle + |B_{2,i}\rangle) &= -t\frac{1}{\sqrt{2}}(2|A_i\rangle + 2|A_{i+1}\rangle) \\ \mathcal{H}|+, 2i\rangle &= -\sqrt{2}t(|+, 2i-1\rangle + |+, 2i+1\rangle), \text{ ou seja,} \\ \mathcal{H}|+, j\rangle &= -\sqrt{2}t(|+, j+1\rangle + |+, j-1\rangle), \end{aligned}$$

se j é par. Portanto, nesta base, $\mathcal{H}$ possui a mesma representação do hamiltoniano de uma cadeia linear com $2N/3$ sítios e com um hopping de $\sqrt{2}t$:

$$\mathcal{H}|+, j\rangle = -\sqrt{2}t(|+, j+1\rangle + |+, j-1\rangle).$$

Tudo o que foi feito para a cadeia AB pode ser repetido aqui fazendo $t \rightarrow \sqrt{2}t$ e

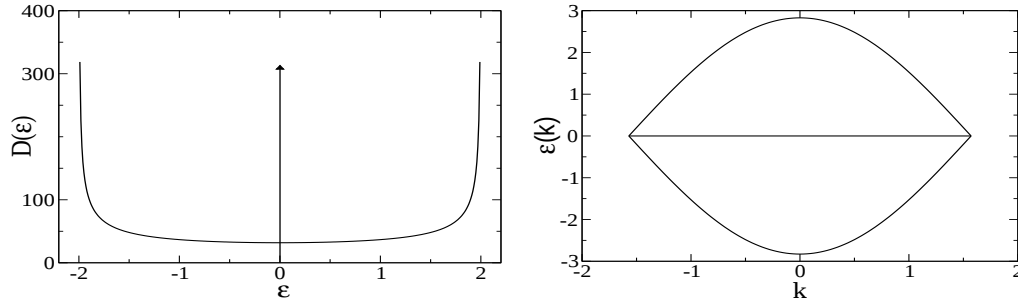


Figura 4.2: Densidade de estados e energia da cadeia AB₂.

$N \rightarrow \frac{2N}{3}$. O espectro de energia dos auto-estados pares pela troca será

$$\epsilon(k) = -2\sqrt{2}t \cos k,$$

onde $k = \frac{\psi}{2N/3}, \frac{2\pi}{2N/3} + \frac{\psi}{2N/3}, \frac{4\pi}{2N/3} + \frac{\psi}{2N/3}, \dots, \frac{2((2N/3)-1)\pi}{2N/3} + \frac{\psi}{2N/3}$.

Note que, com condições periódicas de contorno, se N for par o nível de energia nula terá dois orbitais além dos de simetria ímpar, $n = \frac{N}{6}$ e $n = \frac{N}{2}$. Já se o contorno for antiperiódico, em $\epsilon = 0$ só existem orbitais de simetria ímpar para N par. Juntando as energias dos dois subespaços e realizando a transformação adequada em 4.3, encontraremos a densidade de estados no limite termodinâmico:

$$D(\epsilon) = \frac{2N}{3} \left\{ \delta(\epsilon) + \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4(\sqrt{2}t)^2 - \epsilon^2}} \right\}.$$

O espaçamento entre dois orbitais ímpares é a distância entre duas células que denotaremos por b . A distância entre dois orbitais pares é $b/2$. A primeira zona de Brillouin é a região $(-\pi/b, \pi/b]$. Os momentos fora desta região devem ser deslocados

para dentro dela. Com $k = \pi n/(N/3)$ para $|n| > N/6 \rightarrow \epsilon > 0$, ou seja, cada k dentro da primeira zona de Brillouin possui dois valores, um positivo e outro negativo: $\epsilon = \pm 2\sqrt{2}t \cos(\pi n/(N/3))$, com $n \in (-N/6, N/6]$. A densidade de estados e a energia estão representadas na figura 4.2. Note que existe uma banda localizada além da banda dispersiva da cadeia linear.

4.3 Cadeia ABC

Infelizmente, esta cadeia não possui a simetria de troca da AB_2 . Primeiramente, vejamos a estrutura da matriz Hamiltoniana na mesma base da cadeia AB_2 trocando B_1 por B e B_2 por C :

$$\begin{cases} \mathcal{H}|A_i\rangle &= -t|B_i\rangle - t|B_{i-1}\rangle &= -t(1 + \tau^{-1})|B_i\rangle, \\ \mathcal{H}|B_i\rangle &= -t|A_i\rangle - t|A_{i+1}\rangle - t|C_i\rangle &= -t(1 + \tau)|A_i\rangle - t|C_i\rangle \text{ e} \\ \mathcal{H}|C_i\rangle &= -t|B_i\rangle. \end{cases} \quad (4.3)$$

O operador de translação τ translada as células inteiras, ou seja, $\tau|A_i\rangle = |A_{i+1}\rangle$, o mesmo valendo para $|B_i\rangle$ e $|C_i\rangle$. Podemos criar três estados com momento linear k :

$$\begin{cases} |\psi_k^A\rangle &= P^k|A_i\rangle, \\ |\psi_k^B\rangle &= P^k|B_i\rangle \text{ e} \\ |\psi_k^C\rangle &= P^k|C_i\rangle \end{cases}$$

Aplicando P^k nas equações de 4.3 e usando 4.2, encontraremos:

$$\begin{cases} \mathcal{H}|\psi_k^A\rangle &= -t(1 + e^{-ik})|\psi_k^B\rangle, \\ \mathcal{H}|\psi_k^B\rangle &= -t(1 + e^{ik})|\psi_k^A\rangle - t|\psi_k^C\rangle \text{ e} \\ \mathcal{H}|\psi_k^C\rangle &= -t|\psi_k^B\rangle. \end{cases}$$

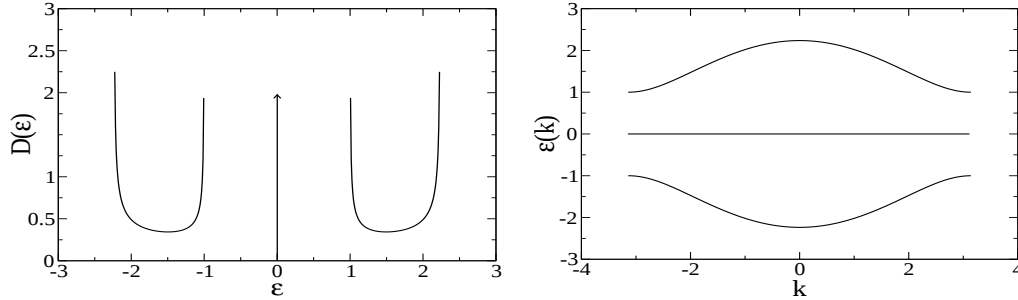


Figura 4.3: Densidade de estados e energia da cadeia ABC.

A matriz do hamiltoniano será:

$$\begin{pmatrix} 0 & -t(1 + e^{-ik}) & 0 \\ -t(1 + e^{ik}) & 0 & -t \\ 0 & -t & 0 \end{pmatrix}.$$

Resolvendo a equação secular, encontramos as energias de um elétron:

$$\begin{cases} \epsilon^{(\pm)}(k) = \pm t \sqrt{1 + (2 \cos(k/2))^2}, \frac{2N}{3} \text{ estados;} \\ \epsilon = 0, \frac{N}{3} \text{ estados,} \end{cases}$$

onde $k = \frac{2\pi n}{N/3} + \frac{\psi}{N/3}$, com $n = 0 \dots \frac{N}{3} - 1$. Note que o cosseno dentro da raiz é um termo idêntico à energia de uma cadeia linear com $\frac{2N}{3}$ sítios; já a unidade, representa a correção na energia devida aos sítios C . Os estados de energia nula são do tipo $|A_i\rangle - (|C_i\rangle + |C_{i-1}\rangle)$. Este termo é o responsável pela banda localizada nesta cadeia.

A densidade de estados é

$$\begin{aligned}
 D(\epsilon) &= \frac{2N}{3}\delta(\epsilon) + 2 \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon^{(+)}(k)) + 2 \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon^{(-)}(k)) \\
 D(\epsilon) &= \frac{2N}{3}\delta(\epsilon) + \frac{2N}{3\pi} \begin{cases} \left(\frac{d\epsilon^{(+)}}{dk}\right)^{-1}, & \text{em } \epsilon^{(+)}(k) = \epsilon, \text{ se } \epsilon > 0; \\ -\left(\frac{d\epsilon^{(-)}}{dk}\right)^{-1}, & \text{em } \epsilon^{(-)}(k) = \epsilon, \text{ se } \epsilon < 0; \end{cases} \\
 D(\epsilon) &= \frac{2N}{3}\delta(\epsilon) + \frac{2N}{3\pi} \frac{2|\epsilon|}{\sqrt{6\epsilon^2 - \epsilon^4 - 5}},
 \end{aligned}$$

onde fizemos $t = 1$. Na figura 4.3 estão representadas a energia e a densidade de estados da cadeia ABC.

Capítulo 5

O algoritmo de Lanczos

Como já vimos, mesmo considerando todas as simetrias possíveis, teremos que diagonalizar hamiltonianos em espaços de Hilbert que crescem exponencialmente com o número de sítios da rede. Já que as simetrias crescem linearmente com o número de sítios, precisaremos de um método numérico que, a um só tempo, utilize o mínimo de memória da máquina, apresente uma convergência rápida e seja suficientemente preciso para o estado fundamental. O algoritmo de Lanczos [45] é um método iterativo que satisfaz brilhantemente todos esses requisitos. Como veremos, o método só requer que três estados fiquem armazenados na memória, a convergência das menores energias é máxima e a precisão pode ser ajustada à precisão de máquina. Por isso, o algoritmo de Lanczos é o método numérico mais utilizado para o cálculo exato do estado fundamental de sistemas finitos.

O algoritmo representa, de fato, uma mudança de base para o hamiltoniano d -dimensional. Esta base, $\{|0\rangle, |1\rangle, \dots, |d-1\rangle\}$ é gerada a partir de um estado arbitrário $|0\rangle$, com $\langle 0|0\rangle = 1$. Na base dos auto-estados de $\mathcal{H}$, $\{|\epsilon_0\rangle, |\epsilon_1\rangle, |\epsilon_2\rangle, \dots, |\epsilon_d\rangle\}$,

com $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 \dots$ e imaginando que não haja degenerescência, teremos

$$|0\rangle = \sum_i a_i |\epsilon_i\rangle.$$

No estado $\mathcal{H}^n|0\rangle$, quanto maior for “n” (a ordem da iteração), maior será o peso dos auto-estados de maior energia em sua composição. Depois de algumas poucas iterações as menores energias estarão completamente perdidas. A fim de contornar este problema, definimos um estado, $|1\rangle$, como uma combinação linear de $\mathcal{H}|0\rangle$ e $|0\rangle$:

$$|1\rangle = \frac{1}{\beta_1}(\mathcal{H}|0\rangle + \alpha|0\rangle),$$

onde β_1 é a constante de normalização; e α seja tal que $\langle 1|1\rangle$,

$$\langle 1|1\rangle = \frac{1}{|\beta_1|^2}(\langle \mathcal{H}^2 \rangle_0 + \alpha^2 + 2\alpha\langle \mathcal{H} \rangle_0),$$

é mínimo. Com $\langle \mathcal{H}^n \rangle_i \equiv \langle i|\mathcal{H}^n|i\rangle$, o valor de α para o qual $\langle 1|1\rangle$ é mínimo será

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha}(\langle 1|1\rangle) &= 0 \\ 2\alpha + 2\alpha\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= 0 \\ \alpha &= -\langle \mathcal{H} \rangle_0 \equiv \alpha_0, \text{ portanto} \\ |1\rangle &= \frac{1}{\beta_1}(\mathcal{H}|0\rangle - \langle \mathcal{H} \rangle_0|0\rangle), \text{ com } |\beta_1|^2 \text{ dado por} \\ |\beta_1|^2 &= \langle \mathcal{H}^2 \rangle_0 - \alpha_0^2. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Escolheremos $\beta_1 \in \Re$, de modo que $\beta_1 = \sqrt{\langle \mathcal{H} \rangle_0^2 - \alpha_0^2} = \langle 0|\mathcal{H}|1\rangle$. Veja que se decom-

portamos $|1\rangle$ nos auto-estados de $\mathcal{H}$,

$$|1\rangle = \frac{1}{\beta_1} \sum_i c_i (\epsilon_i - \langle \mathcal{H} \rangle_0) |\epsilon_i\rangle,$$

fica evidente que não estamos privilegiando nenhuma das energias.

