

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - MESTRADO

FABIANA SOUZA BARBOZA

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E EMARANHAMENTO
QUÂNTICO DE UM MODELO PARA COMPOSTOS MAGNÉTICOS
HETEROTRIMETÁLICOS**

Maceió - Brasil
Março - 2017

FABIANA SOUZA BARBOZA

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E EMARANHAMENTO
QUÂNTICO DE UM MODELO PARA COMPOSTOS MAGNÉTICOS
HETEROTRIMETÁLICOS**

Dissertação apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como requisito
necessário para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientadora:

Profa. DSc. Maria Socorro Seixas Pereira

Co-orientador:

Prof. DSc. Marcelo Leite Lyra

Maceió - Brasil

Março - 2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

B238p Barboza, Fabiana Souza.
Propriedades termodinâmicas e emaranhamento quântico de um modelo para compostos magnéticos heterotrimetálicos / Fabiana Souza Barboza. - 2017.
104f.: il. grafs.

Orientadora: Maria do Socorro Seixas Pereira.
Coorientador: Marcelo Leite Lyra.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 97 - 104.

1. Transições de fase. 2. Complexos heterotrimetálicos. 3. Emaranhamento quântico. I. Título

CDU: 537.61/622



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

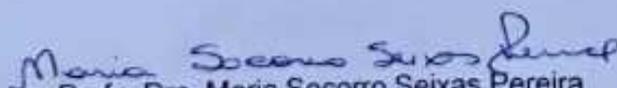
***"Propriedades Termodinâmicas e Emaranhamento Quântico de um
Modelo para Compostos Magnéticos Heterotrimetálicos"***

por

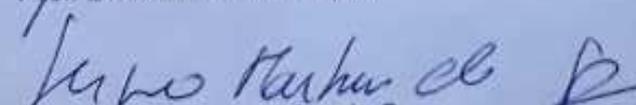
Fabiana Souza Barboza

A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Socorro Seixas Pereira (orientadora), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcelo Leite Lyra (co-orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas Sérgio Martrins de Souza, do Departamento de Ciências Exatas da Universidade Federal de Lavras e Rosa Carolina Pinto Carvalho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata aprovada com grau "A".

Maceió, 9 de março de 2017


Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira


Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra


Prof. Dr. Sérgio Martrins de Souza


Profa. Dra. Rosa Carolina Pinto Carvalho

Ao Deus eterno,
imortal, invisível, mas real.
Aos meus professores Maria Socorro e
Marcelo Lyra pela atenção, ajuda e
confiança a mim depositada para a
realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento é primordialmente a Deus por ter concedido a minha vinda a esta cidade para realizar o mestrado e por me proporcionar o convívio com pessoas sempre dispostas a ajudar e a incentivar a realização do mesmo.

Agradeço a Profa. Maria Socorro, orientadora desta dissertação, pela dedicação, disponibilidade em ajudar sempre, pelos ensinamentos teóricos e computacionais e por todo o apoio dado para o bom desenvolvimento deste trabalho. Sempre muito atenciosa em toda a trajetória. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Marcelo Lyra, co-orientador, agradeço por todo o apoio, disponibilidade, dedicação e instruções dadas para o bom encaminhamento deste trabalho. O seu conhecimento transmitido foi de grande importância para o meu aprendizado. Sou eternamente agradecida.

Ao Prof. Francisco Fidélis e ao Prof. Wandearley pela atenção e disponibilidade em ajudar sempre que preciso no tocante a ceder computadores ou acessórios para o desenvolvimento gráfico desta dissertação. Agradeço profundamente por toda atenção recebida.

Aos (as) meus (minhas) colegas de trabalho, em especial a José Leandro e a Jefferson Ferreira, pela ajuda ao sanar minhas dúvidas na utilização dos programas computacionais utilizados no desenvolvimento desta dissertação e pela disponibilidade em ajudar sempre em qualquer eventualidade. Sou muito agradecida a todos (as) vocês pela convivência agradabilíssima.

À minha família por acreditar na minha capacidade e potencialidade. A minha força vem de vocês.

Aos meus amigos (as) desta cidade e de longe pelo incentivo incansável e por nunca duvidarem do meu sucesso. Em especial, a Gleidson Araújo e a Alexandre Neves por suas palavras de incentivo e força renovadoras. Muito obrigada.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Se clamares por conhecimento e por inteligência alçarez a tua voz,
Se como a prata a buscares e como a tesouros escondidos a procurares,
Então, entenderás o temor do Senhor e achará o conhecimento de Deus.

Pv 2:3-5

RESUMO

O estudo de sistemas de spins de baixa dimensionalidade continua sendo objeto de intensas pesquisas. Esses sistemas apresentam propriedades intrigantes e ricos diagramas de fase. Mais recentemente, o estudo do emaranhamento quântico nesses sistemas tem se intensificado, motivado pela possibilidade de processamento de informação a nível quântico. Diante desse contexto, este trabalho de dissertação se propõe a investigar as propriedades magnéticas e termodinâmicas de um modelo teórico de spins híbridos que tenta resgatar características dos complexos heterotrimetálicos de spin $1/2$, com cadeia Ising-Heisenberg. Usando a Diagonalização Exata determinamos analiticamente o diagrama de fase do estado fundamental do modelo. Foi encontrado quatro possíveis fases: uma fase paramagnética saturada - SPA, uma fase ferrimagnética - FER, uma fase antiferromagnética I - AF1 e uma fase antiferromagnética II - AF2. Verificou-se que as duas primeiras fases são clássicas, ao passo que as duas últimas são fases quânticas. Investigamos o grau de emaranhamento do sistema através da concorrência. Utilizando a técnica da Matriz Transferência e Diagonalização Exata conseguimos determinar a função de partição do modelo e, assim, discutimos algumas propriedades termodinâmicas como, por exemplo, o processo de magnetização verificando a existência de platôs fracionários, além do estudo sobre o comportamento do calor específico do sistema. Encontramos picos triplos na curva do calor específico próximo a campos críticos e picos duplos dentro das fases magnéticas. Analisamos ainda a influência das flutuações térmicas nas correlações spin-spin e a possibilidade de aumentar o grau do emaranhamento de acordo com o valor do campo magnético aplicado e da variação da temperatura.

Palavras Chave: Transições de fase; Complexos heterotrimetálicos; Emaranhamento quântico.

ABSTRACT

The study of low-dimensional spins systems continues to be the subject of intense research. These systems present intriguing properties and rich phase diagrams. More recently, the study of quantum entanglement in these systems has intensified, motivated by the possibility of information processing at the quantum level. Given this context, this work of dissertation aims to investigate the magnetic and thermodynamic properties of the theoretical model of hybrid spins that tries to recover features of heterotrimetallic spin $1/2$ complexes with chain Ising-Heisenberg. Using the Exact Diagonalization and Transfer Matrix technique, we determined analytically the phase diagram of the fundamental state of the model. Four possible phases were found: a saturated paramagnetic phase - SPA, a ferrimagnetic phase - FER, an antiferromagnetic phase I - AF1 and an antiferromagnetic phase 2 - AF2. It has been found that the first two phases are classical, while the latter two are quantum phases. We investigate the degree of system entanglement through competition. We analyzed the influence of thermal fluctuations on spin-spin correlations and the possibility of increasing the degree of entanglement according to the applied magnetic field and temperature variation. Finally, using the Iteration-Decoration Transformation, we were able to determine the partitioning function of the model and thus we discussed the model magnetization process, the existence of fractional plateaus in the magnetization, besides study on the specific heat behavior of the system. We find triple peaks in the specific heat curve near critical fields and double peaks within the magnetic phases.

Keywords: Phase transitions, Heterotrimetallic complexes; Quantum entanglement.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1.1 - Bússola chinesa. O prato de bronze quadrangular representa a Terra; a concha, uma pedra imantada, é o indicador de direção com o cabo representando o Sul e o círculo representa o céu.	16
Figura 1.2 - Experimento da magnetita esférica. Pedacos de ímãs foram colocados em várias regiões da esfera originando linhas do campo magnético que se interceptavam em dois pontos chamados polos do ímã.	17
Figura 1.3 - Ciclo de Histerese. M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanente ou residual, H_c é o campo coercivo ou coercividade e H_s é o campo de saturação.	21
Figura 1.4 - Estrutura atômica do dímero de Acetato de Cobre Monohidrato. A forte interação magnética tem origem na curta distância entre os íons de cobre. Cu: esfera maior, C: preto, O: cinza escuro e H (apenas no H_2O): cinza claro.	22
Figura 1.5 - Estrutura atômica do adamantano. C: preto, N: cinza claro e O: cinza escuro.	23
Figura 1.6 - Entropia magnética <i>versus</i> temperatura para diferentes campos.	25
Figura 1.7 - Momentos magnéticos desordenados caracterizando o comportamento de um material paramagnético.	32
Figura 1.8 - Dependência da susceptibilidade com a temperatura para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.	34
Figura 1.9 - Esquema do ordenamento ferromagnético.	34
Figura 1.10 - a) Magnetização e (b) susceptibilidade <i>versus</i> temperatura para o ferromagnetismo.	35
Figura 1.11 - Ordenamento antiferromagnético.	37
Figura 1.12 - Susceptibilidade <i>versus</i> temperatura para o antiferromagnetismo.	37
Figura 1.13 - Ordenamento ferrimagnético.	38
Figura 1.14 - Dependência de χT com a temperatura para cada tipo de comportamento magnético.	39
Figura 1.15 - Ordenamento spin glass.	40
Figura 2.1 - Cadeia de Ising cíclica de N sítios com interação de primeiros vizinhos.	42
Figura 2.2 - Calor específico a campo nulo do Modelo Ising unidimensional.	45
Figura 2.3 - Magnetização do Modelo Ising unidimensional (não existe magnetização espontânea).	45
Figura 2.4 - Cadeia de Heisenberg linear de spins localizados, acoplados pela interação <i>Exchange</i> J_{ij} com \vec{R}_i sendo a posição do i -ésimo sítio.	47

- Figura 2.5 - Representação da Transformação Iteração-Decorção. (a) Esquema da rede complexa com o elemento decorador X_{ij} entre os spins de Ising σ_i e σ_j e a ligação J entre eles; (b) Esquema da rede simplificada após a Transformação Iteração-Decorção com uma ligação efetiva entre os spins de Ising. 49
- Figura 2.6 - Representação do modelo tipo escada de spin Ising-Heisenberg. 53
- Figura 2.7 - Representação do composto $SrCu_2(BO_3)_2$ que é descrito pelo modelo de Heisenberg de dímeros ortogonal. 55
- Figura 2.8 - (a) Representação da estrutura de cristal da cadeia de polímero bimetálico $[Dy_2Cu_2]_n$; (b) Representação da estrutura magnética $[Dy_2Cu_2]_n$, a qual corresponde à cadeia ortogonal de dímero de spin 1/2 com quatro diferentes trocas entre os íons magnéticos Dy-Dy, Cu-Cu e Dy-Cu. . . . 56
- Figura 2.9 - Cadeia de dímero ortogonal de spin 1/2 Ising-Heisenberg. Linha grossa (fina) representa a fronteira Heisenberg (Ising). 56
- Figura 2.10 - Diagrama de fase do estado fundamental da cadeia dímero-ortogonal de spin 1/2 Ising-Heisenberg para $J = 1, 0$, $\Delta = [1, 0; -0, 25; -0, 5; -1, 0]$. As linhas tracejada e pontilhada indicam degenerescências macroscópicas dos monômeros e dímeros da cadeia, respectivamente. Aqui as fases são assim indicadas: FM - fase ferromagnética; SB - fase de ligação escalonada; MFI - fase ferrimagnética modulada; SD - fase dímero singleto única; MAF - fase antiferromagnética modulada; AF - fase antiferromagnética. 57
- Figura 2.11 - A magnetização normalizada com respeito ao seu valor de saturação como uma função do campo magnético para: (a) $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$, $T = [0, 01; 0, 02; 0, 04]$, (b) $J_1 = 1, 0$, $\Delta = -0, 25$, $T = [0, 01; 0, 02; 0, 04]$ 58
- Figura 2.12 - (a) A entropia por sítio em função do campo magnético com $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$ e $J_1 = 0, 7$. (b) Um *density plot* da entropia como uma função do campo magnético e temperatura com $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$ e $J_1 = 0, 7$. A curva com entropia constante corresponde a $S = [0, 1; 0, 125; \dots; 0, 3]$ (linha sólida) e a $S = [0, 120; 0, 1732; 0, 2406]$ (linha tracejada). 58
- Figura 2.13 - Representação da cadeia diamante distorcida composta por spins nodais tipo Ising localizados. Nos sítios intersticiais estão os elétrons móveis com amplitude de probabilidade de *hopping* t . Além disso, é encontrado curvas de magnetização evidenciando a existência de platôs e picos duplos no calor específico. 59
- Figura 2.14 - Modelo de escada de spins híbridos. 61

- Figura 3.1 - a) O esquema de coordenação dos compostos heterotrimetálicos **1** e **2** com um ânion perclórico e uma molécula de água omitida por clareza e b) uma estrutura de cadeia única infinita $1D$ 69
- Figura 3.2 - Dependência da susceptibilidade $\chi_m T$ com a temperatura para os compostos **1** e **2**. 70
- Figura 3.3 - Esquema do composto heterotrimetálico investigado e gráfico de χT versus temperatura para o mesmo complexo. A linha sólida representa o melhor ajuste. 70
- Figura 3.4 - Representação do modelo do composto heterotrimetálico de spin $1/2$. Os sítios nodais $\sigma_{1,2}$ (azul) e os sítios intersticiais S_1 (vermelho) e S_2 (verde) representam íons de *Fe*, *Mn* e *Cu*, respectivamente. A linha contínua representa uma interação tipo Heisenberg e a linha tracejada uma interação tipo Ising. 71
- Figura 3.5 - Configuração da Célula unitária para os possíveis estados fundamentais do modelo. A saber: SPA-fase paramagnética saturada; FER - fase ferrimagnética; AF1 - fase antiferromagnética I e AF2 - fase antiferromagnética II. 76
- Figura 3.6 - Diagrama de fases no regime de campo magnético versus constante de troca J_1 para (a) $\Delta = 0$; (b) $\Delta = 0, 5$; (c) $\Delta = 1, 0$ e (d) $\Delta = 2, 0$. A saber: SPA-fase paramagnética saturada; FER - fase ferrimagnética; AF1 - fase antiferromagnética I e AF2 - fase antiferromagnética II. 78
- Figura 3.7 - Concorrência em função do campo magnético em $T = 0$ e $\Delta = 2, 0$ para diferentes valores de J_1 81
- Figura 3.8 - Densidade da concorrência em termos da dependência do campo com a interação de troca J_1 sobreposto no diagrama de fase do estado fundamental. Duas fases são emaranhadas, a AF1 e a AF2, e duas fases são clássicas, a SPA e a FER. A linha tracejada é a região onde ocorre o emaranhamento máximo. 82
- Figura 3.9 - Magnetização total e local em função do campo para $T = 0$ e $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -1, 5$, (b) $J_1 = -1, 0$, (c) $J_1 = -0, 7$ e (d) $J_1 = -0, 3$. Em todos os casos $J_2 = -1, 0$. As curvas m_1 (linha preta), m_2 (linha vermelha) e m_3 (linha verde) representam as magnetizações locais dos spins de Ferro (III), Manganês (II) e Cobre (II), respectivamente. A linha azul representa a magnetização total do modelo. 85
- Figura 3.10 - Magnetização total em função do campo para diferentes valores da temperatura T e $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -1, 5$, (b) $J_1 = -1, 0$, (c) $J_1 = -0, 7$ e (d) $J_1 = -0, 3$. Em todos os casos $J_2 = -1, 0$ 87

Figura 3.11 - Dependência do calor específico com a temperatura para diferentes valores de campo magnético e $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -1, 5$; (b) $J_1 = -1, 0$; (c) $J_1 = -0, 7$ e (d) $J_1 = -0, 3$. Em todos os casos $J_2 = -1, 0$	89
Figura 3.12 - Dependência com a temperatura das correlações em x e z dos spins de Heisenberg $S_1^x S_2^x$ (linha verde) e $S_1^z S_2^z$ (linha vermelha) e correlação em z dos spins de Ising-Heisenberg $S_1^z \sigma_i^z$ (linha azul). Consideramos dois valores representativos da constante de troca $J_1 = -1, 5$ (em (a), (b) e (c)) e $J_1 = -0, 3$ (em (c), (d) e (f)). Além disso, consideramos também alguns valores de campo magnético e $\Delta = 2, 0$	90
Figura 3.13 - Concorrência <i>versus</i> campo para diversos valores de temperatura com $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -0, 3$, (b) $J_1 = -0, 7$, (c) $J_1 = -1, 0$ e (d) $J_1 = -1, 5$	92
Figura 3.14 - Concorrência <i>versus</i> temperatura para diversos valores de campo com $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -0, 3$; (b) $J_1 = -0, 7$; (c) $J_1 = -1, 0$ e (d) $J_1 = -1, 5$	93
Table 3.1 - Autoenergias e autoestados do diagrama de fases do estado fundamental.	76
Table 3.2 - Campos críticos e concorrência das fases fundamentais.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Aspectos Históricos do Magnetismo	15
1.2	Magnetismo e Aplicações Tecnológicas	19
1.2.1	<i>Magnetismo Convencional</i>	20
1.2.2	<i>Magnetismo Molecular</i>	21
1.2.2.1	Magnetismo com origem em orbitais p	23
1.2.2.2	Magnetismo de complexos metálicos (ou polímeros de coordenação)	23
1.2.2.3	Magnetismo de baixa dimensionalidade	24
1.3	Efeitos Magnéticos e suas Aplicações	24
1.3.1	<i>Efeito Magnetocalórico e Refrigeradores Magnéticos</i>	25
1.3.2	<i>Magnetorresistência Gigante e Gravação Magnética</i>	27
1.3.3	<i>Spintrônica</i>	28
1.3.4	<i>Informação Quântica</i>	28
1.3.4.1	Computação Quântica	29
1.3.4.2	Criptografia Quântica	29
1.4	Fenômenos Magnéticos	30
1.4.1	<i>Diamagnetismo</i>	31
1.4.2	<i>Paramagnetismo</i>	31
1.4.2.1	Paramagnetismo de Pauli	32
1.4.2.2	Paramagnetismo de Van Vleck	33
1.4.2.3	Paramagnetismo de Curie	33
1.4.2.4	Paramagnetismo de Curie-Weiss	33
1.4.3	<i>Ferromagnetismo</i>	34
1.4.3.1	Interação dipolo-dipolo	35
1.4.3.2	Interação de troca direta	35
1.4.3.3	Interação de troca indireta	36
1.4.4	<i>Antiferromagnetismo</i>	36
1.4.5	<i>Ferrimagnetismo</i>	37
1.4.6	<i>Vidro de Spin (Spin Glass)</i>	39
1.5	Estrutura da Dissertação	40
2	SISTEMAS MAGNÉTICOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE	41
2.1	Modelo Ising	41
2.2	Modelo Heisenberg	46
2.3	Técnicas Utilizadas no Estudo de Modelos Magnéticos de Spins	48
2.3.1	<i>Transformação Iteração-decoração</i>	48

2.3.2	<i>Matriz Transferência</i>	50
2.4	Modelos de Spins Exatamente Solúveis	52
2.4.1	<i>Modelo tipo Escada de Spin 1/2 Quântico Ising-Heisenberg com Acoplamento Intra Degrau XYZ</i>	53
2.4.2	<i>Modelo tipo cadeia de dímero ortogonal spin 1/2 quântico Ising-Heisenberg</i>	54
2.4.3	<i>Modelo de Spins Híbridos com Spins Ising Localizados e Elétrons Móveis</i>	59
2.5	Emaranhamento Quântico	61
2.5.1	<i>Estados Puros</i>	62
2.5.2	<i>Estados Mistos</i>	64
3	ESTUDO ANALÍTICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E EMARANHAMENTO QUÂNTICO DE UM MODELO PARA COMPLEXO HETEROTRIMETÁLICO DE SPIN 1/2	67
3.1	Complexos Heterometálicos	67
3.2	Modelo do Complexo Heterotrimetálico de Spins 1/2	70
3.2.1	<i>Autoenergias e Autovetores</i>	73
3.3	Diagrama de Fase do Estado Fundamental	75
3.4	Emaranhamento Quântico para $k_B T = 0$	79
3.5	Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas	83
3.5.1	<i>Magnetização</i>	84
3.5.2	<i>Calor Específico</i>	87
3.6	Correlações	89
3.7	Emaranhamento Quântico para $k_B T \neq 0$	91
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	95
	REFERÊNCIAS	97

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Sistemas magnéticos de spins de baixa dimensionalidade é de grande interesse por parte dos pesquisadores por ser possível a comparação entre os resultados teóricos e experimentais. Em particular, os modelos de spins híbridos podem apresentar propriedades importantes como o emaranhamento quântico. Este, por sua vez, tem ganhado interesse renovado com o avanço da ciência da informação quântica.

