



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Aldo Mendonça do Nascimento Junior**

**FERRIMAGNETOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS FRUSTRADOS**

RECIFE

2016

Aldo Mendonça do Nascimento Junior

**FERRIMAGNETOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS FRUSTRADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de **Mestre em Física**.

**Orientador: Renê Rodrigues Montenegro Filho**

RECIFE

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

N244f Nascimento Junior, Aldo Mendonça do.  
Ferrimagnetos quase-unidimensionais frustrados / Aldo Mendonça do Nascimento Junior. – 2016.  
113 f.: fig.

Orientador: Renê Rodrigues Montenegro Filho.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CCEN. Física. Recife, 2016.  
Inclui referências.

1. Física do estado sólido. 2. Diagrama de fase. I. Montenegro Filho, Renê Rodrigues (Orientador). II. Título.

530.41            CDD (22. ed.)            UFPE-FQ 2016-30

ALDO MENDONÇA DO NASCIMENTO JUNIOR

**FERRIMAGNETOS QUASE-UNIDIMENSIONAIS FRUSTRADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 29/04/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Renê Rodrigues Montenegro Filho  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Fernando Roberto de Luna Parisio Filho  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Cândido Xavier  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Uberlândia

*Dedico esta dissertação à minha mãe,  
meu pai, meu irmão, minha noiva e a  
todos os meus outros familiares.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem a misericórdia dele eu não teria condições de concluir este trabalho.

Agradeço ao professor René pela enorme paciência e dedicação à minha formação acadêmica ao longo dos anos me ajudando a superar diversas limitações e dificuldades ao longo da graduação e do mestrado.

Agradeço em especial à minha mãe que tanto lutou e sofreu, se anulando ao longo dos anos e me apoiando para que todos os meus sonhos se realizassem. Agradeço também ao meu pai pelo apoio durante todos os anos da minha vida, incluindo o período de confecção desta dissertação.

Agradeço à minha noiva Cássia pela paciência, carinho e presença em todos os momentos difíceis durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ao meu irmão Álvaro pelo apoio, conselhos e inestimável torcida ao longo deste trabalho e a todos os meus familiares em geral pela torcida e orações ao longo dos anos.

Sou grato também a alguns amigos que considero como irmãos. São eles: Wellington Moreira, Roque Luiz, Júlio Cesar, Carlos Humberto, Rodolpho Raphael, Tiago Moura, Henrique Genecy e Maria Jéssica. Os três primeiros, em especial, por terem me aturado durante madrugadas de estudo no Departamento de Física.

Aos membros do corpo docente e ao corpo administrativo do departamento de física pelo empenho e dedicação em suas atividades.

À banca examinadora pelo trabalho de revisão.

À CAPES, ao CNPq e à FACEPE pelo apoio financeiro durante o mestrado.

*Posso pegar meu telescópio e ver milhões  
de quilômetros de distância no espaço;  
mas também posso pôr meu telescópio de  
lado, ir para o meu quarto, fechar a porta  
e, em oração fervorosa, ver mais do Céu  
e me aproximar mais de DEUS do que  
quando estou equipado com todos os  
telescópios e instrumentos do mundo.*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

O trabalho consiste no estudo do diagrama de fases da cadeia  $AB_2$  frustrada, para temperatura  $T = 0$ , em função de um campo magnético  $h$  e do parâmetro de frustração  $J$ . O modelo de Heisenberg associado possui três sítios com spins  $\frac{1}{2}$ , A,  $B_1$  e  $B_2$ , por célula unitária e é analisado através do método de diagonalização exata de Lanczos e do Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG, do inglês *Density Matrix Renormalization Group*). A cadeia  $AB_2$  ( $J = 0$ ) exhibe estado fundamental ferrimagnético com magnetização  $m = \frac{1}{2}$  por célula unitária, como previsto pelo teorema de Lieb-Mattis. Para  $J \neq 0$ , a fase ferrimagnética persiste até  $J = J_{c1} = 0,35$ , apesar do teorema de Lieb-Mattis não ser mais aplicável. Em  $J = J_{c1}$  o sistema sofre uma transição de fase contínua, caracterizada pela condensação do modo ferromagnético *flat* da cadeia  $AB_2$ , com a consequente diminuição da magnetização com o aumento de  $J$ . O decréscimo de  $m$  na região  $0,35 < J < 0,63$  é consequência de um aumento quantizado do número total de singletos,  $N_S$ , em função de  $J$ . Nesta região, os spins dos sítios B encontram-se inclinados em relação à direção da magnetização, caracterizando uma fase *canted*. Em  $J \approx 0,63$ , ocorre uma transição para uma fase paramagnética, com  $m = 0$  e  $N_S$  não quantizado, tendendo a um valor constante. Para  $J \rightarrow \infty$  o sistema tende a uma cadeia escada, formada pelos spins dos sítios B,

com os spins dos sítios A totalmente livres. Finalmente, estudamos o efeito de um campo magnético  $h$  no sistema com  $J \neq 0$ . Comportamentos distintos para a curva de magnetização são observados dependendo da fase em que o sistema se encontra para  $h = 0$ . Porém, em ambos os casos o sistema exibe dois platôs em  $m = \frac{1}{2}$  e  $m = \frac{3}{2}$ . As transições de fase com  $J$  e  $h$  também são estudadas à luz de um modelo clássico e de um modelo de bósons de núcleo duro.

**Palavras-chave:** Cadeias Ferrimagnéticas. Modelo de Heisenberg. Diagrama de Fases. Campo Magnético. Singletos.

## ABSTRACT

This work consists in a study of the phase diagram of the  $AB_2$  chain, for temperature  $T = 0$ , as a function of magnetic field  $h$  and of the frustration term  $J$ . The Heisenberg model presents three sites with spins  $\frac{1}{2}$  called A,  $B_1$  and  $B_2$ , by unit cell and it is analyzed using the Lanczos exact diagonalization method and the Density Matrix Renormalization Group (DMRG) method. The  $AB_2$  chain ( $J = 0$ ) has ferrimagnetic ground state with magnetization  $m = \frac{1}{2}$  per unit cell, as provided by the Lieb - Mattis theorem. For  $J \neq 0$ , the ferrimagnetic phase persists up to  $J = J_{c1} = 0.35$ , although the Lieb-Mattis theorem no longer applicable. For  $J = J_{c1}$ , the system suffer a continuous quantum phase transition, defined by the condensation of the flat ferromagnetic mode of the  $AB_2$  chain, with a consequent decay of the magnetization increasing  $J$ . The decay in  $m$  at the region  $0.35 < J < 0.63$  is consequence of an increase in the quantized value of total number of singlets,  $N_S$ , in terms of  $J$ . At this region, the spins of the B sites are inclined relative to the magnetization direction, in other words, indicating that the system is in a canted phase. For  $J = 0,63$ , there is a transition to a paramagnetic phase, with  $m = 0$  and non-quantized values of  $N_S$ , tending to a constant value. For  $J \rightarrow \infty$  the system goes to a ladder chain, built from the B sub-lattice, with the A spins completely free. Finally, we study the effect

of a magnetic field  $h$  at the system with  $J \neq 0$ . Different behavior at the magnetization curve are noticed depending on the phase of the system for  $h = 0$ . But, in both cases there are two plateaus at  $m = \frac{1}{2}$  and at  $m = \frac{3}{2}$ . The phase transitions with  $J$  and  $h$  are also studied too using a classical model and a hard core boson model.

**Keywords:** Ferrimagnetic Chains. Heisenberg Model. Phase Diagram. Magnetic Field. Singlets.

# Lista de Figuras

1.1	(a)Composto ferrimagnético $A_3Cu_3(PO_4)_4$ com $A = Ca, Sr$ ou $Pb$ . (b) Topologia do composto $A_3Cu_3(PO_4)_4$ . Apesar dos momentos magnéticos de cada elemento das subredes ser igual, a topologia das células unitárias induz uma magnetização não nula. Imagem retirada de [1]. .	17
1.2	(a) Estrutura do composto bimetálico quasi-unidimensional $NiCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ com spins alternados $S_{Ni} = 1$ e $S_{Cu} = \frac{1}{2}$ ao longo do eixo $\mathbf{b}$ . (b) Estado clássico de Néel de uma cadeia de spins mistos antiferromagnéticos descrevendo o composto bimetálico $NiCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ . Ambas as figuras foram retiradas da referência [2] . . . . .	18
1.3	(a)Ilustração das cadeias $AB_2$ e (b)ABC. Sua ordem magnética também está ilustrada na figura. Imagem retirada de [1]. . . . .	19
1.4	Cadeia $AB_2$ frustrada. . . . .	21
2.1	Representação de uma rede triangular. A topologia da célula unitária impossibilita qualquer previsão sobre o ordenamento dos spins nos sítios. Imagem retirada da referência [3]. . . . .	24
2.2	Acima tem-se uma cesta japonesa Kagomé e abaixo a estrutura do composto $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ mostrando que os íons $Cu$ (representados por pontos azuis) formam uma rede Kagomé; $O-H$ são vermelhos-brancos. Imagem retirada da referência [4]. . . . .	26
2.3	<b>A</b> :Arranjo tetragonal observado no gelo da água; <b>B</b> : Arranjo tetragonal do gelo da água com hidrogênios próximos representados como setas apontando para dentro do oxigênio e hidrogênios afastados como setas para fora do oxigênio. Imagem retirada de [5]. . . . .	29
2.4	Estrutura da rede de pirocloros com vértices compartilhados. Imagem retirada de [5]. . . . .	30
2.5	Cadeia $J_1 - J_2$ de spins mistos. Imagem retirada de [2]. . . . .	31
2.6	Cadeia Diamante frustrada. Imagem retirada de [2]. . . . .	32

4.1	Ilustração para o sítio, o bloco de sítios e o bloco aumentado que são usados na obtenção de propriedades de interesse a partir do DMRG, figura extraída da referência [6]. . . . .	49
4.2	Superbloco (universo) obtido a partir de dois blocos aumentados (o sistema e o ambiente). Figura extraída da referência [6]. . . . .	49
4.3	Ilustração dos passos do DMRG de tamanho finito. Figura obtida a partir de [7]. . . . .	56
5.1	Modos de excitação de onda de spin para as cadeias $AB_2$ . Resultados numéricos obtidos por [1] para $N_c = 10$ (círculos), 8 (triângulo para baixo) e 6 (triângulo para cima) no modelo de Heisenberg. Linhas sólidas são resultados de teoria de onda de spin linear. Imagem retirada de [1]. . . . .	59
5.2	Excitações de mais baixa energia em função do número de onda $k$ . . .	60
5.3	Ilustração do estado fundamental da cadeia após a condensação de um mágnon no estado fundamental. Imagem extraída de [8]. . . . .	61
5.4	Densidade de singletos no estado fundamental obtido com diagonalização exata, DMRG e através do mapeamento do modelo clássico. . .	63
5.5	Número de singletos no estado fundamental em função de $J$ . Resultados obtidos com DMRG, aproximação de bósons de núcleo duro, HCB (do inglês, <i>Hard Core Bosons</i> ) e através do mapeamento do modelo clássico.	65
5.6	Densidade de singletos em função da posição da célula unitária . . . .	66
5.7	Magnetização do estado fundamental obtida através de diagonalização exata, DMRG, e através de um mapeamento do modelo clássico. Tem-se também uma curva obtida através do modelo HCB. . . . .	74
5.8	Ilustração da orientação dos spins na fase <i>canted</i> . Imagem retirada de [8].	75
5.9	Magnetização do estado fundamental em regiões próximas à segunda transição de fase quântica. . . . .	76
5.10	Energia em função de $J$ obtida através de diagonalização exata e DMRG.	78
5.11	Derivada da energia em função de $J$ obtida através do DMRG. Com esse gráfico, objetiva-se a natureza das transições de fase. . . . .	79
5.12	Cadeia $AB_2$ frustrada. . . . .	80
5.13	Análise da fase paramagnética para o sistema com 8 células unitárias.	82
5.14	Análise da fase paramagnética para o sistema com 8 células unitárias em termos de $1/J$ . . . . .	83
5.15	Análise da fase paramagnética para o sistema com 21 células unitárias.	84
5.16	Gráfico da energia do estado fundamental em função de $J$ feito com o objetivo de analisar se havia mais transições de fase quânticas para algum $J$ finito. . . . .	85
6.1	Configuração dos spins em uma das células unitárias da cadeia na situação em que $m < \frac{1}{2}$ . . . . .	88

6.2	Configuração dos spins em uma das células unitárias da cadeia na situação em que $m \geq \frac{1}{2}$ . . . . .	92
6.3	Magnetização do sistema clássico com $J = 0, 1$ e $J = 0, 3$ . . . . .	95
6.4	Magnetização do sistema clássico com $J = 0, 5$ . . . . .	96
6.5	Magnetização por célula unitária da cadeia $AB_2$ frustrada para $J = 0, 3$ em função do campo magnético $h$ para o sistema quântico e o sistema clássico. . . . .	98
6.6	Magnetização por célula unitária da cadeia $AB_2$ frustrada para $J = 0, 5$ em função do campo magnético $h$ . . . . .	100
6.7	Magnetização por célula unitária da cadeia $AB_2$ frustrada para $J = 0, 7$ em função do campo magnético $h$ . . . . .	102

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>12</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2 Frustração e ferrimagnetos frustrados</b>	<b>23</b>
<b>3 Modelo de Heisenberg</b>	<b>33</b>
<b>4 Métodos numéricos</b>	<b>41</b>
4.1 Algoritmo de Lanczos . . . . .	41
4.2 Grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG) . . . . .	47
<b>5 Ferrimagnetos frustrados em campo nulo</b>	<b>58</b>
5.1 Análise de excitações . . . . .	58
5.2 Densidade e número de singletos no estado fundamental . . . . .	61
5.2.1 Modelo de Bósons de Núcleo Duro (HCB) . . . . .	67
5.3 Spin total do estado fundamental em função do termo de acoplamento $J$	74
5.4 Energia do estado fundamental em função do termo de acoplamento $J$	77
5.5 Análise da fase paramagnética . . . . .	80
<b>6 Efeito de um campo magnético</b>	<b>86</b>
6.1 Análise em sistema clássico . . . . .	87
6.1.1 Fase canted ( $0 < m < \frac{1}{2}$ ) . . . . .	87
6.1.2 $m \geq \frac{1}{2}$ . . . . .	91
6.2 Análise em sistema quântico . . . . .	96
<b>7 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>104</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>107</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, tem-se intensificado consideravelmente o estudo de sistemas de elétrons correlacionados em materiais de baixa dimensionalidade, em especial, no que diz respeito ao estudo de sólidos de compostos de metais de transição. Nestes sistemas, fenômenos de transporte (de carga ou de spin) ocorrem ao longo de estruturas bidimensionais ou unidimensionais em seu interior. Um dos exemplos mais estudados é o que trata de supercondutores de alta temperatura crítica, como os compostos  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , que quando são dopados, seu estado fundamental a baixas temperaturas passa de antiferromagnético para supercondutor. Nestes materiais, acredita-se que as fases não triviais estão intimamente relacionadas a planos de óxido de cobre  $\text{CuO}_2$  contidos em suas estruturas [9, 10].

Outros fenômenos quânticos interessantes estão fortemente ligados a sistemas de baixa dimensionalidade, exemplos incluem a verificação de líquidos quânticos de spin com gap para cadeias do tipo escada (ladder), associada ao composto  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  bem como nos compostos  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [11]. Em especial, para estas famílias de cupratos, a chave para o entendimento do gap e de outras propriedades do sistema

está associada às configurações de  $\text{CuO}_4$  presentes nestes compostos [11].

Muitos estudos associados com elétrons correlacionados em sistemas de baixa dimensionalidade estão ligados a uma classe de compostos denominados ferrimagnetos ou compostos ferrimagnéticos [12]. Os ferrimagnetos são compostos que abaixo de uma dada temperatura crítica exibem magnetização espontânea devido ao alinhamento não paralelo de seus momentos magnéticos atômicos [1, 12, 13].

Existem duas classes de compostos ferrimagnéticos, em uma delas o número de sítios magnéticos em cada sub-rede é igual, entretanto, as magnitudes dos momentos magnéticos em cada subrede são diferentes. Devido a isso, tem-se momento magnético resultante não nulo. O outro tipo de cadeia ferrimagnética possui spins iguais em ambas as subredes, entretanto a topologia de cada célula unitária induz uma magnetização total diferente de zero. Pode-se citar como exemplos de compostos pertencentes a esta classe  $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ , ilustrado na figura 1.1), com  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Pb}$  [14].

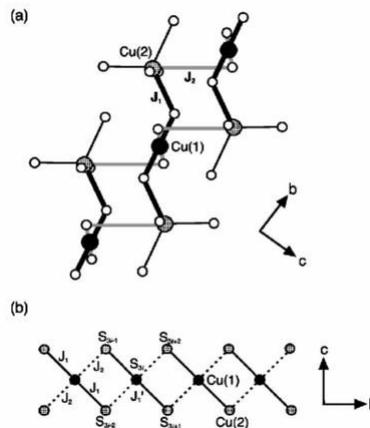


Figura 1.1: (a) Composto ferrimagnético  $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  com  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  ou  $\text{Pb}$ . (b) Topologia do composto  $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ . Apesar dos momentos magnéticos de cada elemento das subredes ser igual, a topologia das células unitárias induz uma magnetização não nula. Imagem retirada de [1].

Nas últimas décadas tem sido possível sintetizar uma grande quantidade de compostos quase-unidimensionais de spins mistos com propriedades ferrimagnéticas, tais como os compostos  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{pba}=1,3\text{-propylenebis(oxamato)}$ ) e também  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7$ . Muitos desses compostos são magnetos bimetálicos lineares com dois diferentes íons de metal de transição por célula unitária, como o  $\text{NiCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que pode ser visualizado na figura 1.2 [2]; ao contrário das cadeias do tipo escada, esses compostos não possuem estado fundamental rotacionalmente invariante [1].

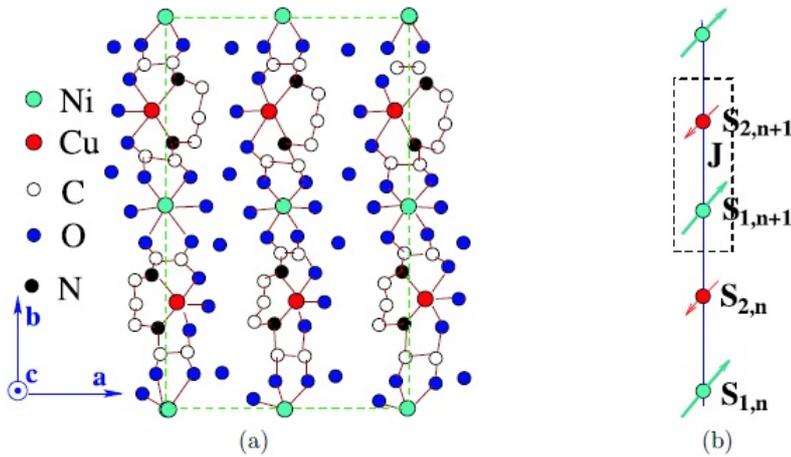


Figura 1.2: (a) Estrutura do composto bimetálico quase-unidimensional  $\text{NiCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com spins alternados  $S_{\text{Ni}} = 1$  e  $S_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$  ao longo do eixo **b**. (b) Estado clássico de Néel de uma cadeia de spins mistos antiferromagnéticos descrevendo o composto bimetálico  $\text{NiCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ambas as figuras foram retiradas da referência [2]

Outros exemplos de compostos ferrimagnéticos incluem  $\text{M}_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4$  (com



Esses trimeros interagem entre si e, apesar desta interação ser fraca em relação à interação intra-trimeros, ela é suficiente para estabelecer um estado fundamental ferrimagnético [1, 16].

Outro composto fortemente associado com a fase ferrimagnética da cadeia  $AB_2$  é o  $NiCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ . Esse composto, também conhecido como cadeia bimetálica  $NiCu$ , possui íons  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  alternados com  $S_{Ni} = 1$  e  $S_{Cu} = \frac{1}{2}$ , como ilustrado na figura 1.2(b), e pode ser modelado através de uma cadeia de Heisenberg ferrimagnética de spins alternados  $\frac{1}{2}/1$  [16]. É possível mostrar também que compostos orgânicos tais como PNNBNO [1, 17], o Poly-BIPO [1, 18] e o p-NPNM [1, 19] são compostos ferrimagnéticos com propriedades que podem ser modeladas pelas  $AB_2$  e ABC [1].

Nesta dissertação, foi feito um estudo da cadeia  $AB_2$  com frustração magnética utilizando o hamiltoniano de Heisenberg, ou seja, com um acoplamento de *superexchange* extra que favorece uma fase magnética que compete com aquela observada na cadeia sem frustração.

O hamiltoniano de Heisenberg na cadeia  $AB_2$  com interações competitivas é dado pela equação 1.1 e ilustrado na figura 1.4. O primeiro termo de  $\mathbf{H}$  está associado ao acoplamento antiferromagnético usual da cadeia que ocorre entre as subredes A e B. O segundo termo, por sua vez, indica a interação competitiva que ocorre entre os elementos da subrede B. Além disso,  $N_c$  é o número de células unitárias da cadeia,  $\mathbf{A}_l$  é o spin do elemento da sub-rede A associado com a  $l$ -ésima célula unitária e  $\mathbf{B}_{\alpha,l}$ , com  $\alpha = 1, 2$  são os spins da sub-rede B associados com a  $l$ -ésima célula unitária. Deve-se notar também que  $J = \frac{J_2}{J_1}$ , com  $J_2$  sendo o acoplamento competitivo e  $J_1$  o acoplamento característico da cadeia  $AB_2$ .

$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^{N_c} \left[ \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{A}_l \cdot (\mathbf{B}_{\alpha,l} + \mathbf{B}_{\alpha,l-1}) + J(\mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l} + \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{B}_{\alpha,l} \cdot \mathbf{B}_{\alpha,l+1}) \right]. \quad (1.1)$$

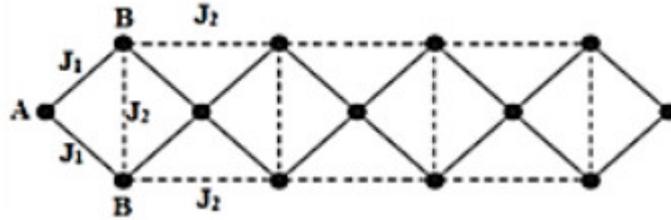


Figura 1.4: Cadeia  $AB_2$  frustrada.

Estudamos as transições de fase induzidas pelo acoplamento frustrante em  $T = 0$  com e sem campo magnético. No capítulo 2 se introduz o conceito de frustração magnética em linhas gerais e são citados alguns exemplos de ferrimagnetos frustrados com a inclusão de alguns fenômenos decorrentes da frustração como o caso do líquido de spin (spin liquid).

No terceiro capítulo, tratamos do hamiltoniano de Heisenberg e suas simetrias e é mostrado também o teorema de Lieb-Mattis aplicado à cadeia  $AB_2$ .

No capítulo 4, foram tratados os métodos numéricos utilizados para se extrair as propriedades físicas de interesse. Foram utilizados os algoritmos de Lanczos e o Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG, do inglês *density matrix renormalization group*). Em especial, o segundo algoritmo foi explicado à luz da teoria de informação quântica.

