

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

Dissertação de Mestrado

Modelo de Ising decorado com dímeros:  
influência da densidade de elétrons  
delocalizados no ordenamento magnético

**Felipe França Doria**

Maceió  
2011

**Felipe França Doria**

Modelo de Ising decorado com dímeros:  
influência da densidade de elétrons  
delocalizados no ordenamento magnético

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos créditos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

**Maceió**  
**2011**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

D696p Doria, Felipe França.  
Modelo de Ising decorado com dímeros: influência da densidade de elétrons delocalizados no ordenamento magnético / Felipe França Doria, 2011.  
109 f.: il.,grafs.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.  
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2011.

Bibliografia: f. 104 - 109.

1.Diagrama de fase. 2.Sistema híbrido - Localizado-itinerante. 3.Magnetismo. 4.Transformação decoração-iteração (Física). I. Título.

CDU: 537.611.32

*A Luciano Moura Costa Doria e a Mariluce Cidade França Doria, meus fantásticos pais*

## **Agradecimentos**

Agradeço à vida pela oportunidade. De certo se estou aqui foi devido às pessoas que me ajudaram imensamente durante o percurso.

Meu pai Luciano Moura Costa Doria sempre me deu apoio em tudo o que realizei e sou eternamente grato pelo que ele fez e irá fazer por mim. Sei que tudo é causado pelo amor que ele tem por mim e reciprocamente tenho por ele.

Minha mãe, Mariluce Cidade França Doria é minha preciosa flor de lótus. Sempre que precisei de sabedoria foi através dela que a encontrei. Ao carinho e amor que minha mãe me deu posso apenas agradecer.

Meu irmão Fernando França Doria, pelas tardes jogando vídeo-game, correndo e brincando, agradeço. Por dividir um quarto comigo por quase todo o tempo em que vivemos na casa de nossos pais, agradeço. Por ser o melhor irmão de todos os tempos, agradeço.

A meu avô Arivaldo e minha avó Sofia, não tenho palavras do quanto vocês me ajudaram. A meu tio, Roberto (Beto) e tia Juliana, pelos cinemas muito obrigado. A minha tia Nedjma e tio José(Gugé), sou muito grato pelas tardes na fazenda. A minha tia Débora e meu tio Marcos, muitos thank yous pelos dias que pude ficar na casa de vocês.

A minha avó Nilza e meu avô Raimundo, agradeço por tudo. Agradeço também a meu tio Newton e tia Lilian, a minha tia Bárbara e tio Rubens, a tia Rita e tio Sidney, a meu tio Sérgio e tio Alfredo.

Aos meus primos Priscila, Vítor, Isabela, Catarina, Lucas e Rodrigo, agradeço pela presença em minha vida.

A Luizdarcy de Matos Castro, meu mestre e amigo, agradeço pelo incentivo, ideias e indescritíveis aulas. Física sem Luizdarcy não seria tão divertida.

---

A Cristina Porto Gonçalves pelas excelentes aulas e por ser uma pessoa maravilhosa agradeço.

A Fernanda Ferraz Meira, minha eterna vizinha. Ela é a cola do meu álbum de figurinhas e eu fico feliz por tê-la em minha vida. Apesar de morarmos longe, a amizade continua sempre a aumentar.

A Maurício Ladeia Liberato de Matos, sempre seremos os “champinhons”, agradeço. A Mário Ladeia Liberato de Matos, sempre bom ver você, agradeço. A Marcelo Prado Coelho, pena que não moramos mais na mesma rua, agradeço. A Thiago Souza Caires, o mal desse povo é a empolgação, agradeço. A Giorlando de Lima Madureira, “no futuro...”, este é o meu minuto, agradeço. A Rubens Carvalho, não esqueci de você, agradeço. A Rafael Rocha da Silva, todo dia ele me atura, agradeço.

Ao meu orientador Marcelo Leite Lyra agradeço-o por ser incrível. Aprender Física com ele é muito divertido. Espero algum dia saber tanto quanto ele. Agradeço muito pelas aulas e pelas perguntas que eu não soube responder. Elas estão me ajudando muito.

Aos meus professores das disciplinas da pós, Glauber Tomaz, Evandro Gouveia, Thiago Mariz e Marcelo Lyra, muito obrigado.

Aos meus amigos e colegas da física, Cícero Julião (Coca), Thaíla Figueiredo, Rafael Rocha, Uéslen Rocha, Gentil Luiz, Francisco Rego, Geovana, Ana Paula, Samuel, Hemerson Pablo, Eliel, Carlos Aragão, Tiago Bento (Coxa), Frederico Passos (Fred), Edmilson Vidal, Wesley Queiroz, Elton Malta, Ítalo Oliveira, Rosa Carolina, Maria Socorro e Wandearely agradeço pela ajuda e pela amizade.

Gostaria de agradecer também a Ígor Luz, Luena Alves, Lucas Crusoé (Urso), Lucas Pena, Milton Leão, Vinícius Luz, Marcos Oliveira (Makarotto), Lucas Fonseca, Diego Carvalho, Raoni Botelho, Chafik Sufi, Guilherme Coeli, Larissa Piloto, Daniela Cheloni, Thaís Furtado, Jádía Filadelfo, Juliana(Juni), Rafael Aguiar e Marcos Nascimento.

## Resumo

Neste trabalho, nós utilizamos a transformação decoração-iteração para determinar, de forma analiticamente exata, o diagrama de fases das redes quadrada e cúbica simples de spins que envolvem tanto elétrons localizados como elétrons itinerantes. Os elétrons localizados ocupam os v rtices das redes e não interagem diretamente entre si. Entre dois v rtices da rede existem dois outros sítios que podem ser ocupados por até dois elétrons intersticiais. Estes dois elétrons interagem com o spin da rede mais próxima por um acoplamento de exchange  $J$ . Os elétrons intersticiais podem mover-se entre os dois sítios disponíveis com uma amplitude de "hopping"  $t$ . Foi recentemente demonstrado que quando um único elétron intersticial decora a rede, esta apresenta um ordenamento ferromagnético. Por outro lado, o sistema apresenta uma fase antiferromagnética quando dois elétrons intersticiais estão presentes. Em nosso modelo, o número médio  $n$  de elétrons intersticiais por ligação da rede pode ser controlado através de um potencial químico. Nós mostramos que, para a rede quadrada, a fase ferromagnética surge na faixa de  $0,5 < n < 1,148$  e que a fase antiferromagnética surge na faixa  $n > 1,852$ . A fase ferromagnética apresenta maior estabilidade com relação a presenç  de flutuações térmicas para  $n < 1$ . Adicionalmente, nós mostramos que a fase ferromagnética   reentrante no regime de amplitude de hopping pequeno e grande, enquanto a fase antiferromagnética torna-se reentrante no regime intermediário. Estes resultados estão de acordo com alguns experimentos que demonstram uma mudanç  do ordenamento magnético em função do preenchimento da banda em sistemas de elétrons itinerantes. Resultados semelhantes são reportados para o diagrama de fases na rede cúbica simples para a qual as densidades críticas de elétrons são também determinadas.

**Palavras-chaves:** Diagrama de fase; Sistema h brido localizado-itinerante; Transforma o decoração-iteração.

## *Abstract*

In this work, we used the decoration-iteration transformation to analytically determine the phase diagram of the square and cubic lattices of spins that incorporate both localized and itinerant electrons. The localized electrons occupy the lattice sites and do not interact directly with each other. Between two sites of the lattice there are two sites that can be occupied by at most two interstitial electrons. These two electrons interact with the closer lattice spin by an exchange coupling of  $J$ . The interstitial electrons can move between the two available sites with a hopping amplitude  $t$ . It was recently demonstrated that when there is only one interstitial electron decorating the square lattice, the lattice presents a ferromagnetic ordering. On the other hand, the system presents an antiferromagnetic phase when there are two interstitial electrons present. In our model, the mean number of interstitial electrons can be controlled by a chemical potential. For the case of a square lattice, we show that the ferromagnetic arises in the range of  $0.5 < n < 1.148$  and the antiferromagnetic phase arises in the range of  $n > 1.852$ . We also showed that the largest stability of the ferromagnetic phase against thermal fluctuations is achieved for  $n < 1$ . The ferromagnetic phase is reentrant in the regimes of small and large hopping amplitudes while the antiferromagnetic phase becomes reentrant in the intermediate regime. These results agree with some experiments that demonstrate a change in the magnetic ordering in function of the filling of the band in itinerant electrons. Similar results for the phase diagram on a cubic lattice are reported for which we also determine the relevant critical electron densities.

**Keywords:** Phase diagram; Localized-itinerant hybrid system; Decoration iteration transformation.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
1.1	Introdução Histórica . . . . .	10
1.2	O Magnetismo . . . . .	17
1.2.1	Teoria de Weiss . . . . .	23
1.2.2	Classificação de substâncias magnéticas . . . . .	29
1.3	Modelos exatamente solúveis . . . . .	38
1.3.1	Modelos de uma dimensão . . . . .	39
1.3.2	Modelos de duas dimensões . . . . .	42
1.4	Mapeamento no modelo Ising . . . . .	44
1.5	Organização da Dissertação . . . . .	45
<b>2</b>	<b>Modelos de Ising decorados</b>	<b>46</b>
2.1	Introdução . . . . .	46
2.1.1	Modelos com duas possíveis ligações . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Modelos de Ising decorados com elétrons itinerantes</b>	<b>62</b>
3.1	Introdução . . . . .	62
3.2	Modelo de cadeia com topologia de diamante com interações competitivas e elétrons itinerantes . . . . .	63
3.2.1	Introdução . . . . .	63

3.2.2	O Modelo . . . . .	65
3.2.3	A transformação decoração-iteração exata . . . . .	69
3.2.4	Platôs na magnetização de cadeias do tipo diamante com spins intersticiais delocalizados . . . . .	70
3.3	Modelos de Ising decorados com elétrons itinerantes em dímeros . . . . .	74
3.3.1	Ferromagnetismo em um modelo de Ising decorado com um elétron delocalizado . . . . .	74
3.3.2	Antiferromagnetismo em um modelo de Ising decorado com dois elétrons itinerantes . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Modelo de Ising decorado com spins delocalizados: o papel da densi- dade de elétrons</b> . . . . .	<b>84</b>
4.1	Introdução . . . . .	84
4.2	Modelo de Ising decorado com um número variável de elétrons itinerantes	84
4.3	Transforma�o exata de decora�o – itera�o . . . . .	90
4.4	Número médio de elétrons $\langle n \rangle$ decoradores por liga�o . . . . .	91
4.5	Resultados e Discussões . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>101</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>104</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Introdução Histórica

Apesar de existirem relatos a respeito de materiais magnéticos de oitocentos anos antes de Cristo, foi apenas com o advento da Mecânica Quântica no início do século XX que foi possível obter um entendimento satisfatório a respeito do Magnetismo e suas propriedades, o que desencadeou o desenvolvimento de novos materiais magnéticos e formas diferentes de utilização [1; 2].

O termo magnetismo surge na Magnésia, uma região do litoral mediterrâneo grego onde foi minerada uma rocha cinza prateada conhecida atualmente como magnetita, que é um imã natural [3]. De acordo com Plínio, o ancião, existe também a possibilidade do termo magnetismo ter sido originado de Magnes, um pastor grego que prendeu os pregos da solas de seus sapatos em um minério, descobrindo assim o magnetismo. A característica mais importante dos imãs é que eles são magnéticos, um conceito familiar para quase todas as pessoas atualmente. Os imãs atraem pedaços de ferro sem nenhuma razão aparente. Este comportamento “mágico” originou diversas explicações embasadas na superstição [4].

Uma teoria mais sofisticada sobre o magnetismo foi proposta por Empedocles em meados do século V a.C., envolvia emanações invisíveis nomeadas como eflúvios, uma espécie de campo dinâmico. Por volta de 50 a.C. o poeta romano Lucretius escreveu em sua obra *De Rerum Natura*, uma tentativa de explicar o comportamento dos imãs. Ele foi um dos primeiros a perceber que materiais magnéticos podem repelir e não apenas atrair[1].

A primeira aplicação realmente notável dos materiais magnéticos foi na criação da bússola, que na Europa data de aproximadamente 1100 d.C. [3]. Anteriormente ao seu invento, os marinheiros dependiam das estrelas para se localizar, o que era bastante inconveniente quando o céu estava coberto de nuvens ou a neblina era muito espessa. Existem relatos de que a bússola foi inventada na China por volta de 1100 a.C.[3], mas sua utilização era muito diferente: Videntes usavam bússolas para determinar os locais que continham mais sorte.

Apesar de muitas especulações a respeito dos materiais magnéticos, somente com as ideias inovadoras de Petrus Peregrinus, o Magnetismo e a Física puderam avançar como ciência. Em 1269 d.C. [4], ele escreve uma carta que ficou conhecida como o primeiro tratado de Física experimental existente. Neste ele descreve, entre outras coisas, seus experimentos com um ímã esférico e pedaços longos de ferro, sendo também o primeiro a traçar as linhas de campo e a utilizar a nomenclatura “polus”, referente ao polo norte e ao polo sul dos materiais magnéticos. Petrus Peregrinus foi um dos primeiros, se não o primeiro, a expressar que a experiência, e não o argumento, é a base das certezas da ciência. Isso foi o que tornou sua carta um documento histórico tão importante.

O trabalho de Peregrinus foi continuado apenas em 1600 d.C. [4], quando o físico real da rainha Elizabeth I, William Gilbert, escreveu um tratado sobre magnetismo e eletricidade nomeado por ele de “*On the Magnet*”. Neste tratado, com exímia maestria, Gilbert propõe a ideia de que a Terra é um ímã e consegue separar ficção e fato acerca do magnetismo, e devido a isso, entra na história como o “Pai” do magnetismo.

No século XVII, com as influências de Galileu e Newton [5], o método científico começa a empregar a matemática ao invés da metafísica na explicação de fenômenos. Isso produz as ferramentas necessárias para que em meados do século XVIII Coulomb estabeleça a teoria da eletricidade e mais tarde, no início do século XIX, Oersted desenvolva a eletrodinâmica e Ampère formule a noção de campo magnético.

Oersted [2] foi quem primeiro percebeu que uma agulha magnética na vizinhança de uma corrente elétrica sofria um desvio, o que significava que cargas em movimento produziam efeitos magnéticos. Essa foi a primeira conexão entre a teoria da eletricidade e a teoria do magnetismo. Só então Faraday percebeu que a recíproca era verdadeira, ou melhor, magnetos em movimento ou um magneto que varia no tempo induz corrente elétrica em uma determinada configuração.

Alguns anos mais tarde, Maxwell traduz essa teoria em suas famosas Equações de Maxwell que relaciona efeitos elétricos e magnéticos dependentes do tempo [5]. Essas ideias foram aplicadas na criação dos motores e geradores elétricos, microfones telégrafos, relés, entre outros.

Em 1891 [6], James Erwin publica sobre as propriedades magnéticas conhecidas que eram usadas em motores e geradores. Erwin é o criador da expressão “ciclo de histerese para a curva de magnetização”, sendo a histerese um fenômeno referente à irreversibilidade do processo de magnetização e desmagnetização para determinados materiais.

Na virada do século, Pierre Curie observa que a magnetização dos magnetos depende inversamente da temperatura, ele também percebe a existência de uma temperatura cuja magnetização desaparece nomeada por ele como Ponto de Curie, que é sempre constante para um material, mas varia ao muda-lo. Apesar de Curie ter descoberto essa relação dos magnetos com a temperatura, Langevin foi quem explicou analiticamente a teoria, utilizando modelos clássicos e a estatística de Maxwell-Boltzmann.

Aprofundando-se em seus estudos sobre magnetismo, Langevin é o primeiro a estudar o Diamagnetismo e o Paramagnetismo, comportamentos característicos de alguns

materiais magnéticos, admitindo um momento magnético intrínseco para um átomo.

Em 1907 Pierre Weiss utilizando o modelo de Langevin para explicar o Ferromagnetismo, cria a primeira teoria moderna do magnetismo com o conceito de campo molecular. Ela tem como base os experimentos que ele fez com minérios de pirita de várias regiões, incluindo Minas Gerais no Brasil [7]. Nesses experimentos, Weiss percebeu que não existia atração se o plano da face do minério fosse perpendicular às linhas do campo magnético e quando as linhas de campo estavam no plano da face, a atração era muito grande, concluindo que existe um campo molecular formado por pequenas “agulhas magnetizadas”, arrumadas em linhas paralelas na direção da magnetização.

É possível perceber na teoria de Weiss que o valor do campo de Weiss não tem explicação física por se tratar de uma teoria clássica. Outro problema da teoria clássica aparece no teorema de Van Leeuwen, que nos fala que quando a estatística de Boltzmann é aplicada em um sistema dinâmico, a susceptibilidade magnética é nula. Isso ocorre pois, ao valer-se da equação de Langevin, a priori é assumida uma molécula possuidora de um momento magnético permanente igual para todas as outras moléculas com a mesma composição química. Isso aconteceria supondo o momento angular eletrônico com um valor definido, algo que não pode ocorrer de jeito nenhum.

A ineficiência da Física Clássica para explicar tais acontecimentos resultou na concepção da atualmente conhecida como Velha Teoria Quântica e com ela a Física prosperou. Munido com aparato suficiente para explicar os fenômenos, Bohr em 1913 [6] explica a origem dos momentos magnéticos atômicos e define a unidade fundamental do momento, o magnéton de Bohr.

Ao realizarem um experimento em 1922 [8], Stern e Gerlach obtiveram os possíveis valores do momento magnético do elétron de um átomo de prata. Em 1925 [9] Goudsmit e Uhlenbeck propõem o conceito de spin, que é o momento angular intrínseco relacionado ao momento magnético intrínseco. Ainda em 1925 [10], Ising resolve um modelo teórico para um sistema magnético para 1D (uma dimensão), denominado atualmente como o

modelo de Ising 1D. Anos mais tarde Lars Onsager publica a resolução do modelo de Ising em 2D (duas dimensões) na ausência de campo externo.

Neste mesmo período, Erwin Schroedinger desenvolve a famosa equação nomeada em sua homenagem, a equação de Schroedinger, que descreve a evolução temporal de um estado quântico utilizando uma notação conhecida como Mecânica Ondulatória. Enquanto isso Heisenberg, embasado na Mecânica Matricial, formulou o princípio da incerteza, que mostrava que por causa da natureza do sistema em si, quanto maior a certeza em relação à posição de uma partícula, menor era a certeza em relação ao seu momento. Apesar de repudiar as ideias de Heisenberg, Schroedinger prova que ambas eram equivalentes. A Mecânica Ondulatória e a Mecânica Matricial formam então a base para a Nova Teoria Quântica.

Utilizando os princípios da Mecânica Quântica e da Teoria Especial da Relatividade de Einstein, Dirac provê uma descrição de partículas elementares de spins meio, como o elétron, prevendo a existência de antipartículas, no caso do elétron, o pósitron. Seguindo esse raciocínio Pauli explica brilhantemente como os spins são consequências da equação de Dirac. Heisenberg esclarece a respeito das forças que existem entre os elétrons, a conhecida interação de troca, a qual, apesar da origem eletrostática, gera a diferença entre a energia de spins paralelos e antiparalelos. Isso era exatamente a peça para preencher a lacuna e elucidar o campo molecular de Weiss.

Em 1927, Fritz London e Walter Heitler desenvolvem trabalhos sobre ligações químicas e forças intermoleculares. No ano de 1929, John Slater contribui criando os determinantes de Slater, uma maneira de expressar funções de onda anti-simétricas para as partículas elementares fermiônicas. Douglas Hartree desenvolve as equações de Hartree para a distribuição de elétrons nos orbitais moleculares, mas sua maneira de resolução desobedecia ao princípio da exclusão de Pauli. Somente quando Vladimir Fock, utiliza os determinantes de Slater, as equações de Hartree tornam-se corretas e passam a ser conhecidas como as equações de Hartree-Fock.

Weiss explica a causa da curva de histerese com o movimento das paredes de domínio, confirmada pela experiência de Barkhausen [5]. Essa experiência expõe a existência de regiões chamadas de domínios em um material ferromagnético. Dentro de uma região, existem diversos átomos orientados em uma mesma direção. Qualquer mudança dentro desse perímetro afeta todo o domínio e não apenas átomos individuais.

Em 1930, em seus estudos sobre o Ferromagnetismo em regiões de baixa temperatura, Felix Bloch descobre as ondas de spin utilizando determinantes de Slater, perturbações que se propagam no ordenamento dos materiais magnéticos. Ainda nesse ano, ocorre o quinto congresso de Solvay. Entre muitos tópicos importantes, Pauli conjectura que ao se resolver o modelo de Ising tridimensional seria possível explicar o Ferromagnetismo.

Foi em 1932 que Louis Néel postula o ordenamento de materiais antiferromagnéticos, somente confirmado anos mais tarde por meio do método da difração de Nêutrons e pela ressonância magnética [5]. Anos mais tarde Francis Bitter desenvolve um estudo sobre o antiferromagnetismo, no qual ele determina as circunstâncias para os elétrons se alinharem de forma antiparalela. Utilizando o modelo de Bitter, Charles Kittel em 1948 estuda a ressonância magnética. Ainda nesse ano, Néel se depara com materiais que apresentam o Ferrimagnetismo, as ferrites, onde os spins são antiparalelos, mas possuem magnitudes diferentes [11].

Durante o período em que se passava a Segunda Guerra Mundial, como em muitas outras áreas, o magnetismo conseguiu dar um salto em seu desenvolvimento, entre esses avanços, é destacado o gravador de áudio em fitas magnéticas e a descoberta de materiais magnéticos isolantes, as ferritas [12]. As gravações de áudio já existiam na época, mas graças à descoberta da polarização a qualidade do áudio aumentou consideravelmente. A descoberta de um material magnético isolante é muito importante, pois ele pode ser usado na criação de dispositivos que trabalham na faixa de frequência de micro-ondas.

Em 1946 [5; 12], John Slater, Edmund Stoner e Van Vleck unem-se para escrever um livro para elucidar melhor as ideias sobre a teoria do magnetismo em metais e em



isolantes.

Apesar de possuir conceitos que extensivamente necessitam do uso da Mecânica Quântica, Mecânica Estatística e Teoria Eletromagnética, as aplicações dos materiais magnéticos na tecnologia atual são evidentes. Atualmente, existem diversas aplicações tecnológicas e industriais para o magnetismo, desde sistemas de geração e distribuição de energia, eletrodomésticos, automóveis, telecomunicações, sensoriamentos, prospecção geológica, engenharia, informática, automação industrial, entre outros [13].

Atualmente modelos exatamente solúveis capazes de descrever materiais magnéticos são o foco de muitos pesquisadores. Entretanto, normalmente a matemática necessária para realizar tal feito é sofisticada na maioria desses modelos [14]. A procura de métodos de resolução mais simples para modelos exatos sempre é bem vinda e foi em 1959 o ano no qual Fisher começou o processo de generalização de transformações algébricas provando e validando transformações de mapeamento algébrico como a transformação decoração-iteração e a transformação estrela triângulo, entre outras [15].

Existem diversos modelos para o estudo de materiais magnéticos. Dentre os que apresentam solução analítica para as propriedades termodinâmicas podemos destacar duas classes de modelos decorados que são exatamente solúveis através de transformações algébricas. Os modelos da família Ising-Heisenberg, como as cadeias lineares Ising-Heisenberg, cadeias diamante Ising-Heisenberg com plaquetas triangulares, modelos de Ising-Heisenberg em redes planares duplamente decorados, entre outros [15]. Uma segunda família foi recentemente introduzida de modelos híbridos exatamente solúveis descrevendo um sistema de muitas partículas interagentes possuidoras de spins de Ising localizados e elétrons móveis. Esta classe ainda possui poucos modelos que foram explorados na literatura em comparação com a anterior (cadeia tipo diamante [16; 17] e o modelo em redes planares duplamente decorado [18; 19]). Estes são normalmente resolvidos por meio da transformação decoração-iteração generalizada.