Agora, a nova base já possui dois estados ortogonais $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, pois $\langle 1|0\rangle = 0$, como podemos observar facilmente. Continuando o processo, o próximo estado será dado pela combinação

$$|2\rangle = \frac{1}{\beta_2} (\mathcal{H}|1\rangle - \alpha|1\rangle - \beta|0\rangle),$$

com β e α_1 sendo tais que $\langle 2|2\rangle$ é mínimo:

$$\langle 2|2\rangle = \frac{1}{|\beta_2|^2} (\langle \mathcal{H}^2 \rangle_1 - 2\beta\beta_1 - \alpha^2 + \beta^2)$$

$$\delta \langle 2|2\rangle = 0 \Rightarrow \begin{cases} \beta &= \beta_1; \\ \alpha &= \langle \mathcal{H} \rangle_1 \equiv \alpha_1; \text{ e} \\ \beta_2 &= \langle 2|\mathcal{H}|1\rangle, \end{cases}$$

onde β_2 também foi escolhido Real. Portanto,

$$|2\rangle = \frac{1}{\beta_2} ((\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle_1)|1\rangle - \beta_1|0\rangle), \quad (5.2)$$

com $\langle 2|1\rangle = 0 = \langle 2|0\rangle$. A base tem agora os estados $\{|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle\}$. Seguindo o mesmo procedimento, $|3\rangle$ será

$$|3\rangle = \frac{1}{\beta_3} ((\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle_2)|2\rangle - \beta_2|1\rangle + \gamma|0\rangle).$$

A parte de $\langle 3|3\rangle$ que depende de γ é

$$\begin{aligned}\langle 3|3\rangle(\gamma) &= \frac{1}{|\beta_3|^2}(|\gamma|^2 + \gamma^*(\langle 0|\mathcal{H}|2\rangle + \gamma(\langle 2|\mathcal{H}|0\rangle)) \\ &= \frac{1}{|\beta_3|^2}(|\gamma|^2 + \gamma^*\langle 0|\mathcal{H}|2\rangle + \gamma\langle 2|\mathcal{H}|0\rangle),\end{aligned}$$

mas, de 5.2, teremos

$$\langle 0|\mathcal{H}|2\rangle = \frac{1}{\beta_2}(\langle 0|\mathcal{H}^2|1\rangle - \alpha_1\beta_1 - \beta_1\alpha_0). \quad (5.3)$$

Podemos, ainda, reescrever 5.1 como

$$\mathcal{H}|0\rangle = \beta_1|1\rangle + \alpha_0|0\rangle,$$

de forma que

$$\begin{aligned}\langle 1|\mathcal{H}^2|0\rangle &= \beta_1\langle \mathcal{H}\rangle_1 + \alpha_0\langle 1|\mathcal{H}|0\rangle \\ &= \beta_1\alpha_1 + \alpha_0\beta_1.\end{aligned}$$

Lembrando que $\mathcal{H}$ é Hermitiano, $\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H}$, e que, portanto, $\alpha_i \in \mathfrak{R}$, obtemos

$$\langle 0|\mathcal{H}^2|1\rangle = \beta_1\alpha_1 + \beta_1\alpha_0.$$

Substituindo este resultado em 5.3 encontraremos que $\langle 0|\mathcal{H}|2\rangle = 0 \Rightarrow \langle 3|3\rangle(\gamma) = 2\gamma \Rightarrow \gamma = 0$ minimiza $\langle 3|3\rangle$. Desta maneira, $|3\rangle$ será uma combinação apenas de $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Pode-se mostrar por indução que o vetor da i -ésima iteração só dependerá

dos dois vetores que o antecedem e a dependência será

$$|i\rangle = \frac{1}{\beta_i}((\mathcal{H} - \alpha_{i-1})|i-1\rangle - \beta_{i-1}|i-2\rangle), \text{ com coeficientes} \quad (5.4)$$

$$\begin{cases} \alpha_i &= \langle i|\mathcal{H}|i\rangle \text{ e} \\ \beta_i &= \langle i-1|\mathcal{H}|i\rangle. \end{cases} \quad (5.5)$$

O processo termina quando a base cobrir todo o espaço de Hilbert. Na base de Lanczos, o hamiltoniano será representado por uma matriz tridiagonal:

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \beta_4 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \dots & 0 \end{pmatrix}.$$

Uma das vantagens do algoritmo é a economia de memória já mencionada: só é preciso reter $|i-1\rangle$, $\mathcal{H}|i-1\rangle$ e $|i-2\rangle$. Na i -ésima iteração, o hamiltoniano terá uma representação tridiagonal de dimensão $i+1$ com polinômio característico $p_i(x)$. É fácil ver que existe uma relação de recorrência para esses polinômios:

$$p_i(x) = (x - \alpha_i)p_{i-1}(x) - \beta_i^2 p_{i-2}(x),$$

com isso, se nos passos $i-1$ e $i-2$ a menor energia for igual, dentro da precisão desejada, ou seja, $p_{i-1}(\epsilon_0) = 0 = p_{i-2}(\epsilon_0)$, então ϵ_0 também será a menor raiz de p_i e de todos os polinômios seguintes. Desta maneira, se estivermos interessados apenas

no estado fundamental, basta gerarmos a base até que a menor energia da matriz nos dois últimos passos tenha convergido para um único valor. O grande mérito do algoritmo é que independentemente da dimensão do espaço de Hilbert, a menor energia convergirá após um número relativamente pequeno de iterações (tipicamente algumas dezenas de iterações).

Além da energia, com os polinômios podemos calcular os auto-estados de $\mathcal{H}$. Para tanto, note que

$$\begin{aligned} |0\rangle &= p_0(\mathcal{H})|0\rangle; \\ |1\rangle &= \frac{1}{\beta_1}(\mathcal{H} - \alpha_0)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\beta_1}p_1(\mathcal{H})|0\rangle; \\ |2\rangle &= \frac{1}{\beta_2}((\mathcal{H} - \alpha_1)|1\rangle - \beta_1|0\rangle) \\ &= \frac{1}{\beta_1\beta_2}((\mathcal{H} - \alpha_1)p_1(\mathcal{H}) - \beta_2^2p_0(\mathcal{H}))|0\rangle \\ &= \frac{1}{\beta_1\beta_2}p_2(\mathcal{H})|0\rangle; \\ &\vdots \\ |i\rangle &= \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k}p_i(\mathcal{H})|0\rangle, \end{aligned}$$

com $p_0(\mathcal{H}) = 1$. A componente do auto-estado de energia ϵ_j na direção de $|i\rangle$ será

$$\begin{aligned}
\langle \epsilon_j | i \rangle &= \langle \epsilon_j | \frac{1}{\prod_{k=1}^i \beta_k} p_i(\mathcal{H}) | 0 \rangle \\
&= \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\epsilon_j) \langle \epsilon_j | 0 \rangle,
\end{aligned}$$

teremos todas as componentes proporcionais a $\langle 0 | \epsilon_j \rangle$, ou seja, o auto-estado não normalizado é

$$| \epsilon_j \rangle = \sum_{i=0}^{d-1} \frac{1}{\prod_{k=1}^i \beta_k} p_i(\epsilon_j) | i \rangle.$$

Note, entretanto, que se a energia tiver convergido no passo d_0 , todos os polinômios com $i \geq d_0$ serão nulos. Portanto, quando a menor energia convergir, não precisaremos de mais nenhum estado da base para sabermos o estado fundamental. Um problema técnico na implementação do método é a perda de ortogonalidade da base, devido a erros de arredodamento. Isto não representa um grande obstáculo, já que não afeta a convergência das auto-energias. Estes erros podem levar à duplicação de autovalores da matriz tridiagonal, devendo-se ter cuidado quando se desejar obter o espectro completo. Neste caso, existem algoritmos que realizam uma reortogonalização seletiva da base.

Existe um algoritmo denominado “Lanczos modificado 2x2” [46] em que só são utilizados os dois primeiros estados, $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Diagonaliza-se a matriz 2x2. O seu autovetor de menor energia será o novo $|0\rangle$ e o processo será reiniciado. Este algoritmo é muito lento e aconselhamos fortemente que não seja adotado, a não ser para fins didáticos: independentemente do método, devido ao tamanho do espaço de Hilbert, existem detalhes técnicos comuns que complicam a sua implementação.

As vantagens do Lanczos 2x2, são que, a cada passo, o autovetor de menor energia da matriz 2x2 está mais próximo do auto-estado de $\mathcal{H}$ e que só é necessário guardar dois estados na memória da máquina. Encontramos ainda na literatura o “Lanczos modificado 4x4”[47], onde são usados apenas quatro vetores da base de Lanczos, com procedimento similar ao do 2x2. O algoritmo de Lanczos também pode ser usado para o cálculo de propriedades termodinâmicas[48].

Capítulo 6

Resultados

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos nossos resultados numéricos obtidos com o algoritmo de Lanczos para os modelos de Hubbard e Heisenberg nas cadeias AB_2 e ABC (cadeias AB_2 e ABC de Hubbard e Heisenberg, respectivamente). No caso do modelo de Hubbard estudaremos os regimes de repulsão Coulombiana fraca ou da ordem da integral de hopping ($U \sim t$), forte ($U \gg t$), ou limite Heisenberg, e $U = \infty$, ou limite Nagaoka.

Para $U \sim t$ ou $U = \infty$, comparamos nossos resultados com os de Macêdo e colaboradores [6] onde o modelo de Hubbard na cadeia AB_2 foi estudado pelos métodos *Hartree-Fock* (HF), diagonalização exata e Monte Carlo quântico (QMC). Os resultados da cadeia AB_2 de Heisenberg foram comparados com os de Vitoriano e colaboradores [11], que estudaram esta cadeia na aproximação de ondas de spin livres. Além disso, como sugerido por Malvezzi e Alcaraz [7], a cadeia AB_2 de Heisenberg é equivalente (para o caso dos spins nos sítios B de uma mesma célula no estado tripleto, $S=1$) à cadeia unidimensional de spins alternados $1/2$ e 1 (cadeia

spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1), que já foi analisada por vários métodos distintos: invariância conforme [7], *Density matrix Renormalization Group* (DMRG) [19], diagonalização exata [18, 20], QMC [18] e ondas de spin [17, 18, 19], com resultados que também serão comparados aos nossos. Em particular, utilizaremos o fato de que os modos dispersivos acústico e ótico nas cadeias AB₂ de Heisenberg e spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1 são idênticos. Salientamos, entretanto, que na cadeia AB₂ de Heisenberg há também um modo ótico não dispersivo com *gap* coincidente com o *gap* do ramo ótico dispersivo em $k = 0$ [11].

Os resultados foram obtidos tendo como critério de convergência uma diferença de 10^{-12} entre os valores da energia do estado fundamental calculados em dois passos consecutivos do algoritmo de Lanczos. Com isso essa energia possui uma margem de erro de 10^{-11} . Para o modelo de Heisenberg, analisamos cadeias com até 30 sítios; para o modelo de Hubbard cadeias até 15 sítios. A diagonalização da maior cadeia dos dois modelos foi possível graças ao uso da simetria de translação. Para o modelo de Hubbard adotamos a condição de contorno de menor energia entre a periódica e a antiperiódica, sendo esta escolha crucial para obtermos uma melhor convergência para o limite termodinâmico [49]. Com este critério todas as grandezas analisadas adquiriram um comportamento monotônico em função do tamanho da cadeia. No modelo de Heisenberg adotamos condições de contorno periódicas. Em todos os regimes, estudamos a energia, o spin total, o ordenamento magnético e as excitações magnéticas. Para $U \sim t$ também analisamos as excitações de carga. A unidade de energia para o modelo de Heisenberg é $J = 4t^2/U$; enquanto que para $U \sim t$ e $U = \infty$, a unidade de energia é t . Além disso, $N_c \equiv N/3$ é o número de células unitárias da cadeia.