No capítulo 5, são abordados os resultados numéricos obtidos para a cadeia  $AB_2$  frustrada. Inicialmente, é feita uma análise das excitações do sistema próximo à primeira transição de fase quântica. Através desta análise, é mostrado que um dos

modos de excitação da cadeia, o modo *flat*, após a transição passa a ser o estado de menor energia da cadeia, e se condensa no estado fundamental, populando assim este estado com um singlete. Tendo em vista este fato, é feita uma investigação no número de singletos no estado fundamental em termos da razão entre o termo de acoplamento da cadeia  $AB_2$  e o termo de acoplamento extra. Também se investiga o comportamento da magnetização do sistema e da energia do estado fundamental com o aumento da frustração. A partir destes resultados, é feita uma aproximação de bósons de núcleo duro para estudar a natureza da primeira transição de fase e se faz uma comparação entre os resultados do método e aqueles obtidos numericamente. Estuda-se também o comportamento da cadeia após a segunda transição de fase do sistema com o objetivo de analisar se ocorrerá outra transição para um valor finito do termo de acoplamento ou em um comportamento assintótico. Foi realizada também uma aproximação a partir de um modelo clássico da cadeia  $AB_2$  frustrada e os resultados desta aproximação clássica foram comparados com os resultados numéricos.

No último capítulo, estudamos o comportamento da cadeia na presença de um campo magnético. Para tal, estudamos o sistema a partir de uma análise clássica, e fazemos curvas de magnetização em termos do campo magnético. Depois, é feito um estudo quântico na cadeia  $AB_2$  frustrada com campo magnético através de resultados numéricos. Os resultados de ambas as análises são comparados.

## Capítulo 2

# Frustração e ferrimagnetos frustrados

Nos últimos anos, tem-se intensificado o estudo de materiais ferrimagnéticos com frustração geométrica, especialmente materiais quase-unidimensionais com interações competitivas [2]. Esses modelos geralmente possuem estado fundamental ferrimagnético para valores pequenos das interações competitivas. Entretanto, com o aumento da frustração, ocorrem mudanças nas propriedades físicas do sistema e transições de fase quânticas são induzidas [8].

Frustração geométrica é um fenômeno que ocorre em materiais magnéticos quando interações em uma rede são incompatíveis com a geometria de cada célula unitária do cristal, ocasionando mudanças significativas de propriedades físicas de interesse como, por exemplo, o ordenamento dos spins de cada sítio da rede, além de transições de fase [3]. Considere, por exemplo, uma rede triangular com um spin em cada vértice de cada triângulo como indicado na figura 2.1. Cada spin se acopla com seu primeiro vizinho antiferromagneticamente, ou seja, sabendo que um dos spins de uma determinada célula unitária está voltado para cima e o outro para baixo, não é possível prever o sentido do spin no terceiro vértice da célula unitária, pois este

deveria ser oposto a qualquer primeiro vizinho.

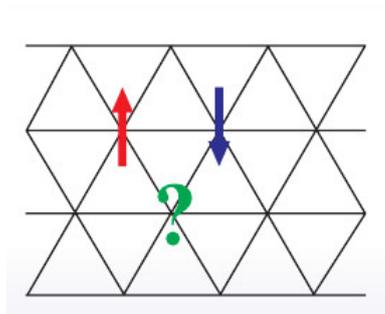


Figura 2.1: Representação de uma rede triangular. A topologia da célula unitária impossibilita qualquer previsão sobre o ordenamento dos spins nos sítios. Imagem retirada da referência [3].

Em meados de 1970, Anderson e Fazekas propuseram que o estado fundamental de uma rede triangular com spins antiferromagneticamente acoplados como na figura 2.1 é uma superposição quântica de pares singletos (estado formado por dois elétrons e com spin 0) que cobrem a rede. Devido a isso, o sistema não possui momento magnético global, apesar de haver momentos locais não nulos [20]. Um estado quântico com esta característica é chamado de líquido de spin. Esse estado é denominado líquido de spin pelo fato de ser um estado desordenado, assim como o estado líquido possui maior grau de desordem em relação ao estado sólido. Entretanto, o estado de líquido de spin permanece mesmo para temperaturas próximas de 0 K [21].

A partir de 1987, o interesse pelo estado de líquido de spin se intensificou ainda mais devido ao uso deste estado desordenado por Anderson para explicar a supercondutividade de alta temperatura crítica. Porém, até então havia poucas evidências experimentais sobre o estado de líquido de spin. Apenas em 2011 no composto  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cn<sub>3</sub> através da espectroscopia de muon de spin, propriedades do líquido de spin quântico foram mapeadas numa ampla faixa de campos magnéticos e

de forma mais detalhada [22].

O material orgânico  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cn<sub>3</sub> está associado com uma rede triangular anisotrópica, sendo assim, ele pode ser considerado como um material com frustração geométrica. Além disso, apesar de ser um isolante, a partir de uma temperatura crítica de aproximadamente 3,5 K, ele se torna um supercondutor. Em temperaturas suficientemente baixas, a suscetibilidade de spin se torna constante e o calor específico se torna linear com a temperatura. Essas são propriedades normalmente associadas com metais. O calor específico também passa a ter um comportamento não usual para isolantes com a razão entre a suscetibilidade magnética e o calor específico com comportamento próximo ao observado em férmions livres [4, 20, 22]. Todas essas observações sugerem que as excitações são spinons fermiônicos [23] e estes são excitações de um sistema cujo estado fundamental é um líquido de spin [4].

Nos últimos anos também foi descoberta uma classe diferente de líquido de spin associada com a rede do tipo Kagomé. O nome Kagomé é dado ao padrão de tecelagem japonês de uma cesta, como pode ser visto na figura 2.2, e o sistema em questão recebe este nome devido à célula unitária da rede ter desenho similar a este padrão. Ademais, a rede Kagomé é mais um exemplo de um sistema com frustração geométrica e possui uma estrutura que consiste de triângulos com vértices compartilhados chegando a ser um sistema mais frustrado que a rede triangular proposta por Anderson [4, 20]. Em 2010, resultados extraídos através do grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG) mostraram que o estado fundamental de uma rede Kagomé de spin 1/2 com acoplamentos antiferromagnéticos é o estado de líquido de spin quântico. Isso ocorre parcialmente devido ao modelo clássico ter seu estado fundamental infinitamente degenerado [20].

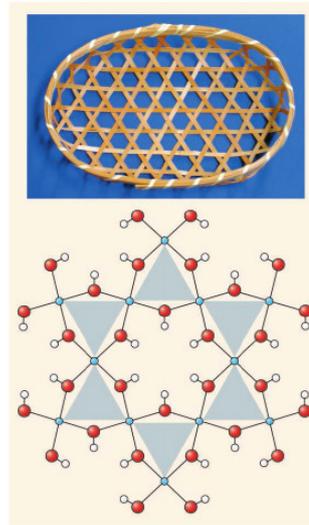


Figura 2.2: Acima tem-se uma cesta japonesa Kagomé e abaixo a estrutura do composto  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  mostrando que os íons Cu (representados por pontos azuis) formam uma rede Kagomé; O-H são vermelhos-brancos. Imagem retirada da referência [4].

Um dos compostos que vem sendo bastante estudados recentemente é  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , indicado na figura 2.2. Este material foi descoberto em 2005 como sendo um sistema Kagome antiferromagnético de spin  $1/2$  e não possui ordenamento magnético para temperaturas da ordem de  $10^{-3}$  K [4,24]. Além disso, suas excitações magnéticas não possuem gap mas o composto apresenta alto calor específico em baixas temperaturas tendo resposta também a campos magnéticos, o que sugere que suas propriedades são dominadas por defeitos nos momentos magnéticos locais [4].

O estado de líquido de spin também tem sido observado em sistemas de spin frustrados de maior dimensão como no caso do recentemente sintetizado  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  onde os íons Ir formam uma rede de triângulos equiláteros com vértices compartilhados tridimensionalmente denominada estrutura hiper-Kagome. Apesar desse material possuir uma energia de troca relativamente grande, para temperaturas inferiores ou iguais a 1

K, nenhum ordenamento magnético de longo alcance é encontrado, o que é um indício que o estado fundamental desse sistema é o líquido de spin [4]. Para uma cadeia de Heisenberg de spin  $1/2$  do tipo hiper-Kagome, foi obtido estado fundamental do tipo líquido de spin com excitações do tipo spinon arranjadas em superfícies de Fermi [20].

Outro estado associado com sistemas frustrados é o estado de vidro de spin [25–27]. Vidro de spin é um estado magnético desordenado onde os momentos magnéticos associados a cada átomo não estão alinhados em um padrão regular e os acoplamentos entre os momentos magnéticos de átomos diferentes é aleatório, não havendo assim momento magnético macroscópico muito menos ordem magnética de longo alcance [25]. Para que se tenha o estado de vidro de spin, duas condições devem ser satisfeitas: Devem existir interações competitivas entre os momentos magnéticos do sistema (frustração geométrica) e deve haver desordem nos momentos dos íons magnéticos da liga [26, 27].

O estado de vidro de spin é encontrado em uma gama muito grande de sistemas, como em soluções diluídas de impurezas de metais de transição em metais nobres [26, 27] (na liga CuMn [28], por exemplo), no caso de envelopamento de proteínas [29], e em outras ligas metálicas tais como: URh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> e PrAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [30].

É possível se obter também o estado de vidro de spin em materiais isolantes, onde a dependência da interação com a distância entre os momentos é completamente diferente do caso de sistemas metálicos. Mesmo assim, propriedades análogas às observadas em estados de vidro de spin são encontradas, tais como momento de dipolo elétrico tomando o lugar do magnético, mistura entre ligações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, e uma desordem característica do estado de vidro de spin [26]. Um exemplo de sistema isolante onde é observado o estado de vidro de spin é a classe

de materiais  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  [25].

Sistemas magnéticos onde se observa o estado de vidro de spin, geralmente sofrem uma transição para este estado abaixo de uma determinada temperatura,  $T_f$ . Acima dela, esses sistemas exibem um comportamento mais paramagnético, ou seja, se aplicamos um campo magnético ao sistema com este sendo resfriado, sua magnetização irá aumentar de acordo com a Lei de Curie. Entretanto, abaixo de  $T_f$ , a magnetização deixa de possuir mudança significativa e recebe o nome de magnetização de campo resfriado. Retirando o campo magnético, a magnetização cai rapidamente para um valor chamado de magnetização remanescente e depois um decaimento lento até se aproximar de zero. Este decaimento não é exponencial e é uma característica particular dos vidros de spin [26, 27].

Já vimos que frustração pode levar a novos estados da matéria tais como o líquido de spin e o vidro de spin. Antiferromagnetos frustrados, em especial, são grandes candidatos a líquidos de spin [4, 20, 20, 24, 31]. Ferromagnetos frustrados, entretanto, apesar de mais raros, tem sido intensamente investigados, pois estão relacionados com o gelo de spin [5, 32, 33].

Gelo de spin é um material magnético que exhibe propriedades em baixas temperaturas similares ao gelo de água cristalizado, como por exemplo entropia residual. Além disso, seus spins localizam-se nos vértices de tetraedros e o estado fundamental do gelo de spin obedece à regra do gelo (devido a isso o nome gelo de spin). Esta regra estabelece que, no gelo da água, os quatro hidrogênios que envolvem cada átomo de oxigênio, estão dispostos em um arranjo tetragonal, como mostrado na figura 2.3, sendo dois hidrogênios próximos do átomo de oxigênio central (estes pertencentes a ele na ligação para formar a molécula de água) e dois afastados do átomo de oxigênio

(estes pertencentes a outro átomo de oxigênio vizinho).

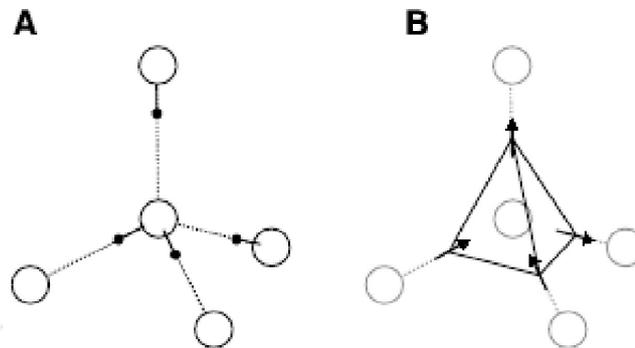


Figura 2.3: **A**:Arranjo tetragonal observado no gelo da água; **B**: Arranjo tetragonal do gelo da água com hidrogênios próximos representados como setas apontando para dentro do oxigênio e hidrogênios afastados como setas para fora do oxigênio. Imagem retirada de [5].

Para o gelo de spin, a configuração na forma de tetraedro ocorre com dois spins apontando para dentro e dois apontando para fora, como na figura 2.3**B**. Além disso, o sistema é frustrado devido ao fato de nem todos os pares de vizinhos estarem alinhados ferromagneticamente (com um entrando e o outro saído) em um tetraedro, pois cada tetraedro na rede está ligado a outros tetraedros, como mostrado na figura 2.4, que ilustra a estrutura da rede de pirocloros com vértices compartilhados. Isso gera a frustração e, conseqüentemente, o estado fundamental é degenerado. É possível mostrar que o estado fundamental do sistema tem entropia residual por spin dada por  $S = \frac{1}{2} \ln \frac{3}{2}$ , valor idêntico à entropia do gelo da água [5, 32, 33].

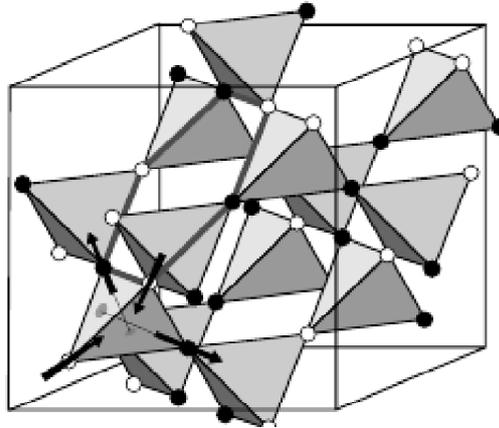


Figura 2.4: Estrutura da rede de pirocloros com vértices compartilhados. Imagem retirada de [5].

Os gelos de spin também exibem um comportamento peculiar no que se refere às suas excitações elementares emergentes. Quando apenas um dos spins do tetraedro é invertido, formando um arranjo "3 in, 1 out", a regra do gelo é violada e temos as excitações do gelo de spin, que se comportam como monopolos magnéticos [5, 32–34].

Gelos de spin são encontrados em sistemas tais como os pirocloros  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , o titanato de hólmil  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  além do  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  [3, 5, 32–34], possuindo entropia residual além das outras características do gelo de spin.

Compostos ferrimagnéticos com frustração geométrica também tem sido alvo de intensas investigações nos últimos anos. Um exemplo é o fosfato de ferro e sódio,  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$ , que possui ordem ferrimagnética estabilizada a partir de interações de troca antiferromagnéticas [35]. Outro composto ferrimagnético frustrado é a  $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$  (turanita), que é um composto que apresenta camadas de óxido de cobre em planos, onde cada uma possui uma estrutura geometricamente frustrada, como uma rede triangular [36].

Esses compostos são modelados através de cadeias ferrimagnéticas frustradas. A

cadeia  $AB_2$  frustrada da figura 1.4, alvo de nosso estudo, é uma cadeia ferrimagnética frustrada. Além dela, podemos citar como exemplos a cadeia de Heisenberg  $J_1 - J_2$  de spins mistos, a cadeia diamante, além de cadeias escadas frustradas [2].

A cadeia  $J_1 - J_2$  de spins mistos, ilustrada na figura 2.5, é composta por dois tipos de spins alternados,  $S_1 > S_2$ , conectados através de interações competitivas  $J_1 > 0$  e  $J_2, J'_2 > 0$ . Seu estado fundamental muda de ferrimagnético para um estado com singletos em  $J_2 \approx 2,31J_1$ , através da condensação de um mágnon ao estado fundamental. Mágnons podem ser considerados ondas de spin quantizadas, carregando energia e momento. Mágnons são bósons, ou seja, possuem spin inteiro, estado simétrico perante a inversão de coordenadas espaciais e de spin e obedecem a estatística de Bose-Einstein. No limite  $J_2 \rightarrow \infty$ , a cadeia  $J_1 - J_2$  de spins mistos é levada em um sistema composto por duas cadeias antiferromagnéticas desacopladas [2]. Atualmente, esta cadeia tem atraído interesse da comunidade científica por descrever uma série de cuprados unidimensionais com compartilhamento de borda, tais como,  $Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$  e  $LiCuVO_4$  [2].

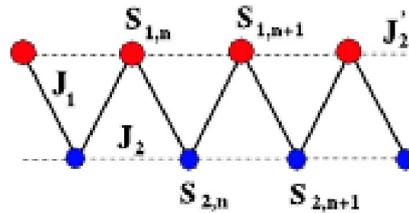


Figura 2.5: Cadeia  $J_1 - J_2$  de spins mistos. Imagem retirada de [2].

A cadeia diamante frustrada, ilustrada na figura 2.6, possui acoplamento vertical frustrado  $J'$ , além de quatro interações cíclicas de troca,  $K$ . Esta cadeia é relevante

na explicação de propriedades magnéticas do material azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  [37] e também é uma cadeia ferrimagnética frustrada. À medida que se aumenta a frustração, este sistema sofre transições de fase passando por fases de líquido de spin, fases ferromagnéticas e fases com singletos e degeneradas [2].

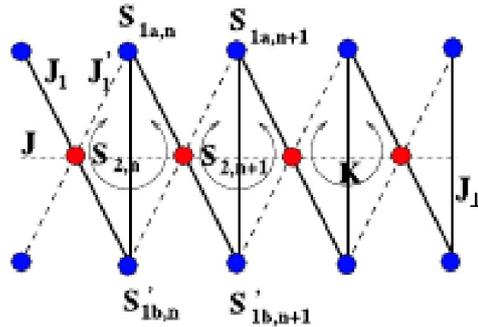


Figura 2.6: Cadeia Diamante frustrada. Imagem retirada de [2].

Finalmente, frustração geométrica é encontrada em várias áreas da ciência, como em redes neurais e na funcionalidade de proteínas e sistemas biológicos. Em nosso trabalho, estamos interessados em avaliar o efeito de acoplamentos competitivos sobre a cadeia  $\text{AB}_2$  com e sem campo magnético. Isso será feito através do modelo de Heisenberg. Por isso, dedicamos o próximo capítulo desta dissertação para explicar este modelo, bem como suas simetrias.

## Capítulo 3

### Modelo de Heisenberg

O hamiltoniano de Heisenberg [1,6,8,38,39] pode ser obtido através de uma análise das interações coulombianas juntamente com o princípio da exclusão de Paulli. Para isso, considere um sistema de dois elétrons pertencentes, por exemplo, a dois átomos de hidrogênio com os prótons em repouso e suficientemente distantes um do outro. Neste caso, o hamiltoniano do sistema será dado por:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}, \quad (3.1)$$

onde  $m$  é a massa de um elétron,  $\mathbf{p}_i$ , o momento linear do elétron  $i$ , com  $i = 1, 2$ ,  $\frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2m}$  o termo de energia cinética,  $e$  a carga elementar,  $\mathbf{r}_i$  a posição do elétron  $i$ , e  $\mathbf{R}_i$  a posição do próton [38].

O hamiltoniano da equação 3.1 deve possuir autovalores  $E$  e autovetores  $|\Phi\rangle$  tal que:

$$\mathbf{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (3.2)$$

Podemos aplicar teoria de perturbação de 1<sup>a</sup> ordem [40] para obter os autovalores do hamiltoniano  $\mathbf{H}$ . Porém, como estamos lidando com elétrons, devemos considerar

o princípio da exclusão de Pauli o qual diz que dois elétrons ocupando a mesma região do espaço não podem possuir os mesmos números quânticos, isto inclui as variáveis orbitais e de spin. No que se refere às variáveis de spin, para dois elétrons existem quatro estados possíveis, três deles com spin total  $S = 1$  (estados triplete), e um deles com spin total  $S = 0$  (estado singlete). As funções de onda associadas a cada estado são:

$$S = 1 \begin{cases} \chi(\uparrow\uparrow), m = 1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow\downarrow) + \chi(\downarrow\uparrow)], m = 0, \\ \chi(\downarrow\downarrow), m = -1 \end{cases} \quad (3.3)$$

e

$$S = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow\downarrow) - \chi(\downarrow\uparrow)], m = 0. \quad (3.4)$$

Vamos primeiro obter a solução da equação 3.2. Para isso, note que para o caso de dois elétrons não-interagentes, existem dois auto-estados degenerados correspondentes ao estado de menor energia do hamiltoniano. Estes estados são completamente separáveis e, no espaço das posições, dadas por:

$$\begin{cases} \Phi_1^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi^{(0)}(\vec{r}_1)\theta^{(0)}(\vec{r}_2) \\ \Phi_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi^{(0)}(\vec{r}_2)\theta^{(0)}(\vec{r}_1) \end{cases} \quad (3.5)$$

Aplicando teoria de perturbação de primeira ordem degenerada ao caso acima, devemos resolver a seguinte equação de auto-valores:

$$\det(\mathbf{W} - \mathbf{I}\Delta E) = 0, \quad (3.6)$$

onde  $\mathbf{W} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ , o termo de interação entre os elétrons e  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade.

Reescrevendo a equação 3.6 na base dada pela equação 3.5, temos:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \Delta E & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \Delta E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.7)$$

note que

$$W_{ij} = \int \overline{\Phi_i^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_j^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

onde  $i = 1, 2$  e  $j = 1, 2$ .

Vamos agora definir as seguintes quantidades:

$$\begin{cases} Z = W_{11} = W_{22} \\ J = -W_{12} = -W_{21} \end{cases}. \quad (3.8)$$

Resolvendo a equação de auto-valores 3.7, obtemos o seguinte resultado para  $\Delta E$ :

$$\begin{cases} \Delta E_1 = Z + J \\ \Delta E_2 = Z - J \end{cases}, \quad (3.9)$$

as auto-funções orbitais associadas serão:

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)). \quad (3.10)$$

$$\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)), \quad (3.11)$$

Portanto,  $\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  é antisimétrica enquanto  $\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  é simétrica. Para que a anti-simetria da auto-função geral seja mantida é necessário fazer o produto de  $\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  com a auto-função associada com o estado tripleto e de  $\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  com as auto-função associada com o estado singlete. Ou seja, definindo  $\Psi_i$  como as funções de partição associadas ao par de elétrons, teremos:

$$\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \begin{cases} \chi(\uparrow\uparrow), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow\downarrow) + \chi(\downarrow\uparrow)], \\ \chi(\downarrow\downarrow) \end{cases}, \quad (3.12)$$

$$\Psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow\downarrow) - \chi(\downarrow\uparrow)], \quad (3.13)$$

e as auto-energias associadas com cada estado serão:

$$E_{\text{tripleto}} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + Z + J, \quad (3.14)$$

$$E_{\text{singlete}} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + Z - J, \quad (3.15)$$

onde  $E_1^{(0)}$  e  $E_2^{(0)}$  são as energias dos elétrons se não existisse interação coulombiana entre eles.