O objetivo desta dissertação será utilizar um modelo da família de modelos híbridos

exatamente solúveis que contém spins localizados e delocalizados para descrever a mudança no ordenamento magnético a medida que a concentração de spins delocalizados aumenta. No restante deste capítulo iremos fazer uma descrição resumida das principais propriedades magnéticas da matéria e dos modelos teóricos existentes. Em seguida descreveremos com detalhe o formalismo que empregaremos em nosso estudo e destacaremos os principais resultados da literatura no que concerne aos modelos híbridos decorados. Por fim introduziremos o modelo por nós estudado e detalharemos o comportamento do diagrama de fases magnéticas.

## 1.2 O Magnetismo

O magnetismo surge a partir do movimento de partículas eletricamente carregadas. Tomando em consideração que prótons, elétrons e nêutrons são componentes básicos para todos os átomos, podemos concluir que o magnetismo é inerente a todas as substâncias (apesar dos nêutrons não possuírem carga eles são formados por partículas menores eletricamente carregadas, quark up e quark down) [20].

Ao visualizar um ímã permanente, é evidente a existência de dois polos magnéticos. Se por um acaso este ímã for dividido ao meio, nenhuma de suas metades perde o magnetismo ou se torna um polo separado. O que realmente ocorre é a criação de dois ímãs permanentes distintos com dimensão e intensidade reduzida, possuidores de dois polos. Repetindo-se essa divisão várias vezes, existirá um momento em que o material não poderá ser repartido sem perder suas características magnéticas, esses ímãs elementares são denominados dipolos magnéticos, a unidade fundamental do magnetismo. Por isso, dipolos magnéticos, ao invés de seus análogos eletrônicos, não podem ser separados em monopolos.

Um átomo pode ser considerado como um dipolo magnético [21]. Isto é facilmente percebido ao compará-lo à Terra. O planeta Terra translaciona em torno do Sol e rota-

ciona em torno de seu eixo, esses movimentos são responsáveis pelo momento angular orbital e pelo momento angular de rotação respectivamente. Um elétron translaciona em torno do núcleo e, seu momento angular intrínseco pode ser classicamente descrito como uma rotação em torno de seu eixo. Por se tratar de uma partícula possuidora de carga, o movimento de translação e o movimento de rotação geram momentos magnéticos.

O núcleo de um átomo também produz momentos magnéticos derivados da revolução e do movimento orbital dos prótons e nêutrons, mas os momentos de dipolo magnético de partículas elementares carregadas é inversamente proporcional à massa dessas partículas. Portanto, como os prótons possuem massa de 1836 [22] vezes a massa do elétron e os nêutrons possuem 1838 [22] vezes a massa do elétron, o magnetismo dos átomos é proveniente principalmente dos elétrons. Basicamente, o momento de dipolo magnético total de um átomo é formado pelo momento de dipolo magnético orbital e pelo momento magnético intrínseco.

### Momento de dipolo magnético orbital

Classicamente, a definição de momento tem seus alicerces na inércia da matéria. Pode ser dito que o produto da massa  $m$  de um objeto pela velocidade  $v$  na qual este se desloca é o momento  $p$ .

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} . \tag{1.1}$$

O momento angular  $\mathbf{L}$  é definido pelo produto entre  $\mathbf{p}$  e a posição da partícula em relação ao centro de movimento  $\mathbf{r}$  [21].

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} . \tag{1.2}$$

A corrente proveniente de um elétron movendo-se em uma órbita ao redor do núcleo pode ser escrita como a razão entre a carga do elétron  $e$  e o período de revolução  $T$ .

$$I = e \frac{v}{2\pi|r|} . \quad (1.3)$$

O momento de dipolo magnético é então obtido como o produto entre a corrente  $I$  pela área  $A$ , obtendo-se:

$$\mu_{orbital} = -\frac{eg_{orbital}\mathbf{V}}{2} \times \mathbf{r} . \quad (1.4)$$

Sendo o sinal negativo referente à carga elétrica do elétron e  $g$  o fator de Landé, que tem o valor 1 para movimentos orbitais de um elétron. Utilizando as equações (1.1) e (1.2), então o momento de dipolo magnético pode ser escrito como:

$$\mu_{orbital} = -\frac{eg_{orbital}}{2m_e} \mathbf{L} , \quad (1.5)$$

tendo  $m_e$  como a massa do elétron.

Segundo a Mecânica Quântica o momento angular pode assumir apenas alguns valores discretos. Ele deve ser múltiplo inteiro de  $\frac{h}{2\pi}$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Para a primeira órbita de um elétron, o momento de dipolo magnético é chamado de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

$$\mu_B = -\frac{eh}{4\pi m_e} . \quad (1.6)$$

O magnéton de Bohr é a unidade fundamental do magnetismo, assim como uma carga elementar é para os fenômenos elétricos. Ao substituir as constantes é obtido seu módulo  $\mu_B \approx 9,274 \times 10^{-24} JT^{-1}$  [22].

### Momento magnético intrínseco

O momento angular intrínseco das partículas elementares  $S$  (ou spin) aparece como consequência do pseudo movimento de rotação sofrido por elas. Então para obter o momento magnético intrínseco ( $\mu_{spin}$ ), deve-se fazer:

$$\mu_{spin} = -\frac{eg_{spin}}{2m_e} S . \quad (1.7)$$

Assim como  $L$ ,  $S$  pode apenas assumir valores múltiplos de  $\frac{h}{2\pi}$ . Para o momento intrínseco de um elétron, o fator de Landé  $g_{spin}$  possui o valor aproximado 2. O módulo de  $\mu_{spin}$  para um elétron na primeira órbita torna-se o magnéton de Bohr.

$$\mu_{spin} = -\frac{eh}{4\pi m_e} = \mu_B \approx 9,274 \times 10^{-24} JT^{-1} . \quad (1.8)$$

### Momento magnético atômico

Os elétrons são a principal causa do magnetismo atômico. Portanto o momento de dipolo magnético total de um átomo pode ser escrito como a soma entre o momento de dipolo magnético orbital e o momento magnético intrínseco dos elétrons:

$$\mu = \mu_{orbital} + \mu_{spin} . \quad (1.9)$$

Quanticamente  $\mu_{orbital}$  é definido por:

$$\mu_\ell = \frac{eg}{2m_e}L = g\frac{e}{2m_e}\left(\frac{h}{2\pi}\sqrt{\ell(\ell+1)}\right),$$

$$\mu_\ell = g\mu_B\sqrt{\ell(\ell+1)}. \quad (1.10)$$

Onde  $\ell$  é o número quântico orbital ( $0, 1, 2, \dots, n-1$ ) e  $n$  o número quântico principal. Analogamente  $\mu_{spin}$  é:

$$\mu_s = \frac{eg}{2m_e}S = g\frac{e}{2m_e}\left(\frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}\right),$$

$$\mu_s = g\mu_B\sqrt{s(s+1)}. \quad (1.11)$$

Sendo  $s$  o número quântico magnético.

Ao utilizar as equações (1.10) e (1.11), a equação (1.9) pode ser representada por:

$$\mu = -g\mu_B[L + S],$$

$$\mu = -g\mu_B D. \quad (1.12)$$

onde  $D$  é o momento angular total, ou seja,  $L + S$ .

É possível escrever o fator  $g$  de Landé como função de  $D$ ,  $S$  e  $J$ , resultando em:

$$g = 1 + \frac{D(D+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2D(D+1)} . \quad (1.13)$$

### Magnetização espontânea

Um campo magnético pode induzir o surgimento de um momento magnético em um sistema, o que corresponde à magnetização de um material. Enquanto o campo magnético estiver atuando no sistema, a magnetização induzida permanece, mas em muitos materiais ela desaparece assim que o campo magnético é retirado.

A magnetização corresponde à densidade volumétrica dos momentos de dipolo magnéticos. As correntes geradas pelos momentos de dipolo magnéticos são fonte de indução magnética  $B$ , que pode ser escrita como

$$B = H + 4\pi M = \mu H , \quad (1.14)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética. Em muitos materiais a magnetização  $M$  é uma função linear do campo externo (no regime de baixos campos)  $H$ . então

$$M = \chi H , \quad (1.15)$$

sendo  $\chi$  a susceptibilidade magnética.

Pode ser dito que a magnetização está associada ao alinhamento dos momentos magnéticos devido a um campo. Normalmente este campo é de origem externa. Entretanto existe a possibilidade de um alinhamento dos momentos magnéticos ocorrer, mesmo sem a presença de um campo externo, esse fenômeno é conhecido como magnetização espon-

tânea.

Weiss [7] propôs que a magnetização espontânea é ocasionada por um campo, mas neste caso é um campo interno nomeado campo médio, campo molecular ou campo de Weiss. Heisenberg [23] em meados dos anos 20 explica o campo médio por meio de interações de troca.

### 1.2.1 Teoria de Weiss

Pierre Weiss ao criar a teoria de campo médio, considera que cada spin da rede esteja sujeito a um campo proporcional à magnetização [23].

As interações spin-spin entre os elétrons são substituídas por interações entre spins e um campo magnético muito forte. Portanto, além do campo externo, existe um campo magnético interno que tende a alinhar os momentos magnéticos, o campo de Weiss.

Por se tratar de uma aproximação simples, a teoria de Weiss é muito atraente, mas em contrapartida possui aplicabilidade bastante reduzida próximo a uma transição de fase, por consequência das flutuações espaciais dos spins.

De acordo com Curie, a susceptibilidade é inversamente proporcional a temperatura

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1.16)$$

e, portanto, a magnetização pode ser escrita como

$$M = \frac{C}{T}H, \quad (1.17)$$

onde  $C$  é a constante de Curie específica para cada material.

Por meio da teoria de Weiss o campo total  $H$  é escrito em função do campo externo e do campo médio, proporcionando a magnetização a ser escrita como:



$$M = \frac{C}{T}[H_{ext} + H_{weiss}] , \quad (1.18)$$

onde  $H_{weiss} = \lambda M$ . Desta forma, a susceptibilidade pode ser escrita como

$$\chi = \frac{M}{H_{ext}} = \frac{C}{T - C\lambda} , \quad (1.19)$$

ou

$$\chi = \frac{M}{H_{ext}} = \frac{C}{T - T_C} , \quad (1.20)$$

onde  $T_C = \lambda C$ , com  $\lambda$  referente à constante de Weiss e  $T_C$  à temperatura de Curie. Tal expressão conhecida como Lei de Curie-Weiss é válida apenas para valores de  $T < T_C$ . A figura [1.1] mostra como a magnetização espontânea diminui de forma regular a medida em que a temperatura  $T$  aproxima-se de  $T_C$ .

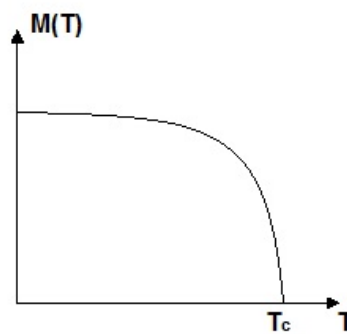


Figura 1.1: Dependência da magnetização espontânea com a temperatura [24].

A origem física do campo de Weiss foi obtida por Heisenberg em 1928 [25]. O campo ocorre devido às interações de troca, que surgem da sobreposição das funções de onda

orbitais [26].

A interação de troca pode ser melhor ilustrada ao considerar um modelo de duas partículas  $i$  e  $j$ . Para tal modelo, Dirac demonstrou que a energia potencial é escrita como

$$V_{ij} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j , \quad (1.21)$$

onde  $J_{ij}$  corresponde à integral de troca, a qual conecta as partículas  $i$  e  $j$ . Já  $S_i$  e  $S_j$  são os momento angulares de tais partículas respectivamente.

Os estados quânticos acessíveis são obtidos por meio da combinação linear de suas funções de onda simétrica e anti-simétrica. Tais funções de onda são descritas como:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) + \phi_i(r_2)\phi_j(r_1)] , \quad (1.22)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) - \phi_i(r_2)\phi_j(r_1)] . \quad (1.23)$$

sendo  $\phi$  a função de onda de uma partícula. Se as partículas se aproximarem uma da outra,  $r_1 \rightarrow r_2$ , ou os estados se aproximarem um do outro,  $i \rightarrow j$ , então  $\Psi_A \rightarrow 0$  e  $\Psi_S \rightarrow \phi_i\phi_j$ , concluindo-se a improbabilidade de partículas num estado anti-simétrico serem encontradas próximas.

As funções de onda totais permitidas são obtidas fazendo uso das funções de onda (1.22) e (1.23) e das funções de spin simétrica  $\Upsilon_S$  e anti-simétrica  $\Upsilon_A$

$$\Psi = \psi_S(r_1, r_2) \times \Upsilon_A , \quad (1.24)$$

$$\Psi = \psi_A(r_1, r_2) \times \Upsilon_S . \quad (1.25)$$

Devido ao princípio da exclusão de Pauli existe uma correlação entre a simetria orbital e o alinhamento do spin [26]. Por meio das equações (1.24) e (1.25), é interessante notar que enquanto os spins anti-paralelos se aproximam, os spins paralelos se afastam, demonstrando a correlação entre os estados de spin e o movimento orbital devido ao princípio da exclusão de Pauli [27].

Ainda neste sistema de duas partículas, ao considerar dois elétrons, a interação coulombiana é obtida através da equação:

$$U(r_1, r_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_1 - r_2|} . \quad (1.26)$$

A energia média pode ser obtida apenas por meio das funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , pois apenas a parte espacial é necessária, uma vez que a interação é independente dos spins:

$$\langle U \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi^*(r_1, r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \psi(r_1, r_2) d^3r_1 d^3r_2 . \quad (1.27)$$

Assumindo que as funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  são ortogonais, a energia média pode ser obtida desta forma

$$\langle U \rangle = E \pm J_{troca} , \quad (1.28)$$

onde

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_1)\phi(r_2) d^3r_1 d^3r_2 = J_{ij} . \quad (1.29)$$

Se o princípio da exclusão não tivesse sido levado em consideração, apenas o termo  $E$ , que representa a energia Coulombiana média estaria presente. O termo da integral de troca  $J_{ij}$  é derivado deste princípio e também é conhecido como energia de troca.

Mesmo que as funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  não sejam ortogonais por tratarem de funções de partículas com núcleos diferentes, o erro relativo não é importante [28].

Apesar da interação entre os elétrons não depender dos spins, a energia média depende. Isso pode ser percebido na equação (1.28), o sinal  $\pm$  depende do estado de spin, singleto ou tripleto.

É possível escrever a energia do sistema em termos de variáveis de spin

$$\mathcal{H}_{ij} = -2J_{ij} \sum_{i \neq j} S_i \cdot S_j , \quad (1.30)$$

que é o Hamiltoniano de Heisenberg, a base dos modelos de magnetismo nos sólidos [27].

Existem situações em que é mais conveniente não utilizar os operadores de spin, mas as suas projeções  $\sigma$  sobre o momento angular total

$$\sigma = (g - 1)J , \quad (1.31)$$

$$\mathcal{H}_{ij} = -2J_{ij} \sum_{i \neq j} (g-1)J_i \cdot (g-1)J_j , \quad (1.32)$$

A aproximação de campo de Weiss substitui o operador quântico  $J_j$  pelo seu valor médio  $\langle J_j \rangle_T$  e considera apenas a interação dos primeiros vizinhos.

$$\mathcal{H}_{ij} = -2(g-1)^2 J_{ij} z J_i \langle J_j \rangle_T , \quad (1.33)$$

onde  $z$  corresponde ao número de primeiros vizinhos.

O valor médio de  $J$  está associado à magnetização do sistema da seguinte maneira:

$$M = Ng\mu_B \langle J_j \rangle_T = Ng\mu_B J B_J(x) , \quad (1.34)$$

$N$  é o número de momentos magnéticos por unidade de volume e  $B_J(x)$  a função de Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{1}{J} \left( J + \frac{1}{2} \right) \cotgh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right] - \frac{1}{J} \frac{1}{2} \cotgh \left( \frac{x}{2} \right) , \quad (1.35)$$

sendo  $x = \frac{g\mu_B B}{k_B T}$  com  $k_B$  como a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura e  $B = \mu H$ . Para temperaturas altas  $x$  é pequeno e pode-se fazer uma expansão da função de Brillouin. Por meio disso, ao derivar a magnetização  $M$  em relação ao campo  $H$  obtém-se a susceptibilidade magnética  $\chi$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (1.36)$$

Por meio da equação (1.33) e (1.34), utilizando  $J_i = \frac{\mu_i}{g\mu_B}$ , obtemos

$$\mathcal{H}_{ij} = -2(g-1)^2 J_{ij} z \frac{\mu_i}{g\mu_B} \cdot \frac{1}{Ng\mu_B} M = -\mu_i \cdot B_w, \quad (1.37)$$

sendo  $B_w$  o campo molecular de Weiss,

$$B_w = \frac{2(g-1)^2 J_{ij} z}{Ng^2\mu_B^2} M = \lambda M. \quad (1.38)$$

### 1.2.2 Classificação de substâncias magnéticas

Na equação (1.15) é mostrado que  $M$  é uma função linear de  $H$

$$M = \chi H,$$

$\chi$  como foi pré-estabelecido é a susceptibilidade magnética.

Materiais magnéticos são normalmente classificados dependendo de sua reação à aplicação de campos magnéticos, a resposta desses materiais pode ser medida por meio da susceptibilidade magnética.

#### Substâncias diamagnéticas

O diamagnetismo está associado com a propriedade de um determinado material criar um campo magnético em oposição a um campo magnético externo [25]. Diamagnetos

caracterizam-se por apresentarem uma susceptibilidade magnética  $\chi$  negativa e de pequena magnitude [29].

O movimento orbital dos elétrons em um átomo cria pequenas correntes, que por sua vez geram um campo magnético. Essas correntes tendem a se alinhar para se opor a um campo aplicado.

A lei de Lenz diz que campos magnéticos induzidos tendem a ir contra a mudança que os criou. Neste sentido, todos os materiais são diamagnéticos, mas fenômenos mais poderosos como o paramagnetismo e o ferromagnetismo se sobrepõem ao diamagnetismo [25; 27].

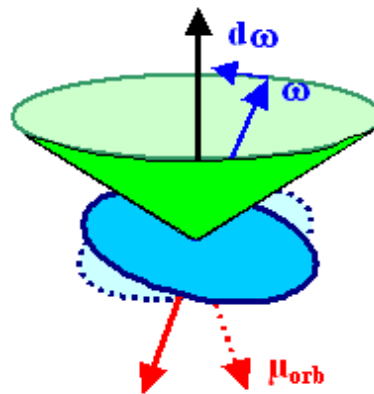


Figura 1.2: Precessão da órbita eletrônica em torno do campo magnético: O vetor angular  $\omega$  caracterizando a órbita eletrônica, experimenta o campo magnético aplicado que o força a um movimento circular [30].

Em um sistema com um elétron em torno de um núcleo, ao se aplicar um campo magnético este elétron precessiona em torno da direção do campo. Essa precessão é conhecida como precessão de Larmor e pode ser observada na figura [1.2].

A frequência de revolução pode ser escrita como:

$$\omega = \frac{eH}{2m_e}, \quad (1.39)$$

sendo  $m_e$  a massa do elétron.

A precessão de Larmor de  $Z$  elétrons equivale a uma corrente elétrica

$$I = (-Ze) \left( \frac{\omega}{2\pi} \right), \quad (1.40)$$

por meio de (1.39) e (1.40) o momento de dipolo magnético pode ser escrito como

$$\mu_{orbital} = -\frac{Ze^2 H}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle, \quad (1.41)$$

com a simetria esférica,

$$\mu_{orbital} = -\frac{Ze^2 H}{4m_e} \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle. \quad (1.42)$$

Ao utilizar (1.42), a susceptibilidade por unidade de volume para  $N$  átomos resulta em

$$\chi = \frac{N\mu_{orbital}}{H} = -\frac{NZe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle, \quad (1.43)$$

que é a equação de Langevin.

### Substâncias Paramagnéticas

As substâncias paramagnéticas na presença de um campo magnético externo  $H$  apresentam um alinhamento de seus momentos magnéticos na mesma direção do campo. A susceptibilidade referente possui uma pequena magnitude positiva devido a tal alinhamento [5].



Anteriormente à sua exposição ao campo externo, os momentos magnéticos da substância estavam aleatoriamente posicionados e se por alguma razão a exposição cessar os momentos retornam ao seu estado aleatório e de magnetização nula.

Dependendo da origem do paramagnetismo, a susceptibilidade pode ou não depender da temperatura como pode ser observado na figura [1.3].

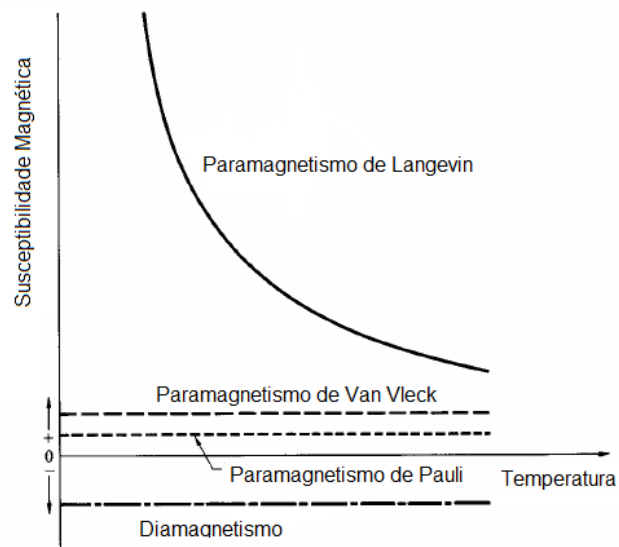


Figura 1.3: Susceptibilidades diamagnética e paramagnéticas e sua dependência com a temperatura [5].

O paramagnetismo de Langevin admite que os átomos e moléculas possuem um momento magnético intrínseco e permanente, cuja distribuição espacial é determinada pela estatística de Maxwell-Boltzmann [31]. Desse modo a magnetização  $M$  é dada por:

$$M = N\mu_S L(x) , \quad (1.44)$$

sendo

$$L(x) = \operatorname{cotgh}x - \frac{1}{x}, \quad (1.45)$$

e

$$x = \frac{\mu_S H}{k_B T} N \mu_S L(x), \quad (1.46)$$

onde  $L(x)$  é a função de Langevin. Para temperaturas altas ou pequenos campos, a magnetização e a susceptibilidade tornam-se

$$M = \frac{N \mu_S^2}{3k_B T} H, \quad (1.47)$$

e

$$\chi = \frac{N \mu_S^2}{3k_B T}, \quad (1.48)$$

que depende da temperatura e respeita a lei de Curie.

O paramagnetismo de Pauli explica o paramagnetismo apresentado por materiais que apresentam elétrons de condução. O magnetismo de tais substâncias é independente da temperatura. Apenas alguns elétrons desses materiais são capazes de se alinhar com o campo, pois de acordo com a distribuição Fermi-Dirac, muitos orbitais já estão ocupados com spins paralelos. Portanto a magnetização e a susceptibilidade são geradas por apenas uma parcela de todos os elétrons [25] e podem ser escritas como

$$M = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_F} H, \quad (1.49)$$

e

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_F}, \quad (1.50)$$

onde  $\epsilon_F$  equivale à energia de Fermi.