Os modelos de spins híbridos tem sido a motivação deste trabalho que está baseado nas propriedades magnéticas e termodinâmicas fascinantes e complexas que as interações de troca (*Exchange*) podem gerar nos complexos heterometálicos. O objeto de estudo teórico desta dissertação é o composto heterotrimetálico $1D$ formado pelos íons magnéticos, Manganês (II), Cobre (II) e Ferro (III) ou Cromo (III) estudado experimentalmente por Wang e colaboradores em 2010 [1]. Esses compostos foram os primeiros exemplos de complexos heterotrimetálicos de spins portadores $3d$ ($3d - 3d - 3d$) a apresentarem comportamento antiferromagnético.

A proposta deste trabalho é realizar o estudo analítico do comportamento magnético e termodinâmico de um modelo de spins híbridos que possam resgatar algumas características de complexos heterotrimetálicos de spin $1/2$ com cadeia do tipo Ising-Heisenberg. Especificamente, estamos interessados em investigar a existência de platôs fracionários na magnetização, a influência das flutuações térmicas no comportamento das correlações spin-spin e a existência de estados emaranhados, sobretudo, em temperatura finita.

Abordaremos o assunto de forma gradativa, passeando pelos aspectos históricos do magnetismo clássico e suas aplicações tecnológicas como também discutiremos alguns modelos de sistemas magnéticos de spins de baixa dimensionalidade. Introduziremos a discussão sobre emaranhamento quântico para, em seguida, apresentar os resultados obtidos do estudo das propriedades termodinâmicas e do emaranhamento quântico do composto heterotrimetálico Manganês (II), Cobre (II) e Ferro (III). Por fim, apresentaremos as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

1.1 Aspectos Históricos do Magnetismo

Os fenômenos magnéticos são observados desde a antiguidade muito antes de Cristo. Os registros mais antigos afirmam que os chineses que viveram entre 2637 a.C. e 1100 d.C. já conheciam o direcionamento dos ímãs em relação aos polos geográficos terrestre

[2, 3, 4], pois nesse período eles já aplicavam esse conhecimento na construção de bússolas como a representada na figura 1.1. O registro mais antigo que se tem da primeira bússola data de 215 a.C. construída pelos chineses [3].

Figura 1.1: Bússola chinesa. O prato de bronze quadrangular representa a Terra; a concha, uma pedra imantada, é o indicador de direção com o cabo representando o Sul e o círculo representa o céu.



Fonte: museotec.org.br. Referência [5].

No oeste da Europa, os registros mais antigos sobre o magnetismo que se tem conhecimento são dos autores Guyot de Provins, Jacques de Vitry e Alexander Neckma (1157-1217) [6], este último, foi o primeiro a registrar a construção da bússola, em 1190 no documento chamado *De Naturis Rerum*.

Por outro lado, na Grécia os primeiros registros do conhecimento do magnetismo datam a partir do ano 800 a.C. [2, 3, 4, 7]. O primeiro contato que se sabe foi através de um mineral chamado Lodestone, Óxido de Ferro Fe_3O_4 (ímã que usamos hoje em geladeira), posteriormente, chamado de Magnetita por ter sido encontrado na cidade de Magnésia, região da Ásia Menor.

O primeiro registro de estudo experimental do magnetismo que se tem conhecimento foi realizado em 1269 por Pierre Pélerin de Maricourt (não se sabe datas de seu nascimento e morte), também conhecido como Petrus Peregrinus [2, 4, 6, 7]. Ele colocou pedaços de ímãs sobre uma esfera imantada (*terrella*) (ilustrada na figura 1.2) e o resultado foi a formação de linhas de campo magnético interceptando-se em dois pontos que foram chamados de polos do ímã. Em seguida, observou-se que esses polos não podiam ser isolados.

Outro nome importante no magnetismo é Willian Gilbert de Colchesster (1544-1603) que ficou conhecido como o “*Pai do Magnetismo*” por ter contribuído de forma significativa para o magnetismo da sua época. A sua obra-prima foi *De Magnete*, publicada em 1600, onde registrou dezessete anos do seu trabalho. Um dos experimentos registrados nessa

Figura 1.2: Experimento da magnetita esférica. Pedacos de ímãs foram colocados em várias regiões da esfera originando linhas do campo magnético que se interceptavam em dois pontos chamados polos do ímã.



Fonte: C. T. López. Referência [8].

obra foi a reprodução da *terrella*. Nesse experimento, ele percebeu que assim como a *terrella*, a Terra também possuía um campo magnético próprio [2, 4].

Após as contribuições de Gilbert, houve muitos avanços no magnetismo. Com o intuito de entender melhor esse fenômeno, John Michell (1724-1793) realizou o estudo qualitativo da atração e repulsão dos polos de dois ímãs e publicou os resultados no ano de 1750 em seu livro *A Treatise of Artificial Magnets (Um Tratado sobre Magnetos Artificiais)* [3, 9].

A partir de 1751, Benjamin Franklin observou fenômenos que envolviam conjuntamente o magnetismo e a eletricidade [3]. Em 1785, a teoria da eletricidade foi formulada por Charles Augustin de Coulomb (1735-1806) [3]. Mais tarde os fenômenos que envolviam magnetismo e eletricidade foram estudados com mais detalhes por Hans Christian Oersted (1777-1851) em 1820 [10]. Este estabeleceu a eletrodinâmica ao perceber que uma corrente elétrica produzia efeitos magnéticos. Nesse mesmo ano Baptiste Biot (1774-1862) e Félix Savart (1791-1841) [11] analisaram esse efeito matematicamente.

Em 1822, Ampère sugeriu que o magnetismo era devido a correntes elétricas microscópicas que ficaram conhecidas como correntes de Ampère. Logo, no ano de 1824 surgiu o primeiro eletroímã produzido por William Sturgeon, possibilitando a construção do primeiro motor elétrico em 1828 [7].

Outro fenômeno estudado foi a corrente elétrica gerada por um campo magnético variável [3]. Esse fenômeno foi observado em 1831 por Michael Faraday (1791-1867) na Inglaterra e por Joseph Henry nos Estados Unidos. A Lei da Indução e o estudo do comportamento magnético de vários materiais foram publicados por Faraday em seu livro *Experimental Researche in Electricity (Pesquisas Experimentais em Eletricidade)* [12]. Esse novo conhecimento permitiu a construção do primeiro gerador elétrico em 1856 [7]. Por outro lado, em 1864, James Clerk Maxwell (1831-1879) formulou matematicamente a eletrodinâmica e unificou o eletromagnetismo. Esses resultados foram publicados em 1873,

no livro *Treatise on Electricity and Magnetism (Tratado em Eletricidade e Magnetismo)* [13].

Com avanços na termodinâmica e mecânica estatística foi possível estudar as propriedades das substâncias com mais detalhes. Em 1883, Pierre Curie iniciou esse estudo através da dependência da susceptibilidade com a temperatura. Dessa forma, em 1895 ele conceituou o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo elaborando a Lei de Curie [14].

Outro avanço significativo foi a descoberta do elétron em 1897 por John Thomson (1856-1940). Essa descoberta impulsionou o estudo do magnetismo microscópico e, em 1905, Paul Langevin (1872-1946) estudou a teoria estatística clássica do paramagnetismo admitindo que átomos e moléculas possuíam momento magnético intrínseco e permanente [3]. Assim, a Lei de Curie foi explicada.

Em 1907, Pierre Ernest Weiss (1865-1940) utilizou da teoria de Langevin para criar a hipótese do campo molecular e tentar explicar o ferromagnetismo [3, 15, 16]. Seu modelo semiclássico foi capaz de prever transição de fase ferro-paramagnética e ainda descobrir que substâncias ferromagnéticas possuíam regiões de domínios magnéticos. Nesses domínios poderiam haver regiões não magnetizadas devido aos momentos magnéticos estarem orientados em várias direções. A observação da presença dos domínios magnéticos permitiu que Weiss explicasse macroscopicamente o porquê do ferro não ser magnético no estado virgem e também explicar a curva de histerese confirmada posteriormente pela experiência de Barkhausen.

Contudo, ainda não era conhecida a origem dos momentos magnéticos atômicos. Esta só foi explicada, em 1913, por Niels Bohr (1885-1962) através do seu modelo planetário (Modelo de Bohr), o qual explicava que os momentos magnéticos eram devidos aos íons dos átomos com camadas internas incompletas.

Novas propostas para a explicação da origem do magnetismo microscópico surgiu com o aparecimento da mecânica quântica no início do século XX [7]. Uma boa suposição foi dada por Compton, em 1921. Ele propôs que o elétron continha spins e, em 1925, essa suspeita foi comprovada por Uhlenbeck e Goudsmit [17]. Outro feito importantíssimo que colaborou para a chegada da explicação do magnetismo microscópico foi a medida do momento angular e do momento magnético do elétron realizada por Stern e Gerlach no ano de 1922 [17].

Na tentativa de explicar o magnetismo nos materiais, alguns modelos de sistemas magnéticos foram elaborados, como por exemplo, o modelo de Ising [3, 18] proposto em 1920 por Wilhelm Lenz ao estudante de doutorado Ernest Ising e publicado em 1925. Nesse modelo foi realizado o estudo teórico magnético de momentos localizados em uma cadeia linear unidimensional, onde dois spins de átomos vizinhos interagem entre si na ausência de campo magnético. No entanto, esse modelo ainda não tinha sido capaz de explicar o ferromagnetismo, pois não havia o ordenamento dos momentos magnéticos

em temperatura diferente de zero. O ferromagnetismo só foi explicado em 1929 por Werner Karl Heisenberg (1901-1976) e Dirac [19]. Eles descobriram que os spins de uma substância ferromagnética interagem com os seus vizinhos mais próximos através de uma energia de troca. Essa interação ficou conhecida como interação de troca (*Exchange*) e através dela foi possível descrever o spin do elétron com giromagnético $g = 2$, explicar o ferromagnetismo e a natureza do campo molecular.

Em redes uni e bidimensionais a baixas temperaturas, Felix Bloch demonstrou que as flutuações provocadas pelas ondas de spins¹ destroem a possibilidade do ferromagnetismo. A partir dessa descoberta, chegou-se a conclusão que para estados ferromagnéticos é importante tanto a quantidade de vizinhos mais próximos como a configuração espacial [3].

No entanto, ainda não se sabia a origem do ferromagnetismo em metais. Este só foi explicado por Slater e Stoner em 1946, os quais descobriram que os momentos magnéticos eram devidos aos elétrons não ligados. Por isso, esses materiais ficaram conhecidos como metais itinerantes e, em 1948, surgiu a teoria do ferromagnetismo.

No Brasil, o estudo do magnetismo iniciou-se em 1960 e hoje temos vários pesquisadores teóricos e experimentais atuando na área nas diversas instituições pelo país [7, 21, 22].

Atualmente, destacam-se alguns tópicos do magnetismo que vêm sendo explorados como: correlações eletrônicas nas propriedades magnéticas e de transporte, magnetismo dos metais de transição $3d$ e metais $4f$ e $5f$, mecanismos de supercondutividade, dinâmica de spins, excitações magnéticas e ressonância magnética, mecânica estatística dos fenômenos magnéticos envolvendo transições de fase e fenômenos críticos, sistemas desordenados, vidros de spins e materiais amorfos [7]. Além disso, o avanço na síntese de estruturas magnéticas artificiais possibilitou o desenvolvimento de outras áreas, onde são estudados fenômenos como transporte dependente de spin, magnetorresistência gigante, efeito túnel magnético e anisotropias de superfície.

Com todas essas descobertas tivemos muitos avanços tecnológicos recentes como campos magnéticos intensos, multicamadas magnéticas, compostos de alta magnetorresistência, nanoestruturas magnéticas, spintrônica, magnetismo molecular, biomagnetismo, informação quântica, efeito magnetocalórico entre outros. Vamos entender um pouco de alguns desses fenômenos nas próximas seções.

1.2 Magnetismo e Aplicações Tecnológicas

As aplicações tecnológicas dos materiais magnéticos estão diretamente relacionadas à resposta que esses materiais têm quando um campo externo é aplicado. Assim, considerações sobre a estrutura eletrônica do composto estabelecem o mecanismo da interação

¹As ondas de spins são estados de energia correspondentes à precessão dos spins alinhados no estado fundamental, fenômeno explicado em 1930 por Slater e Felix Bloch (1905-1983).

entre os momentos magnéticos e entre os momentos e a rede cristalina. Se essa interação for suficientemente forte para sobrepor à agitação térmica, então eles tendem a ficar alinhados, resultando em uma magnetização que determina a resposta macroscópica a campos externos [21].

Os momentos têm origem na estrutura eletrônica dos átomos ou íons que formam o material e, portanto, possuem características bem distintas nos isolantes, nos semicondutores e nos metais. Para materiais isolantes compostos por elementos do grupo de transição $3d$ ou terras raras $4f$, os momentos magnéticos são localizados nos íons metálicos. Por outro lado, para alguns compostos intermetálicos de transição ou em metais com Fe e Ni puros, os momentos magnéticos não são localizados. Várias questões fundamentais desse magnetismo itinerante ainda estão abertas.

Atualmente, é muito comum a literatura denominar o magnetismo de duas formas, o convencional e o molecular. A seguir, faremos uma breve discussão sobre as principais características e possíveis aplicações dessas duas vertentes do magnetismo.

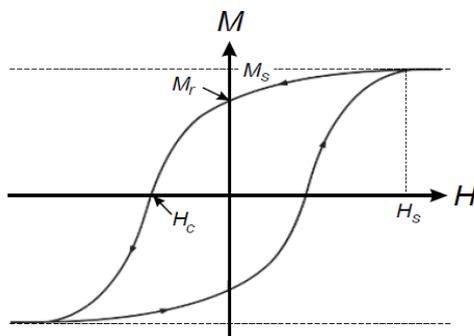
1.2.1 *Magnetismo Convencional*

O magnetismo convencional origina-se basicamente de compostos inorgânicos, ou seja, compostos contendo metais de transição (elétrons em orbitais d) ou lantanídeos (elétrons em orbitais f) [23]. As propriedades magnéticas desses compostos estão relacionadas aos seus aspectos químicos e topológicos.

A aplicação dos materiais magnéticos convencionais é determinada pelo seu ciclo de histerese (ver fig. 1.3)[21], o qual é determinado segundo as propriedades dos materiais. Por exemplo, os materiais “duros” como os ímãs permanentes possuem ciclo de histerese longo, alta coercividade e alta magnetização residual. Por isso, são usados para criar um campo magnético estável que tem aplicação em motores, geradores, alto-falantes e microfones. Por outro lado, os materiais “moles” ou “doces” possuem o ciclo de histerese estreito, se desmagnetizam mais facilmente e são aplicados em transformadores, geradores, motores e cabeçotes de gravação. Por fim, os materiais com o ciclo de histerese intermediário são aplicados em gravações magnéticas. Nesses materiais, o ciclo de histerese deve ser suficientemente largo para ser estável, mas nem tanto para que possa ser desmagnetizado novamente pelo cabeçote de gravação.

Outro aspecto importante dos sistemas inorgânicos é que cristaliza facilmente em cristais de tamanho razoável. Isso permite que a estrutura atômica e magnética seja caracterizada com precisão, além de ser possível verificar o Hamiltoniano do sistema para compreender fisicamente os fenômenos magnéticos.

Figura 1.3: Ciclo de Histerese. M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanente ou residual, H_c é o campo coercivo ou coercividade e H_s é o campo de saturação.



Fonte: M. Getzlaff, 2008 Referência [24].

1.2.2 *Magnetismo Molecular*

Considerada como uma evolução da magnetoquímica, o magnetismo molecular é uma área de pesquisa interdisciplinar relativamente nova [25]. Os magnetos moleculares têm sido alvo de um estudo intenso dadas as suas inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas. Eles podem se originar de átomos metálicos e/ou de estruturas orgânicas. Suas propriedades são definidas pelo acoplamento entre seus spins que surge da combinação estrutural da molécula e do seu arranjo.

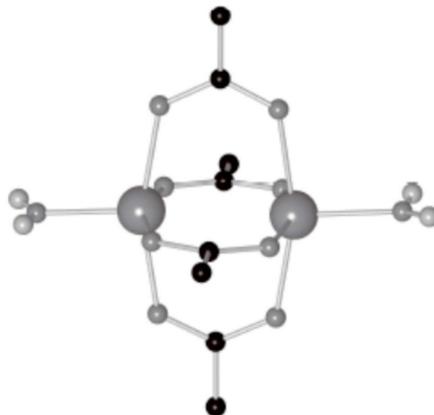
O estudo desses magnetos é relativamente recente, pois exige técnicas experimentais avançadas para detectar seus fenômenos em baixas temperaturas. Por isso, até 1950 a maioria dos materiais estudados eram inorgânicos que apresentavam propriedades magnéticas convencionais. Esse quadro começou a mudar a partir do ano de 1952, quando Bleaney e Bowers [26] observaram interações antiferromagnéticas a baixas temperaturas dentro de um dímero de Cobre nomeado de Acetato de Cobre (II) Monohidrato: $Cu^{II}(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ representado na figura 1.4.

A partir dessa descoberta o magnetismo molecular teve avanços significativos [23]. Por exemplo, foi possível detectar nesses materiais características magnéticas interessantes como: baixa densidade, flexibilidade mecânica, solubilidade, elevada performance magnética como susceptibilidade, magnetização e coercividade, possibilidade de produzi-los em baixa temperatura e de ajustar as suas propriedades, baixa anisotropia e toxicidade, compatível com polímeros e sistemas biológicos, isolantes elétricos, efeitos quânticos, entre outros.

Essas propriedades viabilizaram aplicações do magnetismo molecular em dispositivos de gravação magnética², supercondutores, dispositivos ópticos, sensores, informação e computação quântica e aplicações na área da biomedicina [23]. Contudo, um dos gran-

²A primeira gravação magnética foi feita por Oberlin Smith em 1887 nos EUA.

Figura 1.4: Estrutura atômica do dímero de Acetato de Cobre Monohidrato. A forte interação magnética tem origem na curta distância entre os íons de cobre. Cu: esfera maior, C: preto, O: cinza escuro e H (apenas no H_2O): cinza claro.



Fonte: M. Reis, 2010. Referência [23].

des desafios é encontrar materiais que tenham interação ferromagnética intermolecular³ bastante forte com temperaturas críticas elevadas para que seja possível aplicações tecnológicas úteis a temperatura ambiente.

Outro desafio é encontrar magnetos de uma única molécula (SMM-*Single Molecule Magnets*), capaz de apresentar vários arranjos e, conseqüentemente, vários comportamentos magnéticos diferentes [23]. Nestes compostos a interação magnética entre as moléculas é desprezível, pois elas estão distantes entre si. Entretanto, as interações intramoleculares⁴ levam a um ordenamento em baixas temperaturas que resulta em um spin total elevado, ou seja, tem-se um comportamento semelhante a uma partícula magnética nanoscópica [25]. A grande vantagem desses nanomagnetos moleculares é a possibilidade de armazenar informações em escala molecular, uma vez que esses materiais exibem ciclos de histerese semelhantes aos magnetos clássicos. Por isso, seriam materiais promissores no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética e também spintrônica molecular [27].

As principais configurações que se tem do magnetismo molecular são: magnetismo com origem em orbitais p , magnetismo de complexos metálicos e magnetismo de baixa dimensionalidade.

³Interação intermolecular ocorre entre moléculas adjacentes e proporciona o fortalecimento magnético do material.

⁴Interação intramolecular ocorre dentro de uma mesma molécula.