Aplicando o operador  $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$  nas equações 3.12 e 3.13, teremos o seguinte resultado:

$$\mathbf{S}^2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left[ \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right] \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

onde consideramos  $\hbar = 1$ . Ou seja:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{S}^2 - \frac{3}{4}. \quad (3.16)$$

Com base nesses resultados, conclui-se que para o triplete  $S = 1$  e  $\langle S^2 \rangle$ , o operador tem valor:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}, \quad (3.17)$$

enquanto que para o singleto,  $S = 0$ :

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}. \quad (3.18)$$

A partir das equações 3.14 e 3.15, temos:

$$E_{\text{triplete}} - E_{\text{singlete}} = 2J \quad (3.19)$$

e de 3.17 e 3.18, temos que

$$\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle_{\text{triplete}} - \langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle_{\text{singlete}} = 1. \quad (3.20)$$

Desta forma, podemos escrever o hamiltoniano relacionado apenas com a perturbação como

$$\mathbf{H} = \bar{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (3.21)$$

com  $\bar{J} = 2J$ , de modo que:

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{\text{tripeto}} = \frac{\bar{J}}{4} \quad (3.22)$$

e

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{\text{singleto}} = \frac{-3\bar{J}}{4} \quad (3.23)$$

Generalizando para um sistema de N spins e redefinindo  $J = \bar{J}$ , teremos a seguinte expressão:

$$\mathbf{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (3.24)$$

A equação 3.24 é chamada hamiltoniano de Heisenberg. A soma é feita apenas nos spins primeiros vizinhos e  $\mathbf{S}_i$  representa o spin localizado no sítio  $i$  de uma dada rede cristalina enquanto  $J$  expressa o termo de acoplamento efetivo entre os spins vizinhos  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$ . Sabe-se que se  $J > 0$ , a configuração energeticamente mais favorável é a que possui os spins alinhados anti-paralelamente (ordenamento antiferromagnético), todavia, se  $J < 0$ , a ordem magnética favorecida é a que possui spins paralelamente alinhados (ferromagnetismo).

O hamiltoniano de Heisenberg também pode ser obtido a partir dos modelos de Hubbard e t-J para partículas de spin 1/2, pois o hamiltoniano de Hubbard é mapeado no de Heisenberg no caso de semi-preenchimento de banda, ou seja, quando o número de spins por sítio é 1 [1, 6].

Além disso, este modelo é mais apropriado para o estudo do magnetismo de materiais isolantes devido ao fato de descrever sólidos onde seus momentos magnéticos são localizados [1, 39]. Do ponto de vista microscópico, as interações  $J$  entre os íons magnéticos ocorrem através de um ligante intermediador, sendo chamada de interação de *superexchange*, diferentemente da interação de *exchange*, quando os orbitais

dos íons magnéticos possuem certo grau de superposição [1].

O modelo de Heisenberg possui simetrias e estas são muito úteis na construção de uma representação para o hamiltoniano do modelo. É possível mostrar que o hamiltoniano de Heisenberg comuta com o spin total ( $\mathbf{S}^2$ ) e a componente z do spin ( $\mathbf{S}_z$ ) [6], ou seja:

$$[\mathbf{H}, \mathbf{S}^2] = [\mathbf{H}, \mathbf{S}_z] = 0, \quad (3.25)$$

onde  $\mathbf{S}$  é o spin total e  $\mathbf{S}_z$  é a componente z do spin.

Ademais, o spin total e a componente z do spin também comutam um com o outro, sendo possível considerar uma base de autoestados que diagonalize simultaneamente cada um desses operadores, ou seja, os números quânticos associados a cada operador acima são bons números quânticos, o que facilita a obtenção de propriedades de interesse de um sistema.

No caso em que se está trabalhando com o modelo de Heisenberg sob condições periódicas de contorno, o sistema passa a exibir simetria de translação. Como estamos interessados em sistemas modelados por cadeias quasi-unidimensionais, vamos considerar o caso de uma rede unidimensional de tamanho  $L$ . Chamando de  $\mathbf{T}$  o operador de translação [6, 40], podemos defini-lo como:

$$\mathbf{T}|d_1, d_2, \dots, d_L\rangle = |d_2, \dots, d_L, d_1\rangle, \quad (3.26)$$

com  $d_i$  sendo a orientação do spin do sítio  $i$ .

O operador de translação possui autovalores  $e^{\frac{2\pi k}{L}}$ , onde  $k = 0, 1, 2, \dots, L - 1$  com autoestados dados por:

$$|\Gamma_k\rangle = A \left[ \sum_{l=0}^{L-1} \mathbf{U}^l \right] |d_1, d_2, \dots, d_L\rangle, \quad (3.27)$$

com  $A$  sendo uma constante de normalização e  $\mathbf{U} = e^{\frac{2\pi k}{L}} \mathbf{T}$ . Além disso, é possível mostrar também que os operadores  $\mathbf{S}^2$ ,  $\mathbf{S}_z$ ,  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{H}$  formam um conjunto completo de observáveis que comutam.

Outra simetria aplicável ao hamiltoniano de Heisenberg é a simetria de conjugação de carga [6, 40]. Essa simetria ocorre quando o hamiltoniano comuta com o operador de paridade, cujo efeito sobre o spin de uma partícula é sua inversão. A simetria de paridade implica em uma correspondência par a par entre autoestados com os números quânticos  $(E, S, S_z)$  e autoestados com números quânticos  $(E, S, -S_z)$ . Devido a isso, em um sistema dotado desta simetria, pode-se escolher trabalhar com  $S_z \geq 0$  ou  $S_z \leq 0$ . Em nossas pesquisas, trabalhamos com a primeira opção para obter propriedades de interesse do sistema.

Para alguns tipos de cadeias, o modelo de Heisenberg possui ainda simetria de reflexão [6, 40]. O operador de reflexão  $\mathbf{W}$  atuando sobre uma rede no hamiltoniano de Heisenberg tem o seguinte efeito nos spins da cadeia:

$$\mathbf{W}|d_1, d_2, \dots, d_L\rangle = |d_L, d_L - 1, \dots, d_1\rangle \quad (3.28)$$

É importante conhecer e aplicar as simetrias de um hamiltoniano, pois isso reduz bastante o esforço computacional na diagonalização de  $\mathbf{H}$  e na obtenção de propriedades do sistema estudado.

O hamiltoniano de Heisenberg é aplicável a diversos sistemas quânticos de spins, não se limitando apenas a cadeias unidimensionais. Entretanto, nosso alvo de pesquisa é a cadeia  $AB_2$  com acoplamentos de superexchange frustrado, como na equação 1.1 e na figura 1.4. Neste caso, todas as simetrias citadas acima continuam válidas.

Em 2006 e 2008, foi apresentado um estudo com uma cadeia similar a nossa, diferenciando-se apenas pelo fato de haver interações frustrantes entre os elementos da

sub-rede A [1,8]. O sistema exibe transições de fase quânticas em função do termo de acoplamento saindo de uma fase ferrimagnética para uma fase *canted* em  $J_{c1} = 0,34$ , indo depois para uma fase de estados espirais em  $J_{c2} = 0,44$ . Em  $J_{c3} = 0,83$ , verifica-se que o sistema se torna um conjunto de três cadeias antiferromagnéticas desacopladas.

A cadeia  $AB_2$  sem frustração é um sistema bipartido. Uma cadeia bipartida é um sistema que possui acoplamentos apenas entre elementos de sub-redes diferentes. A partir do Teorema de Lieb-Mattis é possível obter o spin total do estado fundamental de qualquer sistema bipartido. No caso da cadeia  $AB_2$ , ela é bipartida porque cada elemento da sub-rede A está acoplado apenas a elementos da sub-rede B, e vice-versa. Segundo este teorema, o spin total do estado fundamental da cadeia  $AB_2$  é dado pela seguinte expressão:

$$S_{LM} = \frac{|N_A - N_B|}{2} = \frac{N_c}{2}, \quad (3.29)$$

onde  $N_A$  = Número de sítios na sub-rede A do sistema;  $N_B$  = Número de sítios na sub-rede B do sistema;  $N_c$  = Número de células unitárias da cadeia  $AB_2$ .

Entretanto, no caso da cadeia  $AB_2$  frustrada, esse teorema não pode mais ser aplicado pelo fato do sistema não ser mais bipartido.

O hamiltoniano de Heisenberg bem como suas simetrias são de importância fundamental para extrairmos as propriedades físicas de interesse da cadeia estudada. Entretanto, para se obter os resultados, faz-se necessária a utilização de métodos numéricos. No capítulo seguinte, trataremos dos métodos numéricos usados em nossas pesquisas.

# Capítulo 4

## Métodos numéricos

### 4.1 Algoritmo de Lanczos

Com o algoritmo de Lanczos [41] é possível obter o estado fundamental e os primeiros estados excitados de uma matriz hamiltoniana de um sistema quântico finito. Devido ao fato deste método requerer apenas que três estados fiquem armazenados na memória, da convergência de menores energias ser rápida e da precisão ser ajustada à precisão de máquina, este algoritmo é o mais usado para o cálculo exato das energias do estado fundamental e primeiros estados excitados de sistemas finitos [1, 6].

O algoritmo é um método que diagonaliza o hamiltoniano através de uma mudança de base que transforma sua representação matricial em uma matriz tridiagonal [1, 6]. A matriz é construída iterativamente. O primeiro passo consiste na escolha de um estado arbitrário  $|\Psi_0\rangle$  normalizado pertencente ao espaço de Hilbert do modelo que está sendo estudado. Depois de escolhido  $|\Psi_0\rangle$ , definimos o estado  $|\Psi_1\rangle$  a partir da aplicação do hamiltoniano no estado inicial. Este processo deve ser repetido até que

o número de estados  $|\Psi_i\rangle$ 's seja igual à dimensão do espaço de Hilbert, permitindo que o hamiltoniano  $\mathbf{H}$  seja representado nesta nova base.

Sabemos da mecânica quântica que é possível escrever qualquer estado pertencente ao espaço de Hilbert na base de autovetores de  $\mathbf{H}$ .

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} a_i |e_i\rangle. \quad (4.1)$$

Escolhendo  $|\Psi_i\rangle = \mathbf{H}^i |\Psi_0\rangle$ , quanto maior for o número de estados  $|\Psi_i\rangle$ s obtidos, maior será o peso dos autoestados de maior energia em sua composição. Após algumas repetições do processo, os estados de menores energias e seus respectivos autovalores estarão perdidos [1]. Para evitar tal problema se deve definir  $|\Psi_1\rangle$  através da relação

$$|\Psi_1\rangle = \mathbf{H}|\Psi_0\rangle - a|\Psi_0\rangle, \quad (4.2)$$

onde  $a$  é uma constante e deve ser tal que minimize a norma de  $|\Psi_1\rangle$ , ou seja:

$$\frac{\partial \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle}{\partial a} = 0.$$

Com o

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \mathbf{H}^2 \rangle_0 - 2a \langle \mathbf{H} \rangle_0 + a^2,$$

temos que

$$\frac{\partial \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle}{\partial a} = -2 \langle \mathbf{H} \rangle_0 + 2a,$$

$$-2 \langle \mathbf{H} \rangle_0 + 2a = 0,$$

ou seja,

$$a = a_0 = \langle \mathbf{H} \rangle_0, \quad (4.3)$$

onde adotamos a notação  $\langle \mathbf{H}^i \rangle_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}^i | \Psi_0 \rangle$ .

A nova base composta pelos  $|\Psi_i\rangle$ 's deve ser uma base normalizada, então,  $|\Psi_1\rangle$  deve ser redefinido como:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{b_1}(\mathbf{H}|\Psi_0\rangle - \langle \mathbf{H} \rangle_0 |\Psi_0\rangle). \quad (4.4)$$

O número  $b_1$  é definido como:

$$b_1 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_1 \rangle.$$

Substituindo  $|\Psi_1\rangle$  pela equação 4.4 obtemos:

$$b_1 = \sqrt{\langle \mathbf{H}^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H} \rangle_0^2}. \quad (4.5)$$

Como  $\mathbf{H}$  é hermitiano, conclui-se que  $b_1$  e qualquer outro  $\langle \Psi_i | \mathbf{H} | \Psi_j \rangle$  será um número real [40]. É fácil mostra que  $|\Psi_1\rangle$  escrito como na equação 4.4 com  $b_1$  dado pela equação 4.5 é ortogonal a  $|\Psi_0\rangle$ . Vamos agora dar continuidade ao processo obtendo outro estado ortogonal a  $|\Psi_0\rangle$  e a  $|\Psi_1\rangle$ . Vamos agora definir  $|\Psi_2\rangle$  como:

$$|\Psi_2\rangle = \mathbf{H}|\Psi_1\rangle - a|\Psi_1\rangle - b|\Psi_0\rangle,$$

com  $a$  e  $b$  tais que  $\langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \mathbf{H}^2 \rangle_1 - 2a\langle \mathbf{H} \rangle_1 - 2b\langle \Psi_1 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle + a^2 + b^2$  seja mínimo.

Para que  $\langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle$  seja mínimo é necessário que  $\delta\langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle = 0$ . Isso é possível apenas se as derivadas parciais de  $\langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle$  em relação a  $a$  e a  $b$  forem nulas. Usando estes resultados, chega-se a:

$$a_1 = \langle \mathbf{H} \rangle_1,$$

$$b_1 = \langle \Psi_1 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle.$$

Então, usando todos os resultados obtidos anteriormente chega-se à conclusão que  $|\Psi_2\rangle$  é dado por:

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{b_2}(\mathbf{H} - \langle \mathbf{H} \rangle_1)|\Psi_1\rangle - b_1|\Psi_0\rangle, \quad (4.6)$$

com  $b_2 = \langle \Psi_2 | \mathbf{H} | \Psi_1 \rangle$ . De modo análogo, obtem-se  $|\Psi_3\rangle$  definido-o inicialmente como:

$$|\Psi_3\rangle = (\mathbf{H} - \langle \mathbf{H} \rangle_2)|\Psi_2\rangle - b_2|\Psi_1\rangle - c|\Psi_0\rangle.$$

Assim como nos casos anteriores,  $c$  deve ser tal que  $\langle \Psi_3 | \Psi_3 \rangle$  seja mínimo. Calculando  $\langle \Psi_3 | \Psi_3 \rangle$ , derivando em relação a  $c$  e igualando esta derivada parcial a zero, obtem-se a seguinte condição para esta constante:

$$c = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_2 \rangle. \quad (4.7)$$

Visto que o operador hamiltoniano é hermitiano podemos fazer  $\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle$ . Usando agora a equação 4.4, vemos que:

$$\langle \Psi_2 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_2 | (b_1|\Psi_1\rangle + \langle \mathbf{H} \rangle_0|\Psi_0\rangle),$$

ou seja,  $c = 0$ , dado que  $|\Psi_2\rangle$  é ortogonal a  $|\Psi_1\rangle$  e a  $|\Psi_0\rangle$ .

Desta maneira, o estado  $|\Psi_3\rangle$  depende apenas de  $|\Psi_2\rangle$  e de  $|\Psi_1\rangle$ , sendo escrito como:

$$|\Psi_3\rangle = \frac{1}{b_3}((\mathbf{H} - \langle \mathbf{H} \rangle_2)|\Psi_2\rangle - b_2|\Psi_1\rangle), \quad (4.8)$$

com  $b_3 = \langle \Psi_3 | \mathbf{H} | \Psi_2 \rangle$ .

Usando as ideias apresentadas acima, chega-se à relação de recorrência utilizada no algoritmo de Lanczos para a obtenção de uma nova base do espaço de Hilbert [1]:

$$|\Psi_i\rangle = \frac{1}{b_i}((\mathbf{H} - a_{i-1})|\Psi_{i-1}\rangle - b_{i-1}|\Psi_{i-2}\rangle), \quad (4.9)$$

com  $a_i = \langle \mathbf{H} \rangle_i$  e  $b_i = \langle \Psi_i | \mathbf{H} | \Psi_{i-1} \rangle$ .

Na base  $\{|\Psi_i\rangle\}$  de Lanczos o operador hamiltoniano  $\mathbf{H}$  tem a forma de uma matriz tridiagonal, como representado abaixo:

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \dots & 0 \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Uma das vantagens computacionais do algoritmo de Lanczos é que na  $i$ -ésima iteração é necessário armazenar apenas os estados  $|\Psi_{i-1}\rangle$ ,  $\mathbf{H}|\Psi_{i-1}\rangle$  e  $|\Psi_{i-2}\rangle$ , possibilitando uma enorme economia de memória para a máquina, comparada com outros algoritmos. Também na  $i$ -ésima iteração, o hamiltoniano será representado por uma matriz tridiagonal, como já dito antes, de dimensão  $i+1$  e terá polinômio característico  $p_i(x)$ . É possível demonstrar que  $p_i(x)$  satisfaz a seguinte relação de recorrência [1]:

$$p_i(x) = (x - a_i)p_{i-1}(x) - b_i^2 p_{i-2}(x)$$

Deste modo, sendo  $p_{i-1}(\epsilon_0) = p_{i-2}(\epsilon_0) = 0$ , dentro de uma precisão mínima desejada, então  $\epsilon_0$  é a menor raiz de  $p_i$  e todos os polinômios seguintes. Isso é muito útil no cálculo da energia do estado fundamental, pois basta gerar a base até que a menor energia da matriz nos dois últimos passos convirja. No algoritmo de Lanczos isso geralmente ocorre em um número relativamente pequeno de interações, independentemente da dimensão do espaço de Hilbert [1].

Além disso, com esses polinômios, é possível mostrar também que:

$$|\Psi_i\rangle = \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\mathbf{H}) |\Psi_0\rangle$$

$$\langle \epsilon_j | \Psi_i \rangle = \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\mathbf{H}) \langle \epsilon_j | \Psi_0 \rangle$$

Ou seja:

$$|\epsilon_j\rangle = \sum_{i=0}^{d-1} \frac{1}{\prod_{k=0}^i \beta_k} p_i(\epsilon_j) |\Psi_i\rangle \quad (4.11)$$

Através dos polinômios  $p_i(x)$  é possível obter os auto estados não normalizados de **H**. Durante o processo de diagonalização do hamiltoniano, pode ocorrer a perda da ortogonalidade da base. Isso ocorre devido a erros de arredondamento. Porém, esta perda não afeta a convergência das auto energias. Além disso, existem algoritmos que reortogonalizam a nova base [1, 6].

Além do algoritmo de Lanczos original, existem algoritmos de Lanczos modificados. Um exemplo é o algoritmo modificado 2 x 2 [42, 43], onde são usados apenas os estados  $|\Psi_1\rangle$  e  $|\Psi_0\rangle$  e a menor energia é usada para reiniciar o processo até que ela não varie, dentro de uma precisão pré-estabelecida. Pode-se citar também o algoritmo de Lanczos modificado 4 x 4 [42, 43], onde são usados quatro estados para diagonalizar o hamiltoniano.

Como dito antes, através do método de Lanczos é possível estudar propriedades dinâmicas do hamiltoniano de cluster finito [6]. Através dessa técnica é possível realizar cálculos precisos da função de correlação em termos da energia e do momento, especialmente observados em experimentos de espalhamento, como no espalhamento de Neutron, permitindo um estudo da dinâmica de spins.

O fato do algoritmo de Lanczos permitir o cálculo de propriedades dinâmicas possibilita o cálculo de algumas quantidades em temperatura finita [6]. Para este estudo geralmente se usa uma variação do algoritmo de Lanczos, o método de Lanczos de temperatura finita FTLM (do inglês, *finite-temperature Lanczos method*) desenvolvido por Jaklic e Prelovsek [44].

Apesar do algoritmo de Lanczos ser extremamente útil, ele se mostra inviável

quando estamos lidando com clusters contendo poucas dezenas de sítios, visto que a dimensão do espaço de Hilbert cresce exponencialmente com o número de sítios na rede requerendo uma capacidade de memória de máquina incomum. Para minimizar este problema, tem-se utilizado o método de Lanczos truncado, onde se aumenta e diminui o espaço de Hilbert trabalhado e se toma apenas alguns estados da base. A eficácia deste método depende muito do tipo de sistema que está sendo estudado [6, 44].

## 4.2 Grupo de renormalização da matriz densidade (DMRG)

O grupo de renormalização da matriz densidade [45,46] (DMRG, do inglês, *Density matrix renormalization group*) é um método aproximativo onde seu aspecto chave está em uma truncagem seletiva do espaço de Hilbert descartando-se estados da base menos significativos para a obtenção da energia do estado fundamental. A idéia central consiste em iniciar com um sistema pequeno e aumentar o tamanho do sistema sem aumentar a dimensão do espaço de Hilbert associado.

O DMRG é mais comumente aplicado ao estudo de cadeias quase-unidimensionais fortemente correlacionadas de spins ou de cargas elétricas. Entretanto, devido a sua versatilidade, o método pode ser aplicado a campos muito longe de sua origem como a física tridimensional de pequenos grãos, problemas de mecânica estatística clássica e quântica no equilíbrio e fora do equilíbrio, além de química quântica para moléculas de tamanho pequeno e tamanho médio [7]. O método pode ser aplicado ainda a hamiltonianos bidimensionais no espaço real e na obtenção de propriedades dinâmicas [6, 7].

O DMRG foi desenvolvido após uma análise feita por White e Noack da falha do grupo de renormalização de espaço real de Wilson na obtenção de resultados quantitativamente aceitáveis para as propriedades de mais baixa energia de problemas de muitos corpos [47]. Na aproximação de Wilson o sistema consiste inicialmente de um bloco de sítios de tamanho (pequeno) fixo. Este bloco é então unido a outro bloco, ou seja, o tamanho do sistema dobra e a dimensão do espaço de Hilbert também aumenta. Para fazer a dimensão do espaço de Hilbert voltar ao seu tamanho inicial procede-se com uma truncagem na base onde são tomados apenas os estados que possuem autoenergias abaixo de um determinado limiar. O processo de crescimento e truncagem se repete até a convergência da energia do estado fundamental. Esse algoritmo mostrou-se muito efetivo no modelo de Kondo apesar de não se ter a mesma efetividade em problemas de muitos corpos [6, 46, 47].

No DMRG, busca-se obter uma base com menor dimensão pré-definida capaz de representar o estado fundamental de um hamiltoniano em um espaço com simetrias bem definidas. Assim como na aproximação de Wilson, faz-se uma redução ou truncagem da base durante os passos para obtenção da energia do estado fundamental, porém, no DMRG, esta truncagem é feita de modo diferente. Considere inicialmente o sistema sendo um bloco de sítios, como na figura 4.1,  $B_l$  de tamanho  $l$ . Supondo que este bloco possui espaço de Hilbert de dimensão  $M^l$  e pode ser representado por estados  $\{|m_l\rangle\}$ , com  $m_l = 1, 2, 3, \dots, M^l$ . Nesta base, o hamiltoniano  $\mathbf{H}_l$  terá elementos de matriz dados por  $\langle m_l | \mathbf{H} | m_l \rangle$ .

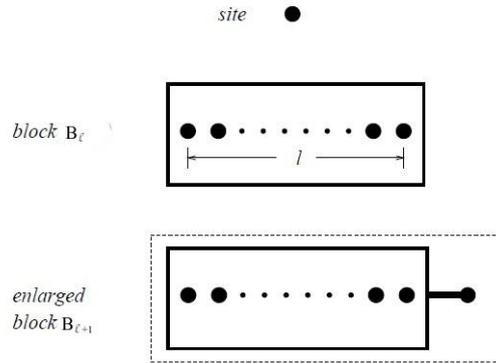


Figura 4.1: Ilustração para o sítio, o bloco de sítios e o bloco aumentado que são usados na obtenção de propriedades de interesse a partir do DMRG, figura extraída da referência [6].