O paramagnetismo de Van Vleck faz um estudo geral sobre a susceptibilidade das moléculas por meio da diferença de energia entre um estado fundamental e um estado excitado e do elemento de matriz do operador momento magnético que conecta o estado fundamental ao estado excitado [25]. Sua magnetização e susceptibilidade são

$$M = \frac{2N|\langle s|\mu|0\rangle|^2}{\Delta} H, \quad (1.51)$$

e

$$\chi = \frac{2N|\langle s|\mu|0\rangle|^2}{\Delta}, \quad (1.52)$$

sendo  $\langle s|\mu|0\rangle$  o elemento de matriz do momento magnético e  $\Delta$  a diferença de energia entre os estados.

### Substâncias Ferromagnéticas

Um ferromagneto apresenta uma magnetização espontânea abaixo de uma certa temperatura. Portanto mesmo sem a aplicação de um campo magnético, os momentos tendem a estar alinhados [29], como pode ser observado na figura [1.4].



Figura 1.4: Comportamento dos spins em um ferromagneto [25].

A temperatura cuja magnetização espontânea cessa é conhecida como temperatura de Curie  $T_C$ . A partir deste ponto a susceptibilidade magnética do ferromagneto passa a se comportar de acordo com a teoria de Curie-Weiss [5]. A susceptibilidade em função da temperatura pode ser observada na figura [1.5].

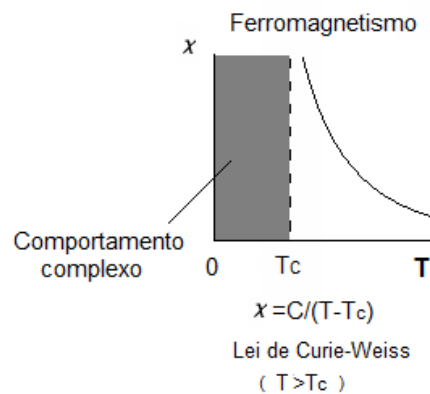


Figura 1.5: Susceptibilidade versus a temperatura para um ferromagneto [5].

Por meio da aproximação de campo médio também é possível obter a magnetização espontânea do ferromagneto em função da temperatura utilizando a expressão completa de Brillouin ao invés da lei de Curie,

$$M_{esp} = N\mu_S \tanh\left(\frac{\mu_S H}{k_B T}\right), \quad (1.53)$$

e, usando a equação (1.38), obtém-se então

$$M_{esp} = N\mu_S \tanh\left(\frac{\mu_S \lambda M_{esp}}{k_B T}\right). \quad (1.54)$$

### Substâncias Antiferromagnéticas

Materiais antiferromagnéticos são caracterizados por possuírem uma temperatura crítica, a temperatura de Néel  $T_N$ . Acima desta temperatura, essas substâncias sofrem uma transição de fase para o paramagnetismo, que como foi visto anteriormente seus spins estarão alinhados de forma tão desordenada que a magnetização será nula [32]. O ordenamento dos spins para uma substância antiferromagnética é dado pela figura [1.6].

Abaixo de  $T_N$  a magnetização também é nula, mas o motivo é algo totalmente diferente. Os átomos das substâncias antiferromagnéticas podem ser divididos em duas ou mais sub-redes equivalentes, cada rede apresenta uma magnetização espontânea em uma direção determinada [25; 32].

A direção da magnetização depende do ordenamento dos spins de tais sub-redes. Se existirem duas sub-redes  $A$  e  $B$  por exemplo, para a magnetização ser nula é necessário que a direção de  $A$  possua alinhamento antiparalelo aos spins de  $B$ .



Figura 1.6: Ordenamento antiferromagnético [5].

A susceptibilidade magnética acima de  $T_N$  obedece a lei de Curie-Weiss com o eixo das abcissas deslocado e pode ser escrita utilizando a teoria de Weiss (ver figura [1.7]).

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (1.55)$$

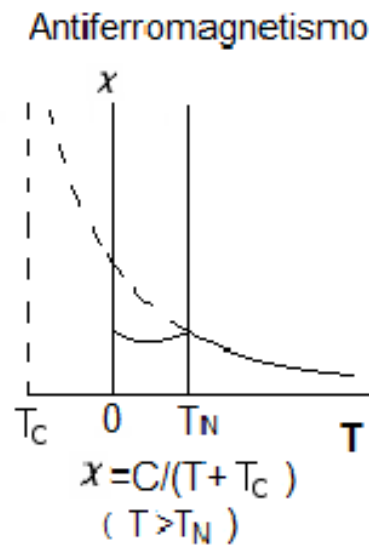


Figura 1.7: Susceptibilidade versus temperatura em um antiferromagneto [5].

### Substâncias Ferrimagnéticas

O Ferrimagnetismo ocorre em um grupo de materiais descobertos por Néel conhecidos como ferritas. Tais materiais também podem ser ordenados em diversas sub-redes possuidoras de magnetização espontânea e direção diversa, mas a sua principal característica é que esses momentos não possuem a mesma magnitude, o que pode ser visto na figura [1.8].

Portanto, em situações em que os momentos são antiparalelos, ao invés de possuir magnetização nula assim como o antiferromagnetismo, o que ocorre é uma magnetização

espontânea.



Figura 1.8: Ordenamento ferrimagnético [5].

### 1.3 Modelos exatamente solúveis

O problema básico da mecânica estatística é calcular a soma sobre estados acessíveis, a função de partição  $Z$ . Infelizmente para sistemas interagentes realísticos de tamanho macroscópico obter  $Z$  pode ser extremamente difícil para inúmeros casos [10].

Para lidar com tais sistemas é necessário recorrer a aproximações ou modelos da realidade ou a ambos. Um modelo consiste em uma idealização simplificada de um sistema real. Matematicamente trata em especificar os estados acessíveis e suas respectivas energias.

Algumas aproximações são úteis na explicação das propriedades magnéticas dos materiais, mas devido à negligência de algumas correlações, elas falham completamente se o sistema se encontrar com a temperatura próxima a  $T_C$ . Por isso, modelos exatamente solúveis que não precisam recorrer à aproximações são tão importantes. A grande vantagem em utilizar modelos, é tentar achar aqueles que possuem um Hamiltoniano relativamente simples para que a função de partição seja resolvida exatamente.

Existem atualmente poucos modelos que podem ser resolvidos exatamente [33], tais modelos podem ser agrupados em modelos unidimensionais, bidimensional, dimensão infinita e esféricos. A maior ênfase neste trabalho será em modelos de baixa dimensionalidade.

### 1.3.1 Modelos de uma dimensão

Modelos de uma dimensão são extensamente estudados devido principalmente à facilidade para obter uma solução exata. Mesmo não existindo sólidos unidimensionais na natureza, as propriedades relevantes de um material podem ser obtidas ao considerar as interações magnéticas em redes de dimensões menores [6]. Em alguns materiais, as interações em uma determinada direção são muito mais fortes do que as interações ao longo dos outros eixos [34]. Devido a tal característica, modelos unidimensionais servem muito bem como ponto de partida para o estudo de sistemas com mais dimensões.

#### Ising 1D

O modelo de Ising de uma dimensão é composto por uma cadeia de  $N$  spins  $\sigma_i = \pm 1$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, N$  com energia de interação para condição periódica de contorno ( $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ ) dada pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (1.56)$$

onde  $J$  é a integral de troca entre os spins vizinhos, e  $H$  é o campo magnético externo [35].

A função de partição canônica é escrita como

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right), \quad (1.57)$$

usando (1.56), (1.57) torna-se



$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (1.58)$$

onde  $K = \frac{J}{k_B T}$  e  $L = \frac{H}{k_B T}$ . O segundo termo foi simetrizado para realizar as manipulações algébricas de maneira mais simplificada e o somatório  $\sum_{\{\sigma_i\}}$  se refere a soma sobre todos os micro-estados acessíveis.

A função de partição pode ser escrita na forma

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \prod_{i=1}^N T(\sigma_i, \sigma_{i+1}), \quad (1.59)$$

onde

$$\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}). \quad (1.60)$$

Tendo  $\sigma_i = \pm 1$  e  $\sigma_{i+1} = \pm 1$ , os elementos da matriz de transferência assumem a forma

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} T(+,+) & T(+,-) \\ T(-,+) & T(-,-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(K+L) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-L) \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

Utilizando a propriedade de completude dos operadores projeção

$$\sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| = 1, \quad (1.62)$$

sendo 1 a matriz identidade, a função de partição  $\mathcal{Z}_N$  pode ser interpretada como o traço

do produto de  $N$  matrizes de transferência

$$\mathcal{Z}_N = \langle \sigma_i | T^N | \sigma_i \rangle = \text{Tr} T^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N . \quad (1.63)$$

Por meio da equação secular  $|\mathcal{T} - I\lambda| = 0$  obtém-se os autovalores

$$\lambda_{1,2} = \exp(K) \left[ \cosh L \pm (\sinh^2 L + \exp(-4K))^{\frac{1}{2}} \right] , \quad (1.64)$$

que após uma simples manipulação resulta em (1.63)

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left( 1 + \frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \right) . \quad (1.65)$$

Notando que  $\lambda_1 > \lambda_2$  temos que no limite termodinâmico

$$\mathcal{Z}_N = \{ \exp(K) \cosh L + [\cosh^2 L - 2 \sinh 2K]^{\frac{1}{2}} \}^N . \quad (1.66)$$

Utilizando então esta função de partição são obtidas as propriedades termodinâmicas do sistema que nesse caso são

### Energia livre

$$g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ -\frac{k_B T}{N} \ln \mathcal{Z}_N \right] = -k_B T \ln \lambda_1 . \quad (1.67)$$

### Calor específico

$$C = \frac{d}{dT} \left[ -\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N} \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \frac{1}{k_B T}} \right) \right], \quad (1.68)$$

para campo zero

$$C_{H \rightarrow 0} = \frac{J^2}{k_B T^2} \left[ \operatorname{sech} \left( \frac{J}{k_B T} \right) \right]^2, \quad (1.69)$$

uma função sem singularidade o que indica a ausência de magnetização espontânea.

### Magnetização

$$M = - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \frac{\operatorname{senh} \frac{H}{k_B T}}{\left[ \operatorname{senh}^2 \frac{H}{k_B T} + \exp \left( \frac{-4J}{k_B T} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.70)$$

que se anula para  $H = 0$  mostrando a ausência de magnetização espontânea.

#### 1.3.2 Modelos de duas dimensões

Existem poucos modelos bidimensionais resolvidos exatamente, ou seja, modelos que possuem sua energia livre calculada. Os principais são o modelo de Ising, o modelo ferroelétrico, o modelo de oito-vértices e o modelo de três spins. Apesar de terem apenas duas dimensões, eles são uma ótima forma de descrever qualitativamente um sistema real [33].

Na natureza existem cristais possuidores de interações fortes na horizontal e fracas na vertical, portanto são efetivamente bidimensionais. Portanto modelos de duas dimensões

podem descrever efetivamente esse tipo de cristal.

A maioria dos modelos bidimensionais são resolvidos apenas para campo externo nulo. A única exceção é o modelo ferroelétrico, que tem um comportamento atípico e nada usual. Então as informações do comportamento crítico obtida por tais modelos é bastante limitada.

### Ising 2D

Em 1944, Lars Onsager produziu uma solução analítica para o modelo de Ising numa rede quadrada, com interações de primeiro vizinhos, na ausência de campo externo [10].

O hamiltoniano é escrito como [35]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} (\sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i,j+1} \sigma_{i,j}) - H \sum_{i,j} \sigma_{i,j} , \quad (1.71)$$

que pode ser escrito como [35] :

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N [E(u_j, u_{j+1}) + E(u_j)] , \quad (1.72)$$

onde  $E(u_j, u_k) = -J \sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \sigma_{ik}$ ,  $E(u_j) = -J \sum_{i=1}^N \sigma_{ij} \sigma_{i+1,j} - H \sum_{i,j} \sigma_j$  e  $u_j$  sendo um determinado grupo de spins de uma determinada coluna.

Por meio disso, reciprocamente ao modelo de 1D obtém-se a matriz de transferência  $\mathcal{P}$  para se obter as propriedades termodinâmicas. Em particular, a temperatura crítica é dada por  $\frac{k_B T}{J} \approx 2,269185$ , um resultado extensamente procurado e obtida por Onsager ao resolver o modelo de Ising bidimensional [35].

## 1.4 Mapeamento no modelo Ising

O ponto crítico do modelo de Ising para uma rede quadrada de um ferromagneto foi obtido por Kramers e Wannier que notaram uma propriedade de simetria na função de partição na ausência de um campo magnético [36].

Por meio do ponto crítico de tal rede quadrada, inúmeras transformações do modelo de Ising puderam ser desenvolvidas. Basicamente, estas transformações utilizam a função de partição do modelo de Ising para escrever a função de partição do modelo original [35].

As transformações mais estudadas são a transformação dual, a transformação estrela-triângulo e a transformação decoração-iteração.

A transformação dual pode ser feita devido exatamente à simetria que aparece na função de partição na ausência de um campo. Então, uma função de partição em campo zero é recíproca à função de partição de sua rede recíproca em campo nulo. Por meio disso, a função de partição de uma rede hexagonal plana (honeycomb) é derivável de uma rede triangular. Similarmente, a função de partição de uma rede triangular pode ser obtida por meio da função de partição de uma rede hexagonal [36].

A transformação estrela triângulo ou  $Y - \delta$  foi desenvolvida por Osanger que consiste em uma célula com um spin central ligado a três outros spins vizinhos (estrela) sendo transformada em uma célula triangular com três spins ligados (triângulo). Mais tarde por meio desta transformação, foi obtida uma relação entre a rede triangular e a rede hexagonal [35; 36].

A transformação decoração-iteração, consiste em lidar com uma rede decorada como uma rede de interação direta e possui a grande vantagem de funcionar mesmo na presença de um campo. Por meio desta foi possível derivar as expressões da magnetização espontânea da rede hexagonal e da rede de Kagomé, e estudar melhor a magnetização do ferrimagnetismo em redes decoradas.

## 1.5 Organização da Dissertação

O principal objetivo deste trabalho é estudar o diagrama de fases de modelos exatamente solúveis que incorporam elétrons localizados e itinerantes com ênfase na possível dependência do ordenamento dos spins localizados com a densidade de elétrons delocalizados. Após a introdução histórica e uma descrição sucinta dos principais aspectos relacionados às propriedades magnéticas dos materiais e sua modelagem teórica apresentados neste capítulo, nós apresentaremos no capítulo dois uma descrição mais aprofundada da transformação decoração-iteração, tratando dos modelos de Ising decorados e as principais propriedades de tais modelos, tendo em vista que esta será a principal técnica teórica que iremos utilizar nesta dissertação. No capítulo três nós faremos uma revisão dos recentes trabalhos publicados na literatura que estudam as propriedades magnéticas de modelos decorados possuidores de elétrons localizados e delocalizados. No capítulo quatro nós introduziremos o modelo estudado nesta dissertação que incorpora elétrons localizados e uma densidade controlável de elétrons itinerantes. Através da transformação de decoração-iteração nós obteremos o diagrama de fases do modelo na rede quadrada e na rede cúbica e exploraremos as principais características deste diagrama. Por fim, no capítulo cinco nós faremos um resumo dos principais resultados obtidos, traçaremos nossas conclusões e discutiremos as perspectivas de trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Modelos de Ising decorados

### 2.1 Introdução

Modelos decorados de spin são formados a partir de uma rede original na qual são inseridos sítios adicionais entre cada par de sítios da rede. Os sítios adicionados à rede original são ocupados por uma espécie diferente de spins, os spins decoradores [35]. Podemos observar um exemplo a seguir na figura [2.1].

Para se estudar uma rede decorada em sua íntegra, seria necessário considerar a ligação entre o spin da rede original e o spin da rede decorada. Itiro Syozi em 1951 [35] por meio de sua transformação decoração-iteração foi capaz de determinar a temperatura de transição da rede de Kagomé por meio da temperatura crítica da rede *Honeycomb* [6; 35; 37]. A comparação entre tais redes é observada na figura [2.2]

#### **Transformação decoração iteração**

Ao utilizar a transformação estrela triângulo em uma rede *Honeycomb* decorada, ela se torna uma rede de Kagomé com interação efetiva entre os spins decoradores. Ao fazer o traço parcial dos spins decoradores, essa rede *Honeycomb* decorada se transforma em uma rede *Honeycomb* simples, possuidora de interações efetivas entre os spins do vértice [6].

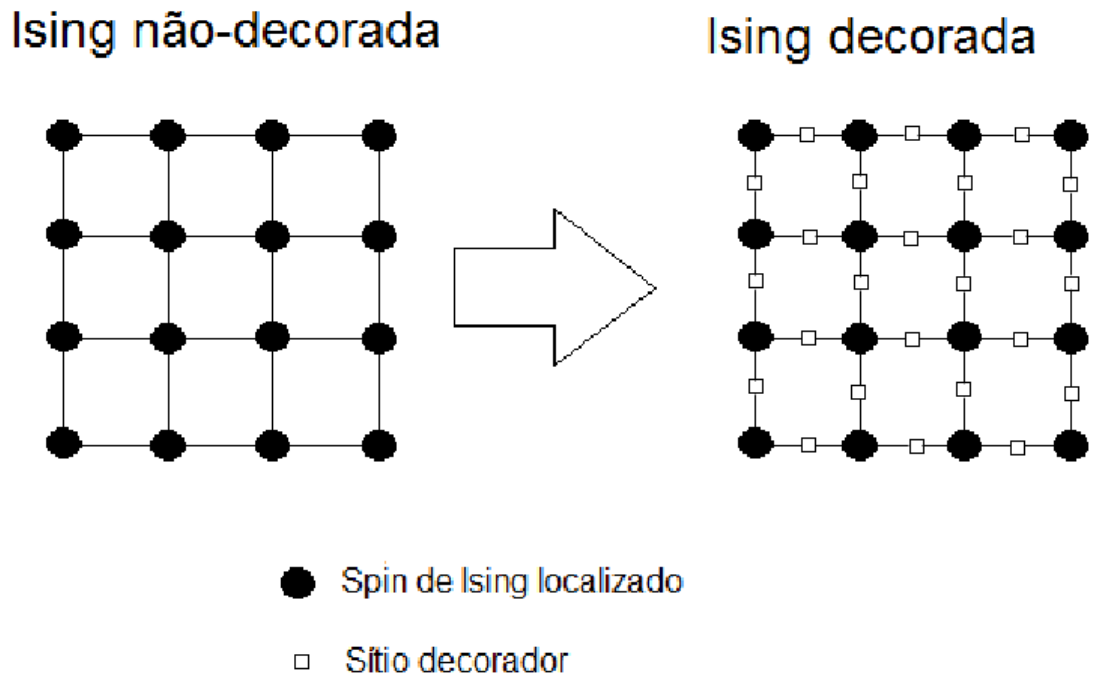


Figura 2.1: Comparação entre a rede original e a rede decorada.

Isto representa a transformação decoração-iteração quando foi pela primeira vez definida por Syozi. Por meio dela   possível obter a função de partição da rede de Kagomé relativa   rede *Honeycomb* decorada [35], como ilustrado na figura [2.3]

Essa transformação foi generalizada por Naya em 1954 [35], obtendo a magnetização espontânea para uma rede de Kagomé por meio de uma rede *Honeycomb*. Em 1959 [35] Fisher generaliza a transformação decoração-iteração, para um sistema físico qualquer.

Para realizar a transformação decoração-iteração será necessário utilizar a função de partição do modelo que desejamos mapear, neste caso um modelo decorado e escrevê-la em função da função de partição do modelo mapeador, neste caso , o modelo de Ising.

A função de partição de um modelo decorado pode ser escrita da seguinte maneira:



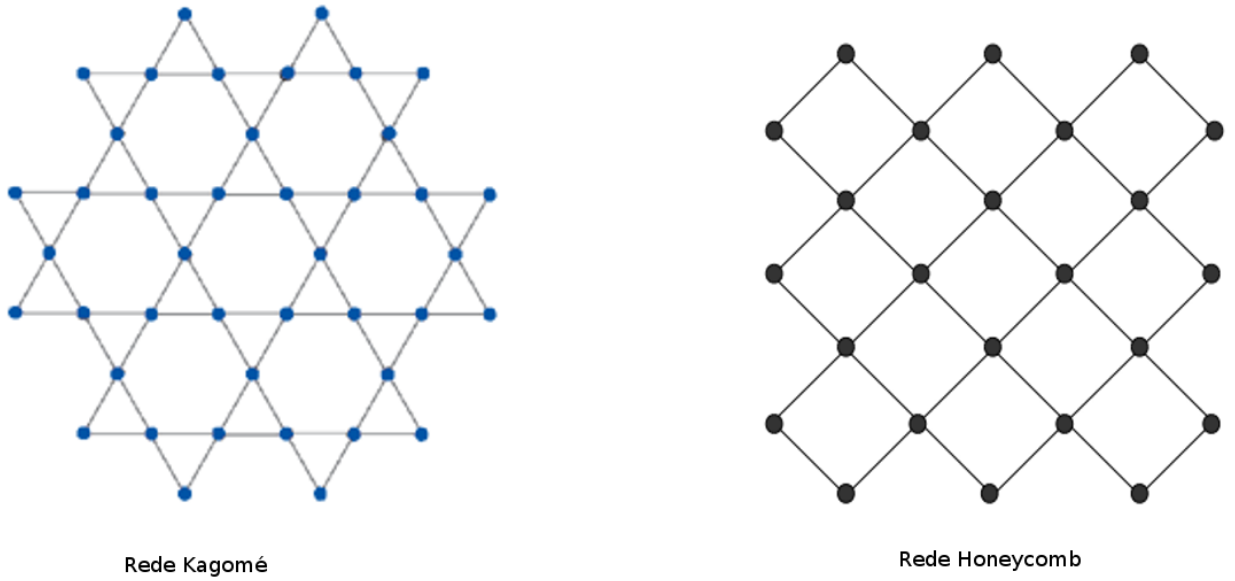


Figura 2.2: Comparação entre uma Kagomé e uma rede honeycomb.

$$\mathcal{Z}_{Decorada} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})] , \quad (2.1)$$

onde  $\mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})$  equivale ao Hamiltoniano da ligação decorada, o somatório  $\sum_{\{\sigma\}}$  corresponde à soma sobre todos os estados acessíveis,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  são os spins da rede e  $\delta_{i,j}$  são todas as variáveis associadas com os elementos que decoram a ligação entre o sítio  $i$  e o sítio  $j$ .

A função de partição para o modelo de Ising sem a presença de um campo externo é escrita como [10]:

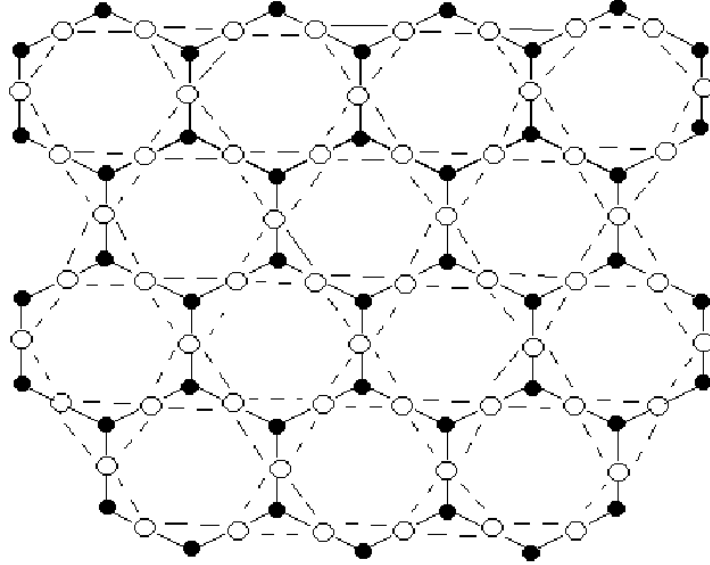


Figura 2.3: Transformação de uma rede honeycomb decorada em uma rede de Kagomé por transformação estrela-triângulo.

$$\mathcal{Z}_{Ising} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} \exp[\beta J \sigma_i \sigma_j] , \quad (2.2)$$

onde  $J$  corresponde à integral de troca.