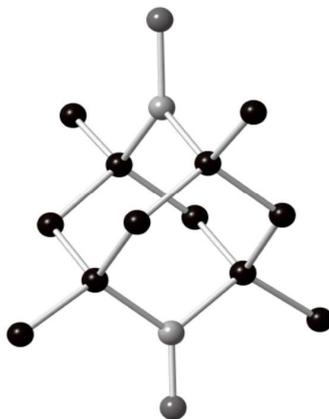
1.2.2.1 Magnetismo com origem em orbitais p

Segundo a teoria do magnetismo de Heisenberg para existir a interação de troca é necessário a existência de elétrons nos orbitais d ou f . No entanto, no magnetismo molecular o objetivo é encontrar interações ferromagnéticas em sistemas puramente orgânicos e, se possível, ordenamento magnético em sistemas contendo unicamente elétrons nos orbitais s e p .

Em 1963, Harden M. McConnell apresentou uma previsão teórica do magnetismo de orbitais p [28]. Ele sugeriu que interações entre densidades de spins positivas e negativas produziram uma interação ferromagnética. A partir de então, houve um avanço na síntese da química molecular na tentativa de se obter magnetos puramente orgânicos.

Entretanto, os radicais orgânicos com spins desemparelhados são quimicamente reativos e, conseqüentemente, instáveis, o que dificulta a obtenção dessas moléculas. Uma tentativa de solucionar a instabilidade foi através de anéis aromáticos ou por substituinte com elevado volume usando a síntese molecular para limitar o acesso ao elétron desemparelhado. Apesar das moléculas serem sintetizadas e produzirem magnetismo molecular, elas ainda apresentam propriedades convencionais como é o caso do composto *adamantano* (ver figura 1.5) que é um complexo puramente orgânico [23].

Figura 1.5: Estrutura atômica do adamantano. C: preto, N: cinza claro e O: cinza escuro.



Fonte: M. Reis, 2010, Referência [23].

Alguns radicais mais comuns e eficientes na obtenção de magnetos moleculares são: Compostos de Nitróxido de Nitronil; Poli-Radicais Magnéticos; Radicais de *Verdazil*; Compostos Sulfurosos e Fullerenos [23, 25].

1.2.2.2 Magnetismo de complexos metálicos (ou polímeros de coordenação)

No magnetismo de complexos metálicos os componentes orgânicos estão ligados a átomos com orbitais d ou f quando esses não estão preenchidos e o acoplamento é sempre

tridimensional [23, 25]. As moléculas orgânicas entre os centros metálicos contribuem para o magnetismo de forma passiva (camada fechada) ou ativa (camada aberta).

Quando os orbitais p das moléculas orgânicas estão duplamente ocupados, a molécula se torna um mediador da interação magnética contribuindo de forma passiva⁵ para o magnetismo, como é o caso do Acetato de Cobre e dos *Azuis da Prússia*⁶ que podem ter suas propriedades aperfeiçoadas [23]. Por outro lado, quando os orbitais não estão completos contendo momento magnético localizado em orbitais p , a contribuição é de forma ativa como no *tetracianoquinodimetano* (TCNQ) [23].

Outro exemplo desses materiais são os magnetos unimoleculares (SMM) [23, 25], onde cada molécula apresenta comportamento superparamagnético [37] como, por exemplo, os íons de cobalto no composto $Co(\mu - H_2O)_2(Au(CN)_2)_2$. Como o magnetismo nos SMM surge das interações intramoleculares através de centros metálicos, não há transição para sistemas magnéticos macroscopicamente ordenados. Contudo, apresentam vantagens significativas em relação a nanopartículas magnéticas como, por exemplo, possuem composição definida por ser uma molécula e tamanho reduzido favorável a sua aplicação para qubits⁷ na computação quântica.

1.2.2.3 Magnetismo de baixa dimensionalidade

O sistema mais simples com magnetismo de baixa dimensionalidade é um dímero como, por exemplo, o $CuTe_2O_5$ e o CsV_2O_5 [23]. Entretanto, ocorre também em compostos inorgânicos contendo metais de transição como é o caso do cluster contendo oito íons de ferro, $Fe_8(N_3C_6H_{15})_6O_2(OH)_{12}$ [23]. O sistema unidimensional de baixa dimensionalidade mais estudado é o *germanato de cobre* $CuGeO_3$. Abordaremos com mais detalhes sobre sistemas de baixa dimensionalidade no capítulo 2.

1.3 Efeitos Magnéticos e suas Aplicações

Em seguida, apresentaremos alguns efeitos magnéticos como o Efeito Magnetocalórico, a Magnetorresistência Gigante, a Spintrônica e a Informação Quântica nos quais se baseiam importantes aplicações tecnológicas de materiais magnéticos.

⁵A estrutura orgânica posiciona os íons metálicos de tal forma a favorecer o acoplamento entre os spins.

⁶É possível desenvolver interações orbitais nas três direções espaciais dos Azuis da Prússia.

⁷Qubits ou como também chamado bit quântico é a unidade de Informação Quântica. Ele pode ter valores lógicos “0”, “1” e qualquer superposição deles e sua representação pode ser feita por qualquer objeto quântico que possua dois autoestados distintos e ortogonais.

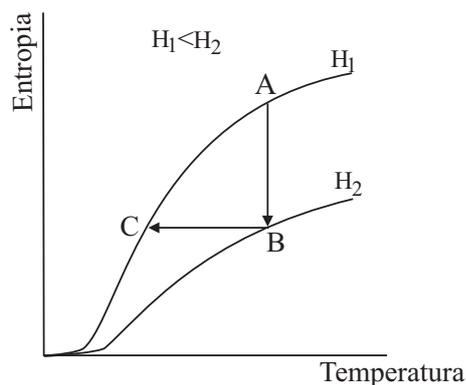
1.3.1 Efeito Magnetocalórico e Refrigeradores Magnéticos

O Efeito Magnetocalórico (EMC) ocorre quando um material sofre variação na sua temperatura e, conseqüentemente, na sua entropia magnética devido a um campo magnético aplicado sobre ele. Esse efeito foi descoberto em 1881 por Warburg [29] e ocorre em todos os materiais magnéticos. Contudo, em alguns materiais ele é mais intenso do que em outros devido ao acoplamento entre os momentos magnéticos e o campo externo.

O funcionamento dos chamados *refrigeradores magnéticos* se baseia no efeito magnetocalórico. Nesses refrigeradores, a substância ativa é um composto que emite calor quando submetido a um campo e absorve calor quando esse campo é retirado. A grande vantagem dos refrigerados magnéticos é a maior eficiência em relação aos refrigeradores convencionais, além de dispensar o uso de gases poluentes. O primeiro dispositivo de refrigeração magnética à temperatura ambiente foi criado por Brown [30], em 1976. Desde então, têm-se investigado materiais com efeitos magnetocalóricos elevados e temperaturas de transição ajustáveis na tentativa de criar dispositivos de refrigeração magnética úteis à temperatura ambiente.

Esse efeito ou variação adiabática da temperatura, em que se baseia a refrigeração magnética, ocorre por meio de dois processos: um processo isotérmico e outro adiabático conforme mostrado na figura 1.6. No processo isotérmico, o sistema é levado de A para B aumentando o campo e, conseqüentemente, diminuindo a entropia devido ao aumento do ordenamento dos spins provocado pelo aumento do campo. O banho térmico ao qual a substância magnética está sujeita garante a temperatura constante.

Figura 1.6: Entropia magnética *versus* temperatura para diferentes campos.



Fonte: Pereira, 2008. Referência [31].

Em seguida, isola-se termicamente o material magnético e diminui o campo quase estaticamente, em um processo adiabático ($B \rightarrow C$). Ao diminuir o campo, a entropia deveria aumentar, no entanto, como o processo é adiabático a temperatura diminui. Assim, obtemos uma temperatura final menor.

É possível caracterizar quantitativamente o efeito magnetocalórico através da taxa de resfriamento. Essa taxa pode ser obtida lembrando que em um processo adiabático:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0. \quad (1.1)$$

Logo:

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H}. \quad (1.2)$$

A equação 1.2 é definida como taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento do sistema. Lembrando que o calor específico é dado por:

$$C_H(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (1.3)$$

e que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (1.4)$$

onde M é a magnetização. A taxa de resfriamento pode ser reescrita em função do calor específico e magnetização da seguinte forma:

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{C_H(T)}. \quad (1.5)$$

Dessa forma, vemos que o EMC pode ser medido através do calor específico e da magnetização em função da temperatura. Essa medição pode ser realizada de forma direta ou indireta. Ao realizar a medição direta em um processo adiabático pode-se medir a variação da temperatura alterando o campo magnético subitamente. Essa técnica exige materiais que possuam boa condutividade térmica próximo à sua temperatura de ordenamento, pois o EMC é mais intenso em torno da temperatura de Curie. Na medição indireta são utilizados dados experimentais e é possível calcular tanto a variação da temperatura adiabática como a variação da entropia magnética. Portanto, a vantagem da medição indireta sobre a direta é a possibilidade de estudar praticamente todo o intervalo de temperatura e analisar os dados com mais precisão.

Existem algumas características no material magnético ativo que pode reduzir ou

umentar o desempenho do refrigerador como, por exemplo, sua alta/baixa histerese, sua condutividade térmica e o tipo de transição magnética que esse material apresenta. Além disso, uma característica desses materiais é que eles possuem uma amplitude térmica estreita, limitando os valores de temperatura que um refrigerador é capaz de operar com elevado desempenho.

Desde a sua descoberta várias pesquisas tentam obter materiais com pronunciado efeito magnetocalórico. Foi mostrado que em sistemas com grande descontinuidade na entalpia e onde o campo influencia fortemente a temperatura de transição de fase de primeira ordem um *Efeito Magnetocalórico Gigante* é esperado. Esse efeito foi observado em ligas de gadolínio [32] e também no *FeRh* [33, 34]. Mais recentemente, físicos da Unicamp mostraram que um composto de Manganês Arsênio, *MnAs*, sob alta pressão apresenta uma capacidade de retirar calor do ambiente, sob ação do campo, duas vezes maior do que o gadolínio. Esse efeito ficou conhecido na literatura como *Efeito Magnetocalórico Colossal* [35].

1.3.2 *Magnetorresistência Gigante e Gravação Magnética*

Os mecanismos mais modernos de gravação e leitura magnética utilizam os convencionais cabeçotes indutivos, onde o pulso elétrico contendo a informação a ser gravada é transformado em campo magnético que, por sua vez, altera a magnetização da mídia realizando a gravação da informação. Por outro lado, o processo de leitura é feito por um segundo cabeçote que é muito sensível para detectar a região magnetizada e, consequentemente, a informação gravada.

Essa sensibilidade do cabeçote de leitura se deve ao efeito da magnetorresistência que esses materiais apresentam. Esse efeito é caracterizado pela variação da resistência elétrica do material quando este está sob efeito de um campo magnético [36].

Têm sido observado uma magnetorresistência maior em sistemas formados por multicamadas de materiais magnéticos e não magnéticos alternados com acoplamento antiferromagnético entre elas. Quando um campo magnético é aplicado os momentos magnéticos das camadas mudam sua configuração e se orientam no mesmo sentido do campo. Dessa forma, a resistência elétrica do material é reduzida afetando a sua condutividade dando origem a uma *Magnetorresistência Gigante* [37].

Em particular, em meados da década de 80, de forma independente, o francês Albert Fert [38] e o alemão Peter Grunberg [39] estudaram o fenômeno da magnetorresistência em filmes finos nanoscópicos, formados por multicamadas de Ferro e Cromo (*Fe - Cr*). Eles observaram variações na resistência dependente do campo de até 50%. Em 2007 esses pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física. Do grupo francês fazia parte o pesquisador brasileiro Mario Noberto Baibich da UFRGS.

As aplicações das multicamadas magnéticas são muito eficientes em discos rígidos,

pois o efeito da magnetorresistência gigante torna a capacidade de armazenamento de informações desses discos muito elevada na ordem de gigabits. Outras aplicações são feitas, por exemplo, em válvulas de spin e sensores magnéticos [37, 36].

No ano de 1992, foi observado uma magnetorresistência gigante em sistemas heterogêneos granulares como $Co - Cu$ e $Fe - Ag$ [40]. Esses sistemas granulares apresentam algumas propriedades físicas interessantes como, por exemplo, superparamagnetismo [37, 41, 42, 43], cinética da nucleação e crescimento de grão e comportamento spin glass [44, 45].

Essa nova fenomenologia possibilitou a manipulação simultânea da carga e do spin do elétron em circuitos eletrônicos, nascendo assim, a magnetoeletrônica ou spintrônica. No entanto, uma dificuldade que se encontra é manter as camadas magnéticas ordenadas durante o funcionamento dos dispositivos. Para sanar essa dificuldade é necessário encontrar materiais com elevada temperatura de Curie.

1.3.3 *Spintrônica*

A spintrônica nasceu a partir da descoberta da magnetorresistência gigante. Esse novo fenômeno trouxe a possibilidade de controlar e manipular a carga e o spin do elétron. Esse domínio é feito através da interação do campo magnético com os spins. Como já sabemos, o campo magnético interfere diretamente na orientação dos spins e, dessa forma, é possível manipulá-lo e fazer aplicações dos fenômenos magnéticos na eletrônica.

A grande vantagem da spintrônica é que nos filmes ultra-finos e nas estruturas nanométricas o elétron atinge seu destino antes de sofrer colisões e, conseqüentemente, o seu spin é preservado. Na eletrônica convencional quando ocorrem colisões o elétron “perde a memória” de seu spin.

Alguns fenômenos que ocorre na spintrônica são: acoplamento quântico entre camadas, magnetorresistência gigante, válvula de spin, Efeito Hall de spin, Efeito Hall de spin inverso e Efeito Seebeck de spin [46].

1.3.4 *Informação Quântica*

A teoria da Informação Quântica é relativamente recente, provém da década de 1990 [47]. Esse novo campo é de extremo interesse entre os pesquisadores por possuir eficientes aplicações tecnológicas nas áreas de computação quântica [48], criptografia quântica [49], codificação quântica densa⁸ [50] e teletransporte,⁹ [51, 52, 53].

Os progressos tecnológicos estão baseados na teoria da Informação de Shannon [54], no teorema da não clonagem, *non-cloning theorem*¹⁰, demonstrado por Wootters e Zureck [55]

⁸codificação quântica densa é o processo que se envia dois bits fazendo uso de um qubit. Para essa codificação utilizam-se os estados de Bell e operações unitárias com as matrizes de Pauli.

⁹Pode estudar o teletransporte quando um estado quântico desconhecido é transferido de um lugar para outro pelo envio de dois bits.

¹⁰O teorema da não clonagem diz que um estado quântico não pode ser copiado.

e Dieks [56] independentemente e baseado no emaranhamento¹¹ entre estados quânticos.

1.3.4.1 Computação Quântica

A relação da mecânica quântica com a ciência da computação tornou a computação quântica uma aplicação promissora. O estudo dos fundamentos que sustentam a pesquisa em computação quântica iniciou ainda no início da década de 80 com os trabalhos de Paul Benioff [57, 58], Richard Feynman [59] e David Deutsch [60].

Nos computadores convencionais, a unidade de informação clássica é chamada bit¹². De forma análoga, os computadores quânticos também tem uma unidade fundamental de informação, o bit quântico ou qubit. Em geral, os qubits são representados fisicamente por estados ortogonais associados a qualquer estado quântico de dois níveis de energia (estados de polarização vertical e horizontal de fótons, estados de spin do elétron, etc.) e denotados pelos estados da base computacional, que são vetores de estado abstratos $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Esses vetores são análogos ao 0 e 1 da computação convencional.

A grande vantagem da substituição do bit pelo qubit é que existem algumas propriedades da mecânica quântica que permitem combinar estados a fim de obter algumas vantagens. Por exemplo, podemos ter estados que representam uma superposição de estados da base computacional ao mesmo tempo que é preciso apenas uma única partícula para “escrever” esse estado. Isso não é possível na computação clássica [53]. Essas vantagens fazem com que o processamento de computadores quânticos seja mais eficiente.

A eficiência dos computadores quânticos foi demonstrada em 1994 por Peter Shor [61] e, posteriormente, foi construído de forma experimental um computador de alguns qubits [50]. Recentemente, em 2016, a IBM (*International Business Machines*) disponibilizou para o público em geral um computador quântico de acesso remoto de 5 qubits [62].

1.3.4.2 Criptografia Quântica

A criptografia é uma área da ciência que estuda formas de transmitir informações ou de se comunicar confidencialmente com segurança. Na criptografia tradicional pode haver falhas de modo que um intruso pode captar as mensagens criptografadas sem ser notado. Uma solução para esse problema é a criptografia quântica que quando detecta intrusos¹³, encerra o protocolo e a mensagem codificada é não transmitida.

Essa detecção de intrusos só é possível devido ao teorema da não clonagem, pois quando um intruso efetua uma medida dos estados quânticos que foram usados para as trocas de dados esses estados colapsam.

¹¹Estados emaranhados são aqueles que possuem dependência mútua originada na sua preparação.

¹²bit é a unidade de informação clássica que pode ter os valores lógicos “0” ou “1”. Sendo que o valor lógico “0” representa a ausência da corrente elétrica, enquanto que o valor lógico “1” representada a presença da corrente elétrica em componentes eletrônicos.

¹³Para um número suficientemente grande de testes se ocorrer 50% de erros a intrusão é detectada.

Existem quatro protocolos de suma importância para a criptografia quântica. O protocolo *BB84* que foi o primeiro protocolo de criptografia quântica proposto por Bennett e Brassard no ano de 1984 [63, 64]. Nele é utilizado fótons (não emaranhados) preparados em quatro estados de polarização para a transmissão de chaves criptográficas (sequência de números aleatórios).

Outro protocolo é o *E91* criado por Artur K. Ekert no ano de 1991 [49]. Neste é utilizado o estado de Bell $|\psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |10\rangle)$ para gerar uma sequência de números aleatórios. Um ano depois Bennett, Brassard e Mermin [65] simplificaram o protocolo *E91* para o protocolo *BBM92*. Nesta simplificação os detectores foram orientados apenas em duas direções e, assim, foi possível provar a impossibilidade de um intruso interceptar as chaves sem ser notado.

O último protocolo dessa sequência é o *B92* criado por Bennett [66, 67] em 1992. Nesse protocolo, o autor utiliza apenas dois estados quânticos não ortogonais polarizados de fótons para a transmissão da chave criptográfica. Contudo, devido as tecnologias atuais ainda não foi possível a implementação desse protocolo.

1.4 Fenômenos Magnéticos

Diante do que foi apresentado percebe-se que a importância do magnetismo está muito além da pesquisa básica. De fato, os materiais magnéticos desempenham um papel imprescindível no desenvolvimento das tecnologias e, portanto, na economia, pois suas aplicações vão desde dispositivos simples até componentes sofisticados utilizados na indústria.

O estado magnético de um material é representado macroscopicamente pela grandeza magnetização que é definida como o momento magnético por unidade de volume. A magnetização de um sistema está, portanto, diretamente relacionada à presença de momentos magnéticos que podem ou não ser induzidos pela presença de um campo externo. Quando não há indução externa, no entanto, ocorre momento magnético macroscópico dizemos que esses materiais possuem magnetização espontânea. Por sua vez, a magnetização espontânea é de origem quântica e está relacionada com a interação de troca (*Exchange*, a qual será abordada no capítulo 2) entre os spins. A relação entre um campo fraco e a intensidade da magnetização é dada por:

$$M = \chi\mu_0 H, \tag{1.6}$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e χ é a susceptibilidade magnética. Em geral, a susceptibilidade magnética é utilizada para caracterizar o comportamento magnético de um dado material. A seguir faremos uma breve descrição de alguns dos principais comportamentos magnéticos.

1.4.1 *Diamagnetismo*

A característica principal de um material diamagnético é que seus momentos magnéticos sob a influência de um campo magnético se alinham contrário a esse campo. Esse fenômeno pode ser explicado pela Lei de Lenz do eletromagnetismo, a qual estabelece que quando ocorre uma variação no fluxo magnético em um circuito, cria-se uma corrente induzida em um sentido tal que o novo fluxo se opõe à variação do fluxo original.