O próximo passo consiste em aumentar o tamanho do sistema através da adição de um sítio  $S_l$  ao bloco  $B_l$ . Supondo que o sítio possui espaço de Hilbert de dimensão  $T^l$  sendo representado na base  $\{|\phi_l\rangle\}$ , onde  $\phi_l = 1, 2, 3, \dots, T^l$ . Após a adição, o bloco aumentado  $B_{l+1}$  passa a ser descrito pela base  $\{|m_l\phi_l\rangle\} = \{|m_l\rangle \otimes |\phi_l\rangle\}$ . O que se faz agora é unir o novo sistema (o bloco aumentado  $B_{l+1}$ ) a outro bloco aumentado  $B_{r+1}$ , chamado de ambiente em linguagem de mecânica estatística, de tal modo que tenhamos agora um superbloco (o universo), figura 4.2, cujo espaço de Hilbert é completamente mapeado através da base  $\{|m_l\phi_lm_r\phi_r\rangle\} = \{|m_l\rangle \otimes |\phi_l\rangle \otimes |m_r\rangle \otimes |\phi_r\rangle\}$ .

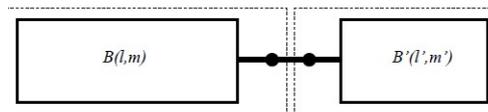


Figura 4.2: Superbloco (universo) obtido a partir de dois blocos aumentados (o sistema e o ambiente). Figura extraída da referência [6].

Como o objetivo do método consiste em estudar as propriedades do estado de

menor energia de um sistema de muitos corpos, procede-se agora com a obtenção do estado fundamental na base do superbloco através de diagonalização exata. Nesta base o estado fundamental  $|\Psi_0\rangle$  pode ser escrito como:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{m_l}^{M^l} \sum_{\phi_l}^{T^l} \sum_{\phi_r}^{T^r} \sum_{m_r}^{M^r} \alpha_{m_l\phi_lm_r\phi_r} \{|m_l\phi_lm_r\phi_r\rangle\}. \quad (4.12)$$

A partir da obtenção de  $|\Psi_0\rangle$ , o próximo passo consiste em realizar uma truncagem na base do sistema  $B_l$  filtrando os estados menos relevantes na obtenção do estado fundamental do superbloco. Porém, antes vamos reescrever  $|\Psi_0\rangle$  da forma abaixo:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_i^{N^l} \sum_j^{N^r} \alpha_{ij} |ij\rangle, \quad (4.13)$$

onde  $N^l = M^l \times T^l$  e  $N^r = M^r \times T^r$ .

Os estados  $|i\rangle = |m_l\phi_l\rangle$  e  $|j\rangle = |m_r\phi_r\rangle$  formam uma base para o bloco aumentado da esquerda e da direita, respectivamente. Além disso, nas equações 4.12 e 4.13 estamos considerando que  $|\Psi_0\rangle$  é normalizado.

A partir das equações 4.12 e 4.13, pode-se construir a matriz densidade correspondente ao estado fundamental:

$$\hat{\rho} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|. \quad (4.14)$$

O operador densidade  $\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  representa o estado de um sistema e possui as seguintes características:

1.  $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$ ;
2.  $\langle\Psi|\hat{\rho}|\Psi\rangle > 0$ , para todo  $|\Psi\rangle$ ;
3.  $Tr(\hat{\rho}) = 1 = \sum_i p_i$ ;

4.  $Tr(\hat{\rho}^2) \leq 1$ , com a igualdade ocorrendo apenas se o sistema é puro;
5.  $Tr(\hat{\rho}\mathbf{A}) = Tr(\mathbf{A}\hat{\rho})$ , onde  $\mathbf{A}$  é qualquer observável.

Tendo  $\hat{\rho}$ , construímos a matriz densidade reduzida para o sistema (bloco aumentado da esquerda), dada por:

$$\hat{\rho}_l = Tr_r \hat{\rho} = \sum_j \langle j | \hat{\rho} | j \rangle. \quad (4.15)$$

A matriz densidade reduzida  $\hat{\rho}_l$  exerce um papel fundamental na truncagem, pois os estados mantidos serão os autoestados de  $\hat{\rho}_l$  com maior grau de emaranhamento. Do ponto de vista de teoria de informação quântica, o espaço de Hilbert do superbloco  $\Gamma_{SB}$  é um sistema bipartido pois  $\Gamma_{SB} = \Gamma_{B_{l+1}} \otimes \Gamma_{B_{r+1}}$ , com  $\Gamma_{B_{l+1}}$  e  $\Gamma_{B_{r+1}}$  sendo respectivamente os espaços de Hilbert dos blocos da esquerda e da direita. É preciso notar também que o estado fundamental definido como nas equações 4.12, 4.13 e 4.14 é um estado puro, mas emaranhado [48]. Levando em consideração tais afirmações podemos reescrever a matriz densidade (Equação 4.14) usando a decomposição de Schmidt [49]. Para isso vamos redefinir a expressão 4.13 a partir de uma decomposição de valor singular [7, 50]. Considere agora  $\alpha_{ij}$  uma matriz com dimensão  $(N^l \otimes N^r)$ . É possível mostrar que  $\alpha_{ij}$  pode ser escrita como:

$$\hat{\alpha} = UDV^T \quad (4.16)$$

A matriz  $U$  é uma matriz unitária  $(N^l \times N^r)$ ,  $D$  é uma matriz diagonal de dimensão  $\min(N^l, N^r) \times \min(N^l, N^r)$  com  $D_{\alpha,\alpha} = \sqrt{w_\alpha}$  e  $V^T$  é uma matriz transposta e também unitária [7]. Substituindo estes resultados na expressão 4.13, temos:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N^l} \sum_{\alpha}^{\min(N^l, N^r)} \sum_{j=1}^{N^r} U_{i,\alpha} \sqrt{w_\alpha} V_{\alpha,j}^T |ij\rangle,$$

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N^l} (U_{i,\alpha}|i\rangle) \sum_{\alpha}^{\min(N^l, N^r)} \sqrt{w_{\alpha}} \sum_{j=1}^{N^r} (V_{j,\alpha}|j\rangle).$$

Vamos agora definir

$$N_{Schmidt} = \min(N^l, N^r),$$

$$|w_{\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^{N^l} U_{i,\alpha}|i\rangle,$$

$$|w'_{\alpha}\rangle = \sum_{j=1}^{N^r} V_{j,\alpha}|j\rangle.$$

Aplicando estas definições na equação anterior, temos:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} \sqrt{w_{\alpha}} |w_{\alpha}\rangle |w'_{\alpha}\rangle. \quad (4.17)$$

A equação acima é a decomposição de Schmidt para o estado fundamental do superbloco. A matriz densidade associada com  $|\Psi_0\rangle$  na decomposição de Schmidt será dada por:

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} \sum_{\beta}^{N_{Schmidt}} \sqrt{w_{\alpha} w_{\beta}} |w_{\alpha} w'_{\alpha}\rangle \langle w_{\beta} w'_{\beta}|. \quad (4.18)$$

Note que  $\{w_{\alpha}\}$  são os autovalores da matriz densidade e  $N_{Schmidt}$  é a dimensão do espaço de Hilbert do superbloco após a decomposição de Schmidt. Perceba que foi possível escrever a matriz densidade como na equação 4.18 apenas porque estamos lidando com um caso bipartido. A partir da equação anterior, obtemos a matriz densidade reduzida associada com o sistema já diagonalizada efetuando o traço parcial nos autoestados do ambiente (bloco aumentado da direita). Ou seja:

$$\hat{\rho}_l = \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} w_{\alpha} |w_{\alpha}\rangle \langle w_{\alpha}|. \quad (4.19)$$

Tendo a matriz densidade reduzida dada pela expressão acima, procede-se com a truncagem. Neste processo, são mantidos apenas os autoestados da matriz densidade

reduzida que favorecem o máximo emaranhamento possível ao estado fundamental do superbloco. Para saber quais autoestados são estes, utiliza-se uma medida de emaranhamento.

Tendo em vista que o estado fundamental representado pela equação 4.18 é emaranhado e que o superbloco, à luz da teoria de informação quântica, é bipartido, podemos usar a entropia de von Neumann como medida para descobrir os autoestados que favorecem o maior grau de emaranhamento no superbloco. É possível mostrar que se um dado estado bipartido for puro e emaranhado as entropias de von Neumann das matrizes densidades reduzidas são iguais e diferentes de zero. Esta mesma grandeza não pode ser utilizada como medida de emaranhamento para estados não puros, pois encontraríamos  $S(\hat{\rho}_l) \neq 0$  mesmo sem emaranhamento. Dado um operador densidade  $\hat{\rho}$ , podemos definir a entropia de von Neumann como:

$$S(\hat{\rho}) = -Tr(\hat{\rho} \log_2 \hat{\rho}) \quad (4.20)$$

Para os blocos aumentados, deveremos ter:

$$S(\hat{\rho}_l) = -Tr_l(\hat{\rho}_l \log_2 \hat{\rho}_l) = - \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} w_{\alpha} \log_2 w_{\alpha}$$

$$S(\hat{\rho}_r) = -Tr_r(\hat{\rho}_r \log_2 \hat{\rho}_r) = - \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} w_{\alpha} \log_2 w_{\alpha}$$

Ou seja, teremos  $S(\hat{\rho}_l) = S(\hat{\rho}_r) \neq 0$ . Mostrando que há emaranhamento entre os blocos aumentados. Portanto, podemos definir como medida de emaranhamento após a truncagem a entropia de von Neumann aplicada à matriz densidade reduzida:

$$S(\hat{\rho}_l) = -Tr_l(\hat{\rho}_l \log_2 \hat{\rho}_l) \quad (4.21)$$

A fim de maximizar o emaranhamento, devemos então escolher os maiores autovalores da matriz densidade reduzida, de modo que, dado  $|x_{\alpha}\rangle$ , o termo  $-w_{\alpha} \log_2 w_{\alpha}$

seja máximo. Esta mesma medida de emaranhamento não pode ser aplicada a estados mistos, pois mesmo não havendo emaranhamento, seria possível obter um valor diferente de zero para a entropia de von-Neumann.

Apesar da entropia de von Neumann ser indicada para medir o emaranhamento de um sistema bipartido, ela não é a única medida de emaranhamento aplicável ao grupo de renormalização da matriz densidade. Pode-se usar a entropia de formação para quantificar o emaranhamento ou até a entropia relativa de Kullback-Leibler [48].

A truncagem no espaço de Hilbert acarreta um erro em quantidades locais tais como a magnetização e a densidade de energia. Considere por exemplo um operador  $\mathbf{A}$  atuando no sistema (bloco aumentado da esquerda). O valor esperado de  $\mathbf{A}$  na base de auto-estados da matriz densidade reduzida associada ao sistema será:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{Tr}_l \hat{\rho} \mathbf{A} = \sum_{\alpha=1}^{N^l} w_{\alpha} \langle w_{\alpha} | \mathbf{A} | w_{\alpha} \rangle. \quad (4.22)$$

Após a truncagem, a dimensão do espaço de Hilbert é reduzida e o valor esperado de  $\mathbf{A}$  é dado por:

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{approx} = \sum_{\alpha=1}^{N_{Schmidt}} w_{\alpha} \langle w_{\alpha} | \mathbf{A} | w_{\alpha} \rangle. \quad (4.23)$$

O erro no valor esperado associado com a truncagem no espaço de Hilbert é dado por:

$$|\mathbf{A}_{approx} - \mathbf{A}| \leq \sum_{\alpha > N_{Schmidt}}^{N^l} w_{\alpha} |\mathbf{A}| = \epsilon_p |\mathbf{A}|, \quad (4.24)$$

onde  $\epsilon_p$  é o erro devido à truncagem [1, 7], denominado peso descartado e dado por:

$$\epsilon_p = 1 - \sum_{\alpha}^{N_{Schmidt}} w_{\alpha} \quad (4.25)$$

Após a truncagem do espaço de Hilbert feita no sistema, o procedimento associado com o algoritmo se repete, unindo o novo bloco de sítios formado pelo bloco

aumentado do passo anterior a um sítio, formando um novo bloco aumentado (novo sistema). Feito isso, une-se o sistema a outro bloco aumentado para formar novamente um superbloco. A partir deste ponto, mais uma vez efetua-se uma truncagem no espaço de Hilbert para que sua dimensão volte ao tamanho máximo pré-definido.

Existem dois critérios para a finalização do crescimento do tamanho do sistema no algoritmo DMRG. Baseado nestes critérios, separa-se o algoritmo basicamente em dois tipos: DMRG de tamanho infinito e o DMRG de tamanho finito. Em ambos, o método se inicia com os passos relatados acima, o que se tem diferente é o critério de finalização.

Um dos algoritmos do grupo de renormalização da matriz densidade é o DMRG de tamanho infinito. Neste método, o sistema cresce até que um tipo de densidade (magnetização, densidade de energia, etc) convirja. Porém, o processo de crescimento deixa marcas (erros) que muitas vezes acabam por interferir na interpretação dos resultados obtidos à medida que o sistema cresce [1]. Devido a isso, o DMRG de tamanho infinito é pouco utilizado em comparação com o DMRG de tamanho finito.

O DMRG de tamanho finito é mais usado pois nele os erros relacionados com o processo de crescimento (erros de ambiente) são reduzidos. No DMRG de tamanho finito define-se um tamanho máximo para o sistema. O superbloco irá crescer até que um tamanho  $L$  pré-estabelecido seja alcançado. Enquanto o superbloco não atingir o tamanho  $L$ , o algoritmo é idêntico ao de tamanho infinito. Nos passos subsequentes, o que se busca é eliminar os erros de ambiente produzidos no processo de truncagem. Isso é feito a partir de diversos ciclos do algoritmo de tamanho finito denominados varreduras (*sweeps*), esse processo está descrito na figura 4.3.

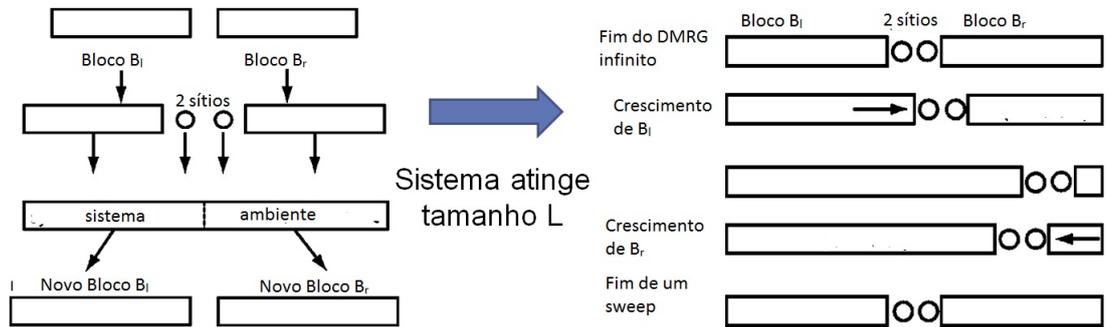


Figura 4.3: Ilustração dos passos do DMRG de tamanho finito. Figura obtida a partir de [7].

Como dito anteriormente, uma varredura é um processo cíclico que ocorre no DMRG de tamanho finito. Em um desses ciclos, realiza-se o crescimento de um dos blocos (o bloco  $B_l$ , por exemplo) sem que o superbloco aumente de tamanho, o que acaba por sua vez diminuindo o tamanho do outro bloco (o bloco  $B_r$ , por exemplo). O bloco da esquerda, por exemplo, será aumentado até o tamanho máximo permitido  $T_l = L - 2 - 1$ , onde o 2 se refere aos dois sítios isolados nos extremos dos blocos aumentados. Em cada passo do crescimento de  $B_l$ , a truncagem é realizada apenas neste bloco. A partir do ponto em que o número de sítios no bloco da direita é 1, os papéis se invertem e realiza-se o crescimento de  $B_r$  e diminui-se o tamanho de  $B_l$  com a truncagem sendo agora realizada no bloco da direita. Quando os blocos da esquerda e da direita são otimizados em todos os comprimentos possíveis se termina um ciclo, ou seja, realiza-se uma varredura (figura 4.3). Após alguns varredura os erros de ambiente são eliminados, restando apenas um erro associado com o processo de truncagem (peso descartado). Depois de efetuar os cálculos para tamanhos  $L$  diferentes, o limite termodinâmico é obtido através de um *ansatz* para a dependência das grandezas de interesse com o tamanho do sistema.

Neste trabalho, fizemos uso do método de diagonalização exata de Lanczos com

condições periódicas de fronteira para estudar uma cadeia com 8 células unitárias e do DMRG de tamanho finito com condição de fronteira aberta para estudar sistemas com 21 células unitárias e com 67 células unitárias.

## Capítulo 5

# Ferrimagnetos frustrados em campo nulo

### 5.1 Análise de excitações

A cadeia  $AB_2$  apresenta três modos de onda de spin, sendo um destes modos antiferromagnético, AF, que aumenta o spin do estado fundamental [51], e os outros dois ferromagnéticos, F1 e F2, que diminuem o spin do estado fundamental [51]. O modo antiferromagnético é definido como  $\Delta E_{S_+}(q) = E(S^z = S_g + 1, q) - E_{GS}$  e os dois modos ferromagnéticos por  $\Delta E_{S_-}(q) = E(S^z = S_g - 1, q) - E_{GS}$ ; onde  $E_{GS}$  é a energia do estado fundamental e  $E(S^z = S_g \pm 1, q)$  é a menor energia no setor  $S^z, q$  com vetor de onda da rede  $q = \frac{2\pi l}{N_c}$  [1, 13],  $l = 1, 2, 3, \dots, N_c - 1$ . Na figura 5.1, temos uma ilustração de cada modo da cadeia  $AB_2$ .

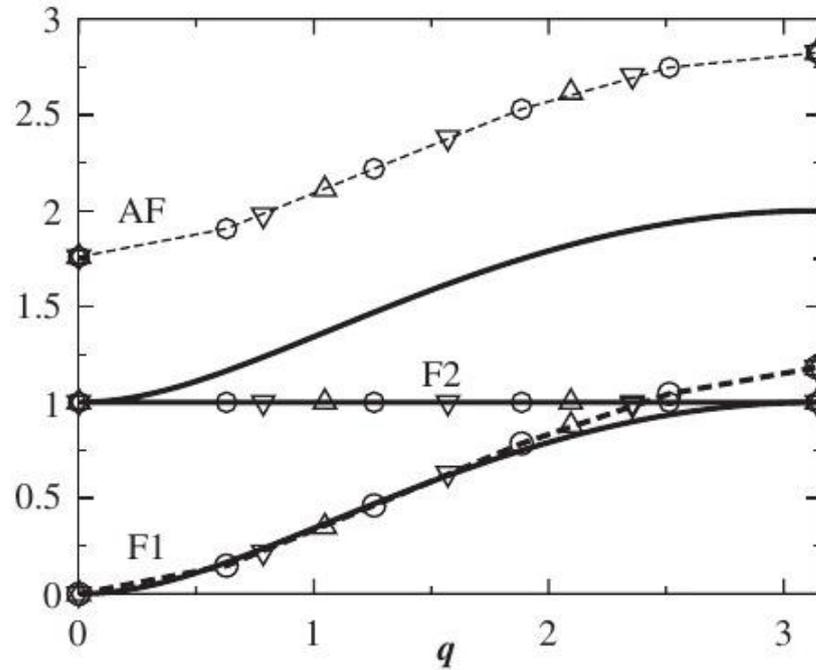


Figura 5.1: Modos de excitação de onda de spin para as cadeias  $AB_2$ . Resultados numéricos obtidos por [1] para  $N_c = 10$  (círculos), 8 (triângulo para baixo) e 6 (triângulo para cima) no modelo de Heisenberg. Linhas sólidas são resultados de teoria de onda de spin linear. Imagem retirada de [1].

Na cadeia  $AB_2$ , o modo AF possui *gap*  $\Delta_{S_+}$ . Em [1, 13], é feito um cálculo deste *gap* através do grupo de renormalização da matriz densidade e o resultado obtido é  $\Delta_{S_+} = 1,7591J_1$ , este *gap* AF é responsável por um plateau na curva da magnetização em função do campo magnético [13]. O modo ferromagnético F1, por outro lado, não possui *gap* e está relacionado com a quebra espontânea de simetria do tipo  $SU(2)$ . Como é possível perceber na figura 5.1, na cadeia  $AB_2$ , o modo F2 é *flat*, diferentemente de AF e F1 que são dispersivos, e tem *gap*  $\Delta_{S_-} = 1.0004J_1$  [1, 13]. Esta excitação acarreta na quebra espontânea de simetria de translação e no desacoplamento da cadeia [1]. Este modo também tem papel chave nos resultados deste trabalho.

O modo *flat* F2 possui um singleto entre os spins B de uma célula unitária da rede e este singleto é localizado. Entretanto, na cadeia  $AB_2$  frustrada, quando  $J$  varia, o singleto se torna itinerante, o modo *flat* se torna dispersivo e o *gap*  $\Delta_{S_-}$  decresce até se anular em um valor crítico de  $J$ , onde ocorre a condensação de um mágnon ao estado fundamental. Além disso, não é possível aplicar mais nesta cadeia o teorema de Lieb-Mattis para prever o spin total do estado fundamental.

Na figura 5.2, mostramos a mais baixa energia de excitação e do estado fundamental em função do número de onda  $k$  em uma cadeia  $AB_2$  com oito células unitárias através do algoritmo de diagonalização exata de Lanczos para valores de  $J$  antes e após a condensação de um mágnon no estado fundamental. Calculamos a diferença entre as energias de cada setor de número de onda  $k$  e a energia do estado fundamental.

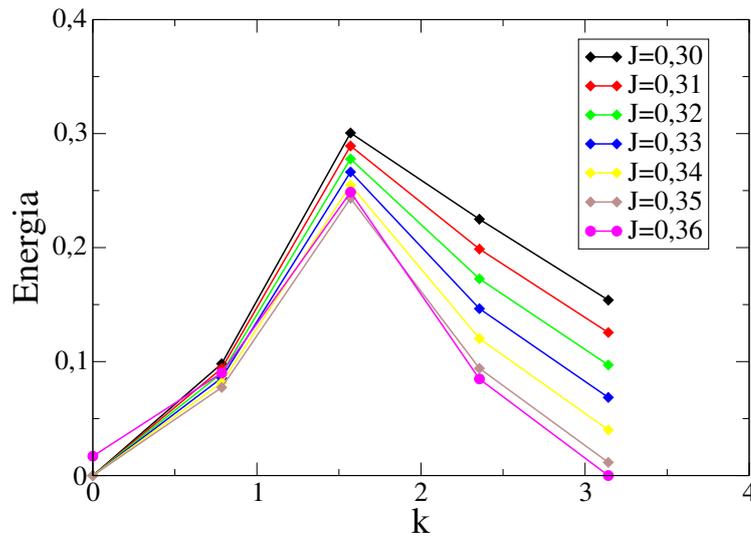


Figura 5.2: Excitações de mais baixa energia em função do número de onda  $k$ .

O três primeiros pontos de cada curva para cada valor de  $J$  representam estados tripletos em elementos da subrede B enquanto os dois últimos possuem ao menos um estado singleto. Entretanto, como  $J$  é diferente de zero, este singleto é itinerante na

rede. Como é possível perceber, até  $J = 0,35$ , o estado fundamental do sistema está em  $k = 0$ , possuindo apenas tripletos. Porém, para  $J = 0,36$ , o estado fundamental é localizado em  $k = \pi$ . Ou seja, agora o estado fundamental possui um singlete na subrede B, como indicado na figura 5.3. Isso caracteriza a ocorrência de uma transição de fase em  $J_{c1} \approx 0,35$  pois entre este valor do termo de acoplamento e  $J = 0,36$ , percebemos que um mágnon se condensa no estado fundamental do sistema. Devido a esta condensação, para  $J = J_{c1}$ , espera-se que o spin total do estado fundamental diminua.