É possível então comparar ambas as funções de partição e igualá-las para o modelo de Ising em uma determinada temperatura efetiva o que traz a igualdade:

$$A \exp(\beta J_{eff} \sigma_i \sigma_j) = \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})] , \quad (2.3)$$

onde  $J_{eff}$  é a constante de troca efetiva para o modelo de Ising correspondente. A

constante  $A$  é introduzida para manter a energia livre do sistema invariante e aparece ao somar uma constante à energia, o que não influencia as propriedades termodinâmicas do sistema. A função de partição decorada pode então ser escrita da forma:

$$\mathcal{Z}_{Decorada} = [A^N \mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})] , \quad (2.4)$$

onde  $N$  é o número total de ligações.

O modelo de Ising utiliza spin  $\frac{1}{2}$ . Portanto os valores possíveis de  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  são  $\pm 1$ , e portanto, devido a simetria, são obtidas duas equações, uma referente a quando os spins nodais são paralelos entre si e uma quando os spins nodais são antiparalelos entre si, com tais equações, podem então ser obtidas as constantes de transformação.

Para spins paralelos e positivos, ou seja,  $\sigma_i = \sigma_j = +1$  a equação (2.3) torna-se:

$$A \exp(\beta J_{eff}) = \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(+1, +1, \delta_{i,j})] , \quad (2.5)$$

para spins antiparalelos, ou seja,  $\sigma_i = -\sigma_j = -1$  a equação (2.3) torna-se:

$$A \exp(-\beta J_{eff}) = \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(-1, +1, \delta_{i,j})] . \quad (2.6)$$

É fácil notar que para se obter  $A$  deve-se multiplicar (2.5) por (2.6):

$$A^2 = \left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(+1, +1, \delta_{i,j})] \right) \left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(-1, +1, \delta_{i,j})] \right) , \quad (2.7)$$

$$A = \sqrt{\left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(+1, +1, \delta_{i,j})] \right) \left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp[-\beta \mathcal{F}(-1, +1, \delta_{i,j})] \right)}, \quad (2.8)$$

e ao dividir (2.5) por (2.6) obtêm-se o  $\beta J_{eff}$  que pode ser escrito como  $K_{eff}$ .

$$\exp(2K_{eff}) = \frac{\left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp(-\beta \mathcal{F}(+1, +1, \delta_{i,j})) \right)}{\left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp(-\beta \mathcal{F}(-1, +1, \delta_{i,j})) \right)}, \quad (2.9)$$

$$K_{eff} = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp(-\beta \mathcal{F}(+1, +1, \delta_{i,j})) \right)}{\left( \sum_{\delta_{i,j}} \exp(-\beta \mathcal{F}(-1, +1, \delta_{i,j})) \right)} \right]. \quad (2.10)$$

$A$  e  $K_{eff}$  são os parâmetros de transformação e por meio deles é possível então escrever as propriedades de uma rede decorada, tratado-a como uma rede não-decorada com ligações efetivas.

### 2.1.1 Modelos com duas possíveis ligações

Como já foi discutido anteriormente,  $\mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})$  representa o Hamiltoniano para uma rede decorada. Este Hamiltoniano assume determinados valores dependentes das variáveis associadas com os elementos decoradores, o  $\delta_{i,j}$ . Neste caso,  $\delta_{i,j} = 0$  e  $\mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j}) = g(\sigma_i, \sigma_j)$  para ligações de um tipo e  $\delta_{i,j} = 1$  e  $\mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j}) = h(\sigma_i, \sigma_j) - \mu$  para ligações de outro tipo.  $\mu$  é o potencial químico por ligação do segundo tipo.

Aplicando essas características na equação (2.1) é obtida então uma função de partição referente a este caso particular:

$$\mathcal{Z}_{Decorada} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} \sum_{\delta_{ij}=0}^1 \exp[-\beta \mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})] . \quad (2.11)$$

Reescrevendo a igualdade referente ao modelo de Ising em uma temperatura efetiva e o modelo decorado para spins paralelos e positivos (2.5), mas agora levando em conta os possíveis valores do Hamiltoniano:

$$A \exp(\beta J_{eff}) = \exp[-\beta g(+1, +1)] + \exp[-\beta h(+1, +1) + \beta \mu] , \quad (2.12)$$

para simplificar a álgebra, pode-se fazer  $\exp(\beta \mu) = v$ , e portanto a equação (2.12) torna-se:

$$A \exp(\beta J_{eff}) = \exp[-\beta g(+1, +1)] + v \exp[-\beta h(+1, +1)] . \quad (2.13)$$

Analogamente, a igualdade (2.6) para spins antiparalelos pode ser reescrita como:

$$A \exp(-\beta J_{eff}) = \exp[-\beta g(-1, +1)] + v \exp[-\beta h(-1, +1)] . \quad (2.14)$$

Agora, possuidores das equações (2.13) e (2.14) é possível então obter os parâmetros de transformação ao aplicá-las na equação (2.8) para a obtenção de  $A$  e na equação (2.10) para a obtenção de  $K_{eff}$ :

$$\begin{aligned}
A^2 &= \exp[-\beta g(+1, +1)] + v \exp[-\beta h(+1, +1)] \\
&\times \exp[-\beta g(-1, +1)] + v \exp[-\beta h(-1, +1)] ,
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$$K_{eff} = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\exp[-\beta g(+1, +1)] + v \exp[-\beta h(+1, +1)]}{\exp[-\beta g(-1, +1)] + v \exp[-\beta h(-1, +1)]} \right] . \tag{2.16}$$

Também é possível tirar o número médio de ligações ativas  $\langle \delta_{ij} \rangle$  utilizando o procedimento padrão para se obter a média de uma variável. O número médio de ligações do segundo tipo vai ser de grande valia na obtenção do diagrama de fases, obtido nos exemplos nas próximas seções.

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{N} \frac{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} \sum_{\delta_{ij}=0}^1 \delta_{i,j} \exp[-\beta \mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})]}{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} \sum_{\delta_{ij}=0}^1 \exp[-\beta \mathcal{F}(\sigma_i, \sigma_j, \delta_{i,j})]} . \tag{2.17}$$

Lembrando que  $N$  equivale ao número total de ligações.

Evidenciando os termos dos somatórios em  $\delta_{ij}$ :

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{N} \frac{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} [(0) \exp[-\beta g(\sigma_i, \sigma_j)] + (1) v \exp[\beta h(\sigma_i, \sigma_j)]]}{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} [\exp[-\beta g(\sigma_i, \sigma_j)] + v \exp[-\beta h(\sigma_i, \sigma_j)]]} , \tag{2.18}$$

é percebido facilmente que a equação pode então ser escrita da forma:

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{N} \frac{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} v \frac{d}{dv} [\exp[-\beta g(\sigma_i, \sigma_j)] + v \exp[-\beta h(\sigma_i, \sigma_j)]]}{\sum_{\{\sigma\}} \prod_{i,j} [\exp[-\beta g(\sigma_i, \sigma_j)] + v \exp[-\beta h(\sigma_i, \sigma_j)]]} . \tag{2.19}$$

O denominador desta equação equivale à função de partição decorada, e portanto:

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{N} v \frac{d}{dv} \frac{\mathcal{Z}_{Decorada}}{\mathcal{Z}_{Decorada}} = \frac{1}{N} v \frac{d}{dv} \ln [\mathcal{Z}_{Decorada}] , \quad (2.20)$$

Utilizando a equação (2.4), temos que

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{N} v \frac{d}{dv} \ln [A^N \mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})] , \quad (2.21)$$

e, por meio da regra da cadeia, a equação (2.21) torna-se:

$$\begin{aligned} \langle \delta_{ij} \rangle &= \frac{v}{N} \frac{d}{dv} \{ \ln [N \ln [A] + \ln [\mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})]] \} = \\ &= v \frac{1}{A} \frac{dA}{dv} + \frac{v}{N} \frac{d \ln [\mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})]}{d\beta J_{eff}} \frac{d\beta J_{eff}}{dv} . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Para resolver (2.22), deriva-se a equação (2.15) em relação a  $v$ :

$$\frac{d}{dv} A^2 = 2A \frac{dA}{dv} , \quad (2.23)$$

então:

$$\frac{dA}{dv} = \frac{1}{2A} [\exp(-\beta h(+1, +1))][\exp(-\beta g(-1, +1)) + v \exp(-\beta h(-1, +1))] +$$

$$+ \frac{1}{2A} [\exp(-\beta h(-1, +1))] [\exp(-\beta g(+1, +1)) + v \exp(-\beta h(+1, +1))] . \quad (2.24)$$

Derivando (2.16) também em relação à  $v$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \exp(2\beta J_{eff}) &= \left( 2 \frac{d\beta J_{eff}}{dv} \right) (\exp(2\beta J_{eff})) = \\ &= \frac{d}{dv} \left[ \frac{\exp(-\beta g(+1, +1)) + v \exp(-\beta h(+1, +1))}{\exp(-\beta g(-1, +1)) + v \exp(-\beta h(-1, +1))} \right] . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para simplificar as expressões é considerado que:

$$\exp(-\beta g(+1, +1)) = G(+), \quad (2.26)$$

$$\exp(-\beta g(-1, +1)) = G(-)$$

$$\exp(-\beta h(+1, +1)) = H(+)$$

$$\exp(-\beta h(-1, +1)) = H(-) ,$$

aplicando estas relações nas equações (2.24) e (2.25) obtêm-se:



$$\begin{aligned} \left(2 \frac{d\beta J_{eff}}{dv}\right) (\exp(2\beta J_{eff})) &= \frac{d}{dv} \left[ \frac{G(+)+vH(+)}{G(-)+vH(-)} \right] = \\ &= \frac{H(+)}{G(-)+vH(-)} - \frac{H(-)[G(+)+vH(+)]}{[G(-)+vH(-)]^2}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

Por meio das equações (2.23-2.27), e sabendo que  $\frac{d}{d\beta J_{eff}} \ln [\mathcal{Z}_{Ising}] = N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ , sendo  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  a função de correlação do modelo de Ising efetivo em questão, podemos reescrever a equação (2.22) como:

$$\begin{aligned} \langle \delta_{ij} \rangle &= v \frac{1}{A} \frac{dA}{dv} + \frac{v}{N} \frac{d \ln [\mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})]}{d\beta J_{eff}} \frac{d\beta J_{eff}}{dv} = \\ &= \frac{v}{2} (1 + \langle \sigma_i \sigma_j \rangle) \frac{H(+)}{G(+)+vH(+)} + \frac{v}{2} (1 - \langle \sigma_i \sigma_j \rangle) \frac{H(-)}{G(-)+vH(-)}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ao aplicar as relações da equação (2.26) nas equações (2.16) e (2.17) obtêm-se:

$$A^2 = [G(+)+vH(+)] \times [G(-)+vH(-)], \quad (2.29)$$

e:

$$K_{eff} = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{G(+)+vH(+)}{G(-)+vH(-)} \right], \quad (2.30)$$

com um pouco de álgebra na equação (2.30),  $v$  pode ser obtido como:

$$v = \frac{G(-)\exp(2\beta J_{eff}) - G(+)}{H(+) - H(-)\exp(2\beta J_{eff})}. \quad (2.31)$$

### Exemplo: Ferromagnetismo diluído

Neste exemplo existem duas possibilidades para a ligação entre os vértices da rede. Quando  $\delta_{i,j} = 0$  não existe interação entre os spins nos sítios  $(i,j)$ . Quando  $\delta_{i,j} = 1$  existe uma interação ferromagnética.

Para  $\delta_{i,j} = 0$ , o Hamiltoniano é zero  $\mathcal{H} = 0$ ;  $g(+) = g(-) = 0$  e  $G(+) = G(-) = 1$ .

Para  $\delta_{i,j} = 1$ , o Hamiltoniano é  $\mathcal{H} = -J\sigma_i\sigma_j - \mu$ ;  $h(+) = -J$ ;  $h(-) = +J$ ;  $H(+) = \exp(\beta J)$ ;  $H(-) = \exp(-\beta J)$ .

Considerando uma rede quadrada, no ponto de transição entre as fases paramagnética e ferromagnética,  $\exp[2K_{eff}] = \exp[2K_c] = 1 + \sqrt{2}$ , onde  $K_C = \frac{J}{k_B T_c}$  e  $T_c$  a temperatura de transição do modelo de Ising para tal rede. Além disso a função de correlação no ponto crítico é  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}$ . Tomando o limite para  $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ), a equação (2.30) fica:

$$K_c = \frac{1}{2} \ln [1 + v \exp(\beta J)] , \quad (2.32)$$

a equação (2.31) torna-se:

$$v = \frac{\exp(2K_c) - 1}{\exp(\beta J)} , \quad (2.33)$$

substituindo em (2.28):

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \left( \frac{\exp(2K_c) - 1}{2} \right) \left( \frac{1 + \langle \sigma_i \sigma_j \rangle}{\exp(2K_c)} \right) = \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{1 + \frac{\sqrt{2}}{2}}{1 + \sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2}, \quad (2.34)$$

o que indica que só surge ordenamento ferromagnético quando a fração de ligações ativas excede  $1/2$ .

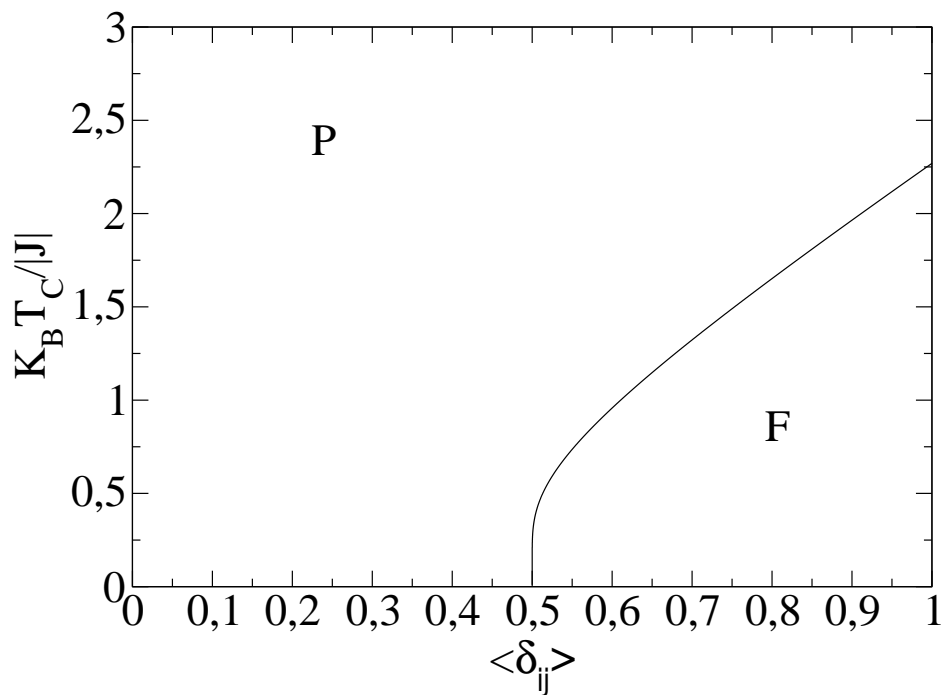


Figura 2.4: Diagrama de fases de um ferromagneto diluído. Este mostra a presença da fase ferromagnética  $F$  e paramagnética  $P$ . Pode ser observado que os spins alinham-se ferromagneticamente apenas quando a fração média de ligações ferromagnéticas ultrapassa  $\frac{1}{2}$ .

Com tais equações é possível fazer o gráfico do diagrama de fases (temperatura crítica do modelo do ferromagnetismo diluído em função da fração média de ligações ferromagnéticas), como visto na figura [2.4]. O diagrama apresenta a fase paramagnética e a

fase ferromagnética, que apenas aparece quando pelo menos metade das ligações são ferromagnéticas. Este cálculo pode ser facilmente estendido para outras redes para as quais sejam conhecidas a função de correlação crítica e a temperatura crítica da rede não decorada. Por exemplo, para uma rede cúbica simples  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = 0,3284$  e  $K_c = 0,24061$ . Para este caso, o ordenamento ferromagnético surge a partir de  $\langle \delta_{ij} \rangle = 0,2537$ .

### Exemplo: Ligações ferro e antiferromagnéticas

Neste exemplo existem duas possibilidades para a interação entre os sítios. Quando  $\delta_{i,j} = 0$  existe uma ligação ferromagnética, enquanto para  $\delta_{i,j} = 1$  existe uma interação antiferromagnética.

Para  $\delta_{i,j} = 0$ , o Hamiltoniano é  $\mathcal{H} = -J_F \sigma_i \sigma_j$  onde  $J_F$  é o módulo do acoplamento ferromagnético;  $g(+)= -J_F$ ;  $g(-)= +J_F$ ;  $G(+)= \exp(\beta J_F)$  e  $G(-)= \exp(-\beta J_F)$ .

Para  $\delta_{i,j} = 1$ , o Hamiltoniano é  $\mathcal{H} = +J_A \sigma_i \sigma_j - \mu$  onde  $J_A$  é o módulo do acoplamento antiferromagnético;  $h(+)= +J_A$ ;  $h(-)= -J_A$ ;  $H(+)= \exp(-\beta J_A)$ ;  $H(-)= \exp(\beta J_A)$ .

Considerando uma rede quadrada, nos pontos de transição entre as fases ferromagnética e paramagnética,  $\exp[2K_{eff}] = \exp[2K_c] = 1 + \sqrt{2}$ , onde  $K_c = \frac{J}{k_B T_c}$  e  $T_c$  a temperatura de transição do modelo de Ising para tal rede. Além disso a função de correlação é  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}$ . Nos pontos de transição para as fases paramagnética e antiferromagnética  $\exp[-2K_c] = 1 + \sqrt{2}$  e a função de correlação é  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{-\sqrt{2}}{2}$ . Tomando o limite para  $T \rightarrow 0$  e  $\beta \rightarrow \infty$  a equação (2.30) fica:

$$K_c = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{1}{v} \right], \quad (2.35)$$

a equação (2.31) torna-se:

$$v = \frac{1}{\exp(2K_c)} , \quad (2.36)$$

substituindo em (2.28):

$$\langle \delta_{ij} \rangle = \frac{1}{2} (1 - \langle \sigma_i \sigma_j \rangle) , \quad (2.37)$$

que para a fase ferro é  $\langle \delta_{ij} \rangle = 0,146446609$  e para a fase antiferro é  $\langle \delta_{ij} \rangle = 0,85355339$ . Este resultado mostra que este modelo não apresenta ordenamento magnético numa larga faixa de valores da fração de ligações antiferromagnéticas. Com tais equações é possível fazer o gráfico do diagrama de fases, em relação à fração média do número de ligações antiferromagnéticas, assim que for substituído os valores de  $K_c$  e da função de correlação para ambas as fases. O diagrama apresenta três fases, a ferromagnética, a paramagnética e a antiferromagnética, como visto na figura [2.5]. Pode ser facilmente mostrado que os limites das fases ferro e antiferromagnética para uma rede cúbica simples estão localizados em  $\langle \delta_{ij} \rangle = 0,3358$  e  $\langle \delta_{ij} \rangle = 0,6642$ , respectivamente. Em tal diagrama, foram construídas as curvas para as ligações ferro e antiferromagnéticas possuindo a mesma intensidade ou seja  $J_F = J_A = J$  (linha contínua) e para a ligação ferromagnética sendo duas vezes mais forte que a antiferromagnética, ou seja  $J_F = 2J_A = J$  (linha pontilhada). Surge uma reentrância da fase ferromagnética na fase paramagnética quando  $J_F > J_A$ . Desta forma, existe uma faixa de valores para a concentração de ligações antiferromagnéticas para a qual o sistema adquire um ordenamento ferromagnético a temperatura finita apesar do estado fundamental ser desordenado (paramagnético) como podemos observar no diagrama de fases. Este efeito está associado ao fato de que o ordenamento em  $T = 0$  depende apenas da fração de ligações antiferromagnéticas mas não da intensidade relativa das interações ferro e antiferromagnéticas. Ligeiramente acima da

fração crítica onde o estado fundamental torna-se paramagnético, as flutuações térmicas existentes em temperatura finita atuam revertendo predominantemente spins que estão alinhados antiferromagneticamente, o que diminui a frustração das ligações e favorece o ordenamento ferromagnético. Para o caso de ligações antiferromagnéticas mais fortes que as ferromagnéticas, uma fenomenologia semelhante é obtida com o diagrama de fases apresentado agora uma reentrância da fase antiferromagnética na fase paramagnética.

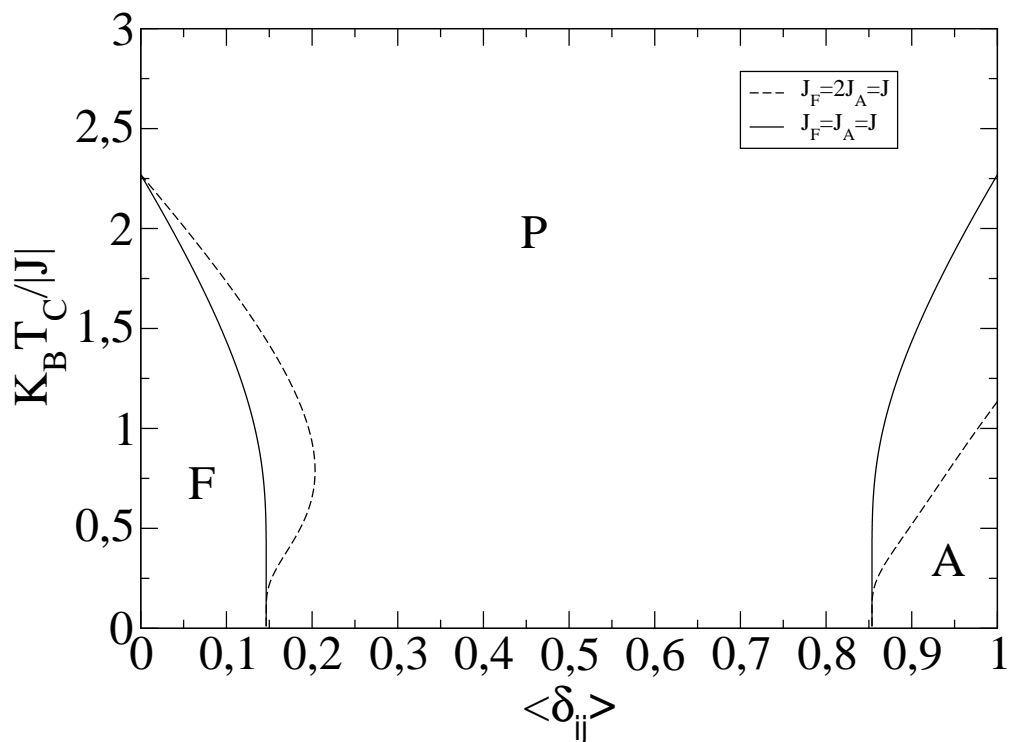


Figura 2.5: Diagrama de fases, mostra três fases predominantes, a ferromagnética  $F$ , a paramagnética  $P$  e a antiferromagnética  $A$ , e seus limites previstos analiticamente. A linha contínua mostra o caso onde ambas as ligações, ferro e antiferro tem a mesma intensidade ( $J_F = J_A = J$ ). A linha tracejada corresponde a um caso onde as ligações ferromagnéticas são mais fortes que as antiferromagnéticas ( $J_F = 2J_A = J$ ). O ordenamento do estado fundamental não depende da intensidade relativa das ligações. Observa-se uma reentrância da fase ferromagnética (que possui ligação mais forte) na fase paramagnética.