Portanto, um átomo sujeito a um campo magnético externo tem seu momento magnético orbital alinhado paralelamente ao campo aplicado devido ao torque. No entanto, esse torque também causa variação no momento angular dos elétrons provocando a precessão dos spins em torno da direção do campo. Essa precessão equivale a corrente elétrica induzida pelo campo magnético externo e, como prediz a Lei de Lenz, um fluxo magnético é gerado dessa precessão. Em baixas temperaturas, os momentos magnéticos se opõem ao campo magnético aplicado caracterizando o diamagnetismo.

Outra característica de um material diamagnético é possuir magnetização nula na ausência de um campo magnético em temperatura finita. Esse efeito pode ser explicado pelas flutuações térmicas que distribuem os momentos magnéticos de tal maneira que a média destes é nula. Por outro lado, na presença de um campo magnético, a susceptibilidade é negativa e pequena da ordem de 10^{-5} [68] devido à oposição ao campo pelos momentos magnéticos. A magnetização, por sua vez, é proporcional a esse campo. Além disso, a susceptibilidade não depende da temperatura como pode ser mostrado através da equação de Langevin¹⁴ para N átomos por unidade de volume:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{H} = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle, \quad (1.7)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é a média quadrática da distância do elétron tomada perpendicularmente ao eixo do campo passando pelo núcleo, Z é o número de elétrons, μ_0 é o momento magnético, m a massa e e a carga do elétron.

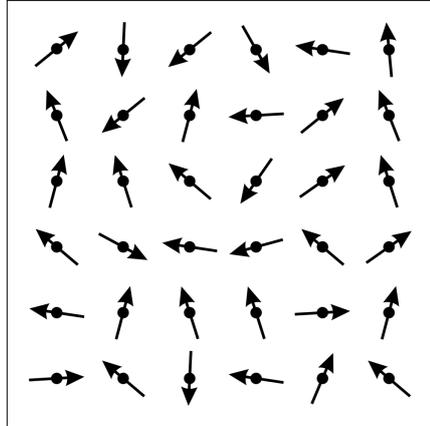
Exemplos de materiais diamagnéticos são substâncias orgânicas, prata, ouro, gases nobres e supercondutores que são diamagnéticos perfeitos por blindarem totalmente o campo magnético.

1.4.2 *Paramagnetismo*

Assim como os materiais diamagnéticos, os paramagnéticos também possuem magnetização nula na ausência de campos externos, pois os spins têm orientação aleatória em temperaturas finitas devido às flutuações térmicas (ver figura 1.7). No entanto, na pre-

¹⁴A equação de Langevin foi obtida aplicando a lei de Lenz ao movimento orbital atômico. Para mais detalhes consultar [69].

Figura 1.7: Momentos magnéticos desordenados caracterizando o comportamento de um material paramagnético.



Fonte: M. Getzlaff, 2008. Referência [24].

sença de um campo magnético seus momentos de spin se alinham no sentido do campo, produzindo uma susceptibilidade positiva e uma magnetização proporcional à intensidade do mesmo. Esse fenômeno ocorre em metais não magnéticos, isolantes e em materiais que contêm átomos livres ou íons de elementos dos actinídeos.

A susceptibilidade pequena e positiva que caracteriza o paramagnetismo pode ou não depender da temperatura. De acordo com essa dependência podemos ter o paramagnetismo de Pauli e o paramagnetismo de Van Vleck em que a susceptibilidade não depende da temperatura. Por outro lado, temos o paramagnetismo de Curie-Langevin e o paramagnetismo de Curie-Weiss em que a susceptibilidade depende da temperatura.

1.4.2.1 Paramagnetismo de Pauli

Em 1927, Pauli [70] elaborou uma teoria para a susceptibilidade paramagnética dos elétrons de condução. Nessa teoria, a magnetização surge devido ao fato dos elétrons de condução terem momentos magnéticos que podem ser alinhados com o campo aplicado. Levando em consideração o princípio de exclusão de Pauli em que os elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, muitos elétrons de condução de um metal não podem inverter-se e, conseqüentemente, alinhar-se com um campo aplicado. Dessa forma, apenas uma fração dos elétrons contribui para susceptibilidade que pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_f}, \quad (1.8)$$

onde ϵ_f é a energia de Fermi.

1.4.2.2 Paramagnetismo de Van Vleck

No paramagnetismo de Van Vleck, a susceptibilidade também é muito pequena e a característica principal desse comportamento é que os estados fundamentais se misturam com os estados excitados mais próximos. Esse fenômeno costuma ocorrer em isolantes.

1.4.2.3 Paramagnetismo de Curie

Outra forma de paramagnetismo é o de Curie, também conhecido como paramagnetismo de Langevin. Nesse comportamento ocorre o fenômeno da interação apenas do campo magnético externo com o momento magnético localizado¹⁵. Para os momentos magnéticos se alinharem ao campo ocorre uma competição entre a energia térmica de agitação das partículas e a energia magnética. Quando esta vence a competição ocorre o paramagnetismo de Curie. Nesse comportamento, a susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura e é descrita pela Lei de Curie para altas temperaturas dada como segue:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1.9)$$

onde C é a constante de Curie dada por $C = \frac{N\rho^2\mu_B^2}{3k_B}$. Aqui $\rho = g_J\sqrt{J(J+1)}$ é o número efetivo de magnetons de Bohr (μ_B) definido em função do fator de Landé g e da interação de troca J .

A figura 1.8 resume a dependência da susceptibilidade com temperatura para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

1.4.2.4 Paramagnetismo de Curie-Weiss

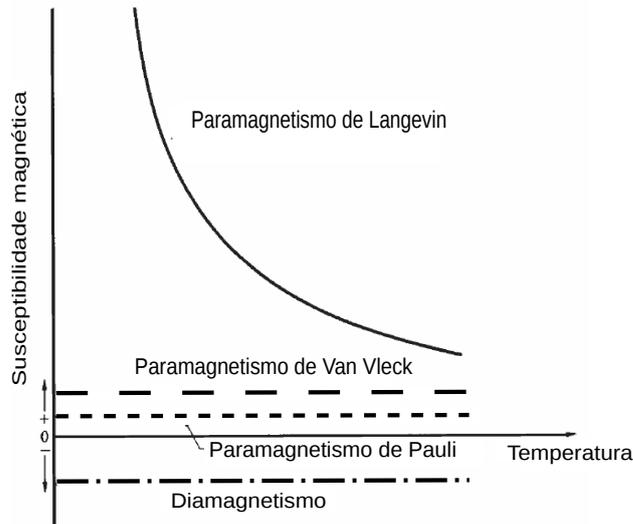
Quando uma interação pequena entre os momentos magnéticos de diferentes átomos é adicionada à interação do campo magnético externo com os momentos magnéticos de spins, temos o paramagnetismo de Curie-Weiss. Esse tipo de comportamento pode ordenar os momentos magnéticos no mesmo sentido ou alinhar os vizinhos no sentido oposto. A susceptibilidade obedece à seguinte equação:

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - T_C}, \quad (1.10)$$

onde T_C é a temperatura de Curie que está relacionada com a intensidade da interação entre os dipolos. Essa expressão é conhecida como *Lei de Curie-Weiss*.

¹⁵Momentos magnéticos localizados são causados por elétrons desemparelhados.

Figura 1.8: Dependência da susceptibilidade com a temperatura para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

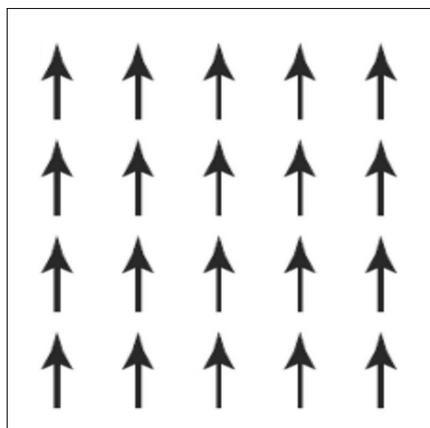


Fonte: Autora - adaptado da referência [31].

1.4.3 *Ferromagnetismo*

Até então, vimos comportamentos magnéticos de materiais que não apresentam magnetização espontânea. No entanto, existem alguns materiais que apresentam momento magnético resultante não nulo mesmo na ausência de um campo magnético externo. Tal fenômeno caracteriza uma magnetização espontânea relacionada ao comportamento ferromagnético que ocorre devido a uma forte interação entre os spins vizinhos que alinham paralelamente seus momentos magnéticos, gerando um campo interno (ver fig. 1.9).

Figura 1.9: Esquema do ordenamento ferromagnético.



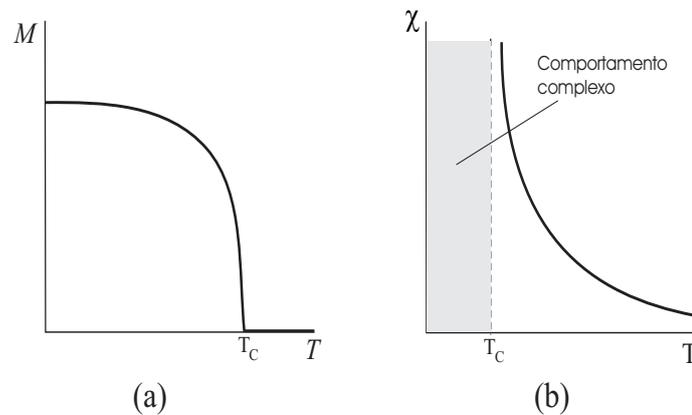
Fonte: Autora - adaptado da referência [24].

Tal fenômeno ocorre com a magnetita, Fe_3O_4 (ímãs de geladeira) e, de forma geral,

com íons do grupo de transição do ferro e de terras raras. Devido ao seu comportamento magnético os materiais ferromagnéticos são os mais utilizados na indústria eletrônica, juntamente com os semicondutores.

Entretanto, acima de uma temperatura crítica (temperatura de Curie) o material deixa de apresentar magnetização espontânea e passa por uma transição de fase obedecendo a Lei de Curie-Weiss (ver figura 1.10). Dessa forma, a susceptibilidade acima da T_c depende inversamente da temperatura.

Figura 1.10: a) Magnetização e (b) susceptibilidade *versus* temperatura para o ferromagnetismo.



Fonte: M. S. S.Pereira, 2008. Referência [31].

As principais interações que geram magnetização espontânea são: interação dipolo-dipolo clássica, troca direta, troca indireta ou supertroca, troca indireta do tipo *RKKY* (*Rudeman, Kittel, Kasuya e Yosida*) e troca indireta em semicondutores [16, 24].

1.4.3.1 Interação dipolo-dipolo

A interação dipolo-dipolo (pontes de hidrogênio) alinha os momentos magnéticos paralelamente ou antiparalelamente ao eixo. Essa é uma interação de longo alcance com um termo $1/r^3$. Apesar de ser de longo alcance essa interação não é suficiente para ordenar os momentos magnéticos em altas temperaturas, dessa forma, ela pode ser desprezada. No entanto, em baixas temperaturas devemos considerá-la.

1.4.3.2 Interação de troca direta

A interação de troca direta [16, 24] é caracterizada pela repulsão coulombiana dos orbitais atômicos vizinhos com elétrons desemparelhados situados nos orbitais *d* (quando existe a presença de metais de transição nos compostos) ou nos orbitais *f* (quando possuem lantanídeos). Exemplo desses materiais são os elementos puros como o *Fe* ou ligas metálicas como *SmCo₅* e *Sm₂Co₁₇*.

1.4.3.3 Interação de troca indireta

Em geral, a interação de troca indireta ou de supertroca [24] é assim chamada por ter um átomo não magnético, normalmente o oxigênio, entre os átomos magnéticos (manganitas do tipo $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ou ferrites como $Y_3Fe_5O_{12}$ [23]). Portanto, a interação ocorre por meio de uma ponte feita pelo átomo não magnético através da interação entre suas funções de onda. Essas funções de onda com spins opostos do átomo não magnético são polarizadas pelas funções de onda dos átomos magnéticos resultando em uma interação antiferromagnética.

Ainda dentro do tipo de interação de troca indireta, temos a do tipo *RKKY* que é uma interação de longo alcance e onde os momentos magnéticos são bem localizados nos átomos, como por exemplo, metais Terras Raras. Os momentos polarizam o elétron de forma a levar as informações contidas de um átomo para outro átomo magnético. O resultado é uma interação ferro ou antiferromagnética a depender da distância entre os spins vizinhos.

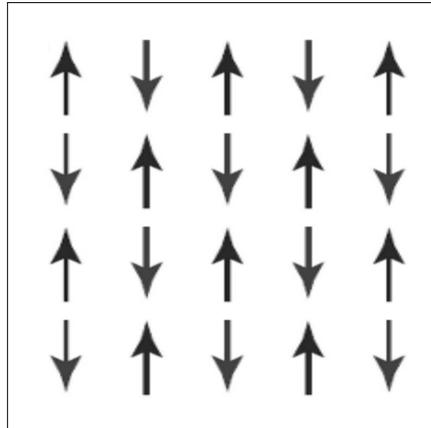
Quando a interação envolve elétrons e buracos nos semicondutores, chamamos de interação de troca indireta em semicondutores (*Bloembergen-Rowland*). É análoga à interação *RKKY*, no entanto é uma interação de curto alcance devido a um termo exponencial de amortecimento.

1.4.4 Antiferromagnetismo

Assim como o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo é originado pela interação entre os spins. Contudo, essa interação tende a alinhar os momentos magnéticos em sentidos opostos (ver figura 1.11).

Na forma mais simples de um material antiferromagnético, uma rede de átomos magnéticos pode ser dividida em duas sub-redes equivalentes interpenetrantes e com mesma magnetização de saturação. Os átomos de uma sub-rede só tem como vizinhos os átomos da outra sub-rede. As interações magnéticas são tais que a magnetização das sub-redes são antiparalelas entre si. Dessa forma, o momento magnético líquido é nulo para qualquer temperatura abaixo da temperatura de transição, usualmente conhecida como *temperatura de Néel*, T_N [71, 72, 73, 74].

A figura 1.12 mostra a dependência da susceptibilidade de um antiferromagneto com a temperatura. Note que, para temperaturas inferiores à temperatura de Néel a susceptibilidade de um antiferromagneto diminui com a diminuição da temperatura, conforme estudos feitos por Van Vleck [75] e comprovados experimentalmente por difração de nêutrons [76]. Em $T = T_N$ a susceptibilidade não é infinita e, para $T > T_N$, a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura. Nessa região, usando a aproximação de campo médio é

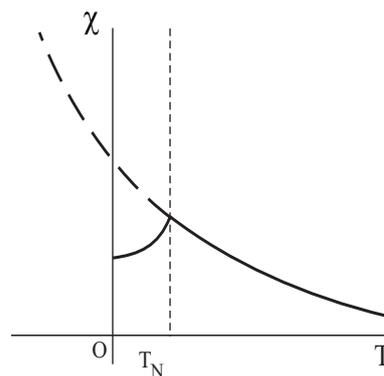
Figura 1.11: Ordenamento antiferromagnético.

Fonte: Figura adaptada da referência [24].

possível mostrar que a susceptibilidade é dada por:

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N}, \quad (1.11)$$

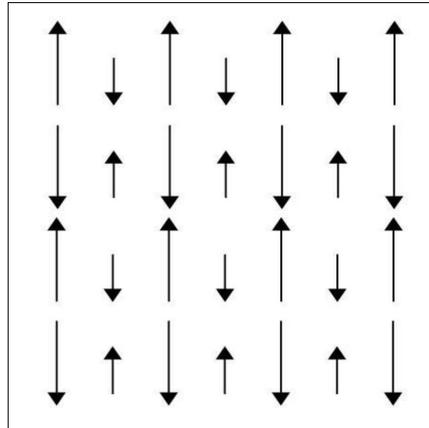
onde C é a constante de Curie.

Figura 1.12: Susceptibilidade *versus* temperatura para o antiferromagnetismo.

Fonte: M. S. S.Pereira, 2008. Referência [31].

1.4.5 *Ferrimagnetismo*

Ao contrário do que ocorre no antiferromagnetismo, no ferrimagnetismo os momentos magnéticos alinhados das sub-redes possuem intensidades diferentes (ver fig. 1.13). Assim, materiais ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea e susceptibilidade alta

Figura 1.13: Ordenamento ferrimagnético.

Fonte: Figura adaptada da referência [77].

como também positiva. O exemplo mais familiar de material ferrimagnético é a magnetita (Fe_3O_4).

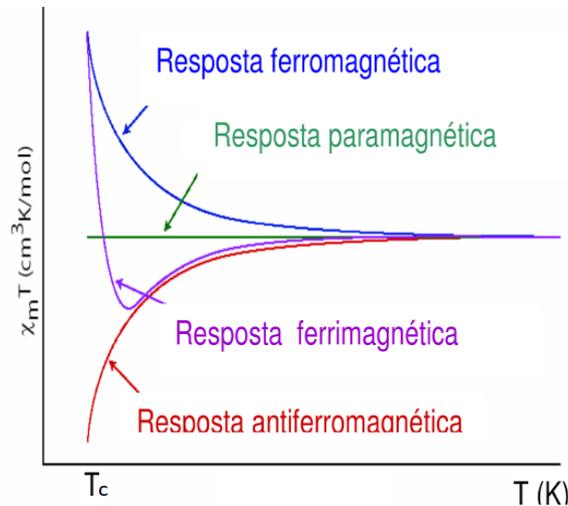
Se considerarmos separadamente as constantes de Curie das sub-redes que formam o material ferrimagnético é possível mostrar também por uma aproximação de campo médio que a susceptibilidade para $T > T_C$ é dada por:

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 + T_C^2}, \quad (1.12)$$

onde C_A e C_B são as constantes de Curie das duas sub-redes, T_C é a temperatura de Curie e μ é positivo.

A figura 1.14 mostra a dependência de χT com a temperatura para todos os comportamentos magnéticos discutidos até aqui. Note que, acima da temperatura crítica, χT é uma reta constante para materiais paramagnéticos. À medida que a temperatura diminui ocorre as transições de fase de acordo com cada material. Quando os momentos magnéticos se alinham paralelamente, no mesmo sentido, a resposta é ferromagnética caracterizada pelo aumento da curva de χT . Se os momentos se alinham antiparalelamente, resultando em uma magnetização nula, a resposta é antiferromagnética caracterizado pelo decaimento da curva. Caso os momentos se alinham antiparalelamente, mas a magnetização das sub-redes sejam diferentes, a resposta é ferrimagnética. Observe que, inicialmente temos o caimento de χT como uma transição antiferromagnética, mas logo em seguida ocorre o crescimento da curva se assemelhando ao ferromagnetismo.

Figura 1.14: Dependência de χT com a temperatura para cada tipo de comportamento magnético.

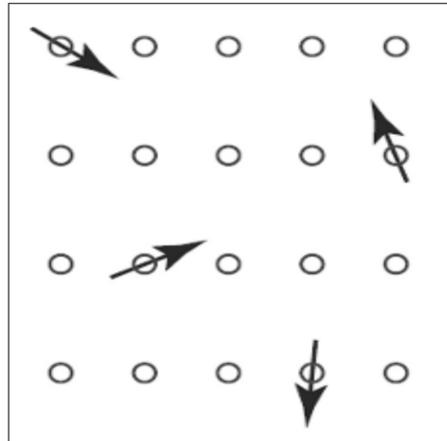


Fonte: Figura adaptada da referência [78].

1.4.6 Vidro de Spin (*Spin Glass*)

Por volta de 1970, foram investigados sistemas magnéticos onde impurezas eram depositadas em hospedeiros metálicos não magnéticos. Nesses sistemas, a introdução das impurezas magnéticas produzia uma polarização nos elétrons de condução do metal hospedeiro. Ao sentir essa interação o momento magnético de cada impureza tentava se alinhar com o momento das impurezas restantes. Como as impurezas eram colocadas de forma aleatória, as interações geradas poderiam ser positivas ou negativas. Dessa forma, nenhuma ordem magnética convencional (ferromagnetismo ou antiferromagnetismo) poderia ser estabelecida devido a competição de interações existente entre os momentos. Portanto, esses sistemas apresentavam uma nova ordem onde os spins eram alinhados em direções aleatórias (ver figura 1.15). Assim, esses sistemas apresentam aleatoriedade e competição entre as interações, o que caracteriza o comportamento magnético *Vidro de Spin*. Esse comportamento ocorre geralmente em metais nobres (hospedeiros) combinados com metais de transição (impurezas magnéticas).