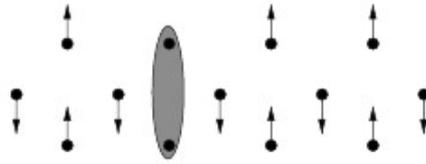


Figura 5.3: Ilustração do estado fundamental da cadeia após a condensação de um mágnon no estado fundamental. Imagem extraída de [8].

Para  $J > J_{c1}$  já sabemos que a população de singletos no estado fundamental não é zero. Então, vale a pena estudar o número de singletos no estado fundamental em termos do termo de acoplamento  $J$ . O número de singletos no estado fundamental é obtido a partir das correlações entre os spins da subrede B.

## 5.2 Densidade e número de singletos no estado fundamental

Após a transição de fase em  $J = J_{c1}$ , espera-se que, variando o termo de acoplamento, um número maior de mágnons se condense no estado fundamental do sistema em uma condensação similar à condensação de Bose-Einstein, porém, unidimensional,

de modo similar ao ocorrido na cadeia  $AB_2$  frustrada com acoplamentos competitivos também na subrede A [8]. Sendo assim, a população de singletos no estado fundamental do sistema aumenta com o aumento de  $J$ . A fim de investigar este fato, fizemos gráficos do número de singletos no estado fundamental em função do termo de acoplamento com resultados numéricos obtidos para uma cadeia de 8 células unitárias usando diagonalização exata e para mais duas cadeias, uma com 21 e outra com 67 células unitárias, com DMRG. O gráfico está normalizado em termos do número de células unitárias de cada sistema. O número de singletos para cada valor de  $J$  foi obtido em cada caso através da seguinte expressão:

$$N_S = \sum_{l=1}^{N_c} \langle \eta_l \rangle, \quad (5.1)$$

onde  $\langle \eta_l \rangle$  é o valor médio da densidade de singletos no estado fundamental do sistema. Em termos da correlação entre spins em uma determinada célula unitária, a densidade de singletos é dada por:

$$\langle \eta_l \rangle = \sum_{l=1}^{N_c} \frac{1}{4} - \langle S_{B_1} \cdot S_{B_2} \rangle_l. \quad (5.2)$$

Portanto, o número de singletos no estado fundamental pode ser escrito como:

$$N_S = \sum_{l=1}^{N_c} \frac{1}{4} - \langle S_{B_1} \cdot S_{B_2} \rangle_l. \quad (5.3)$$

No gráfico da figura 5.4 também foi traçada uma curva para o número de singletos no estado fundamental em termos de  $J$  considerando o análogo clássico da cadeia de interesse. No capítulo seguinte, serão dados mais detalhes sobre os cálculos associados ao sistema clássico.

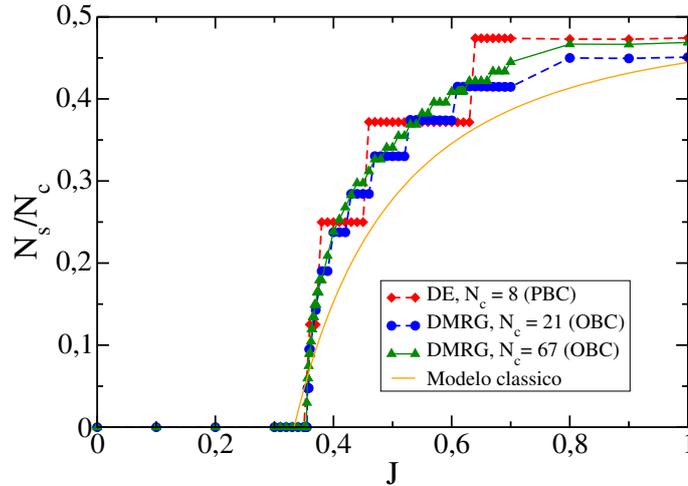


Figura 5.4: Densidade de singletos no estado fundamental obtido com diagonalização exata, DMRG e através do mapeamento do modelo clássico.

Observando os resultados obtidos, percebe-se que, mesmo o termo de acoplamento sendo diferente de zero, não há população de singletos no estado fundamental, ou seja, o estado fundamental do sistema continua sendo ferrimagnético mas não se enquadra nas condições estabelecidas para a aplicação do teorema de Lieb-Mattis. Entretanto, quando se tem  $J > J_{c1} = 0.35$ , os resultados numéricos mostram uma população de singletos não-nula no estado fundamental, com um número crescente à medida que o termo de acoplamento relativo cresce. Naturalmente, sistemas maiores terão curvas mais suaves devido a sua maior proximidade do limite termodinâmico.

Calculando  $S_{B1} \cdot S_{B2}$  em um sistema clássico e substituindo na equação 5.3, obtemos um resultado não-nulo para  $J > J_{c1} = 0.33$ , indicando uma transição de fase neste ponto. Este resultado é relativamente próximo ao que foi obtido numericamente e que será discutido em detalhes posteriormente.

Como dito na seção anterior, a condensação de mágnons no estado fundamental e o conseqüente surgimento de singletos é um indício que uma transição de fase

quântica ocorre na cadeia quando  $J = J_{c1} = 0.35$ . O sistema passa de uma fase ferrimagnética com spin  $1/2$  por célula unitária para uma fase *canted*, onde o spin por célula unitária passa a ser menor que  $1/2$ . Além disso, analisando os resultados da figura 5.4, é possível notar também que, para  $J \approx 0,6$ , o número de singletos no estado fundamental em todos os sistemas muda seu comportamento, variando menos. Para valores maiores de  $J$ , o número de singletos passa a ser aproximadamente constante. Esses resultados são um indício de outra transição de fase quântica no sistema.

A fim de investigar justamente como se comporta o número de singletos no estado fundamental com o aumento do termo de acoplamento, foi feito um gráfico diferente para o sistema com 67 células unitárias. A figura 5.5 mostra que, após o ponto crítico  $J_{c1}$ , o número de singletos cresce de modo aproximadamente quantizado. Entretanto, para  $J \approx 0.6$ , essa quantização começa a ser perdida e o número de singletos passa a variar de modo diferente. Pode-se dizer que, assim como em outros estudos da cadeia  $AB_2$  com frustração geométrica, essa ausência de quantização no número total de singletos indica a ocorrência de uma segunda transição de fase no sistema [8].

Também foi feito no mesmo gráfico uma comparação entre os resultados obtidos numericamente e o modelo clássico, onde é possível perceber que no modelo clássico, além do ponto crítico  $J_{c1}$  ser ligeiramente diferente, o número de singletos cresce de modo menos acentuado que nos resultados numéricos.

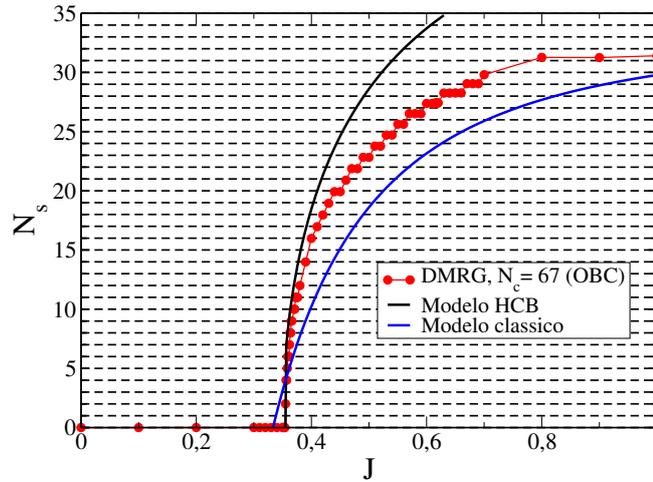


Figura 5.5: Número de singletos no estado fundamental em função de  $J$ . Resultados obtidos com DMRG, aproximação de bósons de núcleo duro, HCB (do inglês, *Hard Core Bosons*) e através do mapeamento do modelo clássico.

Foram utilizados também resultados para o número de singletos no estado fundamental obtidos a partir de um mapeamento do hamiltoniano de Heisenberg em um modelo de bósons de núcleo duro (HCB, do inglês *hard core bosons*), que será visto em detalhes na próxima subseção, e estes resultados foram comparados com os dados numéricos para a cadeia com 67 células unitárias, como é possível notar na figura 5.5. Através deste modelo, estimamos o valor do termo de acoplamento onde ocorre a primeira transição de fase e obtivemos  $J_{c,1} \approx 0,3335$ , um valor próximo aos resultados numéricos ( $J_{c,1} = 0,35$ ). Além disso, percebe-se que, na fase *canted*, para  $J$  próximo à primeira transição de fase, os resultados do modelo HCB são bastante similares aos resultados numéricos, entretanto, à medida que  $J$  cresce o modelo vai se tornando menos preciso em relação ao que se obteve numericamente. Ou seja, o modelo HCB possui maior eficácia em situações onde o número de singletos é pequeno, no regime de alta diluição, portanto:  $N_S \ll N_c$ .

Através dos dados numéricos, foi realizado um estudo da distribuição de singletos ao longo da cadeia do sistema com 67 células unitárias, ou seja, estudou-se a densidade de singletos em função da célula unitária  $N_c$ . Para calcular a densidade de singletos, utilizamos as correlações entre spins da subrede B de uma mesma célula unitária, assim como fizemos para obter o número de singletos no estado fundamental. As análises foram feitas para dois valores diferentes do termo de acoplamento,  $J = 0,355$  que é mais próximo da primeira transição de fase, quando o número de singletos no estado fundamental é mais diluído com apenas 2 estados desse tipo, e  $J = 0,357$ , onde se tem uma população de singletos um pouco maior com quatro singletos no estado fundamental do sistema. Também se utilizou mais uma vez o modelo de bósons de núcleo duro com  $N_S = 2$  e  $N_S = 4$  para comparar com os resultados obtidos numericamente. Todos os resultados estão dispostos na figura 5.6.

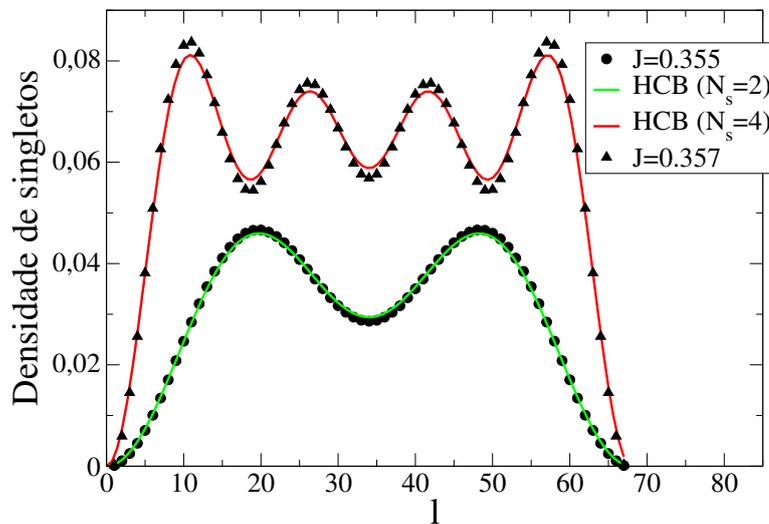


Figura 5.6: Densidade de singletos em função da posição da célula unitária

É possível notar que para  $J = 0,355$ , os resultados numéricos e a curva do modelo HCB são praticamente idênticos, diferentemente de quando  $J = 0,357$ , onde já é

possível perceber algumas diferenças entre o modelo e a cadeia  $AB_2$ . Isso ocorre porque durante a construção do modelo de bósons de núcleo duro, o sistema é sempre visto como no regime altamente diluído, ou seja, a interação entre bósons é desprezada, o que não é verdade para valores de  $J$  mais afastados de  $J_{c1}$ .

Além disso, em ambos os casos, a figura 5.6 também nos fornece as regiões da cadeia onde há uma maior probabilidade de se encontrar singletos. Deve-se notar que as probabilidades são maiores em regiões igualmente afastadas e isso ocorre devido à repulsão entre os singletos.

### 5.2.1 Modelo de Bósons de Núcleo Duro (HCB)

A partir dos resultados numéricos, é possível construir um hamiltoniano efetivo com características clássicas e quânticas a fim de estudar a natureza quântica da primeira transição de fase do sistema. Estamos interessados em estudar as mudanças provocadas no sistema com a adição de bósons singletos ao estado fundamental. Neste modelo são desconsideradas as possíveis mudanças na cadeia devido às variáveis de spin da sub-rede A à medida que  $J$  varia, ou seja, o sistema de interesse é visto como sendo similar a uma cadeia escada com duas linhas de spin meio e, a partir desta consideração, chega-se a um hamiltoniano efetivo. Considere o número de singletos no estado fundamental sendo dado por:

$$N_s = \sum_{l=1}^{N_c} \eta_l, \quad (5.4)$$

onde  $\eta_l$  é a densidade de singletos no estado fundamental dada por 5.2.

O hamiltoniano de Heisenberg, dado pela equação 1.1, pode ser separado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \mathbf{H}_{AB_2} + \mathbf{H}_B, \\ \mathbf{H}_{AB_2} &= \sum_{l=1}^{N_c} \left[ \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{A}_l \cdot (\mathbf{B}_{\alpha,l} + \mathbf{B}_{\alpha,l-1}) \right], \\ \mathbf{H}_B &= J(\mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l} + \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{B}_{\alpha,l} \cdot \mathbf{B}_{\alpha,l+1}).\end{aligned}$$

É possível mostrar que, com um singlete adicionado ao estado fundamental, a parte do hamiltoniano da cadeia  $AB_2$  sem frustração ( $J = 0$ ) sofre um incremento de  $\Delta_{S-}$  relacionado com modo de excitação ferromagnético F2 [1]. Sendo assim, a energia associada será:

$$E_{AB_2} = E_0(J)N_c + \Delta_{S-}, \quad (5.5)$$

onde  $E_0(J)$  é a energia do estado fundamental.

Percebe-se também que  $\mathbf{H}_B$  tem a mesma forma do hamiltoniano de uma cadeia do tipo escada [1, 10, 11, 52]. Com isso, sugere-se proceder com a seguinte mudança de variável:

$$\mathbf{B}_l = \mathbf{B}_{1,l} + \mathbf{B}_{2,l},$$

$$\mathbf{D}_l = \mathbf{B}_{1,l} - \mathbf{B}_{2,l}.$$

É possível mostrar que, a menos de uma constante, com essas mudanças de variá-

vel,  $\mathbf{H}_B$  toma a seguinte forma:

$$\mathbf{H}_B = \frac{J}{2} \left( \sum_l \mathbf{B}_l^2 + \sum_l \mathbf{B}_l \cdot \mathbf{B}_{l+1} + \sum_l \mathbf{D}_l \cdot \mathbf{D}_{l+1} \right), \quad (5.6)$$

$$\mathbf{H}_B = h_1 + h_2 + h_3, \quad (5.7)$$

$$h_1 = \frac{J}{2} \sum_l \mathbf{B}_l^2, \quad (5.8)$$

$$h_2 = \sum_l \mathbf{B}_l \cdot \mathbf{B}_{l+1}, \quad (5.9)$$

$$h_3 = \sum_l \mathbf{D}_l \cdot \mathbf{D}_{l+1}. \quad (5.10)$$

O espaço de Hilbert do dímero  $B_{1,l}B_{2,l}$  é definido em termos de três estados do tipo tripleto e o estado singlete. Para obter uma representação simples de  $h_2$ , desconsideramos os estados  $S_{B_1}^z + S_{B_2}^z = 0$  e  $S_{B_1}^z + S_{B_2}^z = -1$ , ou seja, nos restringimos à componente tripleto na direção da magnetização e ao estado singlete [1, 8]. Definimos também o vácuo do modelo HCB como o estado com a componente tripleto em cada célula unitária. Estudamos agora a energia do estado fundamental quando um número  $N_S$  de singletos (bósons) é adicionado ao vácuo. Como  $\mathbf{B}_l^2$  é o quadrado do spin total da célula  $l$ , temos que  $\mathbf{B}_l^2|t, l\rangle = 2|t, l\rangle$  e  $\mathbf{B}_l^2|s, l\rangle = 0$ , portanto, em termos do número de singletos, pode-se mostrar que  $h_1$  é diagonal e dado por:

$$h_1 = J(N_c - N_S). \quad (5.11)$$

No espaço de Hilbert truncado, é possível mostrar que o único termo não nulo em  $h_2$  corresponde a  $B_l^z|t, l\rangle = |t, l\rangle$ , onde  $|t, l\rangle$  é o estado com  $S_{B_1}^z + S_{B_2}^z = 1$ . Portanto, teremos:

$$h_2 = \frac{J}{2} \sum_l (1 - \eta_l)(1 - \eta_{l+1}),$$

$$h_2 = \frac{J}{2} \sum_l (1 - \eta_l - \eta_{l+1} + \eta_l \eta_{l+1}),$$

$$h_2 = \frac{JN_c}{2} + \frac{J}{2} \sum_l \eta_l \eta_{l+1} - JN_S. \quad (5.12)$$

Percebe-se então que  $h_2$  contém o termo da repulsão entre singletos. É possível notar também através do fator  $-JN_S$  que  $J$  funciona como um potencial químico para os singletos.

No que se refere a  $h_3$ , os únicos termos não nulos relacionados com  $D_l$  serão:

$$\mathbf{D}_l^+ |s_l\rangle = \sqrt{2} |t_l\rangle,$$

$$\mathbf{D}_l^- |t_l\rangle = \sqrt{2} |s_l\rangle,$$

considerando que se está definindo o vácuo do modelo HCB possuindo apenas estados tripletos, a equação acima nos leva a definir os operadores de criação e destruição de bósons singletos como:

$$s_l^\dagger = \sqrt{2} \mathbf{D}_l^-, \quad (5.13)$$

$$s_l = \sqrt{2} \mathbf{D}_l^+. \quad (5.14)$$

Então,  $h_3$  é redefinido como:

$$h_3 = \frac{J}{2} \sum_l (s_l^\dagger s_{l+1} + h.c.). \quad (5.15)$$

Agrupando os termos dados por (5.11), (5.12) e (5.15), chegamos ao modelo de bósons de núcleo duro com repulsão entre os primeiros vizinhos, cujo hamiltoniano é dado por:

$$H = \epsilon(J)N_c + \Delta_S - 2JN_S + \frac{J}{2} \sum_l \eta_l \eta_{l+1} + \frac{J}{2} \sum_l (s_l^\dagger s_{l+1} + h.c.), \quad (5.16)$$

onde  $\epsilon(J) = E_0(J) - \frac{3J}{2}$ .

Deve-se lembrar que a interação dos bósons de núcleo duro nos leva a seguinte álgebra para os operadores singletos:

$$[s_l, s_l^\dagger] = 1 \quad (5.17)$$

e

$$[s_l, s_m] = 0; l \neq m. \quad (5.18)$$

Usando a equação 5.16, pode-se calcular a diferença de energia,  $\omega_-(k, J)$ , entre o estado sem singletos, o vácuo do modelo HCB, e o estado com 1 singlete na rede (estado com um bóson) [1]. Essa diferença é dada por:

$$\omega_-(k, J) = -2J + \Delta_{S^-} + J \cos(k) \quad (5.19)$$

A expressão acima expressa a dependência do modo ferromagnético F2 da cadeia  $AB_2$  com a frustração  $J$ . Em  $k = \pi$ , o *gap*  $\Delta(J)$  entre a excitação singlete e o vácuo do modelo para  $J < J_{c,1}$  é dado por [1, 8]:

$$\Delta(J_{c,1}) = \Delta_{S^-} - 2J + J \cos(\pi) = \Delta_{S^-} - 3J. \quad (5.20)$$

A transição de fase ocorre com a condesação da excitação, ou seja, quando o *gap* se anula, portanto:

$$J_{c,1} = \frac{\Delta_{S^-}}{3} \cong 0,3335. \quad (5.21)$$

O resultado obtido para  $J_{c,1}$  no modelo HCB dado pela equação 5.21 é bastante similar valor obtido numericamente (0,35), indicando que próximo a primeira transição de fase o modelo funciona muito bem e tem resultados similares aos obtidos via diagonalização exata e DMRG.

Após a primeira transição de fase, considerando que o sistema se encontra no limite altamente diluído, ou seja,  $N_c \gg N_S$ , a energia dos  $N_S$  singletos na rede

unidimensional pode ser aproximada pela energia de  $N_S$  férmions livres sem spin [8]. Sendo assim, é possível obter uma expressão para a energia do sistema com  $N_S$  singletos. Vamos tomar a equação 5.17 expandindo  $\cos(k)$  em torno de  $k = \pi$ :

$$\begin{aligned}\omega_-(k, J) &= -2J + \Delta_{S-} + J\left(-1 + \frac{k^2}{2}\right), \\ \omega_-(k, J) &= -3J + \Delta_{S-} + \frac{Jk^2}{2}.\end{aligned}$$

Definindo agora  $\Delta(J) = \Delta_{S-} - 3J$ , temos:

$$\omega = \Delta(J) + \frac{Jk^2}{2}, \quad (5.22)$$

que é a relação de dispersão para um sistema não-relativístico de massa  $m = \frac{1}{J}$ .

Portanto, a energia do estado fundamental após a adição de  $N_S$  singletos será:

$$\begin{aligned}E_{GS} &= 2 \int_0^{k_F} dk \frac{L}{2\pi} \omega, \\ \frac{E}{L} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{k_F} dk \left[ \Delta(J) + \frac{Jk^2}{2} \right], \\ \epsilon_{GS} &= \frac{1}{\pi} \left[ \Delta(J)k_F + \frac{Jk_F^3}{6} \right].\end{aligned} \quad (5.23)$$

Com

$$k = \frac{2\pi l}{L},$$

ou seja:

$$l_F = \frac{N_S}{2},$$

Portanto, o número de onda de Fermi será:

$$k_F = \pi\eta. \quad (5.24)$$

Aplicando os resultados obtidos à equação 5.23, obtemos uma expressão para a densidade de energia do estado fundamental em termos da densidade de singletos:

$$\epsilon_{GS} = \Delta(J)\eta + \frac{\pi^2}{6}\eta^3. \quad (5.25)$$

A densidade de singletos no estado fundamental para um dado valor de  $J$  é obtida a partir da condição de equilíbrio  $\partial_\eta \epsilon = 0$ :

$$\eta^2 = -\frac{2\Delta(J)}{J\pi^2},$$

ou seja,

$$\eta = \sqrt{\frac{2}{J\pi^2}(3J - \Delta_{S-})} \quad (5.26)$$

A expressão 5.26 é utilizada nas figuras 5.4 e 5.5 e está em ótimo acordo com os resultados numéricos para  $J \rightarrow J_{c1}$ .

Como dito antes, no regime de alta diluição os singletos podem ser tratados como férmions livres. Considerando também um sistema contínuo, é possível mostrar que a densidade local de singletos,  $\langle \eta_l \rangle$ , no modelo HCB é obtida através da função de onda não-relativística de uma partícula fermiônica [8, 53]. Deste modo, é possível mostrar que ela será dada por [8, 53]:

$$\langle \eta_l \rangle = \frac{2}{N_c - 1} \sum_{n=1}^{N_S} \sin^2(k_n l), \quad (5.27)$$

onde  $k_n = 1, \dots, \frac{\pi N_S}{N_c - 1}$ .

A equação 5.27 é utilizada para traçar as curvas da figura 5.6.

O modelo de bósons de núcleo duro também nos fornece uma relação para o spin total no estado fundamental. É possível mostrar que no modelo HCB se obtém a seguinte relação para o spin total no estado fundamental:

$$\frac{S_{gs}}{S_{LM}} = 1 - 2\eta, \quad (5.28)$$

com  $\eta$  sendo definido pela equação 5.26.