## Capítulo 3

# Modelos de Ising decorados com elétrons itinerantes

### 3.1 Introdução

Recentemente, foram introduzidos modelos de spins em redes decoradas que incorporam tanto spins localizados como spins itinerantes. Estes modelos apresentam solução exata para suas propriedades termodinâmicas. Os primeiros modelos consideraram uma cadeia do tipo diamante semelhante a um composto magnético conhecido como azurita. Propriedades termodinâmicas como susceptibilidade magnética e calor específico foram determinadas e comparadas a dados experimentais deste composto. Adicionalmente, o potencial deste composto para refrigeração magnética foi investigado através da análise do efeito magnetocalórico. Modelos de spin com elétrons decoradores itinerantes numa rede originalmente quadrada também tem sido objeto de interesse recente. Foi demonstrado analiticamente que quando apenas um elétron itinerante está presente nos sítios de um dímero decorador, os spins da rede original apresentam um ordenamento ferromagnético a baixas temperaturas. Por outro lado, quando dois elétrons ocupam o dímero decorador, o alinhamento passa a ser antiferromagnético. Neste capítulo, descreveremos

em detalhe os modelos acima e reproduziremos os principais resultados destes artigos que formam a base para o estudo inédito que realizamos nesta dissertação.

## 3.2 Modelo de cadeia com topologia de diamante com interações competitivas e elétrons itinerantes

### 3.2.1 Introdução

A comunidade científica tem demonstrado um renovado interesse nas propriedades termodinâmicas da azurita  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$  [38; 39]. Motivados por investigar mais sobre as características deste minério, Pereira e colaboradores [16] introduziram um modelo de spins em uma cadeia do tipo diamante  $(AB_2)_n$  onde os spins nodais correspondem aos spins de Ising localizados nos sítios tipo  $A$  enquanto os spins intersticiais podem transitar entre os dois sítios do tipo  $B$  na presença de um campo magnético  $H$ . Tal modelo apresenta uma baixa dimensionalidade, interações competitivas e elétrons itinerantes e é exatamente solúvel, o que é de grande valor, como foi comentado no capítulo 1.

Já foi demonstrado na literatura [40] que em sistemas de baixa dimensionalidade com interações competitivas [41–45] e elétrons itinerantes [46] pode emergir platôs na magnetização. Tais platôs estão presentes mesmo em cadeias frustradas com spins semi-inteiros nas quais o estado fundamental pode passar por uma transição entre um estado sem gap para um estado dimerizado em consequência do aumento do campo magnético externo [16]. Este modelo apresenta um platô a  $1/3$  de saturação da magnetização, a qual ocorre entre dois valores críticos do campo e pode ser observado em resultados experimentais [47].

Recentemente a ocorrência de platôs na magnetização foi percebida em modelos de cadeias tipo diamante com spins de Ising. É possível então lançar mão da transformação



decoração-iteração e das técnicas de matriz de transferência e por meio delas calcular de forma analiticamente exata as quantidades termodinâmicas [16]. Tais soluções permitem uma investigação da inter-relação entre frustrações geométricas, flutuações quânticas e efeitos anisotrópicos numa grande faixa de valores dos parâmetros físicos relevantes. Em particular, um aumento significativo do efeito magnetocalórico ocorre quando existe frustrações [48].

O efeito magnetocalórico consiste no aquecimento ou resfriamento de uma substância magnética termicamente isolada ao se alterar o campo externo e é utilizado como parte do procedimento para alcançar temperaturas ultra-baixas em um processo conhecido como desmagnetização adiabática [17], que atualmente também é a base para a tecnologia de refrigeração magnética [49]. No lugar do gás comumente usado, nela utiliza-se uma substância magnética, normalmente sais paramagnéticos [17].

Em paramagnetos, a temperatura decresce linearmente com o decréscimo do campo magnético em processos adiabáticos [50]. Então para se obter razões de resfriamento adiabático acentuadas  $\frac{dT}{dH}|_S$ , densidades de dipolo magnético maiores são necessárias. Entretanto, a interação residual entre os dipolos magnéticos pode induzir o ordenamento dos spins e, portanto, a entropia reduzida devido ao acoplamento spin-spin limita o processo de desmagnetização adiabática [17].

Um efeito magnetocalórico pronunciado é uma possibilidade que surge devido aos avanços de técnicas de engenharia e síntese de novos materiais. Como foi reportado recentemente na literatura [51–53], modelos frustrados de spin com razões magnetocalóricas pronunciadas representam um classe importante de sistemas. Estados fundamentais diferentes podem ser selecionados pela variação do campo magnético externo, o que permite uma calibragem precisa dos parâmetros termodinâmicos.

Pereira e colaboradores [17] utilizaram um modelo exatamente solúvel contendo spins nodais do tipo Ising e elétrons intersticiais em uma cadeia anisotrópica com topologia de diamante. Tal modelo apresenta a maioria das características de uma cadeia de

spin frustrada com baixa dimensionalidade, como platôs de magnetização e dois picos no calor específico e na susceptibilidade magnética, e a possibilidade de se calibrar os quatro estados fundamentais por meio da mudança do campo externo ou da integral de transferência. Isto implica em dizer que o modelo possui os ingredientes necessários para exibir um significativo efeito magnetocalórico. As soluções exatas do modelo são então utilizadas para computar as curvas isentrópicas, assim como a razão de resfriamento adiabático  $\frac{dT}{dH}|_S$ , em função da temperatura e de um campo externo.

### 3.2.2 O Modelo

O modelo de cadeia de topologia de diamante pode ser observado na figura [3.1]. Os spins nodais são referentes aos spins localizados tipo Ising. Os spins intersticiais realizam saltos entre os sítios internos com uma amplitude de hopping  $t$ , mas tal salto é permitido apenas se os spins forem antiparalelos, pois caso contrário o princípio de exclusão de Pauli não seria obedecido.

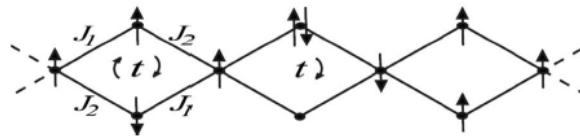


Figura 3.1: Ilustração gráfica do modelo de cadeia de topologia de diamante. Os spins nodais são localizados do tipo Ising. Os acoplamentos de troca antiferromagnéticos são diferentes nos braços não paralelos das unidades de diamante. Aos spins intersticiais é permitido um salto nos sítios internos de cada unidade de diamante com a amplitude de hopping de  $t$ . Quando os spins são paralelos, a eles não é permitido o hopping devido ao princípio de exclusão de Pauli [16].

Os spins nodais são representados por  $\sigma$  e podem assumir as configurações de spin para cima e spin para baixo. O par de elétrons móveis pode assumir seis diferentes configurações que são representadas através de kets. São eles  $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle,$

$|\uparrow, \downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow\downarrow\rangle$ .

Para spins paralelos, a energia de interação da  $i$ -ésima célula e spins nodais de Ising pode ser escrita da seguinte forma:

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) , \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_i$  e  $\sigma_{i+1}$  correspondem aos sítios nodais da  $i$ -ésima célula e  $J_1$  e  $J_2$  são a energia de troca entre os sítios nodais e os sítios dos spins intersticiais.

Para ambos os elétrons ocupando o mesmo orbital, a energia de interação entre os spins nodais se cancelam, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow\downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow\downarrow \rangle = 0 . \quad (3.2)$$

Para spins intersticiais antiparalelos ocupando sítios distintos, existe uma energia de interação residual devido à anisotropia dos acoplamentos de troca dada por:

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -(J_1 - J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) , \quad (3.3)$$

Finalmente, os estados antiparalelos são misturados pelo hopping dos elétrons entre os sítios intersticiais. Levando em conta o hopping, o Hamiltoniano de interação deve possuir elementos fora da diagonal principal que não sejam nulos. Sendo  $t$  a amplitude de hopping, temos:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t , \quad (3.4)$$

e

$$\langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t, \quad (3.5)$$

assim como seus complexos conjugados.

Na presença de um campo magnético  $H$  o Hamiltoniano total é:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2}H(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - H(S_{i,1} + S_{i,2}), \quad (3.6)$$

onde  $S_{i,1} = \pm 1$  e  $S_{i,2} = \pm 1$  representam a orientação de cada elétron intersticial da célula.

Este Hamiltoniano é então diagonalizado exatamente, e os autovalores e as autoenergias são obtidos, em função do campo externo  $H$ , das constantes de acoplamento  $J_1$  e  $J_2$  e a amplitude de hopping  $t$ . Os autovalores obtidos são representados na figura [3.2].

	$\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$	$\sigma_i = \sigma_{i+1} = -1$	$\sigma_i = -\sigma_{i+1}$
$\lambda_1$	$-2(J_1 + J_2) - 3H$	$2(J_1 + J_2) - H$	$-2H$
$\lambda_2$	$2(J_1 + J_2) + H$	$-2(J_1 + J_2) + 3H$	$2H$
$\lambda_3$	$-H$	$H$	$0$
$\lambda_4$	$-H$	$H$	$0$
$\lambda_5$	$2t - H$	$2t + H$	$2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$
$\lambda_6$	$-2t - H$	$-2t + H$	$-2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$

Figura 3.2: Tabela referente aos autovalores do Hamiltoniano para diferentes configurações dos pares nodais. Os dois primeiros autovalores correspondem aos estados onde os spins intersticiais são paralelos. O sexto autovalor corresponde ao autoestado em que o hopping de elétrons promove a diminuição nos níveis de energia [16].

Existem quatro possíveis estados fundamentais, ilustrados na figura [3.3]: um estado paramagnético saturado (SPA) com todos os spins alinhados na direção do campo, um

estado paramagnético não saturado (UPA) com os spins nodais alinhados na direção do campo e spins intersticiais alinhados antiparalelamente em relação um ao outro, um estado ferrimagnético (FRI) com spins intersticiais alinhados paralelamente ao campo e spins nodais alinhados na direção oposta, e um estado nodal antiferromagnético (NAF) com spins nodais obedecendo uma sequência antiferromagnética e spins intersticiais alinhados antiparalelamente em relação um ao outro [16].

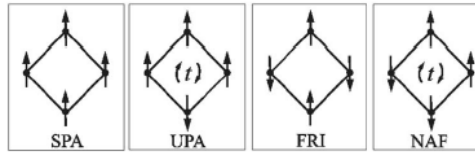


Figura 3.3: Configuração da célula unitária para os quatro possíveis estados fundamentais acessíveis [16].

A energia desses possíveis estados são

$$E_{SPA} = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H , \quad (3.7)$$

$$E_{UPA} = 2t - H , \quad (3.8)$$

$$E_{FRI} = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H , \quad (3.9)$$

$$E_{NAF} = -2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}, \quad (3.10)$$

onde  $\Delta J = J_1 - J_2$  assumindo que  $|J_1| > |J_2|$ .

### 3.2.3 A transformação decoração-iteração exata

As propriedades termodinâmicas do modelo são obtidas por meio do mapeamento do modelo de Ising unidimensional com acoplamento  $J_{eff}$  dependente de uma temperatura efetiva e um campo externo  $H_{eff}$ .

Por meio da transformação decoração-iteração podemos escrever a função de partição desta maneira

$$\mathcal{Z}(T, J_1, J_2, t, H) = A^N \mathcal{Z}_{Ising}(T, J_{eff}, t, H_{eff}). \quad (3.11)$$

Como visto previamente no capítulo 2 desta dissertação, a constante  $A$  é introduzida para manter a energia livre do sistema invariante e não influencia nas propriedades termodinâmicas do sistema. Neste caso  $N$  representa o número de plaquetas da cadeia tipo diamante.

Por meio do traço parcial sobre os possíveis estados dos spins intersticiais se obtêm  $J_{eff}, H_{eff}$  e  $A$ :

$$\sum_k e^{-\beta \lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})} = A e^{\beta J_{eff} \sigma_i \sigma_{i+1} + (\frac{1}{2}) \beta H_{eff} (\sigma_i^\dagger \sigma_{i+1})}, \quad (3.12)$$

e, após alguma álgebra, é obtida a expressão para  $J_{eff}, H_{eff}$  e  $A$

$$A^2 = \left( \sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,-1)}, \quad (3.13)$$

$$e^{2\beta H_{eff}} = \frac{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)}}{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)}}, \quad (3.14)$$

e

$$e^{2\beta J_{eff}} = \frac{(\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)})^2}{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,-1)}}. \quad (3.15)$$

Toda a termodinâmica deste modelo pode então ser obtida através do mapeamento acima.

### 3.2.4 Platôs na magnetização de cadeias do tipo diamante com spins intersticiais delocalizados

Ao realizar uma diagonalização exata do Hamiltoniano, foram obtidos todos os autoestados de energia e em seguida foi plotado o diagrama de fases detalhado para diferentes valores do campo magnético, anisotropia das constantes de troca e amplitude de hopping, como observado na figura [3.4].

A magnetização deste modelo foi obtida de forma exata através do mapeamento acima. Para uma amplitude de hopping  $t$  finita, foi observado o surgimento de platôs de  $\frac{1}{3}$  da magnetização numa faixa de valores do campo magnético. Em temperaturas finitas, as bordas do platô são arredondadas devido a flutuações térmicas com as curvas da magnetização para temperaturas distintas se cruzando aproximadamente em um único ponto, mostrando o limite do campo crítico inferior. Estes platôs refletem as transições

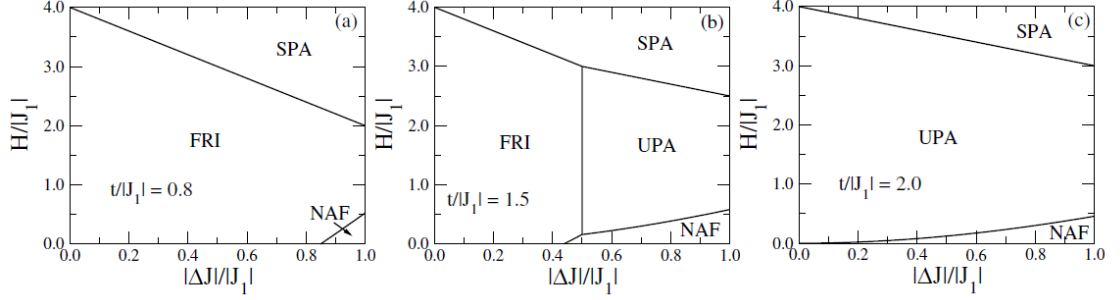


Figura 3.4: Diagramas de fase, campo magnético  $H$  versus a anisotropia das constantes de troca  $\Delta J$  para regimes diferentes de amplitude de hopping. (a)  $\frac{t}{|J_1|} \leq 1$  para a qual o diagrama de fase exibe três possíveis fases: SPA, FRI e NAF. (b)  $1 < \frac{t}{|J_1|} < 2$  para qual o diagrama de fases apresenta regiões em que a fase UPA é estável. (c)  $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$  para qual os únicos estados fundamentais possíveis são SPA, UPA e NAF. O estado NAF possui magnetização nula por sítio, enquanto FRI e UPA possuem magnetização de  $\frac{1}{3}$ . As linhas de coexistência podem ser obtidas ao se comparar as energias por célula unitária. Os estados fundamentais tornam-se degenerados com transições de primeira ordem ocorrendo nestas linhas [16].

entre os diferentes estados fundamentais possíveis e são observados na figura [3.5]

A dependência da magnetização em função temperatura para valores diferentes do campo externo  $H$  é mostrada na figura [3.6]. Em valores de campos referentes aos limites do platô para a magnetização de  $\frac{1}{3}$ , as curvas da magnetização apresentam valores intermediários em  $T \rightarrow 0$  devido à natureza degenerada do estado fundamental.

Este trabalho mostrou que platôs de magnetização  $\frac{1}{3}$  podem emergir por meio de um modelo de cadeia tipo diamante onde a frustração é induzida por uma amplitude de hopping que leva em consideração uma natureza delocalizada dos spins. Ao restringir o hopping quântico para ocorrer no interior de cada célula estilo diamante, o modelo pode ser exatamente resolvido e suas propriedades termodinâmicas investigadas completamente como função dos parâmetros do Hamiltoniano.

Este modelo apresenta a capacidade de ajustar a configuração do estado fundamental utilizando um campo externo magnético, o que faz o estado se tornar degenerado em alguns campos críticos. Este cenário se torna favorável para alcançar uma efeito



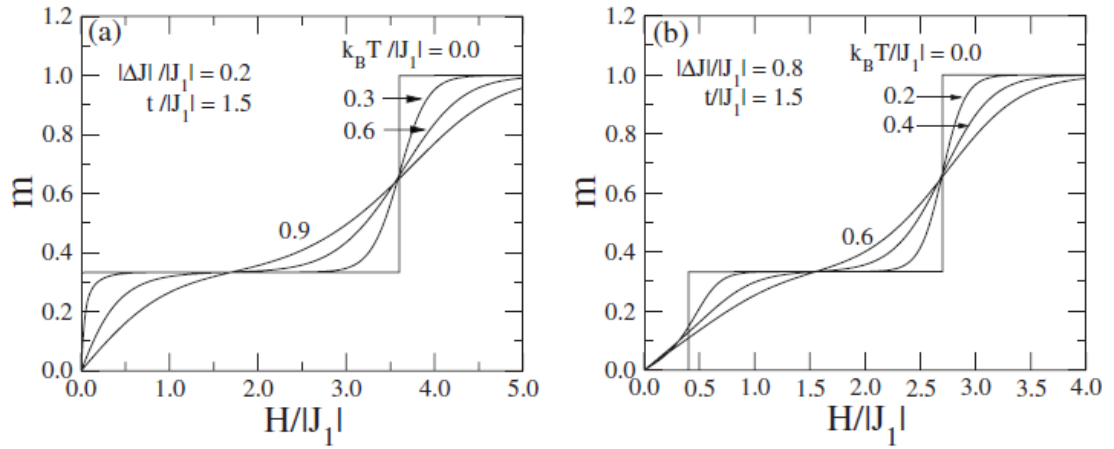


Figura 3.5: Magnetização em função do campo de dois casos representativos. (a) FRI é o estado fundamental para campo zero. Neste caso, dois regimes distintos são vistos à temperatura zero: um platô de  $\frac{1}{3}$  da magnetização abaixo de um campo crítico e o platô de saturação. Para temperaturas finitas, flutuações térmicas arredondam o salto da magnetização. (b) NAF é o estado fundamental para campo zero. Aqui, três regimes são observados: um platô de zero da magnetização, um platô de  $\frac{1}{3}$  da magnetização em campos intermediários e o platô de saturação. Em temperaturas finitas, as curvas se cruzam em um único ponto sinalizando o campo crítico superior. O cruzamento em campos pequenos é de certa forma espalhado [16].

magnetocalórico mais intenso [17].

Tal efeito é explorado ao computar as curvas isentrópicas da desmagnetização adiabática como pode ser visto na figura [3.7] assim como a razão de resfriamento magnetocalórica.

A razão magnetocalórica adiabática  $\frac{dT}{dH}|_S$  fornece uma melhor descrição da eficiência do processo de resfriamento nas proximidades de campos críticos. Pereira e colaboradores reportaram (ver figura [3.8]) a dependência com o campo da razão magnetocalórica para diferentes temperaturas para o caso do estado fundamental FRI a campo zero. A estrutura de pico-vale próximo ao campo crítico claramente assinala um efeito magnetocalórico aumentado à baixas temperaturas. Tal estrutura é suavizada ao se aumentar a temperatura, mas ainda pode ser percebida em temperaturas da ordem de  $K_B \frac{T}{|J_1|} = 1$ . Para

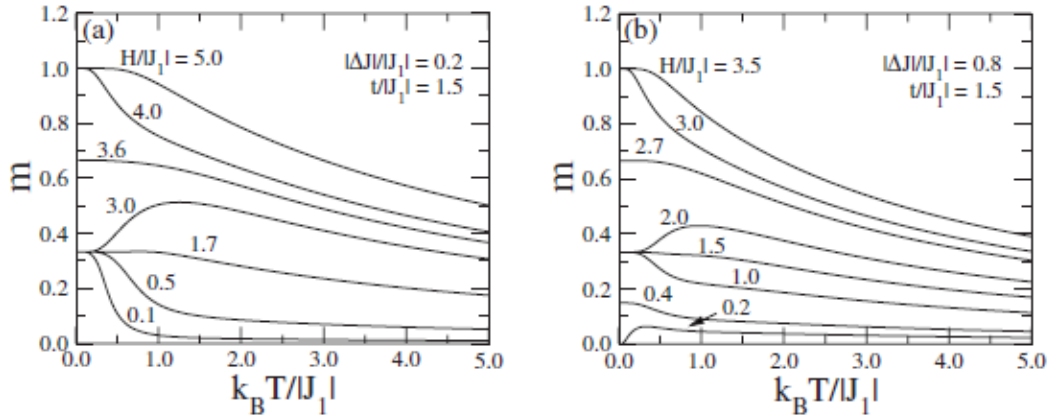


Figura 3.6: Magnetização em função da temperatura para dois casos representativos. (a) FRI é o estado fundamental para campo zero. Neste caso, dois regimes distintos são vistos como na figura [3.5]. Para campo crítico a magnetização à temperatura zero é  $\frac{2}{3}$  do valor de saturação devido à degenerescência dos estados SPA e FRI. (b) NAF é o estado fundamental para campo zero. Para campos inferiores e superiores ao campo crítico, a magnetização à temperatura zero por sítio é  $\frac{\sqrt{5}}{15}$  e  $\frac{2}{3}$  respectivamente. Estes valores correspondem, respectivamente, à degenerescência entre os estados NFA e UPA, e entre os estados UPA e SPA [16].

temperaturas muito maiores existe apenas uma dependência suave com  $H$ .

No caso para o qual o estado fundamental é NAF a campo zero é mostrado na figura [3.9], onde existem duas estruturas de pico-vale que podem ser identificadas a temperaturas muito baixas. O aumento no efeito magnetocalórico é bastante sensível a flutuações térmicas, tornando-se fortemente suprimido em temperaturas intermediárias. Em contrapartida o sinal associado com a transição do estado UPA para o estado SPA é mais resistente a flutuações térmicas.