Desde então, vários modelos teóricos foram propostos para encontrar parâmetros de ordem e descrever diagramas para a fase magnética de vidro de spin. Um dos primeiros modelos que descrevia essa fase em termos de parâmetros de ordem foi proposto por Edwards e Anderson [79] que considerava um modelo com interações entre as impurezas de curto alcance com desordem. Em 1978, Sherrington [80] introduziu um modelo de Ising, exatamente solúvel, onde cada impureza podia interagir com todas as outras impurezas da rede (interação de longo alcance). Na década de 80, Bray e Moore [81] escreveram uma formulação quântica para o modelo de vidro de spin Ising.

Figura 1.15: Ordenamento spin glass.

Fonte: Figura adaptada da referência [24].

1.5 Estrutura da Dissertação

Após relembrarmos no capítulo 1 os aspectos mais relevantes da história do magnetismo e suas aplicações tecnológicas, abordaremos no capítulo 2 sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade que podem ser solucionados através da técnica da transformação Iteração-Decorração e a técnica da Matriz Transferência. Finalizando o capítulo 2 com uma discussão sobre o emaranhamento quântico que pode ser quantificado através da concorrência.

No capítulo 3 realizamos o estudo analítico em um modelo de spins híbridos que resgata aspectos dos complexos heterotrimetálicos. Inicialmente, faremos uma discussão sobre a importância dos complexos heterometálicos como também das suas propriedades. Em seguida, descreveremos o modelo teórico do presente trabalho apresentando nossos principais resultados relacionados ao diagrama de fase e emaranhamento quântico à temperatura zero. Prosseguindo o estudo das propriedades termodinâmicas e magnéticas como a magnetização, as correlações, o emaranhamento térmico e o calor específico.

Por fim, no capítulo 4 faremos um breve resumo apresentando as conclusões deste trabalho e perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

SISTEMAS MAGNÉTICOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Sistemas de baixa dimensionalidade são aqueles que possuem interações de maior intensidade em uma única direção podendo ser desprezadas as demais. Exemplo desses sistemas são os supercondutores, filmes superfluidos de He^4 , cristais líquidos, materiais magnéticos entre outros.

O grande interesse por parte dos pesquisadores em sistemas de baixa dimensionalidade se deve ao fato de que em tais sistemas é possível a comparação entre os resultados teóricos e experimentais. Nesses sistemas é possível investigar de forma analítica alguns efeitos importantes permitindo uma compreensão melhor dos fenômenos magnéticos, mesmo não havendo transição de fase em sistemas unidimensionais em temperaturas finitas. Além disso, o aprimoramento das técnicas que permitem a construção de materiais com caráter quase uni ou bidimensional têm impulsionado a pesquisa nessa área.

Nesse capítulo, apresentaremos os tradicionais modelos de sistemas magnéticos do tipo Ising e Heisenberg com ênfase ao caso unidimensional. Além disso, faremos uma breve exposição de alguns modelos de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade exatamente solúveis e que têm atraído interesse dos pesquisadores nas últimas décadas. Discutiremos ainda algumas técnicas utilizadas no estudo desses modelos magnéticos de baixa dimensionalidade em especial a Transformação Iteração-decoração e a Técnica de Matriz Transferência que foram usadas nesse trabalho de dissertação. Por fim, falaremos um pouco sobre emaranhamento quântico que também tem sido objeto de muita investigação, motivado pela possibilidade de processamento da informação no nível quântico [82].

2.1 Modelo Ising

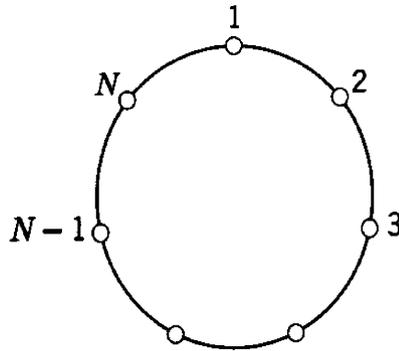
O modelo de Ising unidimensional, publicado em 1925 por Ernest Ising [18], é descrito para sistemas com N sítios equidistantes com momentos magnéticos de spins vizinhos interagentes entre si em uma cadeia linear. Uma maneira de resolver o modelo Ising unidimensional é considerar a cadeia de spins cíclica, ou seja, $\sigma_{i+N} = \sigma_i$, como representado

pela figura 2.1 e descrito matematicamente na presença de um campo magnético externo da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = -J \sum_i^N \sigma_i \sigma_{i+1} + H \sum_i^N \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde J é o termo de interação entre os spins (constante de *Exchange*). No estado fundamental, $T = 0$, valores de J positivo indica que os momentos magnéticos se orientam no mesmo sentido com energia potencial mínima dando origem a fase ferromagnética. Por outro lado, para valores de J negativo os momentos se alinham antiparalelos uns com os outros com energia potencial máxima, formando a fase antiferromagnética. H é o campo magnético externo que interage com os dipolos magnéticos (efeito Zeeman) e favorece a interação de menor energia ($J > 0$), σ_i é a representação dos spins que podem assumir apenas dois valores $+1$ (spin up) ou -1 (spin down).

Figura 2.1: Cadeia de Ising cíclica de N sítios com interação de primeiros vizinhos.



Fonte: K. Huang, 1987. Referência [83].

Para descrever as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio térmico, usamos a função canônica de partição que para o modelo Ising unidimensional é dada por:

$$Z_N = \sum_{(\sigma_i)} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{(\sigma_i)} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (2.2)$$

onde a soma é sobre todos os estados i do sistema, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Uma das maneiras de resolver o modelo Ising é usando a técnica da Matriz Transfe-

rência¹, cujos elementos são dados por:

$$\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (2.3)$$

Dessa forma, podemos reescrever a função de partição da seguinte maneira:

$$Z_N = \sum_{\sigma_i} \prod_{i=1}^N \langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle. \quad (2.4)$$

Usando a propriedade da completeza dos operadores de projeção $\sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| = 1$, obtemos:

$$Z_N = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \langle \sigma_i | T^N | \sigma_i \rangle = \text{Tr}(T^N). \quad (2.5)$$

Uma vez que o traço é invariante sob mudança de base, podemos escrever a Matriz Transferência em uma base diagonal e, portanto, a função de partição pode ser escrita como a soma dos autovalores da matriz T , ou seja:

$$Z_N = \text{Tr}(T^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (2.6)$$

Para calcular os autovalores usaremos a técnica da Diagonalização Exata. A partir da definição dos elementos de matriz (equação 2.3) obtemos a matriz \mathbf{T} , dada por:

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

com os seguintes autovalores:

$$\lambda_{1,2} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) \pm (\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J})^{1/2} \right]. \quad (2.8)$$

No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, $\lambda_1 > \lambda_2$. Dessa forma, podemos escrever a função de

¹A técnica de Matriz Transferência será melhor descrita em uma seção mais adiante.

partição apenas como função de λ_1^N da seguinte forma:

$$\tilde{Z}_N = \lambda_1^N = \left\{ e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) + (\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J})^{1/2} \right] \right\}^N. \quad (2.9)$$

Calculada a função de partição do sistema no limite termodinâmico podemos encontrar as propriedades termodinâmicas a partir das seguintes definições:

i) Energia Livre de Helmholtz: é a energia do sistema capaz de realizar trabalho à temperatura constante e na condição de equilíbrio deve ser mínima. Temos, então:

$$f(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1; \quad (2.10)$$

ii) Entropia: está relacionada com a desordem magnética do sistema termodinâmico através da quantidade de estados possíveis e representa uma parte da energia interna que não pode ser convertida em trabalho. Assim:

$$s(T, H) = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_H; \quad (2.11)$$

iii) Calor específico: é a resposta do sistema à variação da temperatura, ou ainda, é a quantidade de calor necessária para que uma massa de 1g tenha sua temperatura elevada em 1°C. A expressão do calor específico no limite $N \rightarrow \infty$ é [84]:

$$c = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{k_B \beta^2}{N} \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} \right] = k_B \beta^2 \frac{d^2 \ln \lambda_1}{d\beta^2}. \quad (2.12)$$

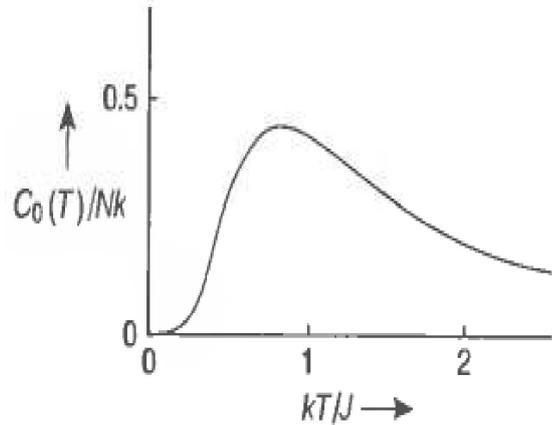
No limite de campo nulo o calor específico representado na figura 2.2 é dado por:

$$c_{H \rightarrow 0} = \frac{J^2}{k_B T^2} \left[\operatorname{sech} \left(\frac{J}{k_B T} \right) \right]^2; \quad (2.13)$$

iv) Magnetização: é a média do ordenamento dos momentos magnéticos por sítio. Ocorre quando a soma dos momentos magnéticos de spin é diferente de zero:

$$m(T, H) = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T. \quad (2.14)$$

Figura 2.2: Calor específico a campo nulo do Modelo Ising unidimensional.



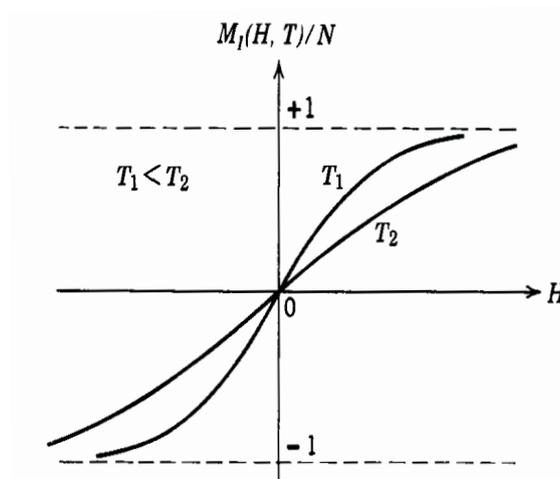
Fonte: R. K Pathria, 1996. Referência [85].

Assim, a magnetização por spin representada na figura 2.3 é:

$$m(T, H) = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}]^{1/2}}. \quad (2.15)$$

Observe na equação 2.15 que para campo nulo ($H = 0$) a magnetização é nula para todas as temperaturas diferentes de zero. Portanto, no modelo Ising unidimensional não há magnetização espontânea.

Figura 2.3: Magnetização do Modelo Ising unidimensional (não existe magnetização espontânea).



Fonte: K. Huang, 1987. Referência [83].

O modelo Ising unidimensional apresenta ordenamento dos momentos magnéticos no estado fundamental, entretanto, a sua ordem é de curto alcance. Dessa forma, em temperatura diferente de zero não ocorre ordenamento e, conseqüentemente, não ocorre transição de fase como proposto por Pierre Weiss na teoria do campo molecular para uma temperatura não nula em qualquer dimensão. Essa desordem (ver explicação qualitativa na referência [86]) é explicada pela instabilidade que os spins apresentam em temperatura diferente de zero para uma cadeia unidimensional, ordenando-se apenas em temperatura nula.

No entanto, para duas ou mais dimensões haverá transição de fase como demonstrado por Peierls em 1936 [87, 88]. Ele demonstrou que até à temperatura crítica o ordenamento dos momentos magnéticos é mantido (magnetização espontânea) e acima dessa temperatura ocorre uma transição de fase anulando a magnetização do sistema. No entanto, Peierls não determinou o valor dessa temperatura crítica que só foi determinada em 1941 por Kramers e Wannier [89] para uma rede quadrada.

Em 1944, Lars Onsager [83, 86, 90] publicou soluções exatas da função de partição, energia média, magnetização e calor específico do modelo Ising bidimensional na ausência de campo magnético externo e ainda demonstrou a transição de fase.

Soluções exatas do modelo Ising bidimensional com campo externo e tridimensional com ou sem campo aplicado ainda não são conhecidas analiticamente. Suas características são conhecidas apenas através de simulações numéricas como expansões em série, Monte Carlo, Campo de Renormalização, entre outros.

O modelo Ising tem várias aplicabilidades. Além de descrever o ferromagnetismo pode também servir de modelo para o gás de rede [86, 91], liga binária [92] e em modelos na área da genética.

A seguir, apresentaremos um outro modelo de sistemas magnéticos muito estudado: o Modelo de Heisenberg.

2.2 Modelo Heisenberg

Como visto anteriormente, o modelo de Ising não foi capaz de explicar o ferromagnetismo, pois, nesse modelo o ordenamento magnético só ocorre em temperatura nula. Com o intuito de sanar tal dificuldade, em 1928, Heisenberg desenvolveu um modelo do qual ao invés de utilizar os momentos magnéticos S_i , utilizou os operadores de spins \vec{S}_i considerando o princípio da Exclusão de Pauli e a superposição das funções de onda [16, 19, 20]. Dessa forma, o caráter quântico dos momentos magnéticos começou a ser levado em consideração no estudo dos sistemas magnéticos. Ainda muito estudado o modelo de Heisenberg foi quase que simultaneamente introduzido por Dirac, além de primeiramente ter sido utilizado na teoria do magnetismo de Van Vleck.

A figura 2.4 representa uma cadeia de spins de Heisenberg que na presença de um

campo magnético externo pode ser descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

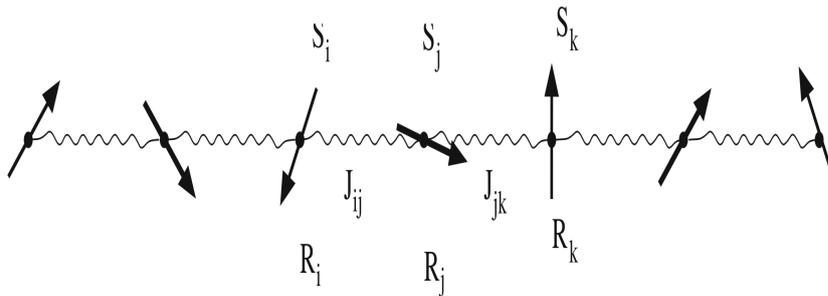
$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \sum_{j=1}^N H S_j, \quad (2.16)$$

onde o sinal negativo indica que o estado de menor energia é o estado ferromagnético, J_{ij} é a constante de *Exchange* (quando a interação entre os sítios é de mesma intensidade consideramos $J_{ij} = J$), \vec{S}_i é o operador de spin para o *i-ésimo* sítio da rede, o índice $\langle i, j \rangle$ indica que o somatório é sobre os primeiros vizinhos, μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator de Landé ou simplesmente “fator g ”. Os operadores de spins $\vec{S}_{i,j}$ estão em unidades de \hbar e obedecem as relações usuais:

$$[S^i, S^j] = i\epsilon_{ijk} S^k, \quad (2.17)$$

$$S^z = s(s + 1). \quad (2.18)$$

Figura 2.4: Cadeia de Heisenberg linear de spins localizados, acoplados pela interação *Exchange* J_{ij} com \vec{R}_i sendo a posição do *i-ésimo* sítio.



Fonte: W. Nolting e A. Ramakanth, 2009. Referência [16].

Um dos aspectos interessantes desse modelo reside no fato de que na ausência de frustrações, cadeias de Heisenberg antiferromagnéticas têm propriedades diferentes para spins inteiros ou semi-inteiros. Em 1964, Griffiths [93] mostrou que em uma cadeia de Heisenberg antiferromagnética de spins $s = 1/2$ em $T = 0$ a curva de magnetização *versus* campo não apresenta *gap*, ou seja, o sistema responde continuamente ao campo externo até atingir um valor suficientemente forte para promover a magnetização de saturação.

Por outro lado, em 1983, Haldane [94] propôs que cadeias de Heisenberg antiferro-

magnéticas com spins inteiros apresentam uma região onde o sistema não responde às variações do campo e, assim, a curva da magnetização apresentaria um platô. Esse *gap* no espectro de excitação ficou conhecido como *gap de Haldane*. Vários estudos teóricos e experimentais têm confirmado a conjectura de Haldane [95, 96, 97].

2.3 Técnicas Utilizadas no Estudo de Modelos Magnéticos de Spins

A vasta literatura da área mostra que o estudo de modelos de spins, principalmente os exatamente solúveis, colabora no esclarecimento das transições de fase quânticas, bem como tem sido de fundamental importância no campo da informação quântica colaborando para o desenvolvimento de medidas do grau de emaranhamento quântico do sistema. No entanto, o tratamento exato, mesmo para modelos mais simples de sistemas interagentes é acompanhado de métodos matemáticos rebuscados e de dificuldades computacionais. Dentro desse contexto, a técnica de mapeamento exato baseada em transformações algébricas se destaca, pois permite obter uma solução exata de um modelo mais complicado a partir de uma relação de mapeamento precisa com um modelo mais simples e que é exatamente solúvel. Aqui abordaremos duas técnicas bastante utilizadas na investigação de modelos magnéticos de spins: a Transformação Iteração-decoração e a Matriz Transferência. Essas técnicas foram utilizadas no desenvolvimento desse trabalho de mestrado, cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo.

2.3.1 Transformação Iteração-decoração

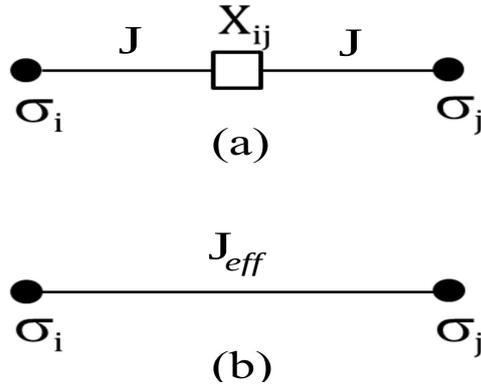
A Transformação Iteração-decoração consiste em fazer a conexão entre a função de partição de uma rede complexa com a função de partição de uma rede consideravelmente simples. Introduzida por Syozi [98] para encontrar a relação entre a função de partição da rede de Kagomé e da rede hexagonal. Essa transformação não é a única. Existem várias transformações que conectam a função de partição dos modelos de Ising como, por exemplo, a transformação dual, transformação triângulo-estrela [99], entre outras.

Em 1954, Naya [100] estabeleceu essa transformação para o caso da presença de campo magnético, conseguindo uma expressão para magnetização espontânea da rede de Kagomé. Em seguida, Fisher [101] generalizou a transformação Iteração-Decoração para o caso em que o elemento decorador seja um sistema físico qualquer. Desde então, os modelos decorados passaram a ser exaustivamente estudados para descrever vários tipos de sistemas magnéticos, incluindo sistemas com interações competitivas, frustrações e outros efeitos importantes.

Assim, a rede complexa possui o elemento decorador que pode ser um ou mais sítios entre os spins da rede matriz que em geral é composta de spins de Ising . Basicamente, a

transformação consiste na obtenção de parâmetros efetivos de interação entre os sítios da rede matriz a partir do traço parcial sobre as variáveis decoradoras. Ou seja, a Iteração-Decoração transforma duas ou mais ligações J entre o elemento decorador e os spins de Ising em uma única ligação efetiva, J_{eff} (ver fig. 2.5).

Figura 2.5: Representação da Transformação Iteração-Decoração. (a) Esquema da rede complexa com o elemento decorador X_{ij} entre os spins de Ising σ_i e σ_j e a ligação J entre eles; (b) Esquema da rede simplificada após a Transformação Iteração-Decoração com uma ligação efetiva entre os spins de Ising.



Fonte: Figura adaptada da referência [140].

O Hamiltoniano da rede decorada \mathcal{H}_{dec} , a função dos spins localizados nos vértices σ_i , σ_j e do elemento decorador X_{ij} , é dado por:

$$\mathcal{H}_{dec} = F(\sigma_i, \sigma_j, X_{ij}) = -JX_{ij}(\sigma_i + \sigma_j). \quad (2.19)$$

Portanto, a função de partição da rede decorada é:

$$Z = \sum_{\sigma} \sum_{X_{ij}} \prod_{\sigma} e^{-\beta F(\sigma_i, \sigma_j, X_{ij})}, \quad (2.20)$$

onde os somatórios envolvem todas as possíveis configurações de $\sigma_{i,j}$ e X_{ij} .