6.1 Energia e Spin total

Na Fig. 6.1 vemos que a energia por sítio da cadeia AB_2 de Heisenberg converge rapidamente, convergência esta até a quinta casa decimal já para $N_c = 9$. Com $N_c = 10$ a energia por sítio encontrada é $-0.4846983J$. A Ref. [14] (1996) encontra $-0.485J$ por diagonalização exata e a Ref. [15] (1997), $-0.48470J$ por DMRG. Enquanto que na Ref. [19] o valor obtido por DMRG é $-0.72704J$ para a cadeia $\frac{1}{2}/\text{spin-1}$. Como o número de sítios desta cadeia é $2/3$ do da AB_2 , para compararmos, precisamos multiplicar este valor por $2/3$: $\frac{2}{3}(-0.72704) = -0.48469$. Na Fig. 6.2 vemos que a energia por sítio converge mais rapidamente para cadeia ABC. Nesta cadeia, encontramos que a energia por sítio para $N_c = 10$ é $-0.399826J$, um valor menor que o da AB_2 , visto que o número de ligações é menor.

O Spin total é previsto pelo teorema de Lieb-Mattis , Teorema 2.4, sendo igual a $S = N_c/2$ para as duas cadeias.

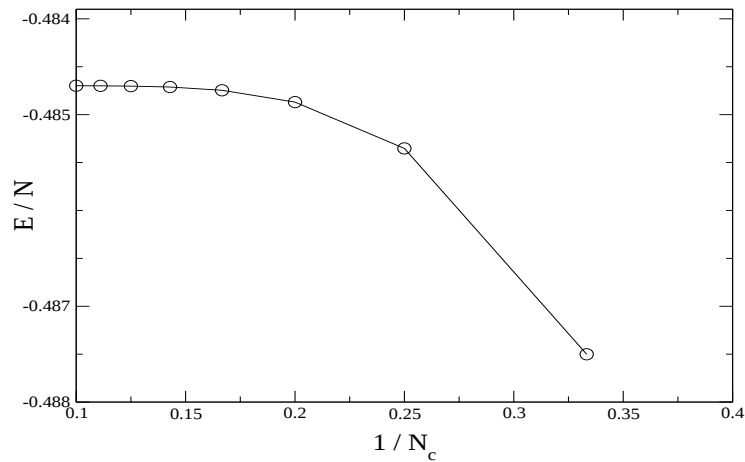


Figura 6.1: Energia por sítio para a cadeia AB_2 de Heisenberg em função de $1/N_c$.

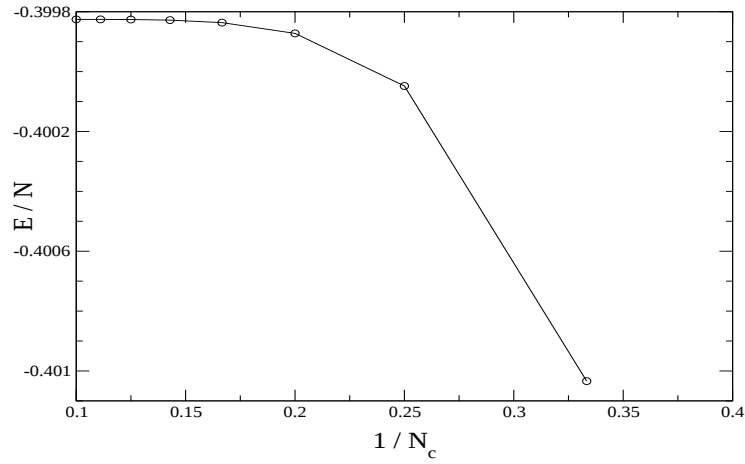


Figura 6.2: Energia por sítio para a cadeia ABC de Heisenberg em função de $1/N_c$.

Para $U = 2$, a energia por célula da cadeia AB_2 de Hubbard, Fig. 6.3, apresenta um comportamento linear na região $2/3 < \rho < 1$. O cálculo HF da Ref. [6], veja a Fig. 1.4, obtém uma energia por célula $\approx -2.93t$ em $\rho = 2/3$ e $\approx -2.45t$ em $\rho = 1$. A energia por célula calculada em $\rho = 2/3$ para 15 sítios foi $-2.982890t$; e em $\rho = 1$, $-2.587175t$. Na Ref. [6], veja a Fig. 1.5, esta região é instável, tendo sido necessário realizar uma construção de Maxwell para regularizar a concavidade da energia por célula e obter um comportamento linear na região. Pela Fig. 6.3 vemos que a energia por célula tem o mesmo comportamento, porém a região é estável. Essa característica da energia implica que o potencial químico, $\mu = \partial\epsilon/\partial N_e$, é constante e que a compressibilidade de carga, $k^{-1} = \rho^2 \partial\mu/\partial\rho$, diverge, indicando que os níveis localizados funcionam como um reservatório de partículas. Por outro lado, como mostra a Fig. 6.4, a cadeia ABC não apresenta o mesmo comportamento; porém, assim como no caso do Heisenberg, a convergência é mais rápida e a energia é maior. Salientamos que para N par (ímpar), a condição de menor energia é a antiperiódica (periódica) na região em questão ($2/3 < \rho < 1$) para as duas cadeias. Para $\rho < 2/3$

a condição de contorno de menor energia coincide com aquela que também minimiza o spin total, de acordo com o teorema de Lieb-Mattis [37].

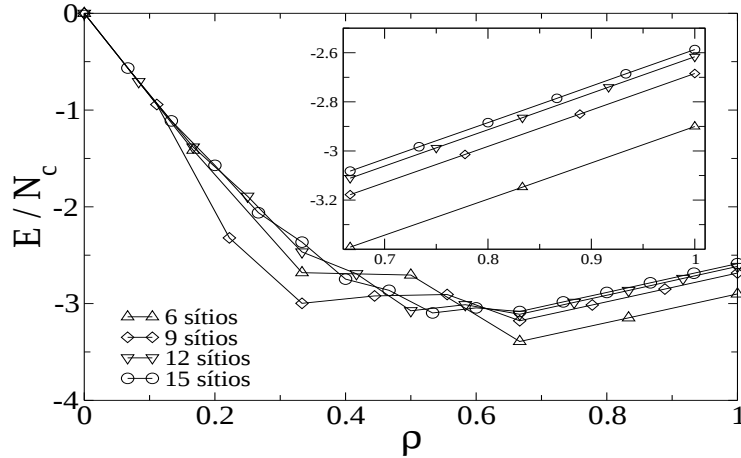


Figura 6.3: Energia por célula para a cadeia AB_2 de Hubbard com $U = 2$. Destacamos a região de densidades $2/3 < \rho < 1$ que apresenta um comportamento linear.

Para $U = 0$, devido ao nível com degenerescência $N/3$ em $\epsilon = 0$, o spin total do sistema é degenerado, com valores $0(1/2), 1(3/2), \dots, (N_e - \frac{2N}{3})/2$, para N_e par (ímpar), na região $2/3 < \rho < 1$, já que todos os níveis de um elétron com energia $\epsilon < 0$ estão preenchidos. O teorema de Lieb, Teorema 2.2, demonstra que o acoplamento coulombiano consegue quebrar esta degenerescência, privilegiando o spin total igual a $N/6$ ($N_c/2$), para $\rho = 1$ e $U \neq 0$, o que é confirmado em ambas as cadeias. Além disso, na cadeia AB_2 para $U = 2$ vemos pela Fig. 6.5 que o acoplamento também quebra a degenerescência em toda a região $2/3 < \rho < 1$, escolhendo o estado de máximo spin para os elétrons no nível localizado, ou seja, o sistema é ferromagnético não-saturado atingindo um estado paramagnético em $\rho = 2/3$, cuja caracterização microscópica exige uma análise adicional cuidadosa.

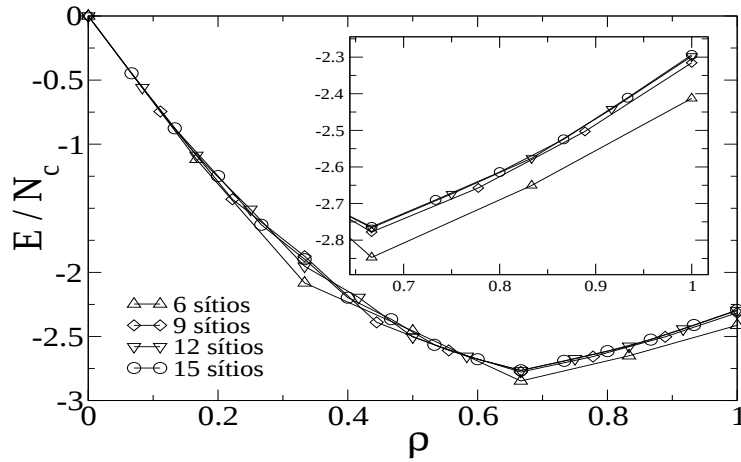


Figura 6.4: Energia por célula para a cadeia ABC de Hubbard para $U = 2$. Destacamos a região de densidades $2/3 < \rho < 1$, que apresenta um comportamento muito próximo do linear; note a convergência dos resultados para $N \geq 9$.

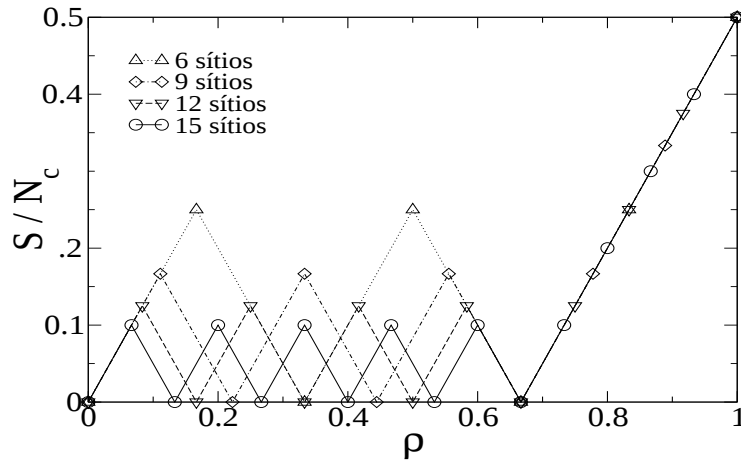


Figura 6.5: Spin por célula da cadeia AB_2 de Hubbard na região $\rho < 1$ e $U = 2$.

Para a cadeia ABC de Hubbard, Fig. 6.6, a análise não é simples, visto que apenas para o caso do maior tamanho analisado ($N_c = 5$) e com 1 buraco ($\rho = 1/N$) o sistema possui os elétrons no nível localizado alinhados. Para todas as outras

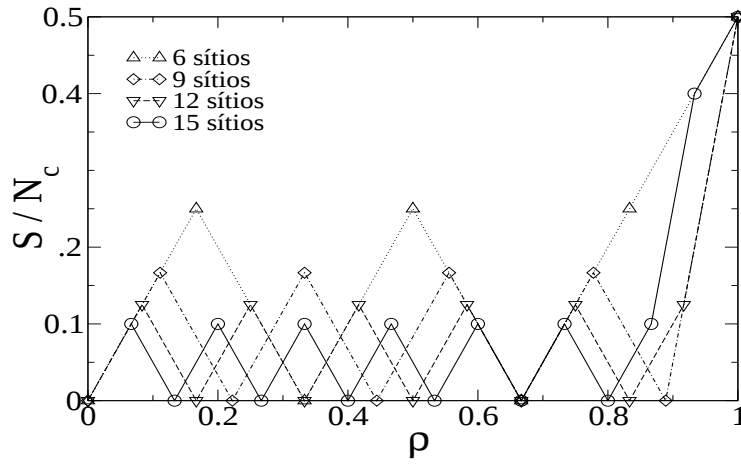


Figura 6.6: Spin por célula para cadeia ABC de Hubbard na região $\rho < 1$ e $U = 2$.

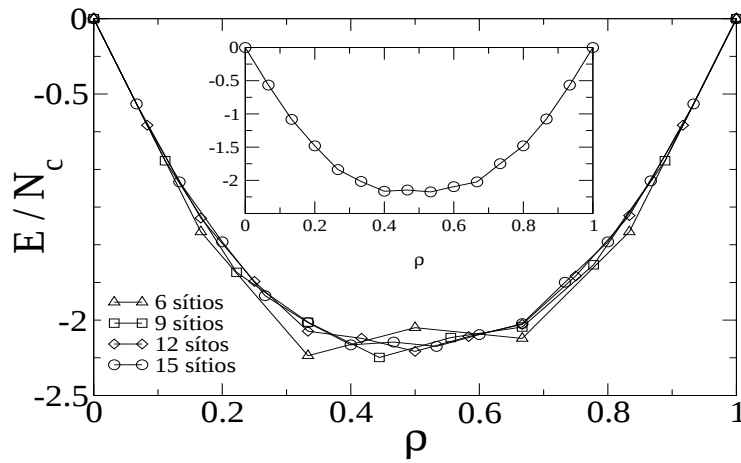


Figura 6.7: Energia por célula para a cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$. Destacamos a curva para 5 células

dopagens o spin do sistema é mínimo, o que exige sistemas maiores para uma melhor previsão do comportamento da cadeia ABC de Hubbard para outras densidades de ocupação da banda localizada.