A equação 5.28 é utilizada para se obter curvas de spin a partir do modelo HCB nas figuras 5.7 e 5.9.

### 5.3 Spin total do estado fundamental em função do termo de acoplamento $J$

Através da figura 5.7, é possível perceber que inicialmente, mesmo para valores não-nulos do termo de acoplamento, o spin total do estado fundamental do sistema não varia, ou seja, o sistema se encontra em uma fase ferrimagnética sem mudanças no spin, todavia, nessa fase o hamiltoniano não se enquadra nas condições impostas para a aplicação do teorema de Lieb-Mattis. Para valores de  $J$  superiores a aproximadamente 0,35, o spin total no estado fundamental começa a diminuir gradativamente, indicando uma transição de fase de segunda ordem em  $J_{c1} \cong 0.35$ .

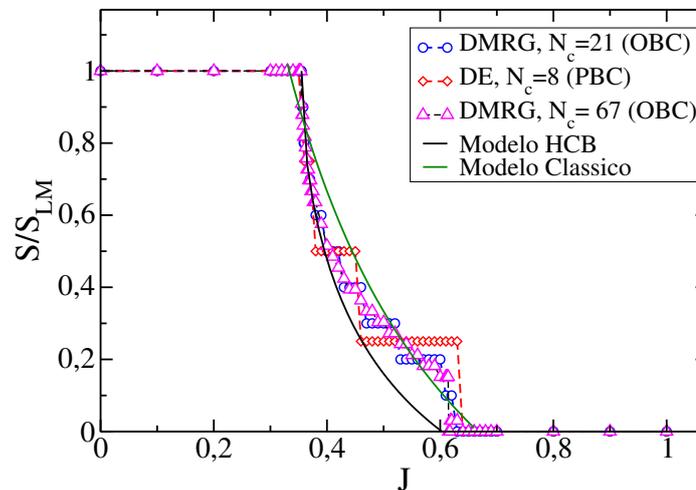


Figura 5.7: Magnetização do estado fundamental obtida através de diagonalização exata, DMRG, e através de um mapeamento do modelo clássico. Tem-se também uma curva obtida através do modelo HCB.

Estudos feitos com uma cadeia similar ao sistema de nosso interesse mostram que um pico no fator de estrutura magnético em  $k = \pi$  e mudanças na correlação entre elementos da sub-rede B indicam que os spins dessa sub-rede, após a primeira transição de fase, ficam inclinados em relação ao sentido do momento magnético resultante, encontrando-se em uma fase *canted* [1,8], indicada na figura 5.8. Também é devido a este comportamento dos elementos da sub-rede B que ocorre a queda na magnetização do sistema. Portanto, o sistema passa de uma fase ferrimagnética com spin  $1/2$  por célula unitária para uma fase *canted* ferrimagnética onde o spin total por célula unitária é menor que  $1/2$ .

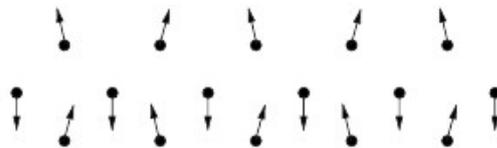


Figura 5.8: Ilustração da orientação dos spins na fase *canted*. Imagem retirada de [8].

O spin total do estado fundamental diminui com o aumento de  $J$  até se anular em um valor crítico  $J_{c2} \cong 0,63$ , para o sistema com 8 células unitárias e  $J_{c2} \cong 0,62$  para o sistema com 21 células unitárias onde permanecerá nulo apesar do aumento no termo de acoplamento. Este resultado caracteriza a ocorrência de uma segunda transição de fase quântica no sistema em  $J_{c2} \cong 0,625$  aproximadamente onde o estado fundamental do sistema passa de uma fase *canted* para uma fase paramagnética. Apenas no sistema com 67 células unitárias, se observa flutuações no spin total em regiões próximas a  $J_{c2}$  com o spin se anulando inicialmente em  $J_{c2} \cong 0,61$  e depois voltando a ser não-nulo e se anulando novamente em  $J \cong 0,62$ , como é possível notar na figura 5.9, o que se deve à proximidade entre os níveis de energia do sistema, tornando difícil para o algoritmo obter com clareza o estado fundamental.

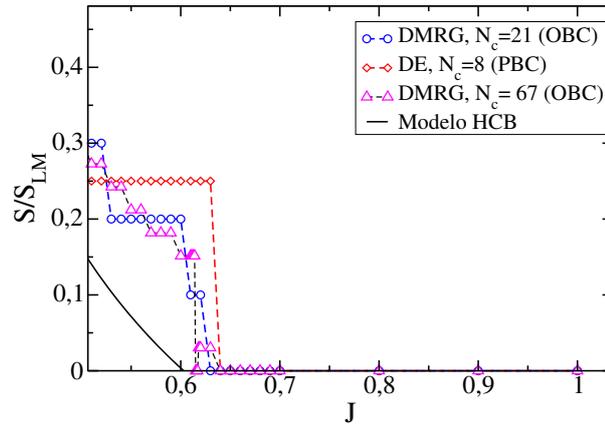


Figura 5.9: Magnetização do estado fundamental em regiões próximas à segunda transição de fase quântica.

Foi feita também uma comparação entre os resultados obtidos numericamente e resultados obtidos analiticamente a partir de uma aproximação clássica da cadeia de interesse, visível na figura 5.7. Apesar dos pontos críticos característicos das transições serem diferentes dos resultados numéricos,  $J_{c1} \approx 0,33$  e  $J_{c2} \approx 0,66$ , os resultados clássicos são relativamente similares ao que obtivemos numericamente, com duas transições de fase caracterizadas pelos mesmos tipos de mudanças na magnetização. Na análise clássica, utilizamos uma solução para a fase *canted* onde o spin dos elementos da subrede A permanecem apontando na mesma direção, independentemente do aumento da frustração. Mais detalhes sobre esta aproximação serão vistos no capítulo seguinte.

A partir dos resultados numéricos e das previsões do modelo clássico e do modelo HCB, é possível perceber que um efeito característico de um sistema frustrado está sendo observado. À medida que o termo de acoplamento é incrementado, o sistema transita de um estado de spin ordenado para um estado de maior desordem. Este efeito de aumento na desordem dos spins também é observado em outros sistemas

frustrados como por exemplo em [1, 20, 54, 55].

Assim como em outros estudos similares, a variação da magnetização em  $J \approx J_{c1}$  indica que a primeira transição de fase quântica é contínua [1]. A seguir apresentamos um estudo da variação da energia do estado fundamental em função do termo de acoplamento frustrado a fim de analisar com maior precisão as naturezas da primeira e da segunda transição de fase quântica que ocorrem no sistema.

## 5.4 Energia do estado fundamental em função do termo de acoplamento J

Sabemos que uma transição líquido-vapor pode ser caracterizada pelas primeiras derivadas da energia livre de Gibbs, entropia, calor específico. Se a primeira derivada da energia livre de Gibbs por exemplo tiver uma descontinuidade no ponto crítico a transição é de 1<sup>a</sup> ordem. Se, no entanto, esta derivada for contínua no ponto, isso significa que a transição de fase é de 2<sup>a</sup> ordem.

Na cadeia  $AB_2$  frustrada não é diferente, as transições de fase quânticas induzidas no sistema são caracterizadas também através das declividades das curvas de parâmetros como energia, spin total. Tendo em vista estes fatos, foram feitas a partir dos resultados numéricos curvas para a energia do estado fundamental em função do termo de acoplamento em três tamanhos de sistemas diferentes,  $N_c = 8$ ,  $N_c = 21$  e  $N_c = 67$  com o objetivo de estudar a mudança na energia em termos da frustração e caracterizar as transições de fase na cadeia  $AB_2$ . Os resultados podem ser vistos na figura 5.10.

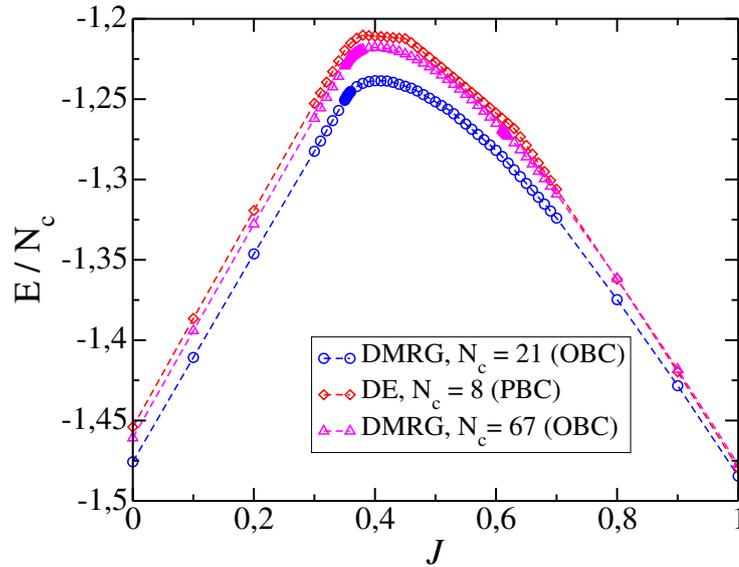


Figura 5.10: Energia em função de  $J$  obtida através de diagonalização exata e DMRG.

É possível notar a partir da figura 5.10 que, de  $J = 0$  a  $J = 0,35$  a energia do estado fundamental cresce na forma de uma função de 1<sup>o</sup> grau, isso ocorre na fase ferrimagnética com spin por célula unitária igual a  $1/2$ . Porém, para  $J > 0,35$ , o crescimento se dá uma taxa cada vez menor até que a energia para de crescer e passa a diminuir à medida que  $J$  aumenta. Esse comportamento ocorre na fase *canted*. É possível notar também que para  $J > 0,63$ , a energia do estado fundamental passa a diminuir linearmente. Essas mudanças de comportamento na energia do estado fundamental são outros indícios de ocorrência de transições de fase quântica na cadeia  $AB_2$  frustrada.

Além disso, os dados numéricos indicam que a primeira transição de fase é realmente uma transição contínua, pois, no sistema com 21 células unitárias a energia do estado fundamental para  $J = 0,35$  é  $-1,2507325$  e para  $J = 0,36$  é  $-1,2452436$ , enquanto que no sistema com 67 células unitárias a energia do estado fundamental para  $J = 0,35$  é  $-1,229355$  e para  $J = 0,36$  é  $-1,223898$ . Ou seja, a diferença entre

as energias para  $J = 0,35$  e para  $J = 0,36$  diminui à medida que o sistema aumenta e isso sugere que a primeira transição de fase seja de 2<sup>a</sup> ordem.

A fim de investigar de modo mais elaborado as transições de fase ocorrentes no sistema de interesse, na figura 5.11 foram feitas curvas da derivada da energia do estado fundamental em função de  $J$ . Essas curvas foram feitas com sistemas de dois tamanhos, 21 e 67 células unitárias. Sabemos que, se a transição de fase for de 1<sup>a</sup> ordem, deve haver uma descontinuidade na primeira derivada da energia do estado fundamental em relação ao termo de acoplamento.

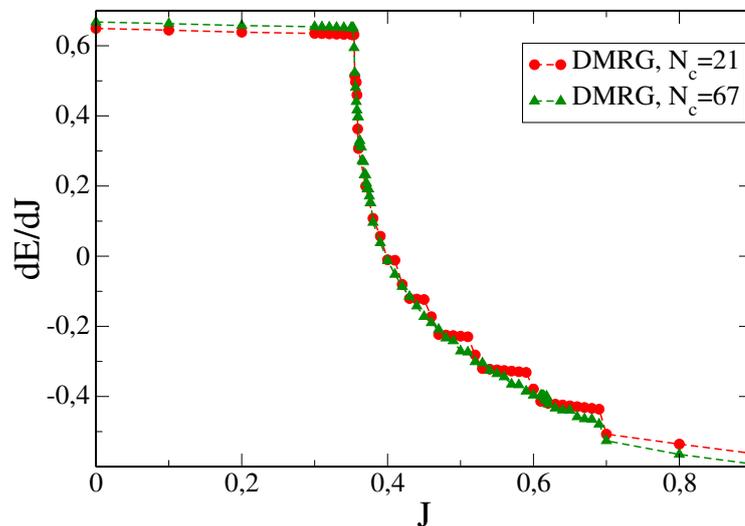


Figura 5.11: Derivada da energia em função de  $J$  obtida através do DMRG. Com esse gráfico, objetiva-se a natureza das transições de fase.

Não se observa descontinuidades na derivada da energia do estado fundamental em regiões próximas à primeira transição de fase do sistema, sendo assim, a primeira transição de fase é realmente uma transição contínua ou de 2<sup>a</sup> ordem. Este resultado está de acordo com as observações feitas para o spin total do estado fundamental do sistema, além da análise anteriormente relatada para a energia.

Porém, no que se refere à segunda transição de fase, os resultados se mostram

inconclusivos, o que nos impede de especificar o tipo de transição.

## 5.5 Análise da fase paramagnética

Tendo em vista a topologia de cada célula unitária da rede ilustrada na figura 5.12 e resultados obtidos no estudo de uma cadeia  $AB_2$  frustrada similar [1, 8], onde se observa uma terceira transição de fase em um valor finito de  $J$ , fizemos um estudo no sistema de interesse após a segunda transição de fase objetivando investigar se há outra transição de fase para um valor finito do termo de acoplamento.

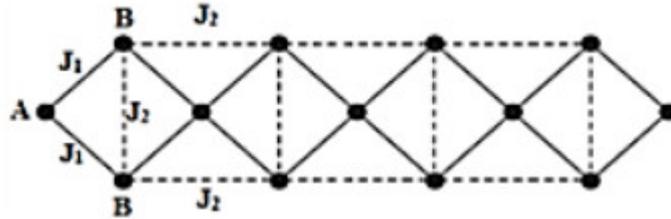


Figura 5.12: Cadeia  $AB_2$  frustrada.

Levando-se em conta que  $J = \frac{J_2}{J_1}$ , é de se esperar que, quanto maior o valor de  $J$ , maior será o acoplamento entre os elementos da subrede B em relação ao acoplamento usual da cadeia  $AB_2$ ,  $J_1$ . Em outras palavras, no limite  $J_2 \gg J_1$ , os sítios da sub-rede A ficarão desacoplados enquanto os elementos da subrede B formarão uma cadeia escada com duas pernas (duas linhas de spins  $1/2$ ) [10, 11, 52],  $n_c = 2$ . Portanto, é possível que para um determinado valor crítico de  $J$ , o sistema sofra uma terceira transição de fase quântica.

A cadeia escada com duas pernas,  $n_c = 2$ , é um sistema com estado fundamental de líquido de spin que possui gap de energia finito e com decaimento exponencial da correlação. Portanto, tendo em vista as características da cadeia  $AB_2$  frustrada, é

possível que para um dado valor de  $J$  finito, o sistema passe a ser uma cadeia escada com os sítios  $A$  desacoplados.

Como os sítios  $A$  ficarão livres, o estado fundamental deverá ser degenerado, isto é, a menor energia do sistema deverá ser encontrada nos subespaços de spin  $S_z = 0, 1, 2, \dots, \frac{N_c-1}{2}$ . Portanto, a transição de fase ocorrerá para um valor de  $J$  tal que a menor energia do setor  $S_z = 0$  seja igual às menores energias dos setores com  $S_z \neq 0$ .

A fim de investigar a existência desta transição em um valor finito do termo de acoplamento, foram calculadas as menores energias de cada setor de  $S_z$  para diferentes valores de  $J$ . Posteriormente, fizemos a subtração  $E(S_z) - E(0)$ , com  $E(0)$  sendo a energia do estado fundamental, e os resultados foram plotados em um gráfico objetivando analisar se as curvas referentes a cada subespaço se anulariam todas em algum valor finito de  $J$ , indicando a 3ª transição.

Os resultados foram obtidos para cadeias de dois tamanhos diferentes, 8 células unitárias, através de diagonalização exata de Lanczos, e 21 células unitárias, através do grupo de renormalização da matriz densidade. Na figura 5.13 estão ilustrados graficamente os resultados para a cadeia com 8 células unitárias.

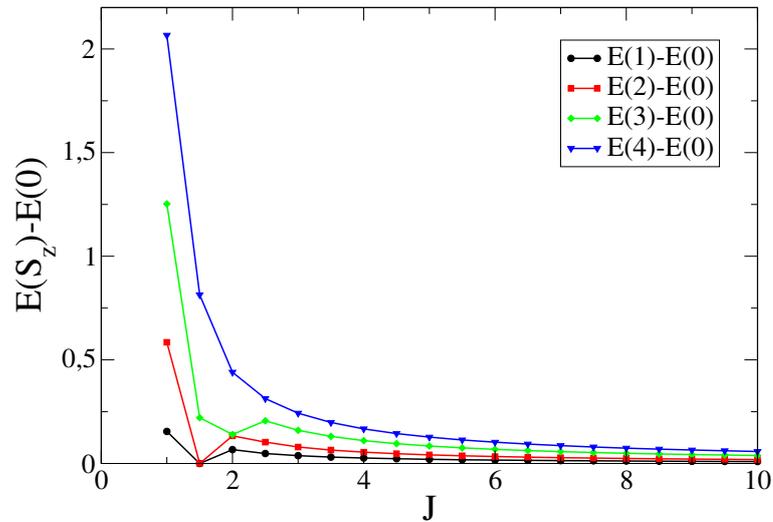


Figura 5.13: Análise da fase paramagnética para o sistema com 8 células unitárias.

Através da figura 5.13 é possível notar que, à medida que  $J$  aumenta, as curvas de energia não estão se anulando em um valor finito do termo de acoplamento, o que significa que em um sistema com 8 células unitárias não há uma terceira transição de fase que leve o sistema em uma cadeia escada. Percebe-se no entanto que as curvas tentem a zero no limite  $J \rightarrow \infty$ , isto é, os resultados numéricos mostram que o sistema tende a uma cadeia escada apenas para um valor muito grande do termo de acoplamento, matematicamente,  $J \rightarrow \infty$ .

Este fato é mais facilmente visualizado através da figura 5.14 que expressa  $E(S_z) - E(0)$  em função de  $\frac{1}{J}$ . Como é possível notar, as curvas irão se anular apenas quando  $\frac{1}{J} = 0$ , o que corresponde a  $J \rightarrow \infty$ .

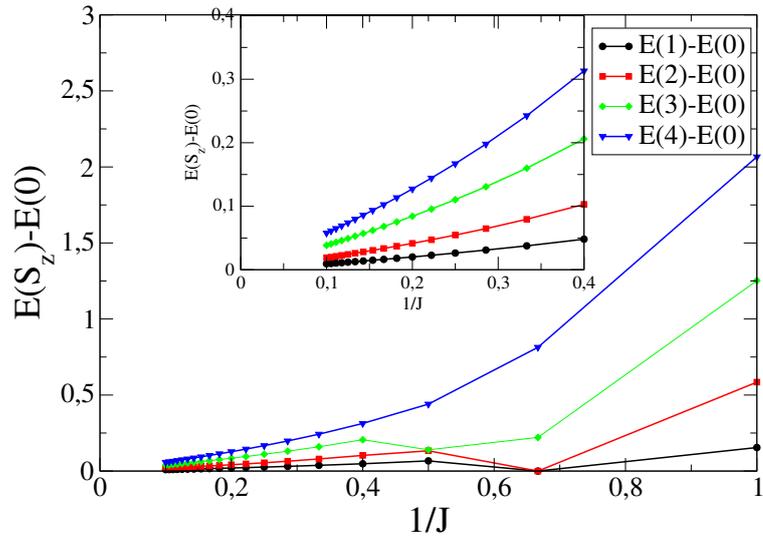


Figura 5.14: Análise da fase paramagnética para o sistema com 8 células unitárias em termos de  $1/J$ .

Como analisamos a existência de uma terceira transição de fase apenas para um sistema de tamanho pequeno, com 8 células unitárias, foi feita uma investigação também em um sistema maior, com 21 células unitárias para apurar se o tamanho do sistema influencia ou não a existência de uma terceira transição de fase para uma cadeia escada em um valor finito de  $J$ .

Como é possível notar na figura 5.15, o resultado obtido no sistema com 8 células unitárias acaba se repetindo para uma cadeia maior, com as curvas não se anulando em algum valor finito de  $J$ , mas sim todas elas tendendo assintoticamente a zero à medida que o termo de acoplamento aumenta. Isto é, assim como no caso anterior, não há valor finito de  $J$  onde ocorra uma terceira transição de fase quântica da cadeia  $AB_2$  para uma cadeia escada.

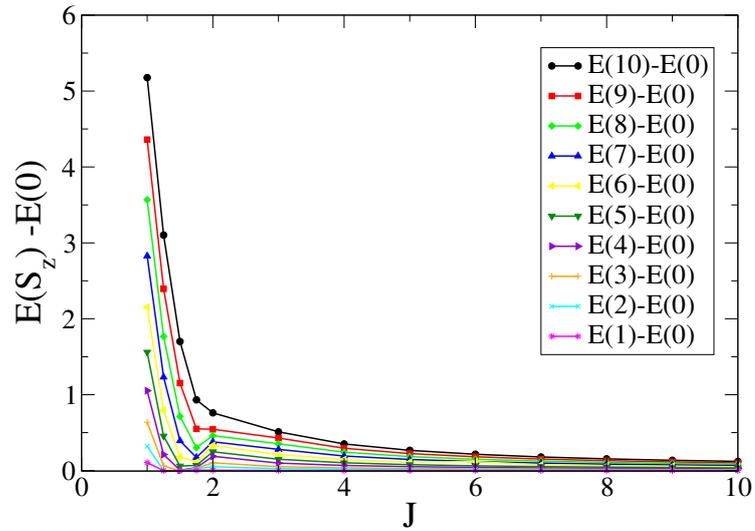


Figura 5.15: Análise da fase paramagnética para o sistema com 21 células unitárias.

Objetivando confirmar a inexistência de um terceiro valor crítico de  $J$  que caracterize outra transição de fase no sistema, foi feita ainda uma curva para a energia do estado fundamental em função do termo de acoplamento a partir de resultados numéricos para a cadeia com 21 células unitárias. Caso existisse uma transição de fase na região  $J > 1$ , esta seria indicada por uma mudança na inclinação da reta formada a partir de  $J = 1$  e como é possível notar na figura 5.16, isso não acontece.

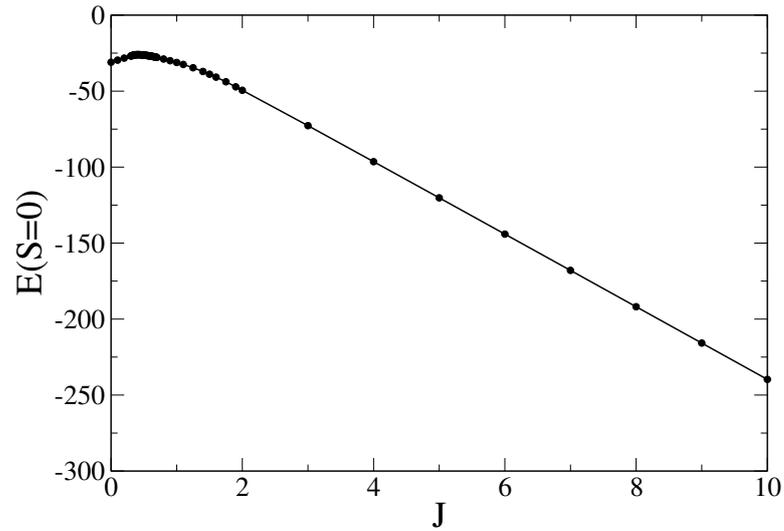


Figura 5.16: Gráfico da energia do estado fundamental em função de  $J$  feito com o objetivo de analisar se havia mais transições de fase quânticas para algum  $J$  finito.