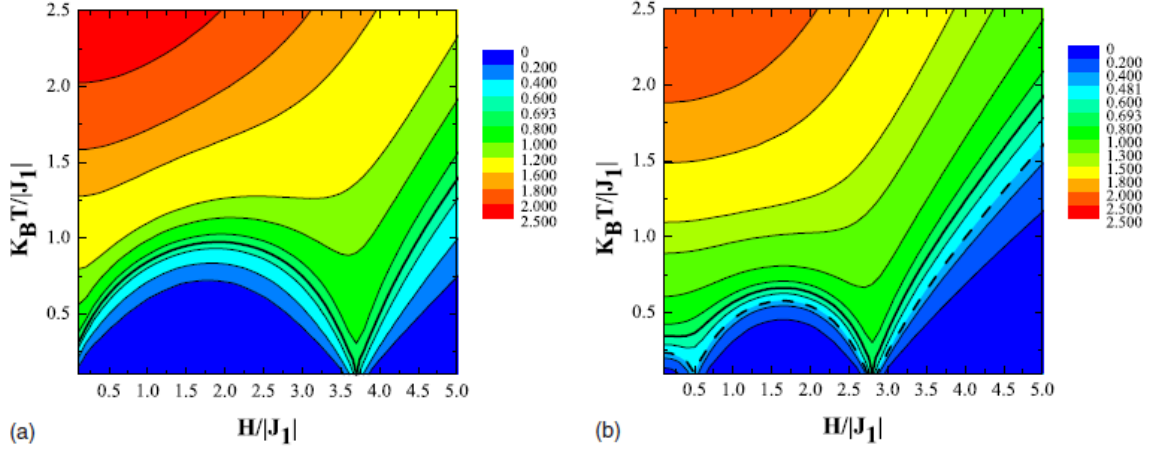


Figura 3.7: Curvas isentrópicas no espaço de parâmetros  $TxH$  para o caso particular em que a amplitude de hopping é  $\frac{t}{|J_1|} = 1,5$ . (a) Anisotropia das constantes de troca  $\frac{\Delta|J|}{|J_1|} = 0,2$ , para a qual o estado fundamental a campo zero é FRI. Um único campo crítico está presente. (b) Anisotropia das constantes de troca  $\frac{\Delta|J|}{|J_1|} = 0,8$  para a qual o estado fundamental a campo zero é NAF. Este caso apresenta dois campos críticos. As linhas isentrópicas  $S = K_B \ln(2)$  (sólida e grossa) e  $K_B \ln(1 + \sqrt{5})/2 < S < K_B \ln(2)$  (grossa e tracejada) delimitam regimes diferentes para o resfriamento adiabático. A razão máxima de resfriamento adiabático está próxima dos campos críticos nestes valores especiais da entropia [17].

### 3.3 Modelos de Ising decorados com elétrons itinerantes em dímeros

#### 3.3.1 Ferromagnetismo em um modelo de Ising decorado com um elétron delocalizado

Tendo como base o modelo de Ising decorado com spins itinerantes, Strecka e colaboradores [18] introduziram um modelo em uma rede quadrada de spins de Ising no qual dois sítios decoram a rede. O modelo pode ser observado na figura [3.10], os spins nodais são referentes aos spins localizados tipo Ising, os spins intersticiais realizam saltos nos sítios internos com uma amplitude de hopping  $t$ . Em cada par de sítios decoradores

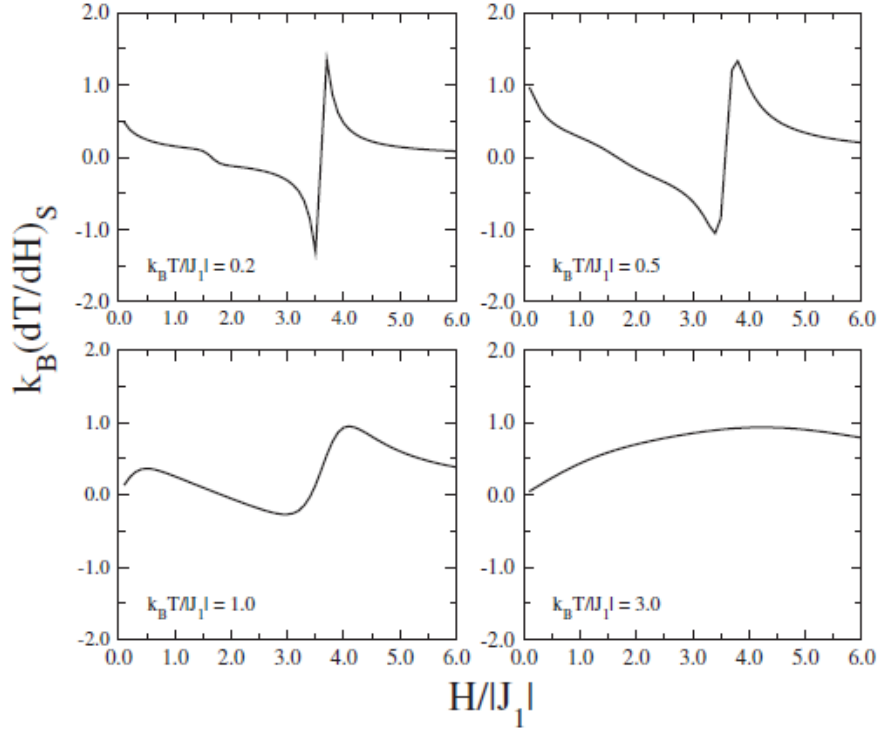


Figura 3.8: Razão magnetocalórica adiabática  $\frac{dT}{dH}|_S$  como função do campo externo, para valores representativos da temperatura. Para esses gráficos foram utilizadas  $\frac{t}{|J_1|} = 1,5$  e  $\frac{\Delta J}{|J_1|} = 0,2$  e o estado fundamental para campo zero é FRI. A estrutura de vale-pico assinala o efeito magnetocalórico aumentado perto da transição FRI para SPA. O sinal é suprimido pelas flutuações térmicas [17].

existe um elétron itinerante capaz de transitar entre os dois sítios. Através da técnica de transformação decoração-iteração este modelo é exatamente solúvel.

O Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma sobre todos os Hamiltonianos de ligação:

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathcal{H}_k, \quad (3.16)$$

com o Hamiltoniano de ligação escrito como:

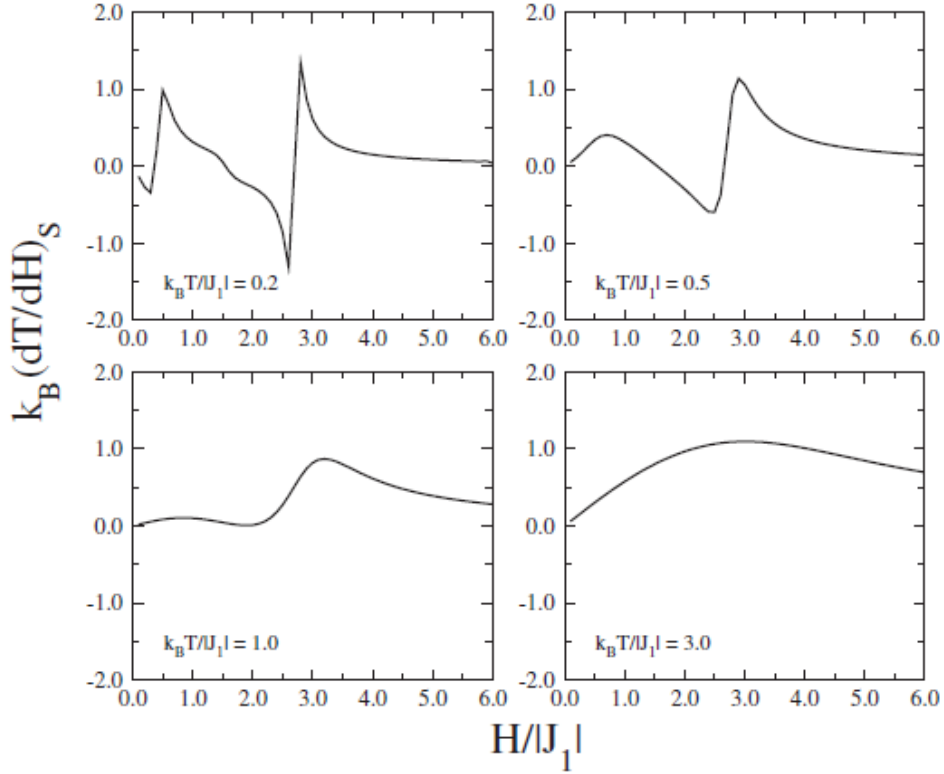


Figura 3.9: Razão magnetocalórica adiabática  $\frac{dT}{dH}|_S$  como função do campo externo, para valores representativos da temperatura. Para esses gráficos foram utilizadas  $\frac{t}{|J_1|} = 1,5$  e  $\frac{\Delta J}{|J_1|} = 0,8$  e o estado fundamental para campo zero é NAF. A estrutura de vale-pico assinala o efeito magnetocalórico aumentado perto da transição NAF para UPA e UPA para SPA. O sinal correspondente a transição de NAF para UPA é mais sensível a flutuações térmicas do que o sinal para a transição UPA para SPA [17].

$$\mathcal{H}_k = -t \left( c_{k1,\uparrow}^\dagger c_{k2,\uparrow} + c_{k1,\downarrow}^\dagger c_{k2,\downarrow} + c_{k2,\uparrow}^\dagger c_{k1,\uparrow} + c_{k2,\downarrow}^\dagger c_{k1,\downarrow} \right) - \frac{J}{2} \left[ \sigma_{k1}^z \left( c_{k1,\uparrow}^\dagger c_{k1,\uparrow} - c_{k1,\downarrow}^\dagger c_{k1,\downarrow} \right) + \sigma_{k2}^z \left( c_{k2,\uparrow}^\dagger c_{k2,\uparrow} - c_{k2,\downarrow}^\dagger c_{k2,\downarrow} \right) \right], \quad (3.17)$$

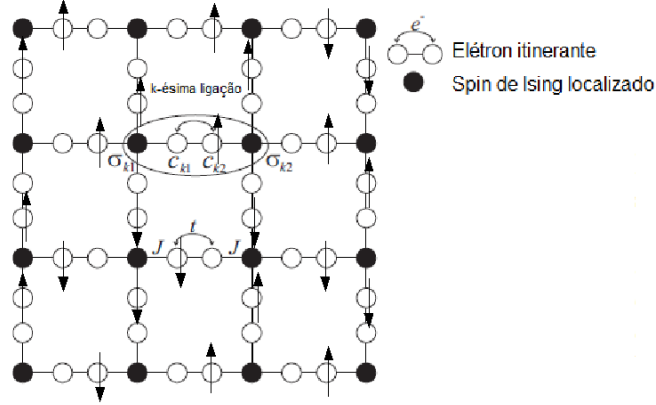


Figura 3.10: Exemplo gráfico do modelo proposto, uma parte da rede quadrada duplamente decorada, a qual possui em cada sítio nodal (círculo cheio) um spin de Ising localizado e em cada par de sítios decoradores existe um elétron itinerante. A elipse demarca a célula unitária descrita pelo Hamiltoniano de  $k$ -ésima ligação dada pela equação (1.14) [18].

sendo,  $c_{k\alpha,\gamma}^\dagger$  e  $c_{k\alpha,\gamma}$  (tomando  $\alpha = 1$  ou  $\alpha = 2$  e  $\gamma = \uparrow$  ou  $\gamma = \downarrow$ ) os operadores fermiônicos de criação e aniquilação,  $\sigma_{k\alpha}^z$  o operador de spin  $\frac{1}{2}$  com autovalores iguais a  $\pm\frac{1}{2}$ ,  $t$  a integral de transferência que leva em consideração a energia cinética de um único elétron delocalizado em relação aos dois sítios decoradores. É importante salientar que  $c_{k\alpha,\gamma}^\dagger c_{k\alpha,\gamma}$  corresponde ao operador número. A integral de troca  $J$  descreve a interação entre os elétrons delocalizados e os spins de Ising localizados.

A função de partição é escrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= Tr\{\sigma_i\} Tr\{c_i\} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}\right) = \\ &= Tr\{\sigma_i\} \prod_{k=1}^{\frac{Nq}{2}} Tr\{c_{k1}, c_{k2}\} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}_k\right) = Tr\{\sigma_i\} \prod_{k=1}^{\frac{Nq}{2}} \mathcal{Z}_k, \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde  $k_B$  corresponde à constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $N$  é o

número total de spins de Ising (os spins nodais) e  $q$  é o número de primeiros vizinhos.

Diagonalizando o Hamiltoniano de ligação, obtêm-se a função de partição de ligação:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_k &= 4 \cosh \left[ \frac{J}{4k_B T} (\sigma_{k1}^z + \sigma_{k2}^z) \right] \cosh \left[ \frac{1}{4k_B T} \sqrt{J^2 (\sigma_{k1}^z - \sigma_{k2}^z)^2 + (4t)^2} \right] = \\ &= A \exp \left( \frac{R \sigma_{k1}^z \sigma_{k2}^z}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Utilizando a transformação decoração-iteração são encontrados os parâmetros de transforma o  $A$  e  $R$ :

$$A = 4 \left[ \cosh \left( \frac{t}{k_B T} \right) \cosh \left( \frac{J}{4k_B T} \right) \cosh \left( \frac{1}{4k_B T} \sqrt{J^2 + (4t)^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

e

$$R = 2k_B T \ln \left[ \frac{\cosh \left( \frac{t}{k_B T} \right) \cosh \left( \frac{J}{4k_B T} \right)}{\cosh \left( \frac{1}{4k_B T} \sqrt{J^2 + (4t)^2} \right)} \right], \quad (3.21)$$

que   sempre positivo, indicando que o acoplamento efetivo   ferromagnético. Então a fun o de partição do modelo   escrita como:

$$\mathcal{Z} = A^{\frac{Nq}{2}} \mathcal{Z}_{Ising} \quad (3.22)$$

As quantidades termodinâmicas podem ser facilmente derivadas por meio de (3.22).

Em particular, a dependência da temperatura de transição com a amplitude de hopping pode ser obtida sabendo-se a temperatura de transição da rede não-decorada. Os valores para uma série de redes são conhecidos na literatura. A temperatura reduzida é plotada em função da razão entre a energia cinética  $t$  e a energia de troca  $J$  na figura [3.11]. Como pode ser visto, a temperatura crítica aumenta ao se aumentar a intensidade relativa do termo cinético, até que ela tende assintoticamente para um valor máximo no limite de  $\frac{t}{|J|} \rightarrow \infty$ . Para  $\frac{t}{|J|} \rightarrow 0$ , a temperatura crítica é consistente com o caráter não magnético de um de cada dois sítios decoradores de cada ligação.

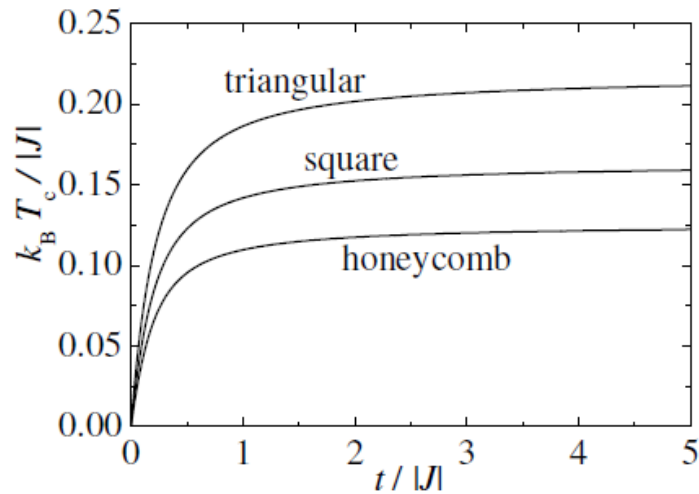


Figura 3.11: Temperatura crítica reduzida em função da intensidade relativa do termo cinético para redes, triangulares, quadrada e honeycomb [18].

### 3.3.2 Antiferromagnetismo em um modelo de Ising decorado com dois elétrons itinerantes

Strecka e colaboradores estenderam o modelo anterior considerando que os dois sítios decoradores contêm dois elétrons itinerantes[19]. O modelo pode ser observado na figura



[3.12], os spins nodais são referentes aos spins localizados tipo Ising, os spins intersticiais realizam saltos nos sítios internos com uma amplitude de hopping  $t$ , mas tal salto é permitido apenas se os spins forem antiparalelos, pois caso contrário o princípio de exclusão de Pauli não seria obedecido. O Hamiltoniano, assim como em [18] é definido como a soma sobre os Hamiltonianos de ligação:

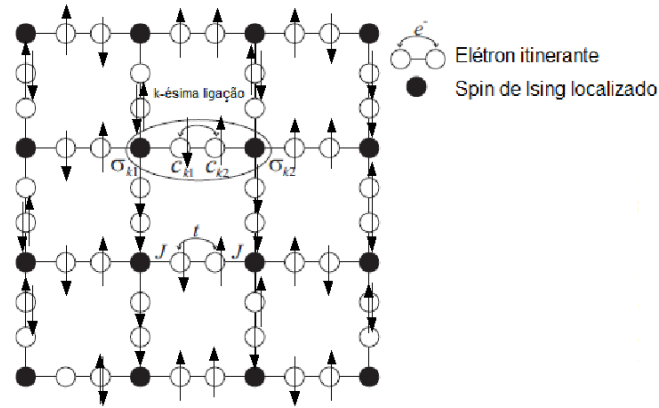


Figura 3.12: Exemplo gráfico do modelo proposto, uma parte da rede quadrada duplamente decorada, a qual possui em cada sítio nodal (círculo cheio) um spin de Ising localizado e em cada par de sítios decoradores existem dois elétrons itinerante. A elipse demarca a célula unitária descrita pelo Hamiltoniano de  $k$ -ésima ligação dada pela equação (1.14) [19].

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathcal{H}_k, \quad (3.23)$$

onde o Hamiltoniano de ligação é dado por:

$$\mathcal{H}_k = -t \left( c_{k1,\uparrow}^\dagger c_{k2,\uparrow} + c_{k1,\downarrow}^\dagger c_{k2,\downarrow} + c_{k2,\uparrow}^\dagger c_{k1,\uparrow} + c_{k2,\downarrow}^\dagger c_{k1,\downarrow} \right) -$$

$$-\frac{J}{2} \left[ \sigma_{k1}^z \left( c_{k1,\uparrow}^\dagger c_{k1,\uparrow} - c_{k1,\downarrow}^\dagger c_{k1,\downarrow} \right) + \sigma_{k2}^z \left( c_{k2,\uparrow}^\dagger c_{k2,\uparrow} - c_{k2,\downarrow}^\dagger c_{k2,\downarrow} \right) \right], \quad (3.24)$$

Escrevendo então a função de partição como:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{k=1}^{\frac{Nq}{2}} \text{Tr}_k \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}_k \right) = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{k=1}^{\frac{Nq}{2}} \mathcal{Z}_k \quad (3.25)$$

e, diagonalizando o Hamiltoniano de ligação, obtêm-se seis autoenergias:

$$E_{k1,k2} = \pm \left( \frac{J\sigma_{k1}^z}{2} + \frac{J\sigma_{k2}^z}{2} \right), \quad (3.26)$$

$$E_{k3,k4} = 0, \quad (3.27)$$

$$E_{k5,k6} = \pm \sqrt{\left( \frac{J\sigma_{k1}^z}{2} - \frac{J\sigma_{k2}^z}{2} \right)^2 + 4t^2}, \quad (3.28)$$

que são a base para o cálculo da função de partição por ligação:

$$\mathcal{Z}_k = \sum_{i=1}^6 \exp \left( -\frac{1}{k_B T} E_{ki} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= 2 + 2\cosh\left[\frac{J}{2k_B T}(\sigma_{k1}^z + \sigma_{k2}^z)\right] + 2\cosh\left[\frac{1}{2k_B T}\sqrt{J^2(\sigma_{k1}^z - \sigma_{k2}^z)^2 + (4t)^2}\right] = \quad (3.29) \\
&= A \exp\left(\frac{R\sigma_{k1}^z\sigma_{k2}^z}{k_B T}\right)
\end{aligned}$$

Utilizando a transformação decoração-iteração são encontrados os parâmetros de transformação  $A$  e  $R$ :

$$A = \sqrt{\left[2 + 2\cosh\left(\frac{J}{2k_B T}\right) + 2\cosh\left(\frac{2t}{k_B T}\right)\right] \left[4 + 2\cosh\left(\frac{1}{k_B T}\sqrt{\frac{J^2 + (4t)^2}{4}}\right)\right]} \quad (3.30)$$

e

$$R = 2k_B T \ln \left[ \frac{2 + 2\cosh\left(\frac{J}{2k_B T}\right) + 2\cosh\left(\frac{2t}{k_B T}\right)}{4 + 2\cosh\left(\frac{1}{k_B T}\sqrt{\frac{J^2 + (4t)^2}{4}}\right)} \right]. \quad (3.31)$$

A última expressão fornece  $R < 0$  para qualquer amplitude de hopping finita e, portanto, implica em um acoplamento efetivo antiferromagnético entre os spins de Ising. A função de partição do modelo é escrita como:

$$\mathcal{Z} = A^{\frac{Nq}{2}} \mathcal{Z}_{Ising}. \quad (3.32)$$

As propriedades termodinâmicas são então obtidas por meio do mapeamento dos parâmetros de transformação. Neste caso, o estado fundamental do modelo apresenta

um ordenamento antiferromagnético dos spins de Ising uma vez que a redução da energia do dímero decorador promovida pelo termo cinético atua somente quando os spins decoradores estão antiparalelos. Adicionalmente, foi demonstrado que a temperatura crítica de ordenamento apresenta uma dependência não monotônica com a razão entre o termo de energia cinética e a energia de interação de troca como pode ser observado na figura [3.13].

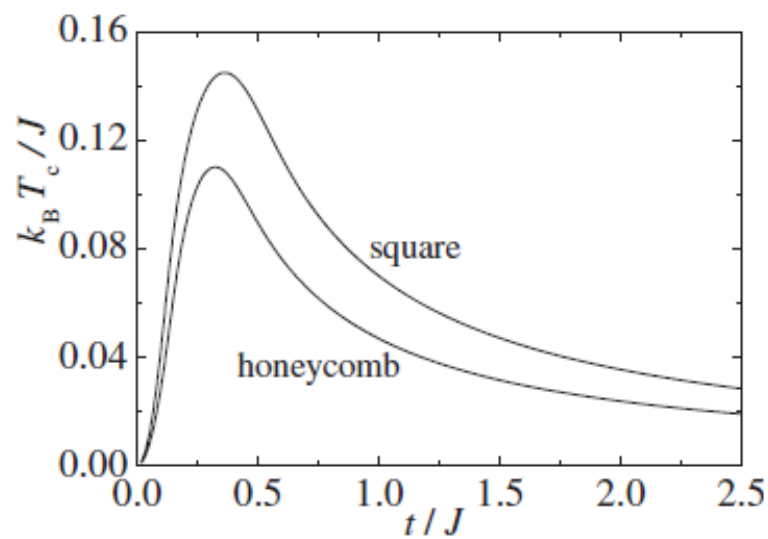


Figura 3.13: Temperatura crítica reduzida em função da intensidade relativa da energia cinética para uma rede quadrada e uma rede honeycomb [19].

Portanto, os dois últimos artigos apontam para uma mudança no ordenamento magnético de modelos de Ising decorados com dímeros itinerantes quando o número de elétrons decoradores aumenta. No próximo capítulo, nós iremos introduzir uma extensão destes modelos no qual o número médio de elétrons decoradores pode variar continuamente e investigar o diagrama de fases completo em função do número de ocupação médio dos dímeros.

## Capítulo 4

# Modelo de Ising decorado com spins delocalizados: o papel da densidade de elétrons

### 4.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior, o modelo de Ising decorado com dímeros preenchidos por elétrons delocalizados apresenta ordenamento ferromagnético quando apenas um elétron ocupa o dímero decorador. Entretanto, o ordenamento passa a ser antiferromagnético quando o dímero contém dois elétrons [18; 19]. Motivados por estes resultados, nós iremos investigar como o ordenamento magnético deste modelo muda quando o número médio de elétrons ocupando o dímero decorador varia continuamente.