Para a cadeia AB_2 de Hubbard e $U = 1000t$, o cálculo HF prevê que na região

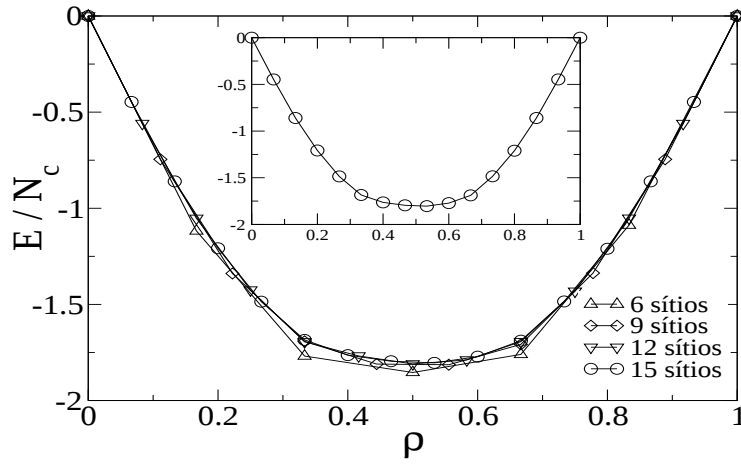


Figura 6.8: Energia por célula para a cadeia ABC de Hubbard para $U = \infty$.

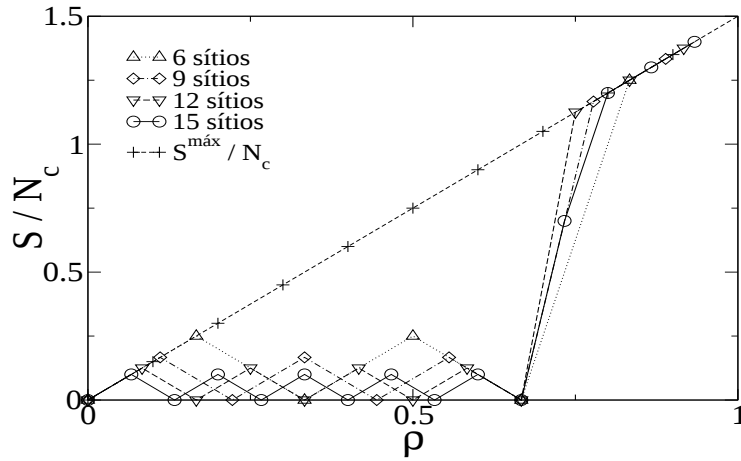


Figura 6.9: Spin por célula na cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$.

$1/3 < \rho < 2/3$ (Fig. 1.6) a energia por célula unitária é constante. Para $U = \infty$, nossos resultados, Fig. 6.7, mostram esta tendência, embora para confirmar ou refutar esta previsão é preciso aumentar o tamanho do sistema. A energia por célula da cadeia ABC de Hubbard, Fig. 6.8, é mais suave em todas as dopagens.

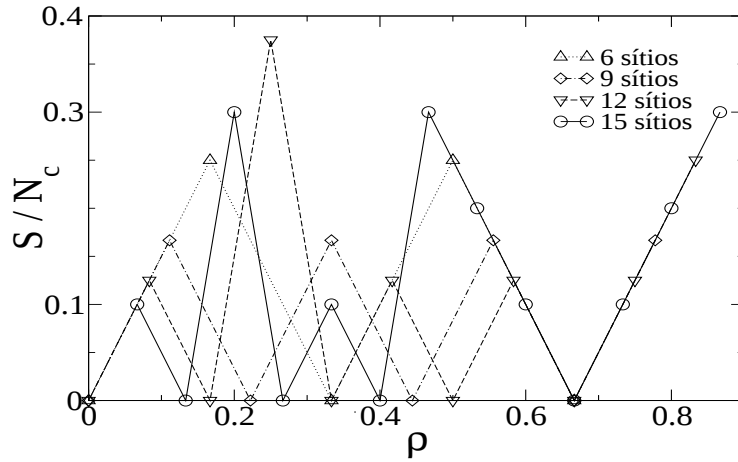


Figura 6.10: Spin por célula na cadeia ABC de Hubbard para $U = \infty$.

Para a cadeia AB_2 de Hubbard, que satisfaz o teorema de Nagaoka com condições de contorno periódicas (que é a condição de menor energia), existe uma diferença fundamental dos resultados obtidos com o cálculo HF: este prevê spin máximo, para todos os valores de ρ , Fig. 1.6. Nossos resultados, Fig. 6.9, apresentam spin máximo apenas para $9/12 < \rho < 14/15$. Além disso, vislumbramos a possibilidade de que esta cadeia apresente ferromagnetismo saturado até uma densidade de buracos $\delta \approx 3/12 = 1/4$, passando por uma região de ferromagnetismo não-saturado até tornar-se paramagnética em $\rho = 2/3$. Devemos observar que recente estudo [41], usando o método Monte Carlo quântico variacional, prevê que o modelo de Hubbard bidimensional em $U = \infty$ exibe ferromagnetismo saturado para uma densidade de buracos $\delta \sim 0.28 - 0.30$, com polarização parcial em $\delta \sim 0.40$ e transição para uma fase paramagnética em maiores dopagens. O spin total da cadeia ABC, Fig. 6.10, que não satisfaz o teorema de Nagaoka, veja o Teorema 2.3, é degenerado para 1 buraco, apresentando algumas densidades com ocorrência de ferromagnetismo não-saturado.

Na Ref. [50] os autores também calculam o spin total para as duas cadeias com 12 sítios e com condições de contorno periódicas (PBC) e antiperiódicas (APBC) e $U = \infty$. Seus resultados para os dois contornos são idênticos aos nossos para os sistemas dopados, a saber: Na cadeia AB_2 com um número de buracos par e PBC o spin total é nulo, sendo este um estado espiral, que é um estado com um pico no fator de estrutura magnético em $k = 2\pi/N_c$; para APBC o estado é ferromagnético saturado. Com um número ímpar de buracos, PBC $\Rightarrow$ ferromagnetismo saturado, enquanto que APBC $\Rightarrow$ estado espiral. Em $\rho = 2/3$ o estado é singleto. Pelo nosso critério, para uma visão correta do limite termodinâmico devemos adotar o estado de menor energia, isto acaba excluindo todos os estados espirais. Veja que na Fig. 6.9 a densidade $\rho = 11/15$ é ferromagnética não saturada indicando uma fase intermediária entre a ferromagnética saturada e o estado singleto, o que evidencia a possibilidade de uma transição contínua para o estado paramagnético em sistemas macroscópicos.

6.2 Excitações de carga

O *gap* de carga é uma medida do espectro de excitação de carga, ou seja, do custo de adicionar ou retirar partículas do sistema [30]:

$$\Delta_c = E_N(N_e + 1) + E_N(N_e - 1) - 2E_N(N_e). \quad (6.1)$$

quando extrapolado para o limite termodinâmico, um valor não-nulo indica um estado isolante; enquanto que um valor nulo indica um estado metálico.

A cadeia unidimensional é metálica para $\rho \neq 1$ e isolante em $\rho = 1$; além disso, em $\rho = 1$ não existe uma transição metal-isolante com $U \neq 0$. O *gap* de carga é dado por [30]:

$$\Delta_c = \frac{1}{U} \int_1^\infty dz (z^2 - 1) \operatorname{cosech}\left(\frac{\pi z}{2U}\right). \quad (6.2)$$

Para $U \ll 1$ a Eq. 6.2 se reduz a

$$\Delta_c \sim \left(\frac{8\sqrt{U}}{\pi}\right) e^{\frac{-2\pi}{U}}, \quad (6.3)$$

enquanto que para $U \gg 1$,

$$\Delta_c \sim U. \quad (6.4)$$

Como já vimos, as duas cadeias apresentam uma banda dispersiva abaixo da locali-

zada, para populações de elétrons que preencham parcialmente esta banda, espera-se que, como no caso unidimensional, o comportamento seja metálico, por isso, vamos analisar a região $2/3 \geq \rho \geq 1$. Como já vimos, Fig. 6.3, o comportamento da energia por célula nesta região pode ser expresso por uma equação linear:

$$\frac{E_N}{N_c} = \frac{E_N(\frac{2}{3}N)}{N_c} + \alpha(\rho - \frac{2}{3}), \quad (6.5)$$

onde α deve ser independente do número de sítios, já que a inclinação é a mesma para vários tamanhos, mas depende de U , $\alpha = \alpha(U)$. Com isso, a energia será dada por

$$\begin{aligned} E_N(N_e) &= E_N(\frac{2}{3}N) + \alpha(U)(\frac{1}{3}N_e - \frac{2}{9}N) \\ E_N(N_e) &= A + \alpha(U)\frac{N_e}{3}, \end{aligned}$$

onde A só depende de N . Com a expressão acima podemos ver facilmente que $\Delta_c = 0$ para todas as dopagens com $U = 2$.

Em $\rho = 1$ usamos a simetria partícula-buraco, Eq. 2.11, para obter a energia de $N + 1$ elétrons:

$$E_N(N + 1) = E_N(N - 1) + U, \quad (6.6)$$

com isso, fazendo $N_e = N$ na Eq. 6.1 e substituindo $E_N(N + 1)$ pela Eq. 6.6, encontramos

$$\Delta_c = -\frac{2\alpha(U)}{3} + U, \quad (6.7)$$

Na Fig. 6.11 mostramos o *gap* de carga em $\rho = 1$ para a cadeia AB_2 . Note que para $U \lesssim 2$, este se anula linearmente com U , seguindo uma mesma reta com coeficiente angular $\approx .51$ para todos os tamanhos analisados. Desta forma, da Eq. 6.7, vemos que $\alpha(U) = cU$ para $U < 2$, com, da Eq. 6.7, $1 - \frac{2}{3}c \approx .51$, ou seja, $c \approx .74$. Por regressão linear, para 15 sítios, na região $\rho > 2/3$ e $U = 2$, encontramos um coeficiente $\approx 1.49 \approx .75 \times 2$. Vemos então que, embora $\Delta_c \sim U$ para $U \gg t$ (Fig. 6.11), como na cadeia unidimensional de Hubbard, Eq. 6.4, o comportamento para $U \rightarrow 0$ é também linear em U , desviando fortemente da previsão da Eq. 6.3. Este comportamento sugere uma transição metal ($U = 0$)- isolante ($U \neq 0$) de natureza distinta e fortemente influenciada pela presença da ordem ferrimagnética de longo alcance, o que será explorado no futuro.

Para calcularmos o *gap* de carga na densidade $2/3$ precisamos de um ponto fora da região analisada. De acordo com a Fig. 6.12, este *gap* também deve ser nulo para cadeias maiores.

A cadeia ABC não possui a mesma característica da AB_2 e infelizmente existem apenas duas densidades presentes em todos os tamanhos do sistema: $\rho = \frac{2}{3}$ e $\rho = 1$. Apesar disso, da Fig. 6.4 vemos que já existe uma convergência muito boa para $N_c > 3$, portanto não se esperam mudanças drásticas para tamanhos maiores. Veja na Fig. 6.13 que existem duas densidades isolantes: $\rho = 2/3$, devido ao *gap* entre a banda dispersiva mais baixa e a banda localizada (veja a Fig. 4.3(b)); e $\rho = 1$. Entre esses dois pontos o *gap* é pequeno e deve se anular para tamanhos maiores, a menos do ponto $\rho = 5/6$ que apresenta um crescimento, apesar de ser pequeno.