Portanto, a cadeia  $AB_2$  frustrada sem campo magnético sofre duas transições de fase caracterizadas por mudanças no comportamento da magnetização, da energia e por uma condensação de mágnons ao estado fundamental do sistema, e, como consequência, uma crescente população de singletos no estado fundamental. A primeira transição de fase quântica ocorre em  $J_{c1} \approx 0,35$  enquanto a segunda transição ocorre para  $J_{c2} \approx 0,63$ . A cadeia  $AB_2$  frustrada sem campo magnético também tende a se tornar uma cadeia escada quando o termo de acoplamento é extremamente grande, ou seja, quando  $J \rightarrow \infty$ .

## Capítulo 6

# Efeito de um campo magnético

Na cadeia  $AB_2$  frustrada sem campo magnético, já sabemos que o aumento no termo de acoplamento frustrante promove diversas mudanças nas propriedades físicas de interesse, como por exemplo, uma condensação de mágnons no estado fundamental, ocasionando a queda no spin total do estado fundamental e transições de fase quânticas decorrentes do aumento da frustração. Ou seja, o aumento na frustração promove a queda na magnetização induzindo no estado fundamental uma fase paramagnética.

Sabe-se também que o efeito de um campo magnético sobre uma cadeia magnética é promover o alinhamento dos spins com o campo magnético à medida que sua intensidade aumente [2, 13, 56].

Portanto, o termo de acoplamento frustrante e o campo magnético competem entre si: enquanto o campo magnético promove o ordenamento dos spins, a frustração tende a reduzir a magnetização do sistema.

O estudo do efeito do campo magnético na cadeia  $AB_2$  frustrada foi realizado através do DMRG e de um análogo clássico do sistema.

## 6.1 Análise em sistema clássico

Nesta seção, é mostrado um estudo clássico da cadeia  $AB_2$  frustrada com campo magnético  $h$ , a fim de verificar as transições de fase decorrentes do campo magnético e do termo de acoplamento frustrante. Todos os parâmetros de interesse foram estudados usando o hamiltoniano de Heisenberg considerando a topologia da cadeia  $AB_2$  frustrada e adicionando o termo de Zeeman:

$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^{N_c} \left[ \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{A}_l \cdot (\mathbf{B}_{\alpha,l} + \mathbf{B}_{\alpha,l-1}) + J(\mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l} + \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{B}_{\alpha,l} \cdot \mathbf{B}_{\alpha,l+1}) - (\mathbf{A}_l + \mathbf{B}_{1,l} + \mathbf{B}_{2,l}) \cdot \mathbf{h} \right] \quad (6.1)$$

A cadeia  $AB_2$  exibe dois platôs na curva da magnetização por célula unitária  $m$  em função do campo magnético, sendo um deles localizado em  $m = \frac{1}{2}$  e o outro em  $m = \frac{3}{2}$  [1], magnetização de saturação.

Encontramos duas formas de solução que se aproximam mais dos resultados numéricos. A primeira é utilizada na fase *canted*.

### 6.1.1 Fase canted ( $0 < m < \frac{1}{2}$ )

Vamos estudar inicialmente a situação onde a magnetização por célula unitária  $0 < m < \frac{1}{2}$  (fase *canted*). Espera-se que, com o aumento do campo magnético, a magnetização aumente até atingir o primeiro platô (platô ferrimagnético). Nesta fase, os spins da cadeia sem frustração estão configurados como na figura 5.8, e são dados classicamente pelas seguintes expressões:

$$\begin{cases} \mathbf{A}_l = -\frac{1}{2}\hat{\mathbf{y}}, \\ \mathbf{B}_{1,l} = \frac{1}{2}(\sin\theta(-1)^l\hat{\mathbf{x}} + \cos\theta\hat{\mathbf{y}}), \\ \mathbf{B}_{2,l} = \frac{1}{2}(\sin\theta(-1)^{l+1}\hat{\mathbf{x}} + \cos\theta\hat{\mathbf{y}}) \end{cases}, \quad (6.2)$$

ou seja, os spins de uma célula dada unitária estão definidos e orientados como na figura 6.1, anulando a magnetização por célula unitária ao longo do eixo  $x$  e definimos  $\vec{h}$  na direção  $y$ .

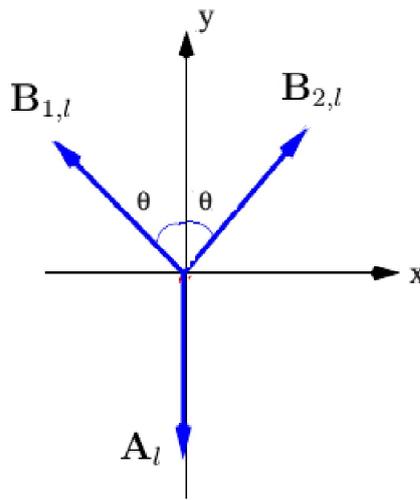


Figura 6.1: Configuração dos spins em uma das células unitárias da cadeia na situação em que  $m < \frac{1}{2}$ .

Aplicando os resultados anteriores na equação 6.1, temos que a energia do sistema é dada pela seguinte expressão:

$$E = -\cos\theta + \frac{3J}{4}\cos 2\theta + \frac{h}{2} - h\cos\theta. \quad (6.3)$$

Estamos interessados em obter a energia mínima do sistema clássico em termos do campo magnético e do termo de acoplamento  $J$ . Para isso, devemos derivar a equação 6.3 em relação à variável  $\theta$  e igualar o resultado a zero, obtendo:

$$\sin \theta - 3J \cos \theta \sin \theta + \frac{h}{2} - h \sin \theta = 0, \quad (6.4)$$

originando duas possíveis soluções:

$$\sin \theta = 0 \quad (6.5)$$

ou

$$1 - 3J \cos \theta + h = 0. \quad (6.6)$$

A solução  $\sin \theta = 0$  representa a fase ferrimagnética, onde os spins da sub-rede B estão alinhados paralelamente à componente não-nula da magnetização. Esta solução será tratada mais adiante a partir de uma nova definição para os spins de cada sub-rede. Voltemos nossas atenções para a solução dada pela equação 6.6. Através dela, é possível encontrar uma relação para  $\cos \theta$ , dada por:

$$\cos \theta = \frac{1 + h}{3J}. \quad (6.7)$$

De acordo com a equação 6.7, enquanto os spins da sub-rede A estão fixos, o termo de acoplamento frustrante  $J$  tende a inclinar os elementos da sub-rede B, comportamento característico da fase *canted*. Devido ao fato da função  $\cos \theta$  ser uma função limitada, a solução acima é válida apenas para  $h \leq 3J - 1$ .

Considerando  $\cos \theta$  dado pela equação 6.7, a componente não-nula da magnetização por célula unitária na fase *canted* em função de  $J$  e de  $h$  será dada por:

$$m_y = \frac{1 + h}{3J} - \frac{1}{2}. \quad (6.8)$$

No caso particular onde  $h = 0$ , teremos:

$$\cos \theta = \frac{1}{3J}, \quad (6.9)$$

$$m_y = \frac{1}{3J} - \frac{1}{2}. \quad (6.10)$$

A partir da equação 6.10, é possível obter os pontos onde ocorrem a primeira e a segunda transições de fase. Próximo à primeira transição de fase, o sistema se encontra em uma fase ferrimagnética, com os spins da sub-rede B alinhados de tal forma que a magnetização por célula unitária é  $\frac{1}{2}$ . Deste modo,  $J_{c,1}$  será o último ponto onde  $m_y = \frac{1}{2}$ .

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{3J_{c,1}} - \frac{1}{2},$$

portanto

$$J_{c,1} \approx 0,33, \quad (6.11)$$

um valor relativamente próximo ao resultado numérico ( $J_{c,1} = 0,35$ ) e ainda mais similar às previsões do modelo HCB dado pela equação 5.21. Para a segunda transição de fase, devemos fazer  $m_y = 0$ :

$$0 = \frac{1}{3J_{c,2}} - \frac{1}{2},$$

portanto

$$J_{c,2} \approx 0,66, \quad (6.12)$$

mais uma vez o resultado obtido classicamente é próximo aos resultados numéricos ( $J_{c,2} = 0,63$ ). Entretanto, após a segunda transição, este modelo prevê uma inversão na magnetização, algo que está em completo desacordo com os resultados numéricos.

Também é possível efetuar um estudo sobre as correlações entre os spins da sub-rede B e aplicar o resultado na definição de  $\eta_l$  da equação 5.2. Para isso, considere que a correlação entre spins dos elementos da sub-rede B é dada pela seguinte expressão:

$$\langle S_{B1} \cdot S_{B2} \rangle_l = \mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l}. \quad (6.13)$$

Com  $\mathbf{B}_{1,l}$  e  $\mathbf{B}_{2,l}$  dados pela equação 6.2, temos que:

$$\mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l} = \frac{1}{4}(2 \cos^2 \theta - 1),$$

e substituindo o resultado da equação 6.9, teremos

$$\mathbf{B}_{1,l} \cdot \mathbf{B}_{2,l} = \frac{1}{4} \left( \frac{2}{9J^2} - 1 \right). \quad (6.14)$$

A equação 6.10 foi usada para plotar uma curva clássica de magnetização na figura 5.7, comparando o resultado clássico com resultados numéricos e com uma curva proveniente do modelo HCB. A equação 6.14 foi usada também para comparar o resultado do modelo clássico em campo nulo com resultados numéricos e do modelo HCB para a densidade de singletos e o número de singletos no estado fundamental, nas figuras 5.4 e 5.5.

### 6.1.2 $m \geq \frac{1}{2}$

Voltando ao caso geral onde  $h \neq 0$  e tratando de regiões onde  $m \geq \frac{1}{2}$ , ou seja, acima do platô ferrimagnético, consideramos a configuração dos spins clássicos como mostrado na figura 6.2, ou seja,

$$\begin{cases} \mathbf{A}_1 = -\frac{1}{2} \sin \alpha \hat{x} - \frac{1}{2} \cos \alpha \hat{y} \\ \mathbf{B}_1 = \frac{1}{2} \sin \gamma \hat{x} + \frac{1}{2} \cos \gamma \hat{y} \end{cases}. \quad (6.15)$$

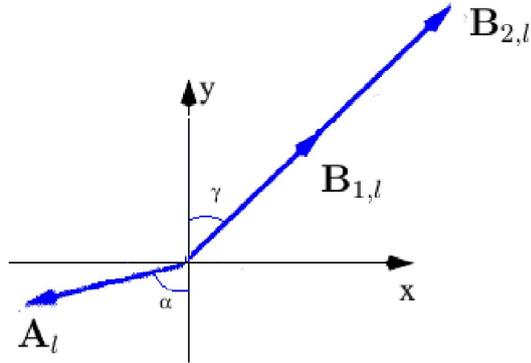


Figura 6.2: Configuração dos spins em uma das células unitárias da cadeia na situação em que  $m \geq \frac{1}{2}$ .

Aplicando estas definições no hamiltoniano dado pela equação 6.1, teremos a energia como uma função de  $J$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $h$  dada por:

$$E = -\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma + \frac{3J}{4} - h \cos \gamma + \frac{h}{2} \cos \alpha. \quad (6.16)$$

As correspondentes componentes de magnetização serão:

$$\begin{cases} m_y = \cos \gamma - \frac{1}{2} \cos \alpha, \\ m_x = \sin \gamma - \frac{1}{2} \sin \alpha. \end{cases} \quad (6.17)$$

Para  $J = 0$ ,  $m_x = 0$ . Inspirado por um trabalho similar [57], vamos tentar uma solução que preserve este comportamento com  $J \neq 0$ :

$$\sin \gamma = \frac{1}{2} \sin \alpha, \quad (6.18)$$

ou seja,  $\sin \gamma < \frac{1}{2}$  ou:

$$\gamma < \sin^{-1} \frac{1}{2} = 30^\circ, \quad (6.19)$$

onde deve-se notar que a equação 6.19 descarta a solução  $\cos \gamma < 0$ . A fim de facilitar as manipulações algébricas, vamos efetuar a seguinte definição:

$$\sin \alpha = z.$$

Desta forma,

$$\begin{cases} \sin \gamma = \frac{z}{2}, \\ \cos \gamma = \sqrt{1 - \frac{z^2}{4}}, \\ \cos \alpha = \pm \sqrt{1 - z^2} \end{cases} . \quad (6.20)$$

Substituindo os resultados da equação 6.20 em 6.16, teremos duas soluções possíveis para a energia do sistema.

$$E_{\pm}(z, h) = -\frac{z^2}{2} \mp \sqrt{1 - z^2} \sqrt{1 - \frac{z^2}{4}} + \frac{3J}{4} - \left( \sqrt{1 - \frac{z^2}{4}} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - z^2} \right) h. \quad (6.21)$$

Quando a energia é  $E_+$ ,  $\mathbf{A}_1$  aponta para o terceiro quadrante enquanto que se a energia é  $E_-$ ,  $\mathbf{A}_1$  aponta para o segundo quadrante. Deve-se notar que, quando  $z = 0$ , o sistema se encontra em um dos platôs e as energias do sistema são dadas por:

$$E_{\pm}(0, h) = \mp 1 + \frac{3J}{4} - \left( 1 \mp \frac{1}{2} \right) h, \quad (6.22)$$

se  $E = E_+(0, h)$ , o sistema está no platô ferrimagnético enquanto que, se  $E = E_-(0, h)$ , o sistema se encontra no platô ferromagnético. Para  $z \neq 0$ , o sistema se encontra em uma fase intermediária de transição entre a fase ferrimagnética e a fase ferromagnética.

É possível encontrar o valor mínimo de cada solução, incluindo a solução para a fase *canted* e comparar os resultados a fim de obter a energia mínima do sistema em termos de  $J$  e  $h$ . Porém, resolvemos fazer esta comparação numericamente. Comparando  $E_{\pm}$  com a energia da fase *canted*, obtivemos que, na região onde a solução da fase *canted* é válida ( $h \leq 3J - 1$ ), sua energia é sempre menor que as energias definidas pela equação 6.21. Ou seja, sendo  $h \leq 3J - 1$ , o estado de menor energia do sistema clássico será o estado *canted*, com os spins de cada sub-rede definidos como na equação 6.2.

Em regiões onde a fase *canted* não está definida, comparamos numericamente  $E_+$  e  $E_-$ . Para um dado valor de  $h$ , variamos  $z$  de 0 a 1 com um passo pequeno e para cada valor de  $z$  computamos  $E_+$  e  $E_-$ , determinando o valor de  $z_{min}$  e a menor energia. A partir desta análise, nota-se que ocorre uma mudança de  $E_+$  para  $E_-$  entre os platôs, na fase intermediária, onde  $z \neq 0$ .

Estudamos também o comportamento da magnetização do sistema em função do campo magnético para diferentes valores do termo de acoplamento. Como  $J$  aparece apenas como uma constante aditiva na equação 6.21, é de se esperar que, a partir do platô ferrimagnético,  $J$  não tenha grandes influências no comportamento da magnetização do sistema. Na fase *canted*, a componente não nula da magnetização é dada pela equação 6.8. Na fase ferrimagnética  $m = \frac{1}{2}$  enquanto que na fase ferromagnética será  $m = \frac{3}{2}$ . Na fase intermediária, a componente não-nula da magnetização será dada por:

$$m = \sqrt{1 - \frac{z^2}{4}} \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - z^2} \quad (6.23)$$

Foram feitas curvas de magnetização em termos do campo magnético para quatro valores diferentes do termo de acoplamento;  $J = 0, 1$ ,  $J = 0, 3$  e  $J = 0, 5$ . Os resultados obtidos para  $J = 0, 1$  e  $J = 0, 3$  estão na figura 6.3.

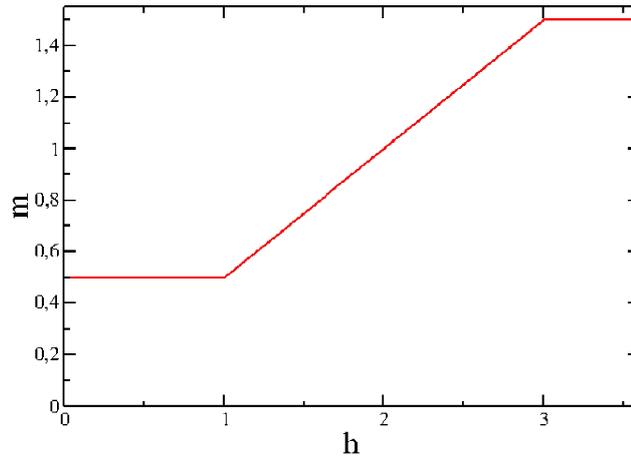


Figura 6.3: Magnetização do sistema clássico com  $J = 0, 1$  e  $J = 0, 3$ .

Para  $J = 0, 1$  e  $J = 0, 3$ , as curvas de magnetização em função de  $h$  exibem o mesmo comportamento. Isso é consequência do emparelhamento dos sítios B da cadeia. Percebe-se que existem dois platôs, um ferrimagnético e outro ferromagnético, com uma fase intermediária entre eles. Além disso, a mudança da fase ferrimagnética para a fase intermediária onde  $z \neq 0$  nos dois casos ocorre quando  $h = h_C = 1$ , enquanto que a mudança da fase intermediária para a fase ferromagnética ocorre quando o campo magnético  $h = h_s = 3$ , neste ponto a magnetização atinge o valor de saturação,  $m_s = 1, 5$ .

Também é mostrada abaixo a curva para a magnetização em função do campo magnético quando  $J = 0, 5$ . Para este valor de  $J$ , a campo nulo, o sistema se encontra na fase *canted*, como é possível perceber na figura 5.7.

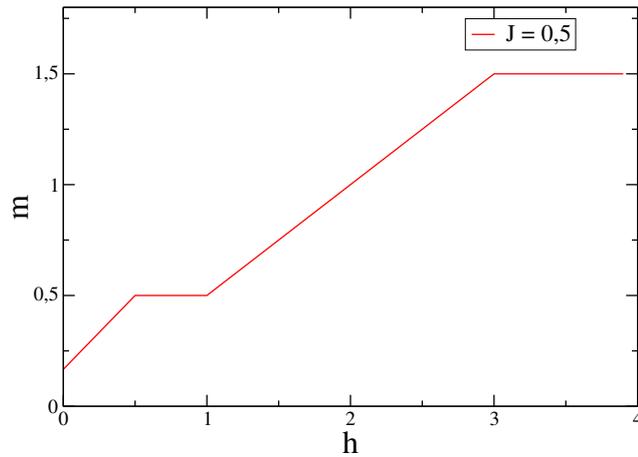


Figura 6.4: Magnetização do sistema clássico com  $J = 0,5$ .

Como é possível notar através da figura 6.4, inicialmente a magnetização do sistema aumenta até atingir o platô ferrimagnético em  $h = h_c = 0,5$ . Neste ponto, ocorre a transição para a fase ferrimagnética. A partir de então, o comportamento é idêntico ao que obtivemos nos casos em que  $J = 0,1$  e  $J = 0,3$ .

Para valores de  $J \geq 0,66$ , não é mais possível aplicar o modelo clássico como definido acima, pois, assim como a campo nulo, este modelo prevê uma inversão na magnetização para valores de  $J$  compreendidos na fase paramagnética, o que sabemos que não ocorre devido à simetria de conjugação de carga do hamiltoniano de Heisenberg. Acreditamos que modificações nas definições dos spins de cada sub-rede possam fornecer soluções aplicáveis à fase paramagnética.

## 6.2 Análise em sistema quântico

Prosseguindo com o estudo do efeito de um campo magnético sobre a cadeia  $AB_2$  frustrada, estudamos um sistema quântico com 67 células unitárias no hamiltoniano de Heisenberg. Os resultados foram computados utilizando o grupo de renormalização

da matriz densidade e comparados com os resultados do sistema clássico.

No cálculo da curva de magnetização, devemos incluir o termo de Zeeman, dado por  $-\mathbf{h} \cdot \mathbf{S}$ . Neste caso, o modelo passará a ter um eixo preferencial de magnetização da direção de  $\mathbf{h}$ , que definimos como sendo a direção  $z$ . Portanto, o hamiltoniano com o termo de Zeeman é dado por [1]:

$$H(B, S^z) = H(0, S^z) - BS^z. \quad (6.24)$$

Com isso, as energias do hamiltoniano dado pela equação 6.24 podem ser obtidas através da equação 6.25:

$$E(B, S^z) = E(0, S^z) - BS^z. \quad (6.25)$$

Em sistemas finitos, a curva de magnetização em função do campo magnético é tipo degrau, sendo obtida a partir de uma diferença entre as menores energias nos setores  $S^z$  [1]. Para  $J = 0$ , o campo responsável pela passagem do estado fundamental do setor  $S_0^z$  para o setor  $S_1^z$  é igual ao *gap* do modo antiferromagnético AF, ou seja,  $B_{0,1} = \Delta_{S^+}$ , [1, 13]. De modo geral, o campo magnético responsável pelo aumento na magnetização dos degraus sucessivos  $i$  e  $i + 1$  é dado por:

$$B_{i,i+1} = E(0, S_{i+1}^z) - E(0, S_i^z). \quad (6.26)$$

Abaixo temos a figura 6.5 que mostra o comportamento da magnetização da cadeia  $AB_2$  frustrada em termos do campo magnético  $h$  para  $J = 0, 3$ . É possível notar que o sistema exhibe dois platôs, como na cadeia  $AB_2$  ( $J = 0$ ), e que entre os platôs existe uma fase intermediária caracterizada por um crescimento na magnetização, com degraus obedecendo a relação 6.26. O degrau observado no platô ferrimagnético se

deve a erros decorrentes do fato de estarmos tratando de um sistema finito. Também é mostrada a curva da magnetização em função de  $h$  do sistema clássico para o mesmo valor de  $J$ .

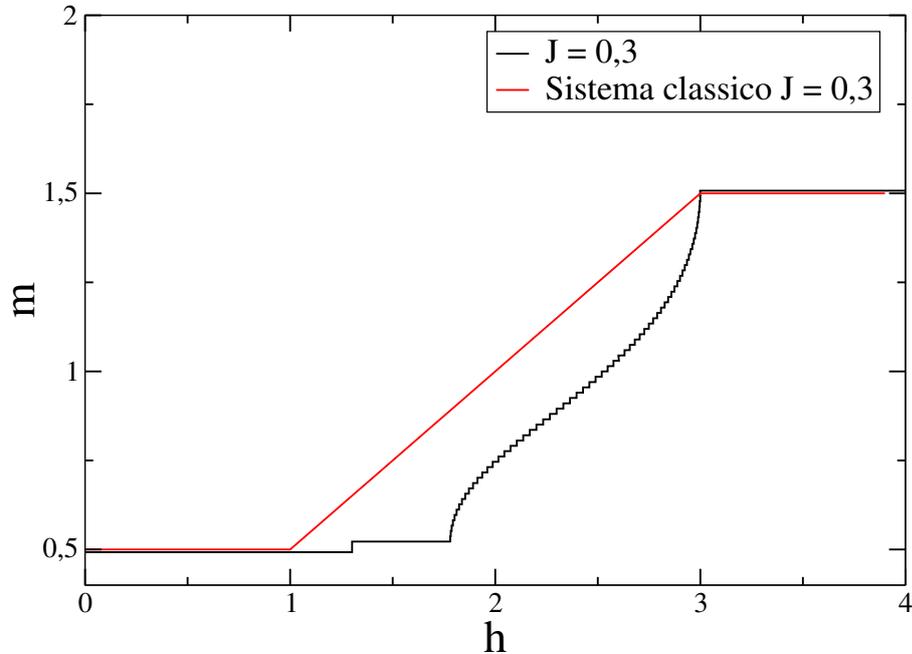


Figura 6.5: Magnetização por célula unitária da cadeia  $AB_2$  frustrada para  $J = 0,3$  em função do campo magnético  $h$  para o sistema quântico e o sistema clássico.