Por outro lado, a função de partição da rede de Ising original pode ser escrita da seguinte forma:

$$Z = \sum_{\sigma} \prod_{\sigma} e^{\beta J \sigma_i \sigma_j + \frac{\beta H}{z} (\sigma_i \sigma_j)}, \quad (2.21)$$

onde z é o número de coordenação da rede.

Comparando as funções de partição do modelo decorado com o modelo de Ising original e impondo a igualdade entre os fatores de Boltzmann, temos:

$$\sum_{X_{ij}} \exp[-\beta J X_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)] = \exp \left[C + \beta J_{eff} \sigma_i \sigma_j + \frac{\beta}{z} (H_1 \sigma_i + H_2 \sigma_j) \right], \quad (2.22)$$

onde, H_1 e H_2 são os campo sentidos pelos spins dos vértices e C é uma constante introduzida para manter a energia livre invariante.

Considerando todas as possíveis configurações dos spins $\sigma_i = \pm 1$ e $\sigma_j = \pm 1$ (spins *up* e *down*) teremos um sistema de equações a partir da qual obtemos:

$$H_1 = H_2, \quad (2.23)$$

$$J_{eff} = \frac{1}{2\beta} \ln [\cosh(2\beta J)], \quad (2.24)$$

$$C = \frac{1}{2} \ln [4 \cosh(2\beta J)]. \quad (2.25)$$

De posse dos parâmetros efetivos, podemos escrever a função de partição do modelo decorado (Z_{dec}) em termos da função de partição da rede Ising (Z_{Ising}) da seguinte maneira:

$$Z_{dec} = C^N Z_{Ising}, \quad (2.26)$$

onde N é o número de plaquetas da cadeia. Uma vez encontrada a função de partição do sistema toda a sua termodinâmica pode ser analisada.

2.3.2 Matriz Transferência

A técnica da Matriz Transferência tem sido muito utilizada na solução de uma grande variedade de modelos de spins uni e bidimensionais com interações entre primeiros vizinhos. Essa técnica, em linhas bem gerais, consiste na representação dos pesos de Boltzmann em uma forma matricial a partir da qual a função de partição pode ser descrita em termos de seus autovalores. Assim, os elementos T_{km} da Matriz de Transferência são dados pelos pesos de Boltzmann $\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ que são conhecidos através dos autovalores

do Hamiltoniano \mathcal{H}_i , ou seja:

$$\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i}. \quad (2.27)$$

Para uma cadeia linear, temos:

$$\mathcal{H}_i = - \sum_{\sigma} J \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{H}{2} \sum_{\sigma} \sigma_i, \quad (2.28)$$

onde, J é a interação entre os spins σ_{ij} e H é o campo magnético.

Considerando que σ_{ij} pode assumir apenas dois valores $\pm 1/2$, teremos quatro possibilidades de configurações para os pesos de Boltzmann, obtendo a seguinte Matriz Transferência:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

onde, $\omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = T_{11}$, $\omega\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = T_{12}$, $\omega\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = T_{21}$ e $\omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = T_{22}$.

Os autovalores da matriz 2.29 podem ser obtidos pela diagonalização:

$$\mathbf{V} \mathbf{T} \mathbf{V}^{-1} = \mathbf{D}, \quad (2.30)$$

onde \mathbf{V} é a matriz dos autovetores de \mathbf{T} e \mathbf{D} é a Matriz Transferência diagonalizada, dada por:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

com autovalores:

$$\lambda_{\pm} = \frac{T_{11} + T_{22} \pm \sqrt{(T_{11} - T_{22})^2 + 4T_{12}T_{21}}}{2}. \quad (2.32)$$

A técnica da Matriz Transferência é utilizada para escrever a função de partição \mathcal{Z}_N do ensemble canônico em termos dos seus autovalores. Portanto, consideraremos a propriedade da completude $\sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| = 1$ para escrevermos a função de partição através do

traço da matriz de transferência diagonalizada da seguinte maneira:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i^N e^{-\beta \mathcal{H}_i}, \quad (2.33)$$

logo:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\sigma} \prod_i^N \langle \sigma_i | \mathbf{D} | \sigma_{i+1} \rangle = \text{tr}(\mathbf{D}^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (2.34)$$

Ainda podemos fazer:

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_+ \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right]. \quad (2.35)$$

No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, temos $\lambda_+ > \lambda_-$. Dessa maneira, a função de partição do ensemble canônico no equilíbrio é escrita como:

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_+^N. \quad (2.36)$$

2.4 Modelos de Spins Exatamente Solúveis

Nas últimas décadas, os modelos de spins exatamente solúveis têm atraído um grande interesse científico. Especialmente, pelo fato de que esses modelos podem fornecer uma visão valiosa sobre diversos aspectos de difícil entendimento em fenômenos críticos e cooperativos. Vários modelos de spins exatamente solúveis contendo interações tipo Ising e/ou Heisenberg, além de elétrons móveis, têm sido bastante estudados devido aos novos fenômenos que esses modelos têm apresentado como, por exemplo, platôs intermediários no processo da magnetização, picos duplos no calor específico e na susceptibilidade, fases incomuns no diagrama de fase do estado fundamental e emaranhamento quântico, sobretudo, em temperatura finita.

A seguir introduziremos alguns modelos de spins de baixa dimensionalidade e que são exatamente solúveis.

2.4.1 Modelo tipo Escada de Spin 1/2 Quântico Ising-Heisenberg com Acoplamento Intra Degrau XYZ

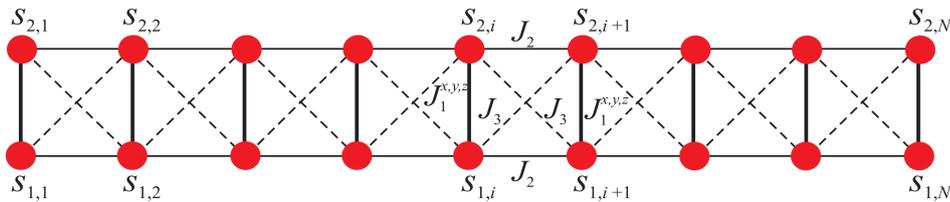
O modelo tipo escada de spin 1/2 quântico Ising-Heisenberg foi estudado por Lai e Montrunich [102] com o acoplamento ao longo de X-X e Y-Y na escada e o acoplamento uniforme Z-Z ao longo dos degraus. Para esse modelo foi encontrada uma solução exata através do método de Kitaev [103] que prevê um estado fundamental de spin líquido. Uma variação desse modelo foi solucionada por Brzezichi e Oles [104, 105, 106], onde consideraram a interação Z-Z ao longo da escada e a interação X-X ao longo dos degraus.

Abordaremos aqui a generalização do modelo tipo escada de spin 1/2 quântico Ising-Heisenberg (ver figura 2.6) feita por Verkholyak e Strečka [107], onde eles consideraram o acoplamento intra degrau do tipo Heisenberg XYZ anisotrópico e consideraram o acoplamento ao longo da escada e nas suas diagonais do tipo Ising descritos pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N [(J_1^x S_{1,i}^x S_{2,i}^x + J_1^y S_{1,i}^y S_{2,i}^y + J_1^z S_{1,i}^z S_{2,i}^z) + J_2 (S_{1,i}^z S_{1,i+1}^z + S_{2,i}^z S_{2,i+1}^z) \\ & + J_3 (S_{1,i}^z S_{2,i+1}^z + S_{2,i}^z S_{1,i+1}^z)], \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde os termos de interação J_1^x , J_1^y e J_1^z são as constantes de acoplamento nas três direções cartesianas para os spins pertencentes ao mesmo degrau da escada com o acoplamento Heisenberg XYZ anisotrópico. Os termos J_2 e J_3 estão relacionados com a interação Ising dos spins vizinhos ao longo da escada e através das diagonais, respectivamente. O acoplamento intra degrau Heisenberg XYZ é representado pela linha grossa, enquanto a interação Ising Z-Z ao longo da escada e através das diagonais são exibidas pelas linhas sólidas, finas e tracejadas, respectivamente.

Figura 2.6: Representação do modelo tipo escada de spin Ising-Heisenberg.



Fonte: T. Verkholyak e J. Strečka, 2013. Referência [107].

Para solucionar esse modelo foi necessário reduzi-lo a uma cadeia Ising transversal com spins compostos através de uma transformação unitária. Uma vez solucionado, foi analisada a frustração geométrica na interação Ising da diagonal causada pela interação

antiferromagnética entre spins de plaquetas triangular. Além disso, foi investigada a competição da interação XYZ no acoplamento intra degrau Heisenberg com a interação Ising ao longo das pernas da escada.

Devido à quebra da simetria de rotação da interação Heisenberg causada pela anisotropia novas fases quânticas no diagrama de fase do estado fundamental surgiram como, por exemplo, as fases quânticas ordenadas e as fases paramagnéticas quânticas desordenadas. Além disso, através do comportamento da função de correlação foi possível detectar transições de fases quânticas descontínuas e contínuas.

2.4.2 *Modelo tipo cadeia de dímero ortogonal spin 1/2 quântico Ising-Heisenberg*

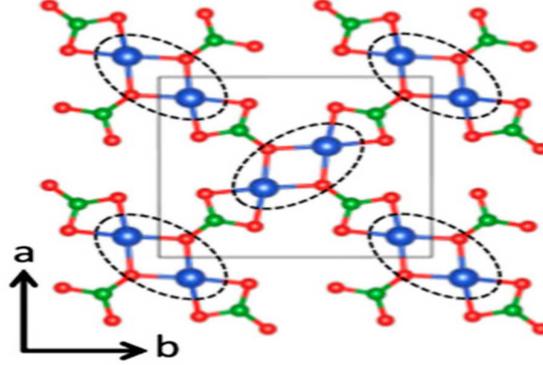
Na literatura existe uma variedade de estudos envolvendo modelos de dímeros ortogonais. Originalmente, o modelo estudado foi o de plaquetas de dímero de spins 1/2 quântico Heisenberg, também conhecido como cadeia ortogonal.

Um dos materiais mais estudados é o $SrCu_2(BO_3)_2$ (policristalino mostrado na figura 2.7). Esse cuprato se apresenta como um novo sistema bidimensional de spin *gap* que pode ser bem descrito pelo modelo de Heisenberg antiferromagnético de spin 1/2 de rede de dímeros ortogonais. Além disso, o estado fundamental pode ser obtido exatamente. Estes sistemas quasi-bidimensionais são topologicamente equivalentes ao modelo teórico proposto por Shastry e Sutherland [108]. Em 2003, Miyahara e Ueda [109] apresentaram uma revisão teórica das propriedades magnéticas desse cuprato, onde mostraram a possibilidade de diversos platôs na curva de magnetização. Em geral, há competição entre a energia cinética e a energia de interação entre os tripletos. De fato, em certas densidades, onde a energia é significativa, as excitações de tripleto formam superestruturas e surgem platôs na curva de magnetização.

Outra variação desses sistemas é a cadeia de dímero ortogonal de spin 1/2 quântico Heisenberg XXZ triangular com e sem spins Ising intermediários. Esse modelo foi investigado por Ohanyan e Honecker [110] usando o método da Matriz Transferência e também foram encontradas platôs na curva de magnetização. Esse trabalho mostrou que sob certas circunstâncias há uma boa concordância entre os dois modelos (com e sem spins tipo Ising intermediários) incluindo os estudos relevantes para as observações experimentais de um efeito magnetocalórico elevado no composto bidimensional $SrCu_2(BO_3)_2$.

Inicialmente, os modelos exatamente solúveis de spins Ising-Heisenberg eram tratados como uma descrição matemática. No entanto, com o avanço no campo da magnetoquímica e na indústria de materiais magnéticos tem sido cada vez mais possível produzir materiais com interações magnéticas muito específicas. Dessa forma, alguns modelos de spins mistos tipo Ising-Heisenberg têm se mostrado muito útil na explicação do comportamento magnético de isolantes reais como, por exemplo, $[(CuL)_2Dy][Mo(CN)_8]$ [112],

Figura 2.7: Representação do composto $SrCu_2(BO_3)_2$ que é descrito pelo modelo de Heisenberg de dímeros ortogonal.



Fonte: Sh. Miyahara e K. Ueda, 2003. Referência [109].

$[Fe(H_2O)(L)][Nb(CN)_8][Fe(L)]$ [113] e $Dy(NO_3)(DMSO)_2Cu(opba)(DMSO)_2$ [114].

Além disso, uma série de polímeros de coordenação isoestrutural $3d-4f$ como, por exemplo, $[Ln(hfac)_2(CH_3OH)_2][Cu(dmg)(Hdmg)]_2$ com $[Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Pr, Nd, Sm, Eu]$, podem ser excelentes representantes experimentais da cadeia de dímero ortogonal de spin $1/2$ Ising-Heisenberg devido à forte anisotropia magnética causada pelos íons. Um exemplo é o caso do polímero formado pelo *dysprosium* com abreviação $[Dy_2Cu_2]_n$ e sua forte anisotropia causada pelo íon Dy^{3+} (ver figura 2.8).

Um caso específico do composto $[Dy_2Cu_2]_n$ foi investigado por Verkholyak e Strečka [111]. Eles consideraram a cadeia de dímero ortogonal de spin $1/2$ quântico com interações intradímero tipo Heisenberg e interdímero tipo Ising na presença de um campo magnético com dois acoplamentos de troca diferentes como mostrado na figura 2.9.

Nesse modelo, a cadeia de spins é descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i, \quad (2.38)$$

com H_{2i+1} e H_{2i} dados da seguinte maneira:

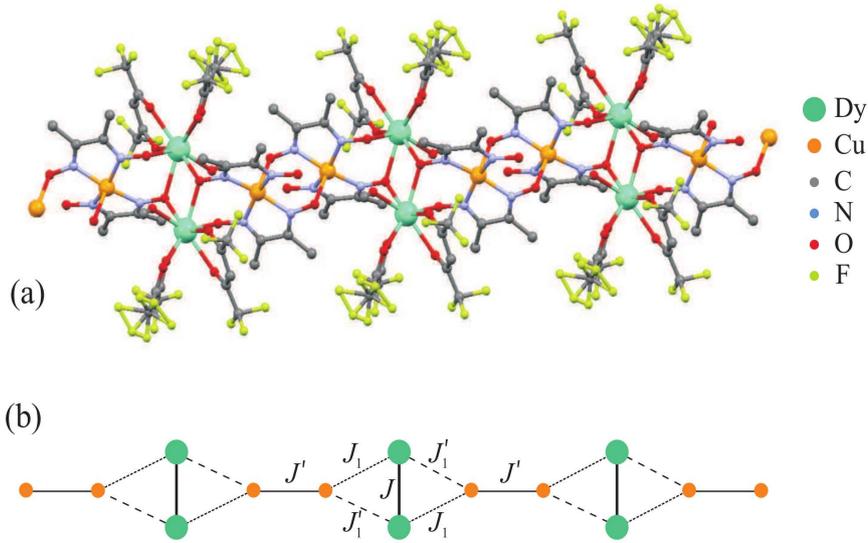
$$H_{2i+1} = J_1[(s_{1,2i}^z + s_{2,2i}^z)s_{1,2i+1}^z + s_{2,2i+1}^z(s_{1,2i+2}^z + s_{2,2i+2}^z)] + J(s_{1,2i+1} \cdot s_{2,2i+1})_\Delta - h(s_{1,2i+1}^z + s_{2,2i+1}^z), \quad (2.39)$$

$$H_{2i} = J(s_{1,2i} \cdot s_{2,2i})_\Delta - h(s_{1,2i}^z + s_{2,2i}^z), \quad (2.40)$$

onde J é a interação intra-dímero anisotrópica de Heisenberg entre os sítios vertical e

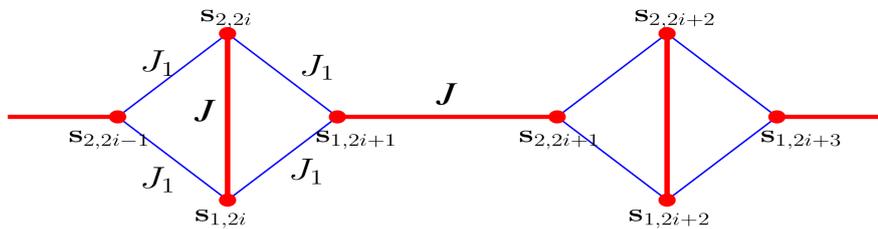
horizontal, Δ é o parâmetro de anisotropia e J_1 é a interação inter-dímero de Ising entre spins de sítios diferentes.

Figura 2.8: (a) Representação da estrutura de cristal da cadeia de polímero bimetálico $[Dy_2Cu_2]_n$; (b) Representação da estrutura magnética $[Dy_2Cu_2]_n$, a qual corresponde à cadeia ortogonal de dímero de spin 1/2 com quatro diferentes trocas entre os íons magnéticos Dy-Dy, Cu-Cu e Dy-Cu.



Fonte: T. Verkholyak e J. Strecka, 2013. Referência [111].

Figura 2.9: Cadeia de dímero ortogonal de spin 1/2 Ising-Heisenberg. Linha grossa (fina) representa a fronteira Heisenberg (Ising).

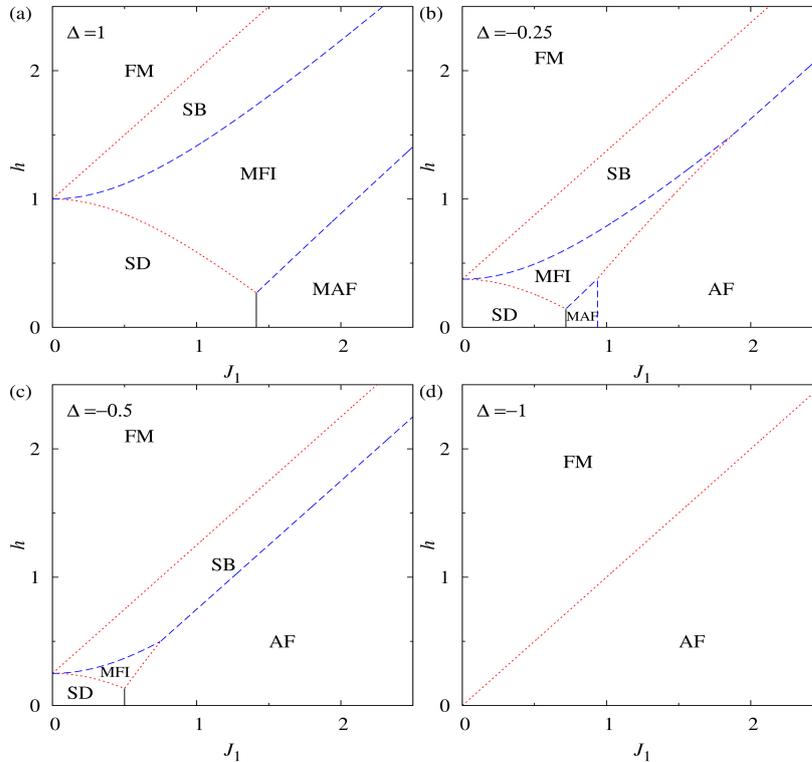


Fonte: T. Verkholyak e J. Strecka, 2013. Referência [111].

Utilizando a técnica de Matriz Transferência os autores obtiveram a expressão exata para a função de partição e propriedades termodinâmicas do modelo. O diagrama de fase do estado fundamental do modelo na presença de um campo se mostrou muito rico com seis fases possíveis. Foi analisado ainda o efeito da anisotropia no acoplamento de *Exchange* de Heisenberg. Sendo que para $\Delta > 0$ (interação intradímero Heisenberg antiferromagnética) o diagrama permanece inalterado qualitativamente, enquanto que para valores de $\Delta < 0$

(interação intradímero Heisenberg ferromagnética) a topologia do diagrama é alterada devido à forte anisotropia na interação intradímero Ising. Ficou evidente que a interação ferromagnética zz intradímero pode levar ao surgimento de novas fases em campo zero, além de alterar substancialmente o diagrama de fase do estado fundamental para campo não nulo como mostrado na figura 2.10.