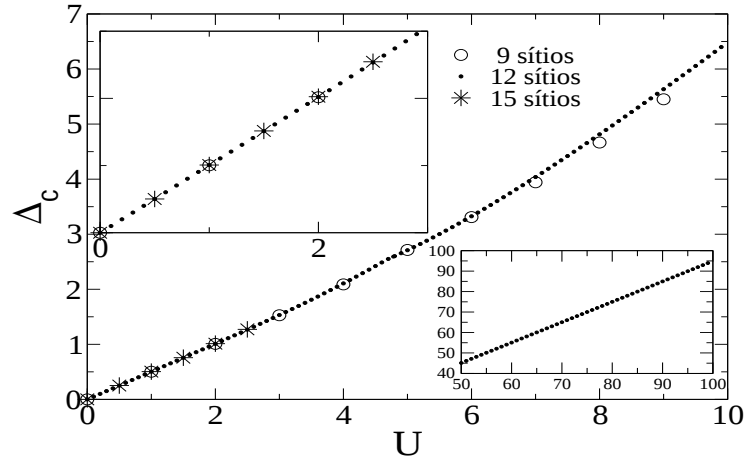


Figura 6.11: *Gap* de carga para a cadeia AB_2 de Hubbard com $\rho = 1$ para $0 < U < 10$ e vários tamanhos do sistema. Em destaque: a região $0 < U < 2.5$; e $50 < U < 100$ para 12 sítios.

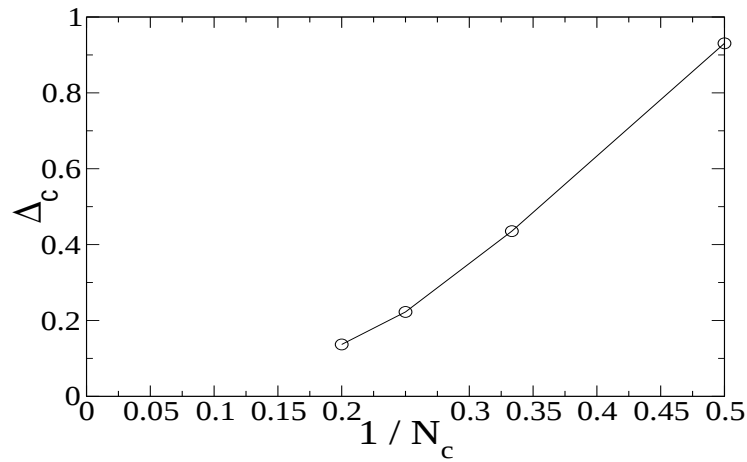


Figura 6.12: *Gap* de carga em função do tamanho sistema: Cadeia AB_2 de Hubbard, $\rho = 2/3$ e $U = 2$.

Pela Fig. 6.4 vemos que nesta densidade a derivada da energia por célula sofre uma mudança, isto implica em um *gap* não-nulo no limite termodinâmico, de modo que

esta densidade exige um tratamento mais refinado.

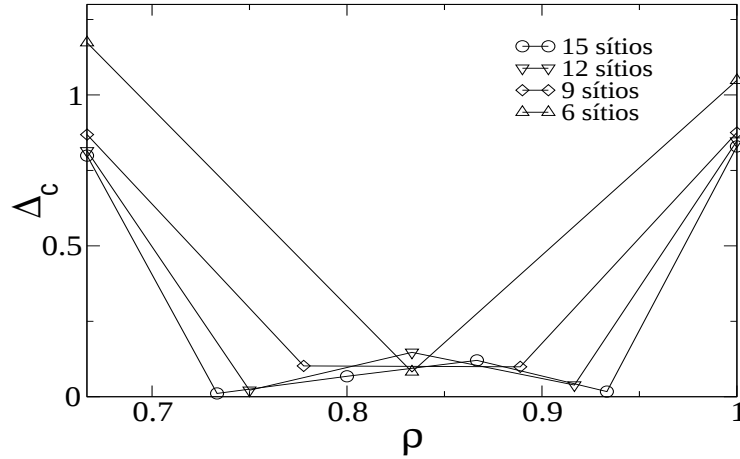


Figura 6.13: *Gap* de carga para $2/3 < \rho < 1$ e vários tamanhos do sistema: Cadeia ABC de Hubbard para $U=2$.

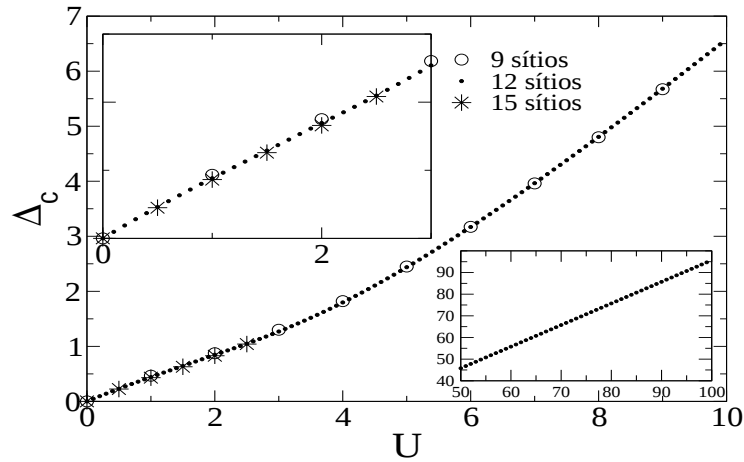


Figura 6.14: *Gap* de carga para a cadeia ABC de Hubbard com $\rho = 1$ para $0 < U < 10$ e vários tamanhos do sistema. Em destaque: a região $0 < U < 2.5$; e $50 < U < 100$ para 12 sítios.

A Fig. 6.14 mostra que o *gap* também se anula linearmente com U em $\rho = 1$.

Isto sugere que este comportamento deve ser uma característica geral de sistemas bipartidos com $N_A \neq N_B$, ou seja, com bandas localizadas.

6.3 Ordem magnética e correlações.

A modulação dos spins ao longo da cadeia é medida pelo fator de estrutura magnético [51]:

$$F(k) = \frac{1}{2N_c} \sum_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle e^{ik(x_i - x_j)}, \quad (6.8)$$

que é a transformada de Fourier das funções de correlação spin-spin. A distância entre sítios, $x_i - x_j$, é a distância topológica, ou seja, definimos a unidade de medida como sendo a distância entre dois sítios primeiros-vizinhos, o número de ligações entre dois sítios quaisquer será $x_i - x_j$.

Para que um sistema tenha ordem ferromagnética de longo alcance, $F(0)$ deve ser de ordem N , ou seja, $F(0)$ deve crescer linearmente com N ; já a ordem antiferromagnética de longo alcance se caracteriza por $F(\pi)$ com ordem N . O ferrimagnetismo exige que ambos, $F(0)$ e $F(\pi)$, sejam de ordem N .

Tian e colaboradores [52] demonstraram que o estado fundamental do modelo de Heisenberg para uma cadeia bipartida com número de sítios distintos nas sub-redes é ferrimagnético. A ordem ferromagnética é fácil de ser obtida pelo teorema de Lieb-Mattis, Teorema 2.4,:

$$\begin{aligned} F(0) &= \langle \vec{S} \cdot \vec{S} \rangle / (2N_c) \\ &= \frac{3}{4N} \frac{N}{6} \left(\frac{N}{6} + 1 \right) \\ &\sim N \end{aligned} \quad (6.9)$$

Veja que o comportamento do fator de estrutura magnético para as duas cadeias, Figs. 6.15 e 6.16, confirma a ordem ferrimagnética de ambas. Nas Figs. 6.17 e 6.18 apresentamos as correlações de spin:

$$S(l) \equiv \frac{1}{N_l} \sum_{(i,j) \in SR} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \delta_{l, |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} ,$$

onde

$$N_l \equiv \sum_{(i,j) \in SR} \delta_{l, |\vec{x}_i - \vec{x}_j|}$$

e SR é o conjunto de sítios da sub-rede de interesse. Note as correlações ferromagnéticas e antiferromagnéticas de longo alcance. Além disso, as funções de correlação de ambas as cadeias podem ser ajustadas pela expressão: $a + be^{-l/\xi}$, onde a exibe a ordem de longo alcance e a saturação magnética a $T = 0$, enquanto ξ mede as correlações de flutuações de spin no estado fundamental. Para correlações ferromagnéticas (sítios AA e sítios BB) encontramos $\xi \approx 1.43$, enquanto $\xi \approx 1.09$ para correlações antiferromagnéticas (sítios AB). Estes resultados são compatíveis com os encontrados por DMRG, $\xi \lesssim 2$, para a cadeia spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1 da Ref. [19], lembrando que na Ref. [19] a unidade de distância é o dobro da nossa.

A susceptibilidade magnética com momento e frequência nulas está relacionada com o fator de estrutura magnético em $k=0$ por [51]:

$$\chi(k=0) = \beta F(0), \quad (6.10)$$

e próximo de $T = 0$ o comprimento de correlação e a susceptibilidade divergem

segundo

$$\xi \sim T^{-\nu}, \quad (6.11)$$

$$\chi \sim T^{-\gamma}. \quad (6.12)$$

Como o sistema é finito $\xi \sim N$, e podemos obter das equações acima

$$\chi \sim N^{\frac{\gamma}{\nu}}. \quad (6.13)$$

Substituindo este resultado na Eq. 6.10, obtemos

$$N^{\frac{\gamma}{\nu}} \sim \frac{N}{T} = N^{1+\frac{1}{\nu}}, \quad (6.14)$$

visto que $F(0)$ é de ordem N . Com isso, encontramos a seguinte relação para os expoentes:

$$\gamma - \nu = 1. \quad (6.15)$$

Pela Ref. [9] estes expoentes foram calculados por grupo de renormalização e são $\nu = 1$ e $\gamma = 2$, mostrando que a relação 6.15 é compatível com esses resultados.

Para o modelo de Hubbard em $\rho = 1$, Tian e colaboradores [53] demonstraram que as duas ordens estão presentes em cadeias bipartidas com $N_A \neq N_B$, sendo $F(\pi) \geq F(0)$, como no modelo Heisenberg já apresentado. Pelo teorema de Lieb, Teorema 2.2, por uma dedução semelhante à da Eq. 6.9 é fácil ver que $F(0)$ é de ordem N . As Figs. 6.19 e 6.20 mostram claramente a predominância das correlações antiferromagnéticas nas duas cadeias. Nas Figs. 6.21 e 6.22 também podemos

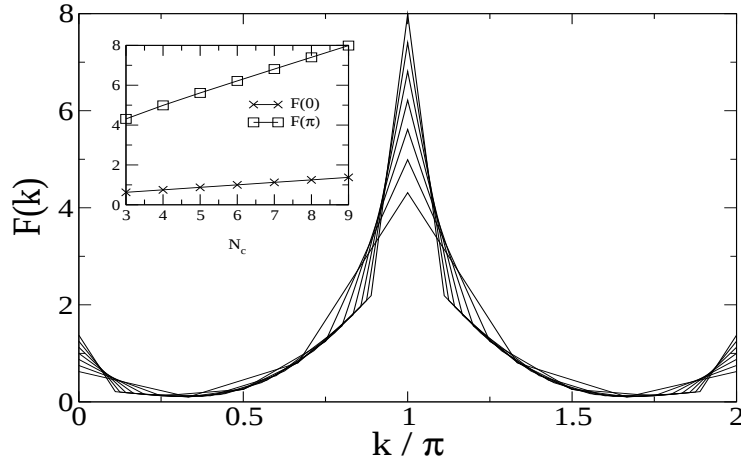


Figura 6.15: Fator de estrutura magnético para a cadeia AB_2 de Heisenberg para até 9 células.

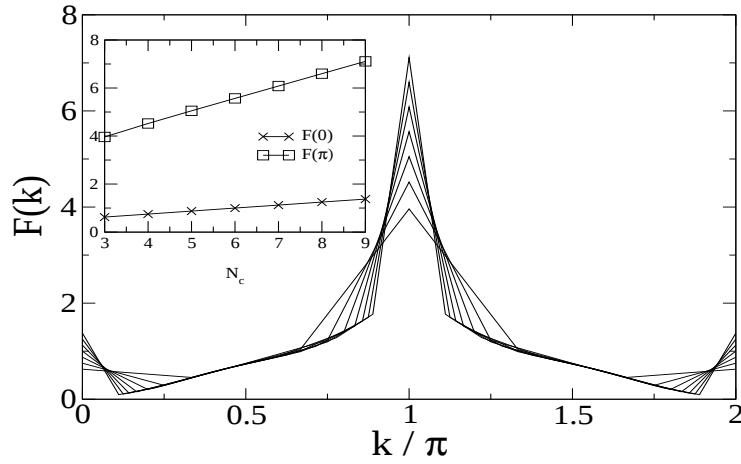


Figura 6.16: Fator de estrutura magnético para a cadeia ABC de Heisenberg para até 9 células.

observar a presença das duas ordens de longo alcance.