Diferentemente do caso clássico, onde a fase ferrimagnética dá lugar à fase intermediária em  $h_C = 1$ , no caso quântico, o platô ferrimagnético é maior, com a fase ferrimagnética prevalecendo até  $h_Q \approx 1,780588$ , ponto onde ocorre a primeira transição de fase quântica com  $h$  para  $J = 0,3$ . A partir de então, a magnetização do sistema passa a crescer até que em  $h_S \approx 2,998902$  atinge seu valor de saturação, com a ocorrência de uma transição de fase para a fase ferromagnética caracterizada pelo segundo platô. O valor obtido para  $h_S$  é muito próximo ao campo de saturação clássico  $h_s = 3$ , porém, as curvas de magnetização clássica e quântica possuem comportamentos totalmente distintos, como é possível notar pela figura 6.5.

A partir dos resultados do capítulo 5, sabemos que, para  $J = 0,5$ , o sistema se encontra na fase *canted*, onde a magnetização é menor que  $\frac{1}{2}$ . Fazendo o gráfico de  $m$  vs  $h$  para este valor de  $J$ , mostrado na figura 6.6, observamos que, no sistema quântico, a magnetização cresce até atingir o primeiro platô,  $m = \frac{1}{2}$ . Na fase *canted*, ocorre uma condensação de mágnons no estado fundamental e um aumento na população de singletos com o aumento da frustração. Entretanto, mantendo  $J$  constante, percebe-se que o campo magnético promove um comportamento contrário, diminuindo a população de singletos no estado fundamental até que em  $h = h_q \approx 0,416595$ , o sistema atinge o platô ferrimagnético. Neste ponto, não há mais singletos no estado fundamental e um dos efeitos da frustração é anulado pelo campo magnético. Mais uma vez, observa-se um degrau no platô ferrimagnético e isso ocorre devido ao fato de estarmos lidando com um problema de tamanho finito.

Observando a curva clássica para a magnetização em função de  $h$  para  $J = 0,5$ , nota-se um comportamento similar ao caso quântico pois o sistema inicialmente encontra-se na fase *canted* até encontrar o platô ferrimagnético em  $h_c = 0,5$ , um valor relativamente próximo de  $h_q$ . Este por sua vez, dá origem à fase intermediária que depois alcança o platô ferromagnético. Essas duas últimas transições ocorrem nos mesmos pontos do caso clássico com  $J = 0,3$ . Na situação quântica, todavia, para  $J = 0,5$ , a transição da fase ferrimagnética para a fase intermediária ocorre em  $h_Q \approx 1,810506$ , ou seja, o platô ferrimagnético quântico é maior que o clássico, assim como foi obtido para  $J = 0,3$ , enquanto que o sistema atinge o platô ferromagnético no campo de saturação  $h_S \approx 2.999494$ , valor muito próximo das previsões clássicas.

Deve-se notar também que a diferença entre os campos de saturação para  $J = 0,3$  e  $J = 0,5$  no sistema quântico é muito pequena, indicando que, pelo menos para

valores de  $J < 0,63$ , o valor do campo de saturação é independente do termo de acoplamento, ou seja, o sistema atinge o platô ferromagnético no mesmo valor de  $h$ , independentemente de  $J$ . Este resultado está em completo acordo com as previsões clássicas, que mostram que o comportamento da magnetização com  $h$  é independente do termo de acoplamento.

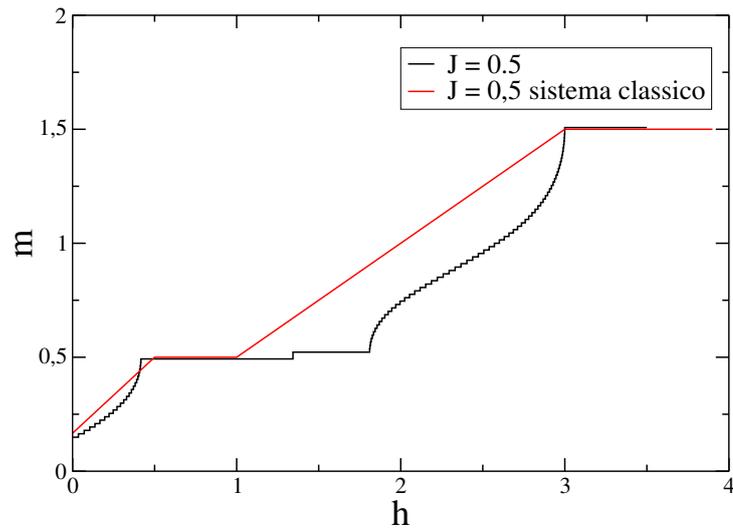


Figura 6.6: Magnetização por célula unitária da cadeia  $AB_2$  frustrada para  $J = 0,5$  em função do campo magnético  $h$ .

Nas figuras 6.5 e 6.6 é possível notar que o platô ferrimagnético obtido na análise clássica é bem menor que o platô ferrimagnético quântico. Isso ocorre devido a flutuações quânticas presentes no sistema quântico. No platô ferromagnético, essa discrepância não é observada porque neste platô não há flutuações, as ondas de spin associadas são puramente clássicas.

Para  $J = 0,7$ , não é possível utilizar o modelo clássico para estudar a cadeia  $AB_2$  frustrada. Porém, através do grupo de renormalização da matriz densidade conseguimos traçar a curva da magnetização em termos do campo magnético. Como sabemos, em  $J = 0,7$ , a campo nulo, o sistema se encontra na fase paramagnética

com magnetização nula.

Na figura 6.7, mostramos a curva da magnetização em termos do campo magnético para  $J = 0,7$ . A magnetização do sistema aumenta até atingir o platô ferrimagnético, quando a densidade de singletos no estado fundamental é nula, em  $h_q \approx 0,987674$ , resultado muito próximo do que foi obtido para  $J = 0,3$  e totalmente diferente do que foi encontrado para  $J = 0,5$ .

O platô ferrimagnético termina apenas em  $h_Q \approx 1,817837$ , com a magnetização voltando a aumentar com  $h$  a partir deste ponto. Porém, para  $h = 2,833541$ , percebe-se um comportamento não observado nas curvas das figuras 6.5 e 6.6; a magnetização exibe um salto de 1,134328 para 1,179104. Este salto na magnetização é uma indicação de uma transição de primeira ordem no sistema de modo similar ao que ocorre no caso da transição sólido-líquido da água, com o campo magnético funcionando como a variável intensiva e a magnetização como a variável extensiva do problema.

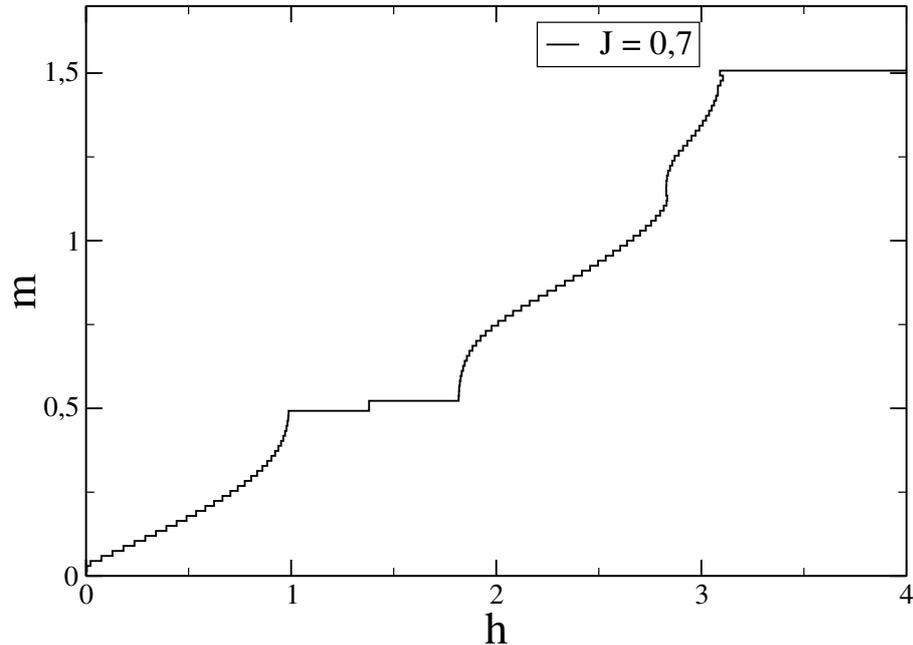


Figura 6.7: Magnetização por célula unitária da cadeia  $AB_2$  frustrada para  $J = 0,7$  em função do campo magnético  $h$ .

Após esta transição, a magnetização volta a crescer na forma de degrau até atingir seu valor de saturação em um campo magnético  $h_S \approx 3,09074$ . Resultado ligeiramente diferente do obtido para  $J = 0,3$  e  $J = 0,5$ .

Através dos resultados obtidos neste capítulo, concluímos que o campo magnético tende a ordenar os spins da cadeia  $AB_2$  frustrada, levando seu estado fundamental a um estado mais ordenado, o estado ferromagnético. O termo de acoplamento exerce influência sobre as larguras dos platôs e os campos extremos. Além disso, as transições de fase induzidas pela frustração são completamente revertidas pelo campo magnético em qualquer valor de  $J$ , porém os resultados da figura 6.7 mostram que para valores de  $J$  em que o sistema, a campo nulo, se encontra na fase paramagnética, o termo de acoplamento frustrante exerce maior influência sobre o comportamento da magnetização da cadeia  $AB_2$ , inclusive com o aparecimento de uma transição de pri-

meira ordem na fase intermediária, que antes não era observada. Classicamente, não foi possível obter resultados para  $J$  compreendido nesta região devido às limitações do modelo empregado, mas acreditamos que testar outras definições para os spins clássicos seja um caminho possível para se obter curvas clássicas da magnetização em função do campo magnético em regiões onde prevaleça a fase paramagnética para  $h = 0$ .

## Capítulo 7

# Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação estudamos as instabilidades do estado ferrimagnético da cadeia  $AB_2$  induzidas por acoplamentos competitivos. O sistema exhibe transições de fase quântica em  $J_{c1} = 0,35$  e  $J_{c2} = 0,63$ . Em  $J_{c1}$ , o sistema passa de uma fase ferrimagnética para uma fase *canted*, caracterizada por uma queda na magnetização e um crescimento quantizado na população de singletos no estado fundamental, resultado de uma condensação de mágnons no estado fundamental do sistema. Em  $J_{c2}$ , o sistema é levado para uma fase paramagnética onde a magnetização se anula e o número de singletos perde a quantização, tendendo a se tornar constante. Além disso, para  $J \rightarrow \infty$ , o sistema tende assintoticamente a uma cadeia escada com duas linhas de spin  $\frac{1}{2}$  e spins dos sítios A livres. A primeira transição de fase, em  $J_{c1} = 0,35$  aparenta ser uma transição de segunda ordem enquanto que na segunda transição de fase, que ocorre em  $J_{c2} = 0,63$  os resultados são inconclusivos em relação ao tipo de transição que ocorre no sistema.

A cadeia  $AB_2$  quando estudada a partir de uma análise clássica exhibe também transições de fase com a frustração, saindo de uma fase ferrimagnética para uma fase

*canted* clássica quando  $J = 0,33$ , com a magnetização diminuindo até se anular em  $J = 0,66$ , onde o modelo perde sua aplicabilidade por passar a prever uma inversão na magnetização.

Ademais, na presença de um campo magnético, o sistema exibe dois platôs, um ferrimagnético e outro ferromagnético, assim como a cadeia  $AB_2$  ( $J = 0$ ), entretanto, a largura do platô ferrimagnético bem como os campos magnéticos extremos dependem do valor de  $J$ .

Percebe-se que, no sistema clássico o termo de acoplamento não exerce influência significativa nos pontos onde ocorrem as transições de fase com  $h$ . No caso clássico, a magnetização cresce de modo linear com o campo magnético até alcançar os platôs. Em  $J = 0,5$ , o sistema alcança o platô ferrimagnético em  $h_c = 0,5$ , onde a condensação de mágnons ao estado fundamental é revertida e sai da fase ferrimagnética em  $h_C = 1$ , que é o mesmo valor para  $J = 0,3$ . Depois, o sistema alcança o platô ferromagnético em  $h_s = 3$ , isso para qualquer  $J$ .

No que se refere ao sistema quântico, o aumento do campo magnético ocasiona um crescimento na forma de degraus na magnetização do sistema. Para  $J = 0,3$ , o sistema inicia na fase ferrimagnética que dá lugar à fase entre os platôs em  $h_Q \approx 1,780588$ . A transição para o platô ferromagnético ocorre em  $h_S \approx 2.998902$ . Para  $J = 0,5$ , o sistema inicia na fase *canted*, que dá origem à fase ferrimagnética em  $h_q \approx 0,416595$ . Neste ponto a condensação de mágnons no estado fundamental se reverte e o número de singletos se anula. Obtem-se também  $h_Q \approx 1,810506$  e  $h_S \approx 2.999494$ . Para  $J = 0,7$ , o campo torna a magnetização não nula, com o sistema entrando na fase *canted*. A transição para o platô ferrimagnético ocorre em  $h_q \approx 0,987674$  e a transição à fase intermediária entre os platôs ocorre em  $h_Q \approx 1,817837$ . O sistema ainda possui

indícios de uma transição de primeira ordem em  $h \approx 2,833541$ , com um salto na magnetização. O campo de saturação com  $J = 0,7$  é  $h_S \approx 3,090740$ .

Portanto, tanto classicamente quanto quanticamente, a frustração tende a levar a cadeia  $AB_2$  para um estado fundamental mais desordenado enquanto o campo magnético exibe uma característica inversa, anulando as transições de fase oriundas da frustração e levando o sistema à saturação, o estado ferromagnético.

Pretendemos em um futuro próximo aprofundar o estudo da fase paramagnética à campo nulo e na presença de um campo magnético. Também iremos dopar a cadeia para verificar quais mudanças ocorrerão no sistema com a dopagem.

## Referências Bibliográficas

- [1] R. R. Montenegro Filho. *Correlação eletrônica e magnetismo em sistemas quase-unidimensionais*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [2] N. B. Ivanov. Spin models of quasi-1d quantum ferrimagnets with competing interactions. *Condensed Matter Physics*, 12:435, 2009.
- [3] R. Moessner and A. P. Ramirez. Geometrical frustration. *Phys. Today*, 59:24, 2006.
- [4] P. A. Lee. Physics. an end to the drought of quantum spin liquids. *Science (New York, NY)*, 321:1306, 2008.
- [5] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science*, 294:1495, 2001.
- [6] A. L. Malvezzi. An introduction to numerical methods in low-dimensional quantum systems. *Brazilian Journal of Physics*, 33:55, 2003.
- [7] U. Schollwöck. The density-matrix renormalization group. *Rev. Mod. Phys.*, 77:259, 2005.
- [8] R. R. Montenegro-Filho and M. D. Coutinho-Filho. Frustration-induced quan-

- tum phase transitions in a quasi-one-dimensional ferrimagnet: Hard-core boson map and the tonks-girardeau limit. *Phys. Rev. B*, 78:014418, 2008.
- [9] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X. Wen. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17, 2006.
- [10] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66:763, 1994.
- [11] E. Dagotto and T. M. Rice. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: The ladder materials. *Science*, 271:618, 1996.
- [12] W. P. Wolf. Ferrimagnetism. *Reports on Progress in Physics*, 24:212, 1961.
- [13] M. D. Coutinho-Filho, R. R. Montenegro-Filho, E. P. Raposo, C. Vitoriano, and M. H. Oliveira. Magnetism and electronic correlations in quasi-one-dimensional compounds. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19:232, 2008.
- [14] M. Matsuda, K. Kakurai, A. A. Belik, M. Azuma, M. Takano, and M. Fujita. Magnetic excitations from the linear heisenberg antiferromagnetic spin trimer system  $A_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  ( $a = \text{Ca, sr, and pb}$ ). *Phys. Rev. B*, 71:144411, 2005.
- [15] A. M. S. Macêdo, M. C. dos Santos, M. D. Coutinho-Filho, and C. A. Macêdo. Magnetism and phase separation in polymeric hubbard chains. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1851, 1995.
- [16] R. R. Montenegro-Filho and M. D. Coutinho-Filho. Doped  $\text{AB}_2$  Hubbard chain: Spiral, Nagaoka and resonating-valence-bond states, phase separation, and Luttinger-liquid behavior. *Phys. Rev. B*, 74:125117, 2006.

- [17] Y. Hosokoshi, K. Katoh, Y. Nakazawa, H. Nakano, and K. Inoue. Approach to a single-component ferrimagnetism by organic radical crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 123:7921, 2001.
- [18] Y. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov, and V. N. Spector. Organic polymer ferromagnet. *Nature*, 326:370, 1987.
- [19] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, and M. Kinoshita. Discovery of a quasi-1d organic ferromagnet, *p*-npnn. *Phys. Rev. Lett.*, 67:746, 1991.
- [20] B. J. Powell and R. H. McKenzie. Quantum frustration in organic Mott insulators: from spin liquids to unconventional superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 74:056501, 2011.
- [21] L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464:199, 2010.
- [22] F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, and G. Saito. Magnetic and non-magnetic phases of a quantum spin liquid. *Nature*, 471:612, 2011.
- [23] Y. Jompol, C. J. B. Ford, J. P. Griffiths, I. Farrer, G. A. C. Jones, D. Anderson, D. A. Ritchie, T. W. Silk, and A. J. Schofield. Probing spin-charge separation in a tomonaga-luttinger liquid. *Science*, 325:597, 2009.
- [24] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila. *Introduction to Frustrated Magnetism*. Springer, 2010.
- [25] H. Maletta and W. Felsch. Insulating spin-glass system  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . *Phys. Rev. B*, 20:1245, 1979.

- [26] K. H. Fischer and J. A. Hertz. *Spin Glasses*. Cambridge University Press, reprint edition, 1993.
- [27] E. Bolthausen and A. Bovier. *Spin glasses*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2007.
- [28] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh. Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences. *Phys. Rev. B*, 23:1384, 1981.
- [29] J. D. Bryngelson and P. G. Wolynes. Spin glasses and the statistical mechanics of protein folding. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 84:7524, 1987.
- [30] E. A. Goremychkin, R. Osborn, B. D. Rainford, R. T. Macaluso, D. T. Adroja, and M. Koza. Spin-glass order induced by dynamic frustration. *Nature Physics*, 4:766, 2008.
- [31] T. Furukawa, K. Miyagawa, T. Itou, M. Ito, H. Taniguchi, M. Saito, S. Iguchi, T. Sasaki, and K. Kanoda. Quantum spin liquid emerging from antiferromagnetic order by introducing disorder. *Phys. Rev. Lett.*, 115:077001, 2015.
- [32] R. F. Wang, C. Nisoli, R. S. Freitas, J. Li, W. McConville, B. J. Cooley, M. S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V. H. Crespi, et al. Artificial ‘spin ice’ in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands. *Nature*, 439:303, 2006.
- [33] N. Hamachi, Y. Yasui, K. Araki, S. Kittaka, and T. Sakakibara. Ferromagnetic

- ordered phase of quantum spin ice system  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under magnetic field. *AIP Advances*, 6:055707, 2016.
- [34] L. D. C. Jaubert and P. C. W. Holdsworth. Magnetic monopole dynamics in spin ice. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23:164222, 2011.
- [35] A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, E. A. Zvereva, E. A. Ovchenkov, I. Munaò, L. Clark, P. Lightfoot, E. L. Vavilova, S. Kamusella, H.-H. Klauss, J. Werner, C. Koo, R. Klingeler, and A. A. Tsirlin.  $1/3$  magnetization plateau and frustrated ferrimagnetism in a sodium iron phosphite. *Phys. Rev. B*, 93:134401, 2016.
- [36] S. Zhang, W. Guo, M. Yang, Y. Tang, M. Cui, N. Wang, and Z. He. A frustrated ferrimagnet  $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$  with a  $1/5$  magnetization plateau on a new spin-lattice of alternating triangular and honeycomb strips. *Dalton Trans.*, 44:20562, 2015.
- [37] K. C. Rule, A. U. B. Wolter, S. Söllow, D. A. Tennant, A. Brühl, S. Köhler, B. Wolf, M. Lang, and J. Schreuer. Nature of the spin dynamics and  $1/3$  magnetization plateau in azurite. *Phys. Rev. Lett.*, 100:117202, 2008.
- [38] Wagner Antônio da Silva Nunes. *Comportamento multicrítico no modelo de Heisenberg frustrado: Transições de fase clássica e quântica*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [39] Guilherme Nery Prata. *Novos Funcionais para o Modelo de Heisenberg Anisotrópico*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

- [40] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley Longman, revised edition, 1933.
- [41] C. Lanczos. *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*. United States Governm. Press Office, 1950.
- [42] E. R. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo, and F. C. Alcaraz. Correlation functions of the antiferromagnetic heisenberg model using a modified lanczos method. *Phys. Rev. B*, 34:1677, 1986.
- [43] E. R. Gagliano and S. B. Bacci. Simple numerical approach to quantum lattice models. *Phys. Rev. D*, 36:546, 1987.
- [44] J. Jaklič and P. Prelovšek. Finite-temperature properties of doped antiferromagnets. *Advances in Physics*, 49:1, 2000.
- [45] Steven R. White. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2863, 1992.
- [46] Steven R. White. Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. B*, 48:10345, 1993.
- [47] S. R. White and R. M. Noack. Real-space quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3487, 1992.
- [48] Ö. Legeza and J. Sólyom. Optimizing the density-matrix renormalization group method using quantum information entropy. *Phys. Rev. B*, 68:195116, 2003.

- [49] A. Ekert and P. L. Knight. Entangled quantum systems and the schmidt decomposition. *American Journal of Physics*, 63:415, 1995.
- [50] C. Boldrini and W. Figueiredo. *Álgebra Linear*. Harbra ltda, 1980.
- [51] C. Kittel and C. Fong. *Quantum theory of solids*, volume 33. Wiley New York, 1963.
- [52] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino. Superconductivity in ladders and coupled planes. *Physical Review B*, 45:5744, 1992.
- [53] J. B. Fouet, D. Clarke, H. Youk, O. Tchernyshyov, P. Fendley, and R. M. Noack. Condensation of magnons and spinons in the frustrated ladder. *Phys. Rev. B*, 73:214405.
- [54] S. R. White and I. Affleck. Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the kondo lattice. *Phys. Rev. B*, 54:9862, 1996.
- [55] R. Chitra, S. Pati, H. R. Krishnamurthy, D. Sen, and S. Ramasesha. Density-matrix renormalization-group studies of the spin-1/2 heisenberg system with dimerization and frustration. *Phys. Rev. B*, 52:6581, 1995.
- [56] A. S. F. Tenório, R. R. Montenegro-Filho, and M. D. Coutinho-Filho. Quantum phase transitions in alternating spin- $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$  heisenberg chains. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23:506003, 2011.
- [57] C. Vitoriano, M. D. Coutinho-Filho, and E. P. Raposo. Ising and heisenberg models on ferrimagnetic  $ab_2$  chains. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 35:9049, 2002.