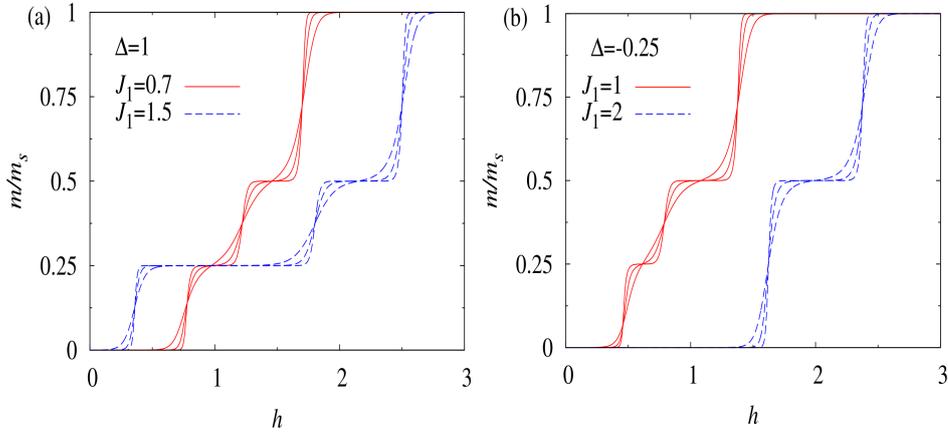
Figura 2.10: Diagrama de fase do estado fundamental da cadeia dímero-ortogonal de spin 1/2 Ising-Heisenberg para $J = 1, 0$, $\Delta = [1, 0; -0, 25; -0, 5; -1, 0]$. As linhas tracejada e pontilhada indicam degenerescências macroscópicas dos monômeros e dímeros da cadeia, respectivamente. Aqui as fases são assim indicadas: FM - fase ferromagnética; SB - fase de ligação escalonada; MFI - fase ferrimagnética modulada; SD - fase dímero singleto única; MAF - fase antiferromagnética modulada; AF - fase antiferromagnética.



Fonte: T. Verkholyak e J. Strecka, 2013. Referência [111].

Além disso, foi observado na curva da magnetização platôs em $1/4$ e $1/2$ da magnetização de saturação, semelhantemente ao modelo Heisenberg puro. No entanto, a principal diferença é no mapeamento da magnetização entre os platôs. O modelo Heisenberg descreve toda a característica da magnetização entre os platôs fracionais e acima do platô $1/2$ há uma mudança contínua da magnetização. Por outro lado, o modelo Ising-Heisenberg mostra apenas o salto instantâneo da magnetização entre os platôs intermediários devido à alta degenerescência macroscópica nos campos críticos. Outra característica importante é o desaparecimento do platô $1/4$ na interação intradímero Heisenberg ferromagnética (ver fig. 2.11).

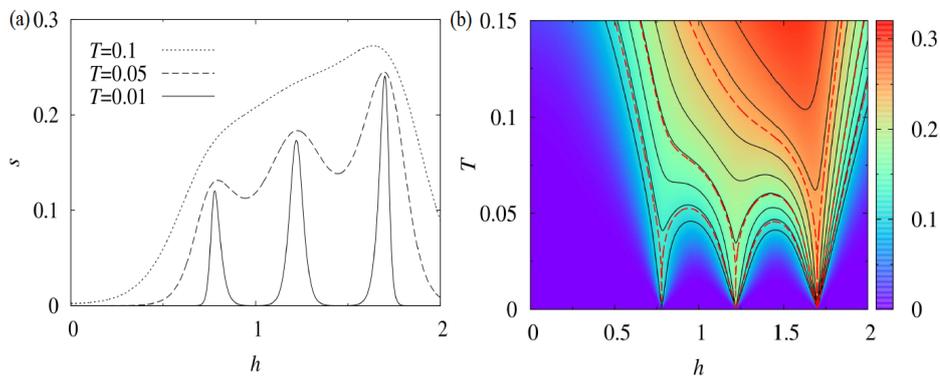
Figura 2.11: A magnetização normalizada com respeito ao seu valor de saturação como uma função do campo magnético para: (a) $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$, $T = [0, 01; 0, 02; 0, 04]$, (b) $J_1 = 1, 0$, $\Delta = -0, 25$, $T = [0, 01; 0, 02; 0, 04]$.



Fonte: Figura adaptada da referência [111].

Por fim, analisando a dependência da entropia com o campo e a curva de isoentropia (ver figura 2.12) os autores observaram um pronunciado efeito magnetocalórico próximo aos campos críticos. Os efeitos de frustração de spins e do campo magnético sobre a temperatura levam ainda a um complexo comportamento do calor específico em baixas temperaturas.

Figura 2.12: (a) A entropia por sítio em função do campo magnético com $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$ e $J_1 = 0, 7$. (b) Um *density plot* da entropia como uma função do campo magnético e temperatura com $J = 1, 0$, $\Delta = 1, 0$ e $J_1 = 0, 7$. A curva com entropia constante corresponde a $S = [0, 1; 0, 125; \dots; 0, 3]$ (linha sólida) e a $S = [0, 120; 0, 1732; 0, 2406]$ (linha tracejada).



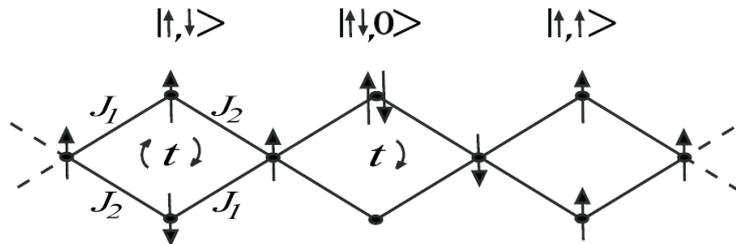
Fonte: Figura adaptada da referência [111].

2.4.3 Modelo de Spins Híbridos com Spins Ising Localizados e Elétrons Móveis

Uma outra classe de modelos de spins interessantes são os sistemas decorados de Ising. Nesses sistemas as propriedades termodinâmicas podem ser mapeadas utilizando transformações algébricas em redes de Ising puras. O mais notável é que esse sistema decorador pode ser composto por spins do tipo Ising e/ou Heisenberg, clássico e/ou quântico [115, 116, 117, 118, 119, 120, 121]. Mais recentemente, tem sido introduzidos dímeros quânticos entre os spins tipo Ising nodais formando sistemas com diferentes geometrias [114, 122, 123, 124, 125, 126].

Dentro desse contexto, se destacam os sistemas interagentes de spins-elétrons com topologia diamante. Estruturas magnéticas como $A_3Cu_3(PO_4)_4$ com $A = Ca, Sr, Cu_3(TeO_3)_2Br_2, K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4, Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ (azurite) e $Cu_3(OH)_5(NO_3)$ (likasite) são representantes experimentais do modelo de cadeia tipo diamante de spin 1/2 Heisenberg em várias versões. No caso dos minerais azurite e likasite o modelo apresenta para elevados campos magnéticos dois platôs fracionais, 1/3 [127] e 2/3 [128] na magnetização de saturação, e pico duplo no calor específico e na susceptibilidade. Esses resultados é da relação entre frustração e flutuações quânticas. Usualmente, frustrações são introduzidas em modelos de spins considerando interações competitivas entre spins vizinhos.

Figura 2.13: Representação da cadeia diamante distorcida composta por spins nodais tipo Ising localizados. Nos sítios intersticiais estão os elétrons móveis com amplitude de probabilidade de *hopping* t . Além disso, é encontrado curvas de magnetização evidenciando a existência de platôs e picos duplos no calor específico.



Fonte: M. S. S. Pereira, 2008. Referência [129].

Em 2008, Pereira e colaboradores [129] investigaram as propriedades termodinâmicas de uma cadeia tipo diamante distorcida, onde os sítios nodais são spins tipo Ising localizados e nos sítios intersticiais estão elétrons móveis na presença de um campo externo, como mostrado na figura 2.13. Nesse caso, as frustrações são induzidas pela energia cinética associada à mobilidade dos elétrons que compõem o dímero, representada por termo de *hopping*. Usando diagonalização exata e transformação iteração-decoração, os autores investigaram o diagrama de fases, a dependência da magnetização, do calor específico e da

susceptibilidade com a temperatura como também com o campo. Foi observado um platô na curva de magnetização a $1/3$ da magnetização de saturação relacionado às transições entre os quatro possíveis estados fundamentais. Para alguns valores de *hopping* o platô em $1/3$ da magnetização ocorre em valores finitos do campo externo. Além disso, as funções resposta (calor específico e susceptibilidade) mostram a assinatura de competição entre os estados fundamentais possíveis (ver figura 2.13).

Posteriormente, esses mesmos autores mostraram que esse modelo apresenta um pronunciado efeito magnétocalórico [130]. Em particular, tem sido reportado um grande efeito magnetocalórico em modelos de spins híbridos onde a frustração cineticamente induzida está presente [130, 131].

Mais recentemente, Torrico e colaboradores [132] estudaram um sistema similar. Eles investigaram uma cadeia diamante com spins Ising localizados e elétrons móveis, mas as interações entre os spins Ising e os sítios intersticiais eram iguais, ou seja, uma cadeia diamante isotrópica na presença de um campo. Usando método de Matriz Transferência, os autores mostraram que o diagrama de fase do estado fundamental apresenta duas fases clássicas e uma quântica.

Além disso, foi encontrado um platô de $1/3$ da magnetização de saturação e um comportamento reentrante na correlação. O estudo das funções de correlação pode indicar a influência das flutuações térmicas no comportamento das correlações spin-spin e, conseqüentemente, inferir sobre as frustrações de spin. Foi analisado o emaranhamento quântico e frustração de spin do sistema. No estado fundamental, o emaranhamento quântico aparece apenas dentro de uma fase paramagnética frustrada insaturada, enquanto as flutuações térmicas podem promover algum grau de emaranhamento quântico acima dos estados fundamentais não frustrados com arranjos paramagnéticos saturados ou arranjos ferrimagnéticos clássicos. O resultado mais interessante desse trabalho foi o fato de que o emaranhamento fermiônico entre os elétrons móveis que saltam nos sítios intersticiais e a frustração de spin, cineticamente induzida, são fenômenos relacionados, porém independentes.

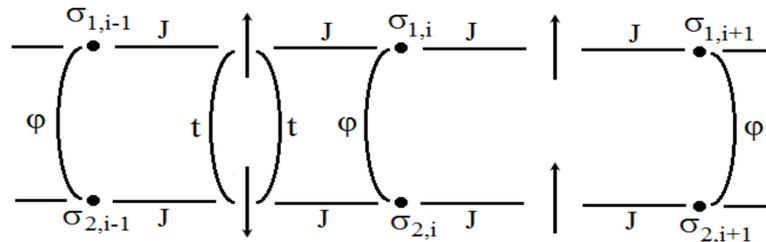
Como vimos, magnetos frustrados apresentam propriedades físicas muito interessantes. Em particular, o interesse nesses materiais foi renovado quando Aharony e colaboradores [133] sugeriram que os efeitos da frustração desempenham papel importante na explicação da supercondutividade em altas temperaturas em cerâmicas a base de cobre [134, 135].

Dentro desse contexto, se destacam os modelos de escada de spins. Esses modelos são definidos como n cadeias de spins paralelas com ligações entre elas de forma que o acoplamento entre as cadeias é comparável ao acoplamento ao longo dos spins da cadeia [136]. Para tais modelos com número par de cadeias é esperado um *gap* no estado fundamental, ao passo que escadas com um número ímpar de cadeias não possuem *gap* de spin [137, 138]. Aliado a isso, a injeção de buracos em escadas de número ímpar de cadeias também podem levar à supercondutividade. Assim, os sistemas escadas possibilitam o

estudo da dinâmica de spin e de cargas, bem como sua relação com os *gap* de spins permitindo um melhor entendimento do diagrama de fases dos cupratos supercondutores de alta temperatura [139].

Muito recentemente, Carvalho e colaboradores [140] introduziram um modelo de escada de spins híbridos, exatamente solúvel, incluindo spins nodais localizados Ising e elétrons móveis que podem saltar entre as cadeias da escada conforme mostra a figura 2.14. Nesse trabalho os autores mostraram que a competição entre a interação direta ferromagnética intercadeia e o acoplamento antiferromagnético, cineticamente induzido pelo *hopping* dos elétrons móveis, induz o surgimento de correlações frustradas de spin em temperaturas finitas. Além disso, verificaram a existência de fases emaranhadas.

Figura 2.14: Modelo de escada de spins híbridos.



Fonte: Rosa C. P. Carvalho, 2016. Referência [140].

2.5 Emaranhamento Quântico

Muitos dos fenômenos mais intrigantes da mecânica quântica estão relacionados ao denominado emaranhamento quântico que revela correlações não-locais em sistemas quânticos que não podem ser quantificadas classicamente [141, 142]. Como vimos anteriormente, o estudo do emaranhamento tem ganhado interesse renovado com o avanço da ciência da informação quântica [82], uma vez que os estados emaranhados desempenham papel crucial na área de processamento quântico [48], teletransporte [51, 52], criptografia [49], entre outros.

A primeira abordagem sobre o emaranhamento foi feita por Einstein, Podolsky e Rosen [143] em um artigo que deu origem ao famoso *Paradoxo EPR*. Schrödinger [144] descreve o emaranhamento como: “Quando dois sistemas, cujos estados conhecemos através de seus representantes (função de onda), entram em interação física temporária devido à forças conhecidas entre elas e, depois de um tempo de influência mútua, os sistemas voltam a se separar, então eles não podem mais ser descritos da mesma forma que anteriormente, a saber, associados a cada um deles um representante próprio. Através da interação os dois representantes se tornam emaranhados.”

Assim, supondo que dois estados puros $|\varphi_A\rangle$ e $|\varphi_B\rangle$, pertencentes a duas partículas A e B, por exemplo, após interagirem mutuamente por um determinado tempo são separadas espacialmente. Após a separação, o estado global do sistema pode ser dado por um estado da forma $|\varphi\rangle = |\varphi_A\rangle \otimes |\varphi_B\rangle$. Nesse caso, a representação dos estado de uma partícula não é alterada ao realizar medidas na outra partícula. Por outro lado, poderíamos ter, após a interação, um estado global que não pode ser fatorizado em estados puros, ou seja, que não pode ser escrito como um produto de estados puros. Dessa forma, teríamos um estado emaranhado. Um bom exemplo de estados emaranhados são os estados de Bell:

$$|\varphi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|++\rangle \pm |+-\rangle); \quad |\varphi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle \pm |-+\rangle). \quad (2.41)$$

Como pode ser visto pela equação 2.41, não é possível decompor os estados de Bell em um produto tensorial de vetores do subespaço de Hilbert. Essa impossibilidade é característica de estados emaranhados devido às correlações quânticas.

Uma vez aceita a importância do emaranhamento, sobretudo para ciência da informação quântica, é necessário quantificá-lo. Contudo, a determinação da separabilidade de um estado quântico não é uma tarefa fácil e, conseqüentemente, a constatação se um estado é ou não emaranhado é um grande desafio. Felizmente, para sistemas de dois níveis (um par de qubits), foi demonstrado uma expressão analítica para quantificar o emaranhamento. Esse emaranhamento foi chamado por Bennett e colaboradores [63] de *emaranhamento de formação*.

Fisicamente, o emaranhamento de formação é representado pela quantidade mínima de singletos necessários para construir o estado quântico [145]. Ou ainda, como define Rigolin [146], dada uma matriz densidade ρ que descreve o sistema de dois qubits, o emaranhamento de formação é o emaranhamento médio dos estados puros da decomposição de ρ minimizado sobre todas as possíveis decomposições. Wootters e colaboradores [147, 148] mostraram que o emaranhamento de formação é uma função monotônica de uma grandeza denominada de *concorrência* que é usada como uma medida do grau de emaranhamento do sistema. A seguir discutiremos um pouco mais sobre essa grandeza. Vale ressaltar que para descrever sistemas quânticos usamos o operador densidade ρ tanto para estados puros como para estados mistos.

2.5.1 Estados Puros

Para estados puros, os quais são estados quânticos bem definidos, o operador densidade é representado como:

$$\rho = |\varphi\rangle \langle\varphi|, \quad (2.42)$$

o qual possui a propriedade de ser normalizado (conservação de probabilidade) com $tr(\rho) = \sum \langle \sigma | \rho | \sigma \rangle = 1$, além de ser um projetor $\rho^2 = \rho$.

O emaranhamento $E(\varphi) = \mathcal{E}(\mathcal{C})$ de um estado puro é calculado através da entropia de von Neumann [147, 148]:

$$E(\varphi) = -tr(\rho_A \log_2 \rho_A) = -tr(\rho_B \log_2 \rho_B) = -\lambda_i \log_2 \lambda_i, \quad (2.43)$$

onde A é o subsistema, ρ_A é o traço parcial de $|\varphi\rangle\langle\varphi|$ sobre o subsistema B com ρ_B definido similarmente e λ_i são os autovalores não nulos da matriz densidade.

Para um estado puro $|\varphi_i\rangle = a|++\rangle + b|+-\rangle + c|-+\rangle + d|--\rangle$ de dois qubits a concorrência \mathcal{C} é definida como [147, 148]:

$$\mathcal{C} = \frac{|\langle\varphi|\tilde{\varphi}\rangle|}{\langle\varphi|\varphi\rangle}, \quad (2.44)$$

onde $|\tilde{\varphi}\rangle$ é a operação spin-flip², $|\tilde{\varphi}\rangle = \sigma_y |\varphi^*\rangle$, sendo $|\varphi_i^*\rangle$ o complexo conjugado de $|\varphi\rangle$ e σ_y a matriz de Pauli escrita para dois spins como: $\sigma_y = -|++\rangle\langle--| + |+-\rangle\langle-+| + |-+\rangle\langle+-| - |--\rangle\langle++|$. Assim, temos:

$$\mathcal{C} = |\langle\varphi|\sigma_y \otimes \sigma_y |\varphi^*\rangle| = 2|ad - bc|, \quad (2.45)$$

com a, b, c e d reais e não negativos.

A concorrência varia de zero a um. Quando $\mathcal{C} = 0$ o estado é não emaranhado, $0 < \mathcal{C} < 1$ o estado é emaranhado e $\mathcal{C} = 1$ o estado é maximamente emaranhado.

Para calcular o emaranhamento de um sistema de dois qubits de partículas de spins 1/2, no estado puro, vamos considerar a matriz densidade parcial do subsistema A dada por:

$$\rho^{(A)} = tr \rho^{(A)} = \sum_{\sigma_2} \langle \sigma_2 | \rho | \sigma_2 \rangle. \quad (2.46)$$

Tomando o traço parcial temos:

$$\rho^{(A)} = \begin{pmatrix} aa^* + bb^* & ac^* + bd^* \\ ca^* + db^* & cc^* + dd^* \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

²Spin-flip é uma função aplicável tanto em vetores de estado como para matrizes de densidade de um número arbitrário de qubits.

A equação característica da matriz densidade parcial 2.47, é dada por:

$$\lambda^2 - (|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2)\lambda + (|a|^2 + |b|^2)(|c|^2 + |d|^2) - |(a^*c + bd^*)|^2 = 0, \quad (2.48)$$

onde seus autovalores são:

$$\lambda_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\tilde{c}}}{2}. \quad (2.49)$$

Aqui $\tilde{c} = (|a|^2 + |b|^2)(|c|^2 + |d|^2) - |(a^*c + bd^*)|^2 = |a^*d - bc^*|^2$. Dessa forma, segundo a equação 2.45 podemos escrever a concorrência para um estado puro da seguinte maneira:

$$C = \sqrt{4\tilde{c}}. \quad (2.50)$$

2.5.2 Estados Mistos

Para estados mistos, estados que não são bem definidos, temos uma mistura estatística de estados:

$$\rho = \sum_i p_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|, \quad (2.51)$$

de forma que $|\varphi_i\rangle$ indica o estado do sistema e p_i sua probabilidade, sendo $\sum p_i = 1$ e $|\varphi_i\rangle = \sum_j c_j |\varphi\rangle$. Nesse caso, o operador densidade também é normalizado, no entanto, não é um projetor $\rho^2 \neq \rho$.