Em $\rho = 2/3$ o fator de estrutura magnético, Figs. 6.23 e 6.24, apresenta um

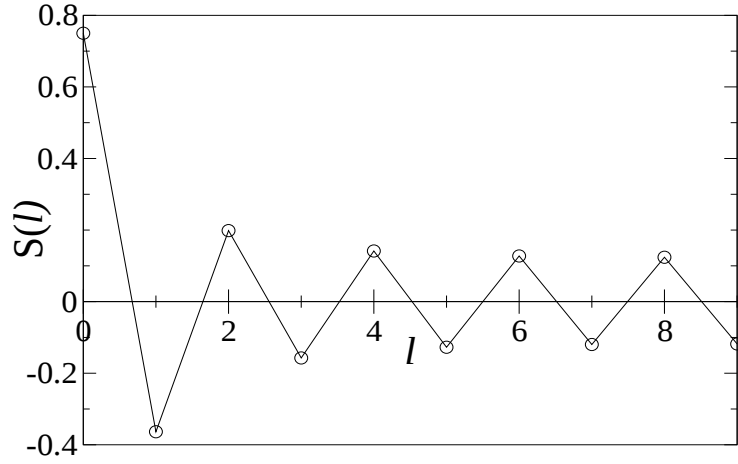


Figura 6.17: Correlações magnéticas em uma subrede AB da cadeia AB_2 de Heisenberg com $N_c = 9$.

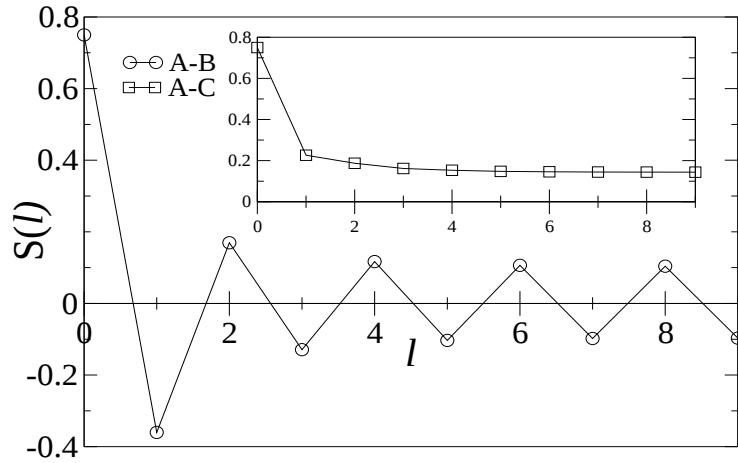


Figura 6.18: Correlações magnéticas nas sub-redes AB e AC da cadeia ABC de Heisenberg com $N_c = 9$.

pico, não muito acentuado, em $k = \pi$ que não cresce com o tamanho do sistema, indicando que as correlações são predominantemente antiferromagnéticas de curto alcance, embora outros vetores de onda também se sobressaíam, e as cadeias estão

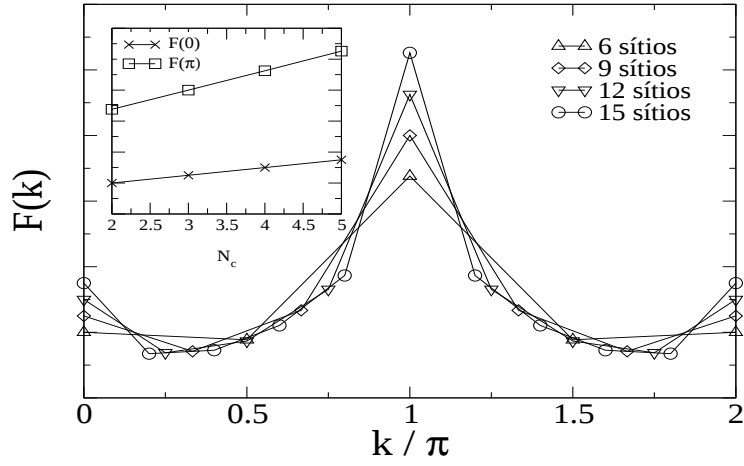


Figura 6.19: Fator de estrutura magnético da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 1$ e $U = 2$.

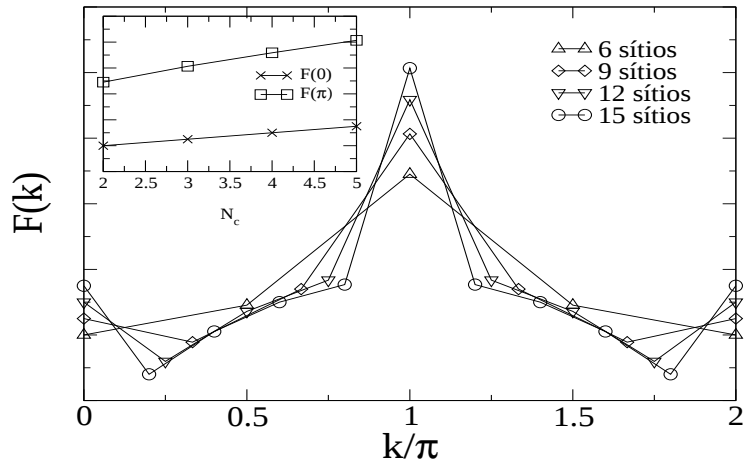


Figura 6.20: Fator de estrutura magnético da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 1$ e $U = 2$.

num regime paramagnético.

Por fim, a Fig. 6.25 mostra o fator de estrutura magnético para $U = \infty$ com 1 buraco. Note que, apesar do ferromagnetismo saturado, o pico em $k = \pi$ ainda

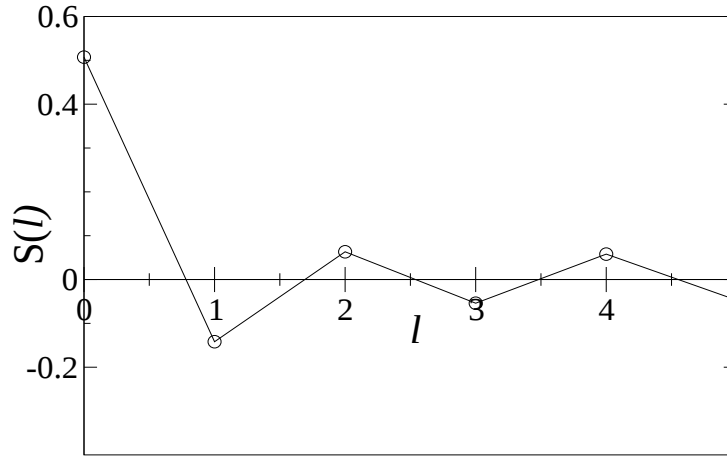


Figura 6.21: Correlações magnéticas em uma sub-rede AB da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 1$, $U = 2$ e 15 sítios.

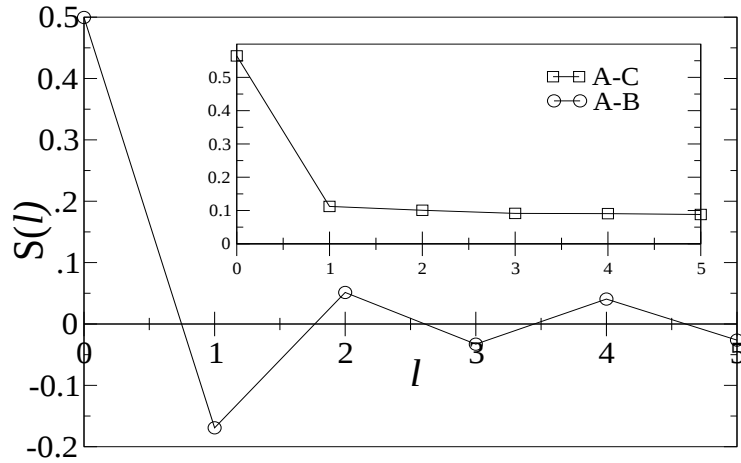


Figura 6.22: Correlações magnéticas nas sub-redes AB e AC da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 1$, $U = 2$ e 15 sítios.

existe e cresce com N . Isto é, temos uma cadeia efetiva alternada de spins $1/2$ e 1 com correlações ferromagnéticas, manifestando um comportamento ferrimagnético.

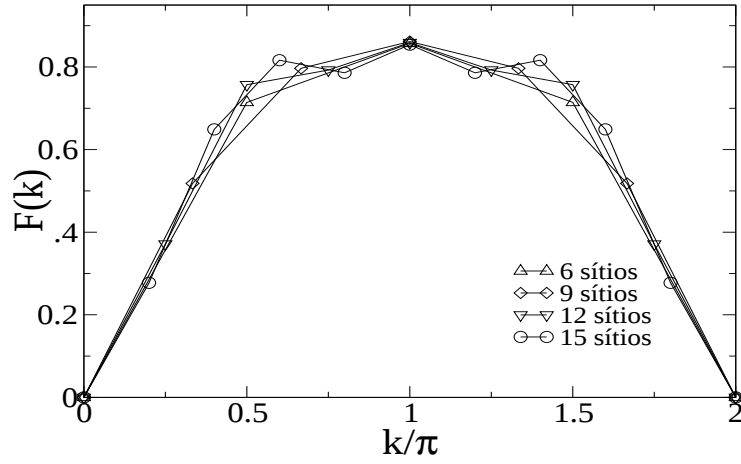


Figura 6.23: Fator de estrutura magnético da cadeia AB_2 de Hubbard para $\rho = 2/3$ e $U = 2$.

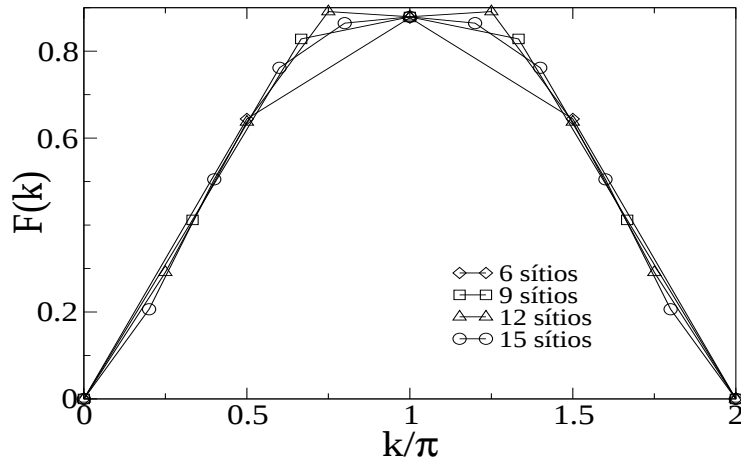


Figura 6.24: Fator de estrutura magnético da cadeia ABC de Hubbard para $\rho = 2/3$ e $U = 2$.

6.4 Excitações magnéticas

A valor esperado de S_i^z (onde “i” é o rótulo de um sítio) no estado fundamental

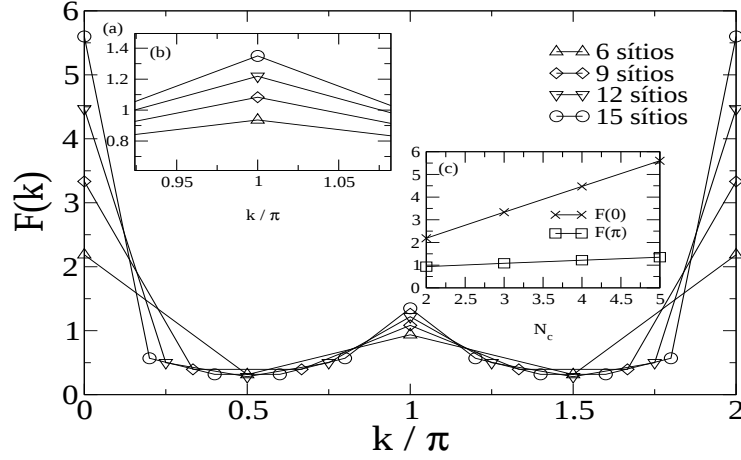


Figura 6.25: Fator de estrutura magnético para a cadeia AB_2 de Hubbard para $U = \infty$ com 1 buraco.

da cadeia AB_2 de Heisenberg, ou da $\text{spin-}\frac{1}{2}/\text{spin-1}$ equivalente, foram calculadas nas Refs. [16, 17, 18, 19, 11]. Os valores encontrados por DMRG em [16] foram $\langle S_B^z \rangle = 0.396$ e $\langle S_A^z \rangle = -0.292$ em concordância com nossos valores: $\langle S_B^z \rangle = 0.396231$ e $\langle S_A^z \rangle = -0.292462$, para uma cadeia AB_2 de Heisenberg com 27 sítios. Já a cadeia ABC de Heisenberg tem $\langle S_A^z \rangle = 0.374082$, $\langle S_B^z \rangle = -0.256683$ e $\langle S_C^z \rangle = 0.382601$, também para 27 sítios. A Fig. 6.26 mostra a evolução de S^z com U para a cadeia AB_2 de Hubbard com 15 sítios: para $U \sim 30$ as flutuações são $\langle S_A^z \rangle = -0.2756$ e $\langle S_B^z \rangle = 0.3878$. Também calculamos esta evolução na cadeia ABC, Fig. 6.27, encontrando $\langle S_A^z \rangle = 0.3720$, $\langle S_B^z \rangle = -0.2538$ e $\langle S_C^z \rangle = 0.3818$. Vemos que em relação a U , a convergência da cadeia ABC também é mais rápida. Todas as grandezas foram calculadas no subespaço $S^z = N/6$.