### 4.2 Modelo de Ising decorado com um número variável de elétrons itinerantes

Consideraremos um modelo com spins de Ising localizados nos vértices de uma rede cristalina. Cada ligação da rede original é decorada com dois sítios e possuem um único orbital  $s$  com zero, um ou dois elétrons por cada par de sítios decoradores, também chamados de sítios intersticiais. Aos elétrons dos sítios intersticiais é permitido um salto (hopping) entre os dois sítios intersticiais, mas é proibido a eles um salto para os sítios nodais. O processo do hopping é restrito pelo princípio de exclusão de Pauli, apenas ocorrendo quando dois elétrons possuem spins opostos. Em tais casos a amplitude de hopping  $t$  corresponde à energia cinética associada com a mobilidade do elétron. Os elétrons nodais interagem com os elétrons móveis por meio da interação de troca  $J$  (exchange).

O Hamiltoniano de uma célula do nosso modelo pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & t \left( c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} + c_{i,\downarrow}^\dagger c_{j,\downarrow} + c_{j,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} + c_{j,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \right) - \\ & - J \left[ \sigma_i \left( c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} - c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \right) + \sigma_j \left( c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} - c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\downarrow} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.1)$$

sendo,  $c_{\alpha,\gamma}^\dagger$  e  $c_{\alpha,\gamma}$  (tomando  $\alpha = i$  ou  $\alpha = j$  e  $\gamma = \uparrow$  ou  $\gamma = \downarrow$ ) os operadores fermiônicos de criação e aniquilação,  $\sigma_\alpha$  o operador de spin  $\frac{1}{2}$  com autovalores iguais a  $\pm 1$ ,  $t$  a integral de transferência que leva em consideração a energia cinética de um único elétron delocalizado em relação aos dois sítios decoradores. É importante salientar que  $c_{k\alpha,\gamma}^\dagger c_{k\alpha,\gamma}$  corresponde ao operador número. A integral de troca  $J$  descreve a interação entre os elétrons delocalizados e os spins de Ising localizados.

Consideraremos que cada dímero decorador pode conter até dois elétrons. Devido à simetria partícula-buraco, o comportamento termodinâmico para o caso de mais de

dois elétrons por dímero pode ser trivialmente obtido. O par de elétrons móveis de cada dímero decorador pode assumir onze configurações distintas. Para zero elétrons nos sítios intersticiais existe apenas uma configuração. Nesta configuração a energia de interação entre os elétrons intersticiais da  $i$ -ésima célula pode ser facilmente escrita como

$$\langle 0,0|\mathcal{H}_i|0,0\rangle = 0 . \quad (4.2)$$

Para um elétron nos sítios intersticiais existem quatro configurações possíveis. Os elementos diagonais do Hamiltoniano de decoração são escritos como

$$\langle \uparrow ,0|\mathcal{H}_i| \uparrow ,0\rangle = -\langle \downarrow ,0|\mathcal{H}_i| \downarrow ,0\rangle = -J\sigma_i , \quad (4.3)$$

$$\langle 0, \uparrow |\mathcal{H}_i|0, \uparrow\rangle = -\langle 0, \downarrow |\mathcal{H}_i|0, \downarrow\rangle = -J\sigma_j . \quad (4.4)$$

onde  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  correspondem aos sítios nodais da esquerda e da direita de cada célula, respectivamente.

Entretanto, o processo de hopping introduz elementos fora da diagonal principal do Hamiltoniano que precisam ser considerados. São estes:

$$\langle 0, \uparrow |\mathcal{H}_i| \uparrow ,0\rangle = \langle \uparrow ,0|\mathcal{H}_i|0, \uparrow\rangle = t , \quad (4.5)$$

$$\langle 0, \downarrow |\mathcal{H}_i| \downarrow ,0\rangle = \langle \downarrow ,0|\mathcal{H}_i|0, \downarrow\rangle = t , \quad (4.6)$$

Para dois elétrons nos sítios intersticiais existem seis configurações diferentes. Duas correspondem às configurações de spins paralelos. Nestas a mobilidade é suprimida devido ao princípio de exclusão de Pauli e os elétrons permanecem localizados, um em cada sítio intersticial. Nessas configurações, a energia de interação do par de elétrons intersticiais da  $i$ -ésima célula com os spins nodais de Ising pode ser escrita como

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -J(\sigma_i + \sigma_j) . \quad (4.7)$$

Por fim, existem quatro configurações para spins alinhados antiparalelamente. Se ambos os elétrons ocuparem o mesmo orbital, a interação de troca com os sítios nodais se cancela e, portanto,

$$\langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow \downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow \downarrow \rangle = 0 . \quad (4.8)$$

Por outro lado, quando os spins intersticiais antiparalelos ocupam sítios distintos

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -J\sigma_i + J\sigma_j . \quad (4.9)$$

Os estados antiparalelos são misturados pelo hopping entre os sítios intersticiais. Para levar em conta o processo de hopping, o Hamiltoniano de interação deve conter elementos fora da diagonal. Considerando apenas hopping de um elétron, esses elementos fora da diagonal são

$$\langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t , \quad (4.10)$$



$$\langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t , \quad (4.11)$$

assim como seus complexos conjugados.

Então é possível definir a matriz do Hamiltoniano total como a soma sobre os Hamiltonianos de cada célula, adicionando-se o potencial químico  $\mu$  para cada elétron intersticial.

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i . \quad (4.12)$$

Por meio da diagonalização direta da matriz do Hamiltoniano são obtidas as onze autoenergias do hamiltoniano de cada ligação como sendo

$$E_1 = 0 , \quad (4.13)$$

$$E_2 = \frac{-J(\sigma_i + \sigma_j) + \sqrt{J^2(\sigma_i + \sigma_j)^2 - 4(J^2\sigma_i\sigma_j - t^2)}}{2} - \mu . \quad (4.14)$$

$$E_3 = \frac{-J(\sigma_i + \sigma_j) - \sqrt{J^2(\sigma_i + \sigma_j)^2 - 4(J^2\sigma_i\sigma_j - t^2)}}{2} - \mu . \quad (4.15)$$

$$E_4 = \frac{J(\sigma_i + \sigma_j) + \sqrt{J^2(\sigma_i + \sigma_j)^2 - 4(J^2\sigma_i\sigma_j - t^2)}}{2} - \mu . \quad (4.16)$$

$$E_5 = \frac{J(\sigma_i + \sigma_j) - \sqrt{J^2(\sigma_i + \sigma_j)^2 - 4(J^2\sigma_i\sigma_j - t^2)}}{2} - \mu . \quad (4.17)$$

$$E_6 = -J(\sigma_i + \sigma_j) - 2\mu . \quad (4.18)$$

$$E_7 = J(\sigma_i + \sigma_j) - 2\mu . \quad (4.19)$$

$$E_8 = -2\mu . \quad (4.20)$$

$$E_9 = -2\mu . \quad (4.21)$$

$$E_{10} = \sqrt{J^2(\sigma_i - \sigma_j)^2 + 4t^2} - 2\mu . \quad (4.22)$$

$$E_{11} = -\sqrt{J^2(\sigma_i - \sigma_j)^2 + 4t^2} - 2\mu . \quad (4.23)$$

### 4.3 Transformação exata de decoração – iteração

É possível então mapear exatamente o modelo decorado num modelo de Ising com um acoplamento efetivo  $J_{eff}$ . Aplicando a transformação decoração-iteração [35] a função de partição decorada pode ser escrita como

$$\mathcal{Z}(T, J, t) = A^N \mathcal{Z}_{Ising}(T, J_{eff}) , \quad (4.24)$$

onde  $\mathcal{Z}_{Ising}$  é a função de partição do modelo de Ising,  $N$  o número de células da rede e  $A$ , como visto no capítulo dois, aparece para manter a energia livre do sistema invariante.

$J_{eff}$  e  $A$  são derivados após a realização do traço sobre todos os estados possíveis dos spins intersticiais. O mapeamento da decoração-iteração é baseado no fato de que a expressão resultante do traço parcial pode ser colocada em uma forma tipo Ising como:

$$\sum_k e^{-\beta\lambda_k(\sigma_i, \sigma_j) - N\mu} = A e^{\beta J_{eff}(\sigma_i, \sigma_j)} , \quad (4.25)$$

onde  $\beta = \frac{1}{K_B T}$  e  $\lambda_k(\sigma_i, \sigma_j)$  representa o  $k$ -ésimo autovalor do Hamiltoniano de cada célula com uma configuração fixa de spins nodais  $\sigma$ , o termo  $N$  corresponde ao número de elétrons itinerantes no dímero, enquanto  $\mu$  equivale ao potencial químico, que em nosso modelo é utilizado para controlar o número médio de elétrons por dímero decorador.

Neste modelo, o traço parcial se estende sobre todos os possíveis onze autovalores, o acoplamento de troca efetivo entre os spins nodais é então

$$\beta J_{eff} = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) , \quad (4.26)$$

sendo  $V_1$  o traço para  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  paralelos

$$V_1 = 1 + 4vcosh(\beta J) \cosh(\beta t) + v^2 (2cosh(2\beta J) + 2cosh(2\beta t) + 2) , \quad (4.27)$$

e  $V_2$  o traço para  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  antiparalelos

$$V_2 = 1 + 4vcosh\left(\beta\sqrt{J^2 + t^2}\right) + v^2 \left(4 + 2cosh\left(\beta\sqrt{4J^2 + 4t^2}\right)\right) , \quad (4.28)$$

com  $v = e^{\beta\mu}$  para facilitar a álgebra subsequente. Enquanto que a constante de normalização  $A$  pode ser escrita como

$$A^2 = V_1 V_2 , \quad (4.29)$$

#### 4.4 Número médio de elétrons $\langle n \rangle$ decoradores por ligação

No capítulo dois, foi obtida a fração média de ligações de uma espécie  $\langle \delta_{i,j} \rangle$  tanto para o ferromagnetismo diluído como para o modelo com ligações ferro e antiferromagnéticas. Aqui, o equivalente a esta quantidade corresponde ao número médio de elétrons  $\langle n \rangle$  por ligação. Como mostrado no capítulo dois, o número médio de elétrons  $\langle n \rangle$  por ligação pode ser escrito da forma:

$$\langle n \rangle = \frac{v}{N} \frac{d}{dv} \ln [A^N \mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})] . \quad (4.30)$$

Com um pouco de álgebra chegamos em

$$\langle n \rangle = v \frac{d}{dv} \ln [A] + \frac{v}{N} \frac{d}{dv} \ln [\mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})] , \quad (4.31)$$

que, utilizando a regra da cadeia, pode ser escrito como

$$\langle n \rangle = v \frac{d}{dv} \ln [A] + \frac{v}{N} \frac{d}{d\beta J_{eff}} \ln [\mathcal{Z}_{Ising}(\beta J_{eff})] \frac{d\beta J_{eff}}{dv} , \quad (4.32)$$

onde  $\frac{d}{d\beta J_{eff}} \ln [\mathcal{Z}_{Ising}] = N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ . Salientando que  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  corresponde a função de correlação que como o próprio nome já diz, relaciona diferentes funções e pode ser obtida através de derivadas da energia livre [35].

Então

$$\langle n \rangle = v \frac{d}{dv} \ln [A] + v \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \frac{d\beta J_{eff}}{dv} , \quad (4.33)$$

É importante salientar que no nosso trabalho estaremos desenvolvendo soluções para o diagrama de fases deste modelo numa rede de quadrada e cúbica simples. A função de correlação para uma rede de Ising quadrada no ponto crítico é  $+\frac{\sqrt{2}}{2}$  para a fase ferromagnética e  $-\frac{\sqrt{2}}{2}$  para a fase antiferromagnética. Para o caso de uma rede de Ising cúbica simples, a função de correlação no ponto crítico é  $+0,3284$  para a fase ferromagnética e  $-0,3284$  para a fase antiferromagnética. Para a obtenção do diagrama de fases, também é necessário conhecer valor da temperatura crítica da rede não decorada. O valor de  $\beta_{critico} J_{Ising}$  para uma rede quadrada é  $\pm \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2})$  e para a rede cúbica é  $\pm 0,24061$  sendo que o sinal  $+$  é para a transição entre o estado ferromagnético e paramagnético e o sinal  $-$  para a transição entre o estado antiferromagnético e paramagnético.[35]

## 4.5 Resultados e Discussões

Inicialmente é importante que seja percebido que o acoplamento de troca efetivo entre os spins nodais (4.26) pode ser tanto positivo quanto negativo, o que significa que o sistema interagente spin-elétron pode ser mapeado no modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2 ou no modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2.

O diagrama de fases típico do modelo para diferentes conjuntos de parâmetros é mostrado nas figuras [4.1] e [4.2]. Estes gráficos representam a temperatura crítica reduzida  $K_B T_c / |J|$  em função da média do número de elétrons  $\langle n \rangle$  por ligação decorada para uma rede quadrada e para uma rede cúbica, respectivamente.

Como é possível observar para uma rede quadrada, o sistema mantém-se paramagnético e seus spins permanecem desalinhados até que pelo menos metade das ligações decoradoras contenha um elétron, ou melhor,  $\langle n \rangle$  seja pelo menos  $\frac{1}{2}$ , quando então os spins se alinham e o sistema torna-se ferromagnético em baixas temperaturas. O ordenamento ferromagnético persiste até que  $\langle n \rangle$  alcance o valor  $\frac{6-\sqrt{2}}{4}$ . A partir deste valor, o sistema então regressa ao estado paramagnético. Este desordenamento está relacionado ao fato de que o sistema contém tanto ligações decoradoras com um elétron, que favorece o ordenamento ferromagnético, como ligações decoradoras com dois elétrons, que favorece o ordenamento antiferromagnético. Esta competição entre ordem ferromagnética e antiferromagnética ocorre a partir de  $\langle n \rangle > 1$  mas é necessário uma fração mínima de ligações duplamente ocupadas para destruir a ordem ferromagnética, o que ocorre a partir de  $\langle n \rangle > \frac{6-\sqrt{2}}{4}$ . Aumentando-se  $\langle n \rangle$  o número de ligações ocupadas com um elétron diminui enquanto as ligações duplamente ocupadas aumenta. Desta forma surge um regime onde o ordenamento antiferromagnético torna-se estável em baixas temperaturas, o que ocorre para  $\langle n \rangle > \frac{6+\sqrt{2}}{4}$ . Estes valores para as densidades críticas de elétrons em  $T = 0$  estão consistentes com os valores encontrados para os casos do ferromagnetismo diluído

e o modelo com ligações ferro e antiferromagnéticas mostrados no capítulo 2. Quanto maior razão  $\frac{t}{|J|}$  maior é a estabilidade da fase ferromagnética, saturando numa temperatura crítica máxima. Este resultado está de acordo com a saturação da temperatura crítica obtida para o modelo com exatamente 1 elétron decorador mostrado no capítulo 3. Entretanto a estabilidade da fase antiferromagnética alcança um máximo em um valor intermediário da amplitude de hopping para em seguida regredir. Este resultado também concorda com o obtido para o caso de exatamente dois elétrons decoradores mostrado no capítulo anterior.

Para uma rede cúbica, o comportamento qualitativo do diagrama de fases se mantém, apenas com alterações nos limites de suas fases. O sistema permanece paramagnético até  $\langle n \rangle$  aproximadamente  $\frac{1}{4}$ . A partir deste valor o estado fundamental torna-se ferromagnético. O estado fundamental retorna a ser paramagnético a partir de  $\langle n \rangle = 1,3358$ . Para valores de  $\langle n \rangle > 1,6642$  o ordenamento antiferromagnético do estado fundamental predomina.

É importante notar que os diagramas de fases apresentam reentrâncias das fases ferro e antiferromagnéticas na fase paramagnética. Em baixas temperaturas e pequenas frações de elétrons, ligeiramente acima da densidade crítica de elétrons para a qual o estado fundamental volta a ser paramagnético, flutuações térmicas podem re-estabilizar o ordenamento ferromagnético. Este efeito está presente nos regimes de amplitude de hopping pequeno e grande e desaparece para amplitudes de hopping intermediárias. Para compreender o surgimento desta reentrância é necessário ressaltar que o acoplamento efetivo entre os spins de Ising é mediado pela presença dos elétrons decoradores e, portanto, dependente da temperatura e da amplitude de hopping. Em  $T = 0$  a intensidade relativa das ligações ferro e antiferromagnéticas não é relevante pois o problema torna-se puramente geométrico onde a única variável relevante é a diferença entre o número de ligações ferro e antiferromagnéticas. Para temperaturas finitas, a intensidade relativa das interações passa a ser relevante. Para amplitudes de hopping pequenas e grandes a

ligação efetivamente antiferromagnética mediada pela presença de dois elétrons é mais fraca que a interação efetiva ferromagnética mediada por um único elétron.

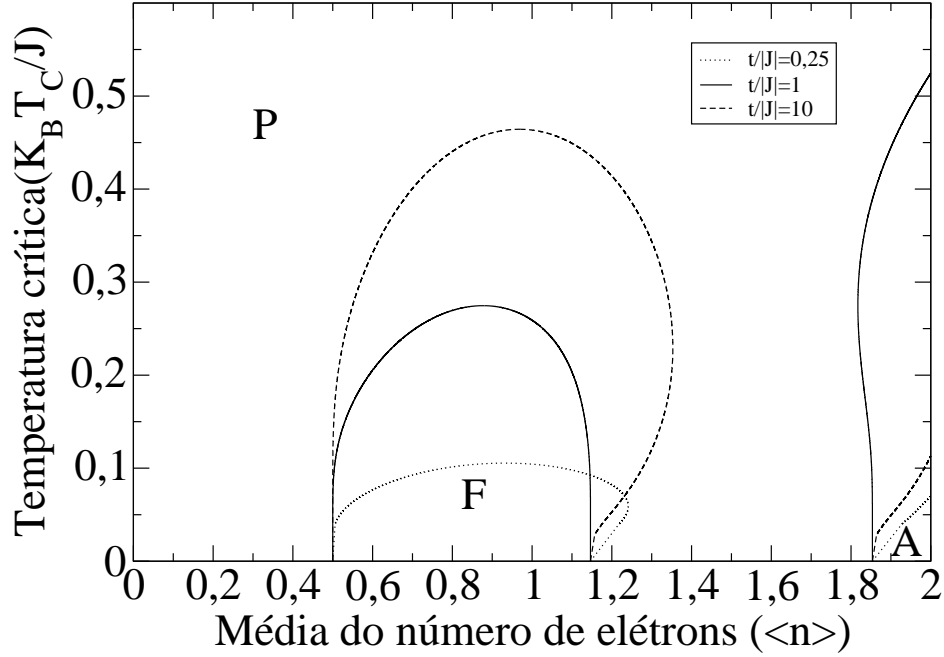


Figura 4.1: Diagrama de fases para uma rede quadrada. Gráfico da temperatura crítica normalizada em função do número médio de elétrons por ligação decoradora para  $\frac{t}{|J|} = 0,25$ ,  $\frac{t}{|J|} = 1$  e  $\frac{t}{|J|} = 10$ . Para baixas temperaturas e pequenas frações de elétrons, pode-se observar que o sistema permanece desalinhado (no estado paramagnético) para um número médio de elétrons pequeno, até que este número atinja 0,5 onde o sistema começa a se alinhar ferromagneticamente. Para baixas temperaturas e pequenas frações de elétrons, ao alcançar  $\langle n \rangle = 1,146446609$  o sistema novamente se desalinha, e volta a se alinhar (desta vez antiferromagneticamente) em  $\langle n \rangle = 1,85355339$ . É importante verificar que ao se aumentar a relação entre a amplitude de hopping  $t$  e a integral de troca  $J$  a fase ferromagnética aumenta enquanto a fase antiferromagnética aumenta e logo em seguida diminui.

Isto faz com que o ordenamento ferromagnético seja favorecido com o aumento da temperatura e promove o surgimento da reentrância observada na linha crítica separando



as fases ferro e paramagnética.

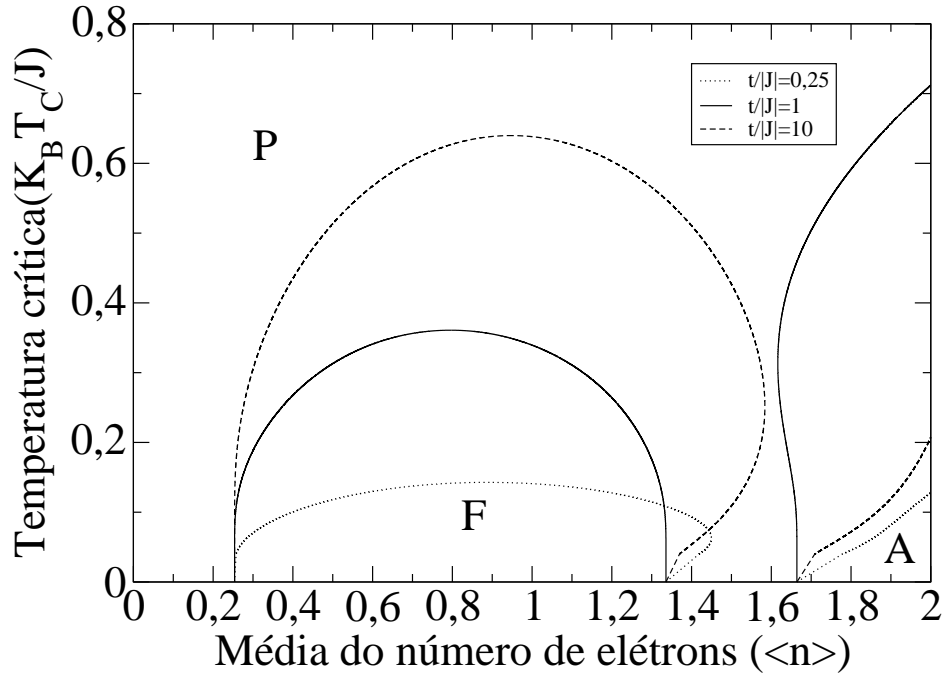


Figura 4.2: Diagrama de fases para uma rede cúbica. Gráfico da temperatura crítica normalizada em função do número médio de elétrons para  $\frac{t}{|J|} = 0,25$ ,  $\frac{t}{|J|} = 1$  e  $\frac{t}{|J|} = 10$ . Pode-se observar que o sistema permanece desalinhado (no estado paramagnético) para um número médio de elétrons pequeno, até que este número atinja  $\langle n \rangle \simeq 0,25$  e o sistema começa a se alinhar ferromagneticamente, ao alcançar  $\langle n \rangle = 1,3358$ . O sistema novamente se desalinha, e volta a se alinhar (desta vez antiferromagneticamente) em  $\langle n \rangle = 1,6642$ . Ao se aumentar a relação entre a amplitude de hopping  $t$  e a integral de troca  $J$  a fase ferromagnética aumenta e a fase antiferromagnética inicialmente aumenta e logo em seguida diminui.