As Refs. [17, 18, 11] mostram que existem excitações sem *gap* para estados com $S = S_g - 1$ e excitações com *gap* para estados com $S = S_g + 1$ na cadeia AB_2 de Heisenberg, onde $S_g \equiv \text{spin total do estado fundamental}$. A primeira excitação é do

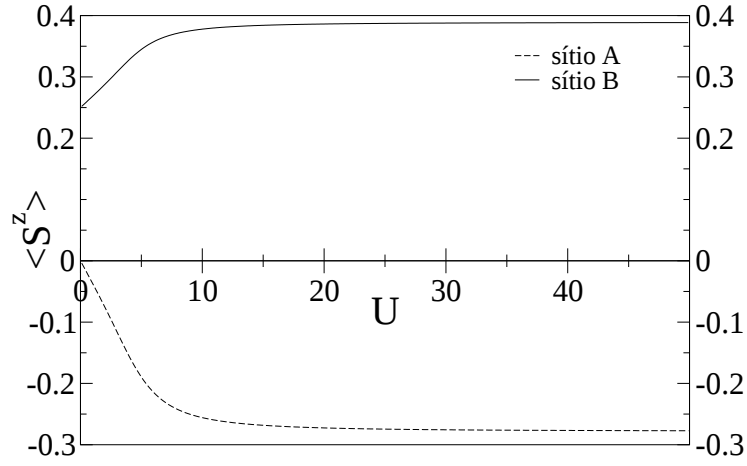


Figura 6.26: Evolução da média de S^z com U na cadeia AB_2 com $\rho = 1$ para 15 sítios.

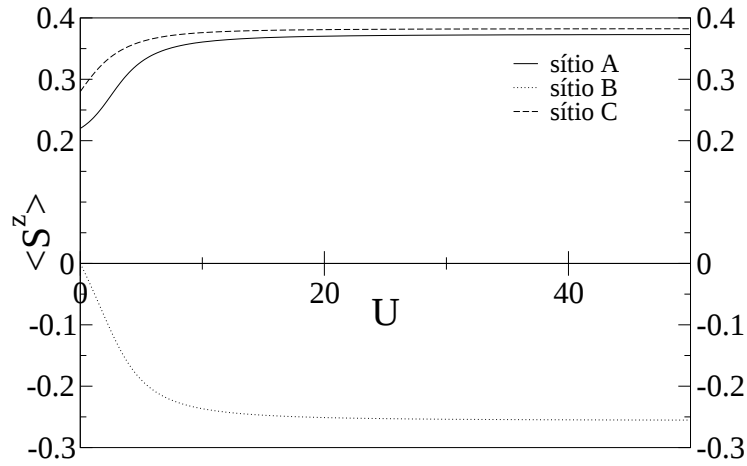


Figura 6.27: Evolução da média de S^z com U na cadeia ABC com $\rho = 1$ para 15 sítios.

tipo ferromagnética ($S < S_g$) e definiremos o seu *gap* por:

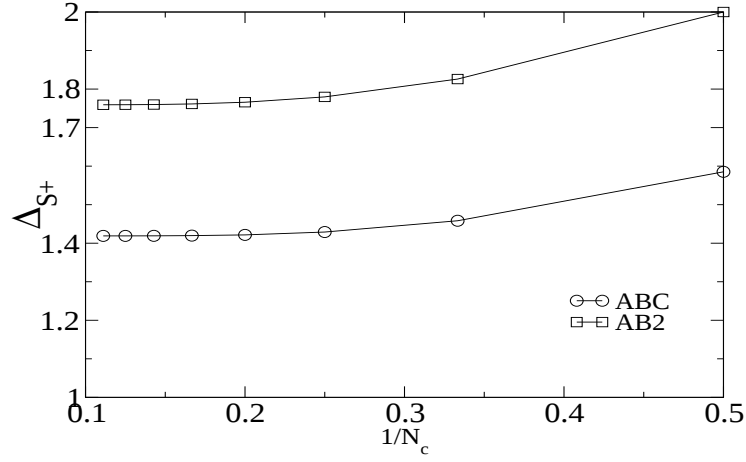
$$\Delta_{S-} \equiv E(S_g - 1) - E(S_g); \quad (6.16)$$

já a segunda excitação é do tipo antiferromagnética ($S > S_g$) e definiremos seu *gap* por:

$$\Delta_{S+} \equiv E(S_g + 1) - E(S_g). \quad (6.17)$$

Mostramos na Fig. 6.28 Δ_{S+} para as duas cadeias em função de $1/N_c$. Nosso valor para a cadeia AB_2 foi 1.75907. Para a cadeia spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1, Yamamoto e colaboradores [18], usando diagonalização exata, estimam que $\Delta_{S+} = 1.75914$ no limite termodinâmico, em boa concordância com a análise de ondas de spin interagentes [17], $\Delta_{S+} = 1.7744$. Observamos que as análises de ondas de spin livres [19, 11] para as cadeias AB_2 de Heisenberg e da spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1 encontram $\Delta_{S+} = 1$, enquanto que por DMRG seu valor é 1.2795. Para a cadeia ABC de Heisenberg, encontramos $\Delta_{S+} = 1.4188$, um valor menor que o da cadeia AB_2 . Entretanto, como veremos, a sua existência no modelo de Hubbard com $U = 2$ é mais clara do que na cadeia AB_2 .

Na Fig. 6.29 mostramos o *gap* ferromagnético para as duas cadeias de Heisenberg. Para a cadeia AB_2 o seu comportamento derivado na aproximação de ondas de spin livres [11] mostra uma menor discrepância com a diagonalização exata que o *gap* antiferromagnético, resultado também encontrado na Ref. [18]. A cadeia ABC de Heisenberg também evidencia que este *gap* deve ser nulo no limite termodinâmico. Na mesma figura mostramos os resultados para o modelo de Hubbard com $U = 100t$, onde fizemos uma mudança de escala na energia, já que adotamos $J/t = \frac{4t}{U} \equiv 1$. Na

Figura 6.28: Δ_{S+} para as duas cadeias de Heisenberg.

N_c	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ondas de spin	1	0.823	0.618	0.470	0.366	0.292	0.237	0.196	0.164
Diag. exata	1	0.874	0.631	0.463	0.351	0.273	0.218	0.178	0.147
Desvio(%)	0	-6.20	-2.10	1.5	6.5	6.51	8.0	9.2	10.4

Tabela 6.1: Tabela comparativa entre os resultados para a energia do primeiro excitado calculado por ondas de spin livres [11] e diagonalização exata

tabela 6.1 relacionamos os nossos resultados e os da aproximação de ondas de spin livres da Ref. [11]: observe que para $N_c \leq 4$ a previsão de ondas de spin encontra um valor menor para a energia da excitação, enquanto que para $N_c \geq 5$ a energia menor é a da diagonalização exata. Além disso, note que a diferença relativa entre os dois métodos varia de $\approx 6\%$ a $\approx 10\%$.

Recentemente Tian [54] mostrou que os modelos de Hubbard (com $\rho = 1$) e de Heisenberg em cadeias bipartidas com $N_A \neq N_B$ devem apresentar uma excitação ferromagnética sem *gap* no limite Termodinâmico. Para o modelo de Heisenberg já vimos que isto realmente ocorre.

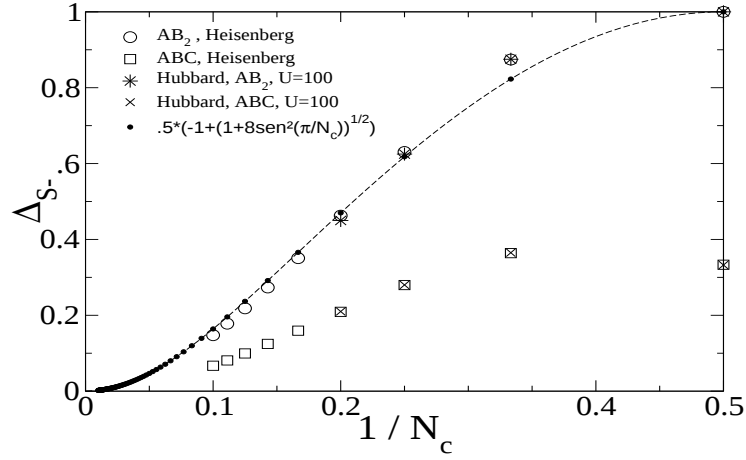


Figura 6.29: Δ_{S-} para o hamiltoniano de Heisenberg com $J = 1$ e de Hubbard com $U = 100$ das cadeias AB_2 e ABC . Mostramos também a menor energia de um mágnon livre para $1/N_c = 0 \dots 0.5$ na cadeia AB_2 (Ref. [11]).

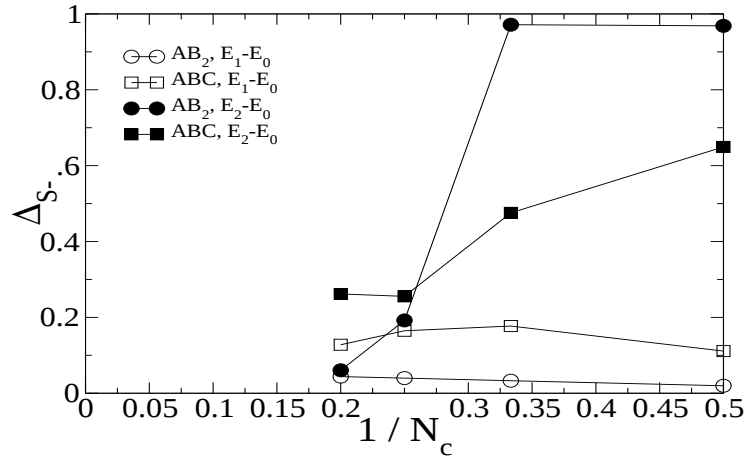


Figura 6.30: Δ_{S-} das cadeias ABC e AB_2 em função de $1/N_c$ para $U=2$ com $\rho = 1$, considerando os dois primeiros estados excitados.

Na cadeia AB_2 de Hubbard para $U = 2$ esta tarefa se mostrou um pouco mais complicada, Fig. 6.30. Para os tamanhos de sistemas utilizados, a primeira excitação

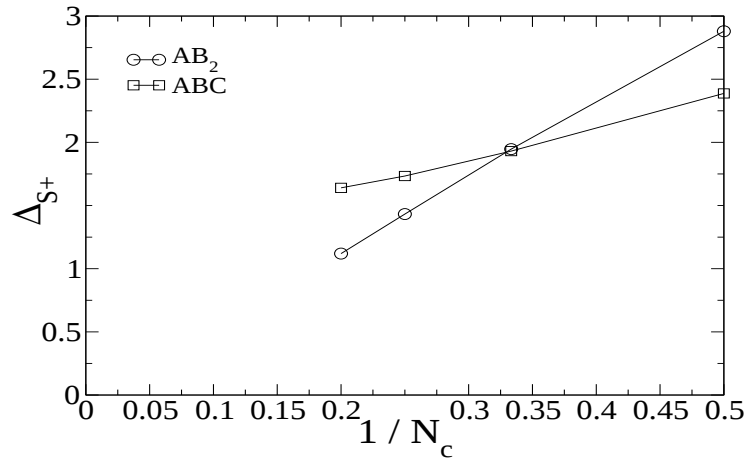


Figura 6.31: Δ_{S+} das duas cadeias em função de $1/N_c$ para $U=2$ com $\rho = 1$.

do sistema apresenta um pequeno crescimento com o tamanho da cadeia, apesar de seu valor ser pequeno. Entretanto, o segundo estado excitado mostra claramente uma tendência a ter um *gap* nulo no limite termodinâmico. Na cadeia ABC de Hubbard para $U = 2$, o *gap* do primeiro estado excitado também tende a se anular.

Também calculamos Δ_{S+} para as duas cadeias, Fig. 6.31. Na cadeia ABC de Hubbard, este *gap* apresenta um comportamento semelhante ao encontrado na cadeia de Heisenberg, veja a Fig. 6.28. Entretanto, na cadeia AB₂ de Hubbard para $U = 2$ a tendência é que este *gap* também seja nulo, mostrando um comportamento distinto da cadeia AB₂ de Heisenberg, Fig. 6.29.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho estudamos as cadeias quânticas AB_2 e ABC de Hubbard com motivação experimental em compostos orgânicos e inorgânicos. Estudamos as cadeias em três regimes distintos: $U \sim t$, $U \gg t$ e $U = \infty$. Para $U \gg t$ e em semi-preenchimento o hamiltoniano de Hubbard pode ser mapeado no hamiltoniano de Heisenberg quântico; quando os elétrons nos sítios B de uma mesma célula unitária encontram-se num estado tripleto, $S = 1$, a cadeia AB_2 de Heisenberg é equivalente à cadeia spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1. Para as cadeias de Hubbard obtivemos o estado fundamental para condições de contorno periódicas e antiperiódicas, escolhendo aquela de menor energia. Sob este critério, todas as grandezas adquiriram um comportamento monotônico com o tamanho da cadeia. Para as cadeias de Heisenberg usamos condições periódicas de contorno.

Calculamos a energia do estado fundamental das cadeias AB_2 e ABC de Heisenberg e encontramos uma boa concordância com os resultados já publicados para a cadeia spin- $\frac{1}{2}$ /spin-1. Para a cadeia ABC encontramos uma energia maior que a

da AB_2 , porém com a convergência mais rápida para o limite termodinâmico. Em ambos os casos o spin total é o previsto pelo teorema de Lieb-Mattis.

No caso das cadeias AB_2 e ABC de Hubbard para $U \sim t$, calculamos a energia e o spin total em todas as dopagens disponíveis, tendo em vista os tamanhos utilizados. Para $2/3 < \rho < 1$ vimos que o spin total por célula decresce uniformemente de $1/2$, em $\rho = 1$, de acordo com o teorema de Lieb, para 0, em $\rho = 2/3$; para $\rho < 2/3$ o spin total é mínimo, sugerindo um comportamento próximo daquele observado na cadeia linear. No caso da cadeia ABC o spin total é mínimo em todas as densidades diferentes de $\rho = 1$, onde o spin por célula é $1/2$, excetuando-se o caso da densidade $\rho = 14/15$ no maior tamanho estudado (5 células), onde o spin total por célula é $2/5$. Para $U = \infty$, a cadeia AB_2 apresenta ferromagnetismo saturado até uma densidade de buracos $\delta \sim 0.25$ com o spin decrescendo até se anular em $\delta \sim 1/3$, resultados próximos aos valores da rede bidimensional. Neste regime a cadeia ABC não apresenta um comportamento estável, tendo pontos paramagnéticos e de ferromagnetismo não-saturado. Estes resultados mostram que, fora de banda semi-cheia, a ocorrência de ferromagnetismo saturado ($U = \infty$) ou não-saturado ($U \sim t$) é muito mais robusta no caso da topologia AB_2 . Nesta topologia, para dopagens $\rho > 2/3$ a polarização da banda degenerada é bem mais estável à presença de buracos que no caso da cadeia ABC.

Calculamos as excitações de carga das cadeias AB_2 e ABC de Hubbard ($U \sim t$) e encontramos que a cadeia AB_2 é isolante em $\rho = 1$, com o *gap* de carga se anulando linearmente com U . Na cadeia ABC duas densidades são claramente isolantes: $\rho = 2/3$ e $\rho = 1$, sendo possível que a densidade $\rho = 5/6$ também o seja. O *gap* de carga em $\rho = 1$ também se anula linearmente com U , suscitando a idéia de que esta característica esteja diretamente ligada à banda localizada de cadeias bipartidas

com $N_A \neq N_B$. Este resultado contrasta com a previsão de singularidade essencial de Lieb-Wu para a cadeia unidimensional linear e sugere que nas cadeias AB_2 e ABC a transição metal ($U = 0$)-isolante ($U \neq 0$) é de natureza distinta e fortemente influenciada pela presença de ordem ferrimagnética de longo alcance.

Evidenciamos a ordem ferrimagnética de longo alcance para $\rho = 1$ em ambas as cadeias através do fator de estrutura magnético e das funções de correlação spin-spin para os modelos de Hubbard e Heisenberg. Mostramos também que na densidade $\rho = 2/3$ as correlações são predominantemente antiferromagnéticas de curto alcance, com picos no fator de estrutura magnético para outros vetores de onda.

Finalmente, calculamos o *gap* de spin entre o estado fundamental e o estado excitado com spin $S = S_g - 1$ (Δ_{S-}) e o *gap* para o estado excitado com $S = S_g + 1$ (Δ_{S+}), onde S_g é o spin do estado fundamental. Encontramos que Δ_{S-} é nulo e Δ_{S+} é finito no limite termodinâmico para ambas as cadeias de Heisenberg. Para a cadeia AB_2 os valores de Δ_{S+} e de Δ_{S-} encontrados estão em excelente concordância com previsões analíticas e numéricas da literatura. Para a cadeia ABC de Hubbard em semi-preenchimento os dois tipos de *gap* tem o mesmo comportamento qualitativo da cadeia ABC de Heisenberg. Por outro lado, para a cadeia AB_2 de Hubbard em semi-preenchimento a análise é mais complexa, embora os resultados sugiram que Δ_{S-} também é nulo para sistemas macroscópicos. Contrastando com o limite Heisenberg, encontramos que Δ_{S+} tende a se anular no limite termodinâmico para $U = 2t$.

Os resultados descritos acima exemplificam de forma explícita a complexidade e riqueza dos sistemas eletrônicos correlacionados. Um melhor entendimento de algumas das propriedades físicas investigadas exigirá análise mais detalhada em futuro próximo.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Nishide, Adv. Mater. **7**, 937 (1995).
- [2] J. Silvestre e R. Hoffman, Inorg. Chem. **24**, 4108 (1985)
- [3] Y. V. Korshak, T. V. Medvedera, A. A. Ovchinnikov e V. N. Spector, Nature **326**, 370 (1987).
- [4] A. Shengelaya, G. I. Meijer, J. Karpinski, G.-m Zhao, H. Schwer, E. M. Kopnin, C. Rossel e H. Keller, Phys. Rev. Lett. **80**, 3626 (1998).
- [5] E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **62**, 1201 (1989).
- [6] A. M. S. Macêdo, M. C. dos Santos, M. D. Coutinho-Filho e C. A. Macêdo, Phys. Rev. Lett. **74**, 1851 (1995).
- [7] F. C. Alcaraz e A. L. Malvezzi, J. Phys. A: Math. Gen. **30**, 767 (1997).
- [8] G.-S. Tian e T.-H. Lin, Phys. Rev. B **53**, 8196 (1996).
- [9] E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, Phys. Rev. B **59**, 14384 (1999).
- [10] E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, Phys. Rev. Lett. **78**, 4853 (1997); E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, Mod. Phys. Lett. **9**, 817 (1995).

- [11] C. Vitoriano, F. B. de Brito, E. P. Raposo e M. D. Coutinho-Filho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 185 (2002).
- [12] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa e M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 746 (1991) ; M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 168(1987); M. Takahashi, *Prog. Theor. Phys.* **87**, 233 (1986); M. Takahashi e M. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2808 (1985).
- [13] A. Honecker e A. Läuchli, *Phys. Rev. B* **63**, 174407 (2001); T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi, M. Kaburagi, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 125 (2001).
- [14] K. Sano e K. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2710 (2000); K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi e M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10485 (1999); K. Takano, K. Kubo e H. Sakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6405 (1996).
- [15] H. Niggemann, G. Uimin e J. Zittartz, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5217 (1998); H. Niggemann, G. Uimin e J. Zittartz, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9031 (1997).
- [16] G. Sierra, M. A. Martín-Delgado, S.R. White, D. J. Scalapino e J. Dukelsky, *Phys. Rev. B* **59**, 7973 (1999).
- [17] N. B. Ivanov, *Phys. Rev. B* **62**, 3271 (2000).
- [18] S. Yamamoto, S. Brehmer e H.-J. Mikeska, *Phys. Rev. B* **57**, 13610 (1998).
- [19] S. K. Pati, S. Ramasesha e D. Sen, *Phys. Rev. B* **55**, 8894 (1997).

- [20] T. Ono, T. Nishimura, M. Katsumura, T. Morita, e M. Sugimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2576 (1997).
- [21] Z. Fang, Z. L. Lin, K. L. Yao e Z. G. Li, Phys. Rev. B **51**, 1304 (1995); Z. Fang, Z. L. Lin e K. L. Yao, Phys. Rev. B **49**, 3716 (1994).
- [22] K. Nasu, Phys. Rev. B **33**, 330 (1986).
- [23] S.-D. Liang, Z. D. Wang, Q. Wang, S.-Q. Shen, Phys. Rev. B **59**, 3321 (1999).
- [24] Y.-F. Duan e K. L. Yao, Phys. Rev. B **63**, 13434 (2001).
- [25] W. Z. Wang, Z. L. Liu e K. L. Yao, Phys. Rev. B **55**, 12989 (1997); Z. fang, Z. L. Liu, K. L. Yao e Z. G. Li, Phys. Rev. B **51**, 1304 (1995).
- [26] Y. Q. Wang, Y. S. Xiong, L. Yi e K. L. Yao, Sol. State Comm. **101**, 289 (1997).
- [27] Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. **10**, 159 (1963).
- [28] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
- [29] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [30] E. H. Lieb e F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [31] H. Bethe, Z. Physik, **71**, 205 (1931).
- [32] Fetter, A. L. and Wallecka, J. D., 1971, *Quantum theory of many particle systems* (McGraw Hill).
- [33] Mattis, D. C., 1965, *The Theory of Magnetism* (Harper & Row).
- [34] Sakurai, J. J. 1985 *Modern quantum mechanics* (Addison Wesley).

- [35] C. N. Yang e S. C. Zhang, Mod. Phys. Lett. **B4**, 759 (1990).
- [36] F. H. L. E β ler, V. E. Korepin e K. Schoutens, Phys. Rev. Lett. **67**, 3848 (1991);
F. H. L. E β ler, V. E. Korepin e K. Schoutens, Nucl. Phys. B **384**, 431 (1992).
- [37] E. H. Lieb e D. C. Mattis, Phys. Rev. **125**, 164 (1962).
- [38] E. H. Lieb e D. C. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).
- [39] Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
- [40] H. Tasaki, Prog. Theor. Phys. **99**, 489 (1998).
- [41] F. Becca and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **86**, 3396 (2001).
- [42] Harrison, W. A., 1970, *Solid state theory* (McGraw Hill).
- [43] Hamermesh, M., 1962, *Group Theory* (Addison Wesley).
- [44] Joshi, A. W., 1975, *Elements of Group Theory for Physicists* (Wiley Eastern).
- [45] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stad. **45**, 255 (1950).
- [46] E. R. Gagliano, E. D. Dagotto, A. Moreo e F. C. Alcaraz, Phys. Rev. B **34**, 1677 (1986).
- [47] E. R. Gagliano e S. B. Bacci, Phys. Rev. D **36**, 546 (1987).
- [48] E. R. Gagliano e S. B. Bacci, Phys. Rev. Lett. **62**, 1154 (1989).
- [49] R. Julien e R. M. Martin, Phys. Rev. B **26**, 6173 (1982); T. Paiva e R. R. dos Santos, Phys. Rev. B **62**, 7007 (2000).
- [50] Y. Watanabe e S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3086 (1999).

- [51] J. E. Hirsh, Phys. Rev. B **31**, 4403 (1985).
- [52] G.-S. Tian, J. Phys. A: Math. Gen. **27**, 2305 (1994).
- [53] G.-S. Tian e T.-H. Lin, Phys. Rev. B **53**, 8196 (1996); S.-Q. Shen, Z.-M. Qiu e G.-S. Tian, Phys. Rev. Lett. **72**, 1280 (1994).
- [54] G.-S. Tian, Phys. Rev. B **63**, 224413 (2001).