No regime de amplitudes de hopping intermediário a interação efetiva antiferromagnética torna-se maior que a ferromagnética. A sensibilidade com a temperatura é, então, invertida. Neste regime intermediário não há reentrância da fase ferromagnética na paramagnética mas surge da fase antiferromagnética na paramagnética. Nas figuras

[4.3] e [4.4] nós fizemos o gráfico da temperatura crítica no ponto de máxima reentrância das fases ferromagnética e antiferromagnética em função da razão entre a amplitude de hopping e o acoplamento de troca para as redes quadrada e cúbica, respectivamente. Note que a reentrância da fase ferromagnética é maior no regime de grande amplitude de hopping, sendo da mesma ordem que a reentrância da fase antiferromagnética. Nas figuras [4.5] e [4.6] nós fizemos o gráfico do número médio de elétrons no ponto de máxima reentrância das fases ferromagnética e antiferromagnética em função da razão entre a amplitude de hopping e o acoplamento de troca. A reentrância da fase antiferromagnética é relativamente pequena, em contraste com a maior reentrância da fase ferromagnética.

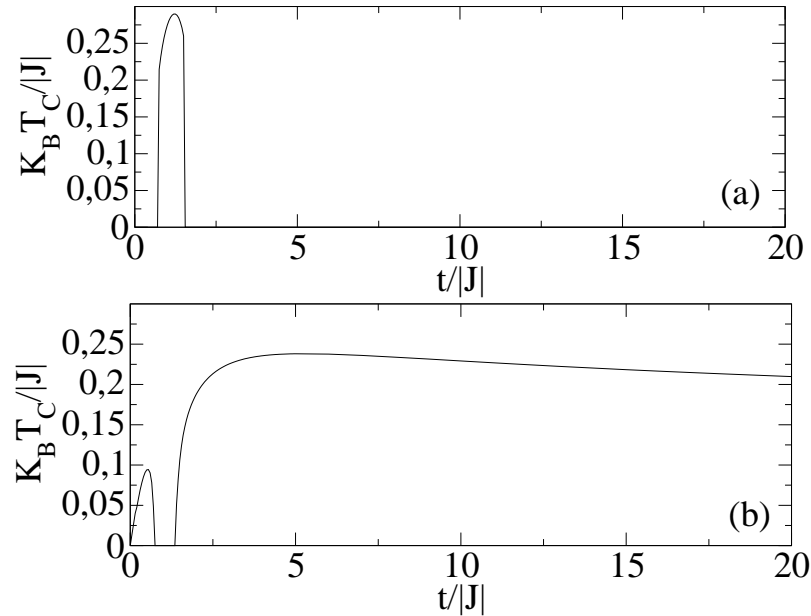


Figura 4.3: (a) Temperatura crítica no ponto de máxima reentrância da fase antiferromagnética para rede quadrada. (b) Temperatura crítica no ponto de máxima reentrância da fase ferromagnética para rede quadrada

Para finalizar, é importante ressaltar que nosso modelo no limite de  $\langle n \rangle = 2$  é equivalente ao modelo de Strecka e colaboradores [19] onde todos os dímeros decoradores contém dois elétrons. Entretanto, para  $\langle n \rangle = 1$  há uma diferença sutil entre os dois modelos. Enquanto no modelo de Strecka e colaboradores todos os dímeros tem exatamente um

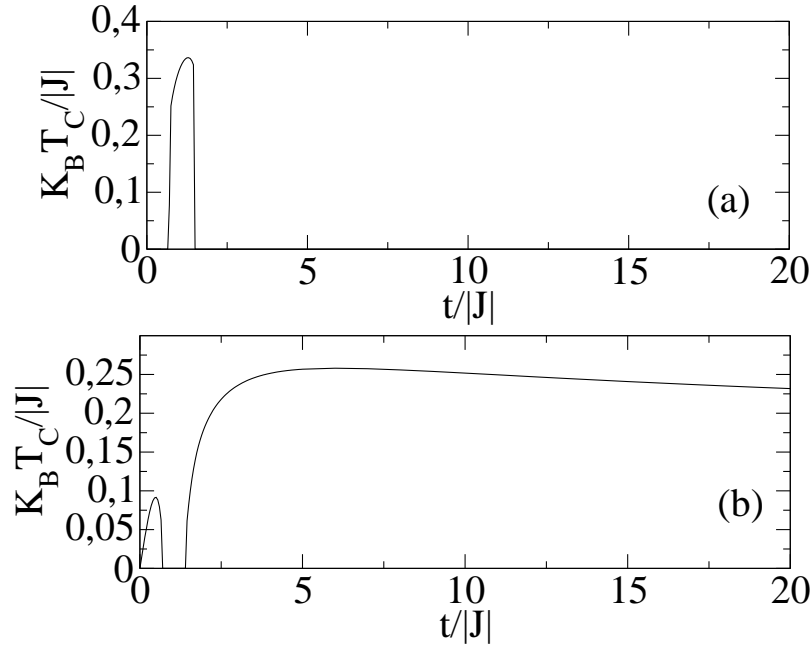


Figura 4.4: (a) Temperatura crítica no ponto de máxima reentrância da fase antiferromagnética para rede cúbica. (b) Temperatura crítica no ponto de máxima reentrância da fase antiferromagnética para rede cúbica

elétron, em nosso modelo este é o número médio de elétrons por dímero. Apesar o estado fundamental ter exatamente um elétron em cada dímero, as flutuações térmicas fazem com que surjam dímeros com dois elétrons e dímeros desocupados. Estas duas classes de dímeros desfavorecem o ordenamento ferromagnético. Como consequência, a temperatura crítica do modelo aqui introduzido para  $\langle n \rangle = 1$  é menor que a temperatura crítica apresentada no modelo de Strecka. Na figura [4.7] nós comparamos as temperaturas críticas dos dois modelos. Por completeza, nós também fizemos o gráfico da temperatura crítica máxima de nosso modelo que ocorre para concentrações médias de elétrons ligeiramente abaixo de  $\langle n \rangle = 1$  e a temperatura crítica para  $\langle n \rangle = 1$  na rede cúbica. Nesta figura, nós normalizamos a temperatura crítica por um fator  $1/4$  uma vez que no trabalho original de Strecka e colaboradores a magnitude dos spins é considerada  $1/2$  enquanto trabalhamos com spins de magnitude unitária.

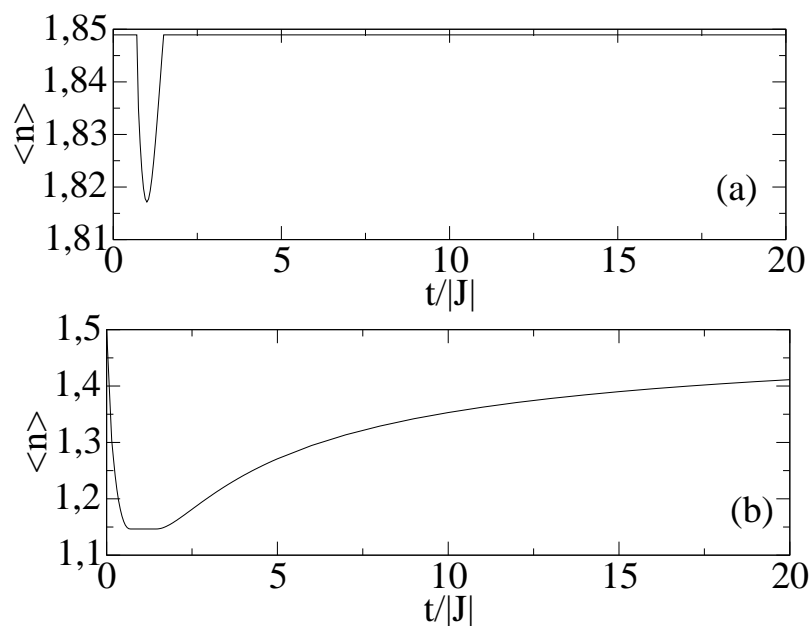


Figura 4.5: (a) Número médio de elétrons no ponto de máxima reentrância da fase anti-ferromagnética para rede quadrada (b) Número médio de elétrons no ponto de máxima reentrância da fase ferromagnética para a rede quadrada.

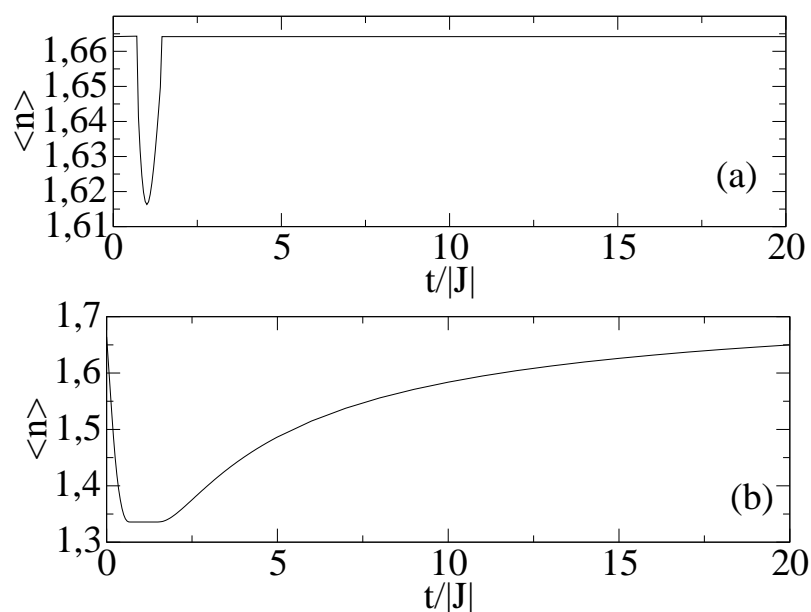


Figura 4.6: (a) Número médio de elétrons no ponto de máxima reentrância da fase antiferromagnética para rede cúbica (b) Número médio de elétrons no ponto de máxima reentrância da fase ferromagnética para a rede cúbica.

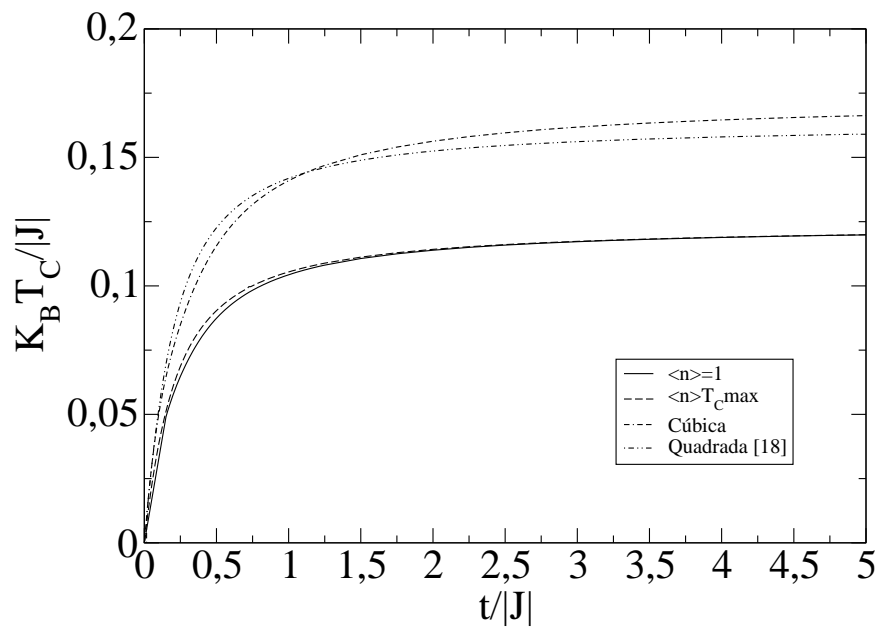


Figura 4.7: A temperatura crítica reduzida como função da intensidade relativa do termo cinético para  $\langle n \rangle = 1$ , para uma rede cúbica e quadrada, comparada o valor para o modelo com exatamente 1 elétron decorador [18]. Adicionalmente, mostramos a temperatura crítica para  $\langle n \rangle$  de máxima estabilidade da fase ferromagnética.

## Capítulo 5

# Conclusão

Nesta dissertação, nós determinamos o diagrama de fases de um sistema magnético que contem tanto spins localizados como spins itinerantes. Esta classe de sistemas magnéticos tem despertado um grande interesse nos últimos anos. Recentemente modelos exatamente solúveis contendo spins de Ising localizados e spins decoradores delocalizados foram introduzidos e demonstram ter uma rica variedade de possíveis fases e comportamentos termodinâmicos. Em particular, esta classe de modelos adaptado para um topologia de cadeia diamante apresenta platôs na magnetização, picos duplos no calor específico, um rico diagrama de fases e uma elevada taxa magnetocalórica o que aponta para potenciais aplicações deste tipo de material magnético em sistemas de refrigeração. Uma variante deste modelo com dímeros decorando uma rede quadrada de Ising foi também introduzida e verificou-se que quando o dímero contém um elétron delocalizado o ordenamento da rede de Ising é ferromagnético como pode ser visto em [3.11](#). Entretanto, quando dois elétrons ocupam o dímero, o ordenamento torna-se antiferromagnético como pode ser visto em [3.13](#). Na literatura, não existe uma explicação de como esse ordenamento passa de ferromagnético para antiferromagnético, e é isso o que realizamos nesta dissertação.

Esta classe de sistemas magnéticos pode ter suas propriedades termodinâmicas obtidas exatamente através do mapeamento no modelo de Ising utilizando-se uma técnica conhecida como transformação de decoração-iteração. Após fazer uma introdução geral sobre as propriedades magnéticas da matéria e dos modelos exatamente solúveis no capítulo 1, nós detalhamos a técnica da transformação-iteração no capítulo 2 desta dissertação. A aplicação desta técnica aos modelos acima citados com ambos spins localizados e itinerantes foi reproduzida no capítulo 3, juntamente com os resultados mais relevantes.

A contribuição inédita dessa dissertação consistiu em generalizar os modelos com dímeros decoradores para permitir que o número de elétrons decoradores pudesse variar continuamente. Esta generalização foi possível através da introdução de um potencial químico por elétron cujo valor foi utilizado para controlar o número médio de elétrons por dímero decorador. Os elétrons podem transitar entre os dois sítios do dímero, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Além do termo de hopping  $t$  associado com a cinética eletrônica, estes elétrons interagem com os spins de Ising localizados através de um acoplamento de troca  $J$ .

Através da técnica de decoração-iteração, nós obtivemos o diagrama de fases deste modelo nas redes quadrada e cúbica para diferentes valores da razão entre o termo e hopping e a interação de troca. Em particular nós mostramos que a fase ferromagnética é estável em baixas temperaturas numa faixa intermediária de densidade de elétrons por dímero. Para altas densidades, a fase antiferromagnética prevalece. Estas duas fases são separadas por uma faixa de valores intermediários da densidade eletrônica para a qual o estado fundamental permanece paramagnético devido a forte competição entre as ligações efetivas ferro e antiferromagnéticas. Nós mostramos que o diagrama de fases apresenta reentrâncias o que sinaliza diferentes sensibilidades das interações efetivas ferro e antiferromagnéticas com relação às flutuações térmicas. A interação efetiva ferromagnética é maior nos regimes de baixas e altas amplitudes de hopping, enquanto a interação efetivamente antiferromagnética é maior no regime de amplitude de hopping intermediário. Por

fim, nós ressaltamos que o presente modelo com um elétron em média por dímero tem uma diferença sutil em relação ao modelo onde todos os dímeros contém exatamente um elétron. Devido às flutuações térmicas, o presente modelo permite que dímeros com zero e dois elétrons sejam termicamente populados, o que reduz a tendência de ordenamento ferromagnético e, conseqüentemente, reduz a temperatura de transição.

Para finalizar, gostaríamos de ressaltar que várias extensões do presente modelo podem ser implementadas. Em particular, nós não incluímos em nosso estudo interação Coulombiana entre os elétrons delocalizados. É esperado que esta interação deve ter um forte impacto no diagrama de fases, apresentando um diagrama de fases um tanto quanto mais "robusto". O modelo também não contempla a existência de uma interação de troca direta entre os spins de Ising. Esperamos que nosso trabalho venha a incentivar futuras investigações nestas direções.



# Referências

- [1] D.C. Mattis. *The theory of magnetism I: Statics and Dynamics*, Springer, volume 1. Springer, 1981.
- [2] R. Elliot. The story of magnetism. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 384(1):44–52, October 2007.
- [3] P. Fairley. *Electricity and magnetism*. Twenty-First Century Books, 2008.
- [4] G.L. Verchuur. *Hidden attraction: The mystery and history of magnetism*. Oxford University Press Inc., 1996.
- [5] M.A. Novak. Introdução ao magnetismo. *II Escola Brasileira de Magnetismo IF-UFRJ*, 1999.
- [6] M.S.S. Pereira. Plato na magnetização e efeito magnetocalórico na cadeia diamante cineticamente frustrada. Master's thesis, IF-UFAL, Janeiro 2008.
- [7] N. Studart. Minas gerais e a história do ferromagnetismo. *Física na Escola*, 7(1):33–34, 2006.
- [8] R.M. Eisberg. *Fundamentals of modern physics*. Wiley, 1963.
- [9] G.R. Eaton, S.S. Eaton, and K.M. Salinkhov. *Foundations of modern EPR*. World Scientific, 1999.

- 
- [10] S.R.A. Salinas. *Introdução à física estatística*. Edusp, 2008.
- [11] J.M.F. Bassalo. Curiosidades da física. [<http://www.seara.ufc.br/folclore/folclore266.htm>] Acesso em: 30 de Setembro de 2010 às 13 horas.
- [12] S.M. Rezende. Magnetismo na terra brasilis. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3):293–298, 2000.
- [13] M. Knobel. Aplicações do magnetismo. *Revista Ciencia Hoje*, 1(274), 2005.
- [14] Fa Yueh Wu. *Exactly solved models: a journey in statistical mechanics*. World Scientific, Singapore, 2009.
- [15] J. Strecka. Generalized algebraical transformations and exactly solvable classical-quantum models. *Physics Letters A*, 374:3718, 2010.
- [16] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra. Magnetization plateau in diamond chains with delocalized interstitial spins. *Phys. Rev. B*, 77(2):024402, Jan 2008.
- [17] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra. Magnetocaloric effect in kinetically frustrated diamond chains. *Phys. Rev. B*, 79(5):054427, Feb 2009.
- [18] J. Strecka, A. Tanaka, and M. Jascur. Phase transitions in exactly solvable decorated model of localized ising spins and itinerant electrons. *Journal of Physics: Conference series*, 200(2):022059, 2010.
- [19] J. Strecka, A. Tanaka, L. Canová, and T. Verkholyac. Spontaneous antiferromagnetic long-range order in the two-dimensional hybrid model of localized ising spins and itinerant electrons. *Phys. Rev. B*, 80(17):174410, Nov 2009.
- [20] S. Saini, R.B. Frankel, D.D. Stark, and J.T. Ferrucci Jr. Magnetism: A primer and review. *American Journal of Roentgenology*, 4(150):735–743, 1988.

- 
- [21] R.N. Faria and L.F.C.P. Lima. *Introdução ao magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [22] G. Woan. *The Cambridge handbook of physics formulas*. Cambridge University Press, 2000.
- [23] C.M.A. Stein-Barana, M. Yoshida, and V.L. Líbero. A aproximação de campo médio de bethe-peierls. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26(4), 2004.
- [24] M. D'Aquino. *Nonlinear magnetization dynamics in thin-films and nanoparticles*. PhD thesis, Università degli studi di Napoli "Federico II", 2004.
- [25] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1953.
- [26] J. H. Van Vleck. A survey of the theory of ferromagnetism. *Rev. Mod. Phys.*, 17(1):27–47, Jan 1945.
- [27] I.S. Oliveira and V.L.B. de Jesus. *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [28] J. H. van Vleck. Nonorthogonality and ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 49(3):232–240, Feb 1936.
- [29] D. Wagner. *Introduction to the theory of magnetism*. Pergamon Press, 1972.
- [30] H. Föll. *Electronic materials*. UNITF - Alemanha, volume 1. UNI-TF, Alemanha, 2007.
- [31] J.M.F. Bassalo. Nascimento da física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 18(2), 1995.
- [32] M.J. Oliveira. *Termodinâmica*. Livraria da Física, 2005.
- [33] D.J. Bukman and J.D. Shore. The conical point in the ferroelectric six-vertex model. *Journal of Statistical Physics*, 78(5-6):1277–1309, 1995.

- 
- [34] M. Muccini, E. Lunedei, A. Bree, G. Horowitz, F. Garnier, and C. Taliani. Polarized fluorescence in alpha-sexithienyl single crystal at 4.2 k. *Journal of chemical physics*, 108(17):7327–7333, 1998.
- [35] I. Syozi. *Transformation of Ising models*, volume I. Academic Press Limited, 1972.
- [36] C. Domb and M.S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume I. Academic Press Limited, 1972.
- [37] I.T.Padilha. Estudo das propriedades termodinâmicas no modelo de ising aleatoriamente decorado com interações competitivas. Master's thesis, IF-UFAM, 2006.
- [38] T. Kamikawa, S. Okubo, T. Kunimoto, H. Ohta, Y. Inagaki, H. Kikuchi, T. Saito, M. Azuma, and M. Takano. High field esr measurement of diamond chain substance  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ . *Physica B*, 329-333:988–989, 2003.
- [39] Y. Li. Thermodynamic properties of  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  and the spin-1/2 distorted diamond heisenberg chain. *Journal of applied physics*, 102(11):113907–113907–8, 2007.
- [40] Masaki Oshikawa, Masanori Yamanaka, and Ian Affleck. Magnetization plateaus in spin chains: “haldane gap” for half-integer spins. *Phys. Rev. Lett.*, 78(10):1984–1987, Mar 1997.
- [41] Keisuke Totsuka. Magnetization plateau in the  $s=1/2$  heisenberg spin chain with next-nearest-neighbor and alternating nearest-neighbor interactions. *Phys. Rev. B*, 57(6):3454–3465, Feb 1998.
- [42] D. C. Cabra, A. Honecker, and P. Pujol. Magnetization curves of antiferromagnetic heisenberg spin- $\frac{1}{2}$  ladders. *Phys. Rev. Lett.*, 79(25):5126–5129, Dec 1997.
- [43] A. Honecker, F. Mila, and M. Troyer. Magnetization plateaux and jumps in a class

- of frustrated ladders: A simple route to a complex behaviour. *European Physics Journal B*, 15:227–233, 2000.
- [44] A. Koga, K. Okunishi, and N. Kawakami. First-order quantum phase transition in the orthogonal-dimer spin chain. *Physical Review B*, 62:5558, 2000.
- [45] J. Schulenburg and J. Richter. The spin-1/2 heisenberg antiferromagnet on a 1/7-depleted triangular lattice: Ground-state properties. *Phys. Rev. B*, 65(22):224405, May 2002.
- [46] R.R. Montenegro and M.D. Coutinho-Filho. Quasi-one-dimensional quantum ferromagnets. *Physica A*, 357:173–180, 2005.
- [47] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, and H. Ohta. Experimental observation of the 1/3 magnetization plateau in the diamond-chain compound  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . *Physical Review Letters*, 94(22):227201, 2005.
- [48] L. Canová, J. Strečka, and M. Jascur. Geometric frustration in the class of exactly solvable ising-heisenberg diamond chains. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(20):4967, 2006.
- [49] A.M. Tishin and I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. Institute of Physics, Bristol, 2003.
- [50] K. Huang. *Statistical Mechanics*. Wiley, Cambridge, 1988.
- [51] J. Richter. Localized-magnon states in strongly frustrated quantum spin lattices. *Low Temperature Physics*, 31(8-9):918–928, 2005.
- [52] M. E. Zhitomirsky. Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets. *Physical Review B*, 67(10):104421, Mar 2003.

- 
- [53] M. E. Zhitomirsky and A. Honecker. Magnetocaloric effect in one-dimensional anti-ferromagnets. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 1:P07012, 2004.