Para esses estados, temos que o emaranhamento de formação $E_{0F}(\rho)$ [147, 148] é dado por:

$$E_{0F}(\rho) = \min \sum_i p_i E(\varphi_i), \quad (2.52)$$

onde o mínimo é para desprezar as correlações clássicas presentes na mistura estatística. No entanto, essa operação torna inviável o cálculo analítico. Entretanto, para sistemas de dois qubits temos uma expressão analítica para calcular o emaranhamento através dos autovalores λ_i da matriz $R = \rho \cdot (\sigma_y \otimes \sigma_y) \cdot \rho^* \cdot (\sigma_y \otimes \sigma_y)$ [148] da seguinte maneira:

$$C(\rho) = \max \left\{ 0, \sqrt{\lambda_1} - \sqrt{\lambda_2} - \sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_4} \right\}, \quad (2.53)$$

com $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4$.

Para determinar os elementos da matriz densidade de um sistema de dois qubits vamos a princípio escrever uma matriz densidade 2×2 em termos das matrizes de Pauli,

$$\rho = \begin{pmatrix} x & y \\ y^* & z \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Lembrando que o $tr \rho = 1$ e $\langle \sigma_a \rangle = tr(\sigma_a \rho)$, temos:

$$x + z = 1; \quad \langle \sigma_x \rangle = y^* + y; \quad \langle \sigma_y \rangle = -i(y^* - y); \quad \langle \sigma_z \rangle = x - z. \quad (2.56)$$

Portanto,

$$\rho = \begin{pmatrix} |+\rangle & |-\rangle \\ \frac{1+\langle \sigma_z \rangle}{2} & \frac{\langle \sigma_x \rangle - i\langle \sigma_y \rangle}{2} \\ \frac{\langle \sigma_x \rangle + i\langle \sigma_y \rangle}{2} & \frac{1-\langle \sigma_z \rangle}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

A matriz 2.57 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{I}{2} + g_z \sigma_z + g_x \sigma_x + g_y \sigma_y. \quad (2.58)$$

De forma análoga, podemos escrever uma matriz densidade 4×4 para dois spins:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{I}{4} + [g_z^{(1)} \sigma_z^{(1)} I^{(2)} + g_x^{(1)} \sigma_x^{(1)} I^{(2)} + g_y^{(1)} \sigma_y^{(1)} I^{(2)} + g_z^{(2)} I^{(1)} \sigma_z^{(2)} + g_{zz} \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)} + g_{xz} \sigma_x^{(1)} \sigma_z^{(2)} \\ &+ g_{yz} \sigma_y^{(1)} \sigma_z^{(2)} + g_x^{(2)} I^{(1)} \sigma_x^{(2)} + g_{zx}^{(2)} \sigma_z^{(1)} \sigma_x^{(2)} + g_{xx} \sigma_x^{(1)} \sigma_x^{(2)} + g_{yx} \sigma_y^{(1)} \sigma_x^{(2)} + g_y^{(2)} I^{(1)} \sigma_y^{(2)} \\ &+ g_{zy} \sigma_z^{(1)} \sigma_y^{(2)} + g_{xy} \sigma_x^{(1)} \sigma_y^{(2)} + g_{yy} \sigma_y^{(1)} \sigma_y^{(2)}], \end{aligned} \quad (2.59)$$

onde os termos $g_{\alpha\beta} = \langle S_1^\alpha S_2^\beta \rangle$ são as correlações. Devido à simetria nos termos cruzados do Hamiltoniano temos que $g_{xy} = g_{xz} = g_{yz} = 0$. Temos ainda $g_{xx} = g_{yy}$ por causa do termo de anisotropia do Hamiltoniano ser o mesmo para x e y, além de termos $g_x = g_y = 0$ devido à invariância translacional $\delta S_\alpha = \frac{1}{2} \langle S_1^\alpha - S_2^\alpha \rangle = 0$. Assim, obtemos a matriz densidade para um sistema de duas partículas de spins 1/2 [149]:

$$\rho = \begin{pmatrix} |++\rangle & |+-\rangle & |-\rangle & |--\rangle \\ \frac{1}{4} + M_z + g_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} - g_{zz} & g_{xx} + g_{yy} & 0 \\ 0 & g_{xx} + g_{yy} & \frac{1}{4} - g_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} - M_z + g_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

onde $M_\alpha = \frac{1}{2} \langle S_1^\alpha + S_2^\alpha \rangle$ é a magnetização. De forma generalizada podemos escrever:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{22} & \rho_{23} & 0 \\ 0 & \rho_{32} & \rho_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Assim, a matriz R pode ser explicitamente escrita da seguinte forma:

$$R = \begin{pmatrix} \rho_{11}\rho_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{23}^2 + \rho_{22}\rho_{33} & \rho_{23}\rho_{22} + \rho_{22}\rho_{32} & 0 \\ 0 & \rho_{33}\rho_{23} + \rho_{32}\rho_{33} & \rho_{33}\rho_{22} + \rho_{32}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_{11}\rho_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Sendo $\rho_{22} = \rho_{33}$ e $\rho_{23} = \rho_{32}$ podemos escrever:

$$R = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x & y & 0 \\ 0 & y & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}. \quad (2.63)$$

De forma que seus autovalores são $\lambda = a$ e $\lambda_\pm = x \pm y$. Assim, finalmente podemos escrever a expressão da concorrência para um estado misto como:

$$\mathcal{C}(\rho) = 2 \max \{0, |\rho_{23}| - \sqrt{\rho_{11}\rho_{44}}\} = \max \left\{ 0, 4|g_{xx}| - 2\sqrt{\left(\frac{1}{4} + g_{zz}\right)^2 - (M_z)^2} \right\}, \quad (2.64)$$

onde $\rho_{23} = g_{xx} + g_{yy}$, $\rho_{11} = \frac{1}{4} + M_z + g_{zz}$ e $\rho_{44} = \frac{1}{4} - M_z + g_{zz}$. Aqui g_{xx} e g_{zz} representam as correlações dos spins de Heisenberg nas direções x e z , respectivamente. M_z é a magnetização na direção z .

Capítulo 3

ESTUDO ANALÍTICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E EMARANHAMENTO QUÂNTICO DE UM MODELO PARA COMPLEXO HETEROTRIMETÁLICO DE SPIN

1/2

Nos capítulos anteriores, vimos que alguns comportamentos de sistemas de spins de baixa dimensionalidade têm atraído grande atenção dos pesquisadores. Em particular, modelos de spins híbridos podem apresentar propriedades importantes como efeito magnetocalórico e emaranhamento quântico.

Nesse capítulo, apresentaremos a contribuição desse trabalho de dissertação na pesquisa em campos magnéticos de baixa dimensionalidade. Em particular, estamos interessados em modelos que possam resgatar aspectos presentes em complexos heterometálicos. Por isso, inicialmente faremos uma breve discussão sobre esses compostos. Em seguida, descreveremos nosso modelo e analisaremos algumas de suas propriedades físicas.

3.1 Complexos Heterometálicos

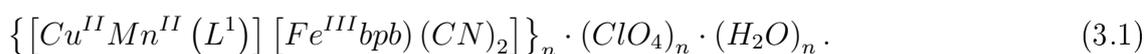
O interesse na química de complexos polinucleares decorre da rica variedade de suas propriedades que os tornam muito atraentes como materiais a serem utilizados em sistemas porosos, catalisadores, dispositivos foto e eletroluminescentes, além de materiais magnéticos [150]. A presença de dois ou mais íons paramagnéticos dentro da mesma molécula com uma topologia de spin específica leva ao surgimento de fenômenos magnéticos interessantes como o ferromagnetismo e ferrimagnetismo [151], além da possibilidade de formar magnetos com elevada temperatura de transição T_c [152].

Contudo, complexos heterometálicos contendo três diferentes íons paramagnéticos

(complexos heterotrimetálicos) são raros, pois a síntese desses materiais não é trivial. O primeiro composto contendo três portadores de spins $3d$ foi sintetizado por Chaudhuri e colaboradores [153]. Em 2002, Madalan e colaboradores [154] conseguiram produzir o primeiro composto trimetálico com spins diferentes ($2p - 3d - 4f$). Esses compostos são particularmente importantes para o magnetismo molecular, pois as interações de troca (*Exchange*) entre os três íons metálicos diferentes pode gerar propriedades magnéticas fascinantes e complexas.

Com o avanço na síntese desses materiais muitas investigações sobre o comportamento magnético de compostos heterotrimetálicos têm sido realizadas. Em particular, destaca-se o trabalho realizado por Wang e colaboradores [1] em 2010. Eles analisaram dois complexos heterotrimetálicos $1D$ com cianeto e ponte de fenolato. São eles:

i) Composto 1



ii) Composto 2



onde ($bpb^{2-} = 1, 2 - Bi(pyridine - 2 - carboxamido)benzenato$). Esses compostos foram preparados baseados no método de *construção em blocos*¹ de cianeto $K[M(bpb)(CN)_2]$ [$M = Fe(III)eCr(III)$] juntamente com a base Schiff macrocíclica (precursor) $[CuMn(L^1) \cdot (ClO_4)_2]$.

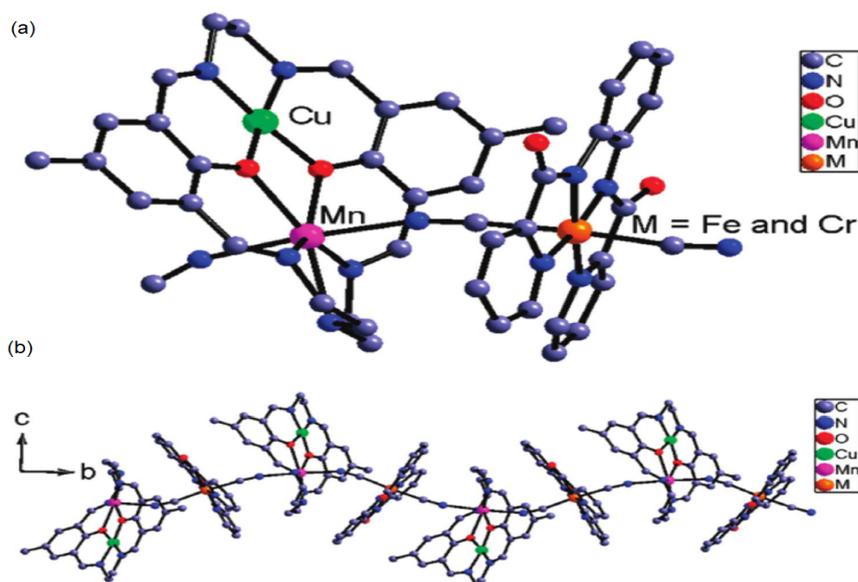
A figura 3.1 mostra o desenho esquemático dos compostos heterotrimetálicos investigados por Wang. Na figura 3.1a o íon de Cu(II) (verde) está ligado ao íon do Mn(II) (rosa) através de dois átomos de oxigênio (vermelho), sendo a ligação deste com o cobre fraca devido à distância entre eles. Por outro lado, o íon de Cu(II) está ligado a dois átomos de nitrogênio (azul), enquanto o íon de Mn(II) está ligado a três átomos de nitrogênio no plano e a dois átomos de nitrogênio no eixo. Por fim, a coordenação dos íons de Fe(III) ou Cr(III) é formada por quatro átomos de nitrogênio e dois átomos de carbono (cinza).

Os íons dos compostos 1 e 2 possuem os seguintes valores de spin: $S = 1/2$ para o íon de Cu(II) e $S = 5/2$ para o íon de Mn(II) para ambos compostos; $S = 1/2$ para o íon de Fe(III) e $S = 3/2$ para o íon de Cr(III) com $g=2,00$.

O estudo da susceptibilidade magnética para os dois compostos foi realizado dentro de uma faixa de temperatura de $2,0K$ a $300,0K$ sob efeito de um campo magnético externo de $2000Oe$. A figura 3.2 mostra que o comportamento da susceptibilidade magnética é

¹Para um melhor entendimento sobre técnicas de síntese, ler referência [1].

Figura 3.1: a) O esquema de coordenação dos compostos heterotrimetálicos **1** e **2** com um ânion perclórico e uma molécula de água omitida por clareza e b) uma estrutura de cadeia única infinita 1D.



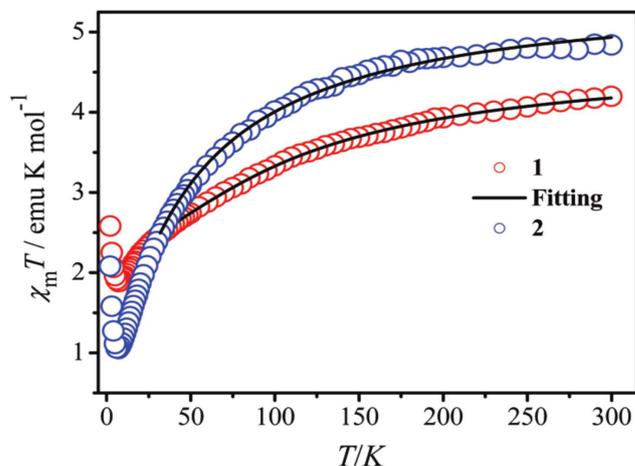
Fonte: S. Wang *et. al.*, 2011. Referência [1].

semelhante tanto para o composto **1** como para o composto **2**. Os resultados indicam que os dois compostos seguem a Lei de Curie-Weiss acima de $30K$, apresentando interação antiferromagnética confirmada pelas constantes de Weiss negativas. Ainda foi possível observar uma interação ferromagnética abaixo de $7K$. Esses dois compostos foram os primeiros exemplos de complexos heterotrimetálicos de spins portadores $3d$ ($3d-3d-3d$) a apresentarem comportamento antiferromagnético.

A análise de outros complexos heterometálicos também mostram um comportamento magnético intrigante. Andruh e colaboradores [155] investigaram o complexo heterotrimetálico $[(LCuMn(H_2O))(Cr(phen)(C_2O_4)_2)](ClO_4) \cdot H_2O$, mostrado na figura 3.3. Eles mostraram que a susceptibilidade magnética decaí monotonicamente com a diminuição da temperatura, passando por um platô (pouco evidente) em $30K$ e então decaí abruptamente. Os autores atribuem tal comportamento magnético ao fato do íon de Cr^{III} não interagir com íon Cu^{II} através da ponte de oxalato.

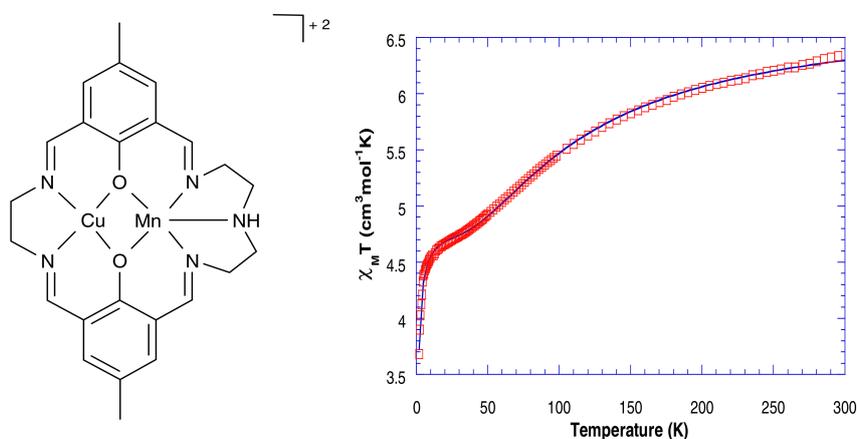
Diante do que foi exposto, investigar as propriedades magnéticas desses compostos magnéticos pode ajudar no desenvolvimento das ciências dos materiais. A seguir, apresentaremos nossa contribuição ao estudo de propriedades físicas importantes em modelos de spins que guardam algumas características de complexos heterotrimetálicos. Inicialmente, descreveremos nosso modelo seguido da análise detalhada do diagrama de fase do estado fundamental. Por fim, investigaremos os processos de magnetização, bem como o comportamento do calor específico e possível emaranhamento do modelo.

Figura 3.2: Dependência da susceptibilidade $\chi_m T$ com a temperatura para os compostos **1** e **2**.



Fonte: S. Wang *et. al.*, 2011. Referência [1].

Figura 3.3: Esquema do composto heterotrimetálico investigado e gráfico de χT versus temperatura para o mesmo complexo. A linha sólida representa o melhor ajuste.



Fonte: Figura adaptada da referência [155].

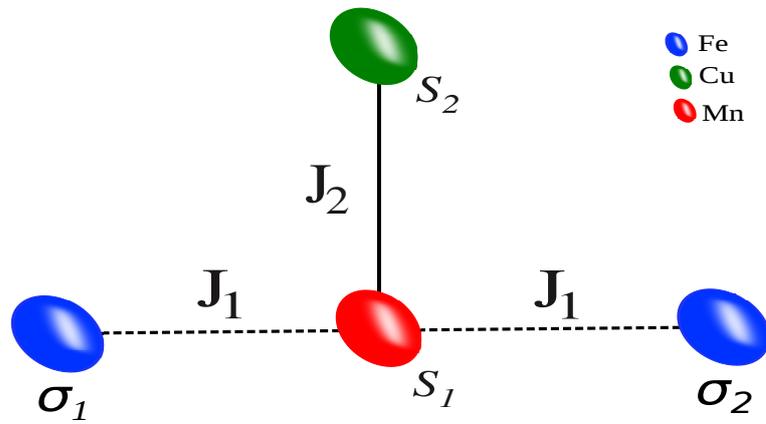
3.2 Modelo do Complexo Heterotrimetálico de Spins 1/2

O objeto de estudo desse trabalho foi um modelo de spins 1/2 que tenta resgatar algumas características do complexo heterotrimetálico unidimensional investigado experimentalmente por Wang e colaboradores [1].

A representação do nosso modelo é apresentada na figura 3.4, onde a ligação entre o Manganês (II)(d^5) e o Cobre (II)(d^9) do composto original feita transversalmente através

da ponte de fenolato é simulada por uma ligação tipo Heisenberg (linha contínua). Ao longo da cadeia temos a ligação entre o Ferro (III)(d^5) e o Manganês (II) feita longitudinalmente intermediada pelo grupo cianogênio, descrita por uma interação tipo Ising (linha tracejada).

Figura 3.4: Representação do modelo do composto heterotrimetálico de spin 1/2. Os sítios nodais $\sigma_{1,2}$ (azul) e os sítios intersticiais S_1 (vermelho) e S_2 (verde) representam íons de Fe , Mn e Cu , respectivamente. A linha contínua representa uma interação tipo Heisenberg e a linha tracejada uma interação tipo Ising.



Fonte: Autora, 2017.

Dessa forma, temos um modelo de spins híbridos Ising-Heisenberg que captura alguns aspectos de complexos heterotrimetálicos já investigados experimentalmente na literatura. Nesse modelo o sítio S_1 representa o íon de Cu^{II} , o sítio S_2 representa o íon de Mn^{II} e os sítios $\sigma_{1,2}$ representam os íons de Fe^{III} . A interação de troca entre os sítios S_1 e S_2 descrita por J_2 é do tipo Heisenberg, enquanto as interações entre os sítios $\sigma_{1,2}$ e S_1 são do tipo Ising descritas por J_1 .

O Hamiltoniano geral desse modelo na presença de um campo magnético externo considerando condições periódicas de contorno é dado por:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_i^N S_{i,1}^z (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) - J_2 \sum_i^N (\vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i,2})_{\Delta} - \frac{h_1}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) - h_2 \sum_i^N S_{i,1}^z - h_3 \sum_i^N S_{i,2}^z, \quad (3.3)$$

onde h_1 , h_2 e h_3 são os campos externos aplicados nos sítios descritos anteriormente.

Considerando que os sítios intersticiais $\vec{S}_{1,2}$ são ocupados por spins tipo Heisenberg, então:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & -J_1 \sum_i^N S_{i,1}^z (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) - \frac{J_2 \Delta}{2} (S_{i,1+} S_{i,2-} + S_{i,1-} S_{i,2+}) - J_2 S_{i,1}^z \cdot S_{i,2}^z \\
& - \frac{h_1}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) - h_2 \sum_i^N S_{i,1}^z - h_3 \sum_i^N S_{i,2}^z,
\end{aligned} \tag{3.4}$$

onde Δ é o termo de anisotropia dos spins Heisenberg na direção XY, h_i representa os campos magnéticos agindo em cada sítio e é definido em função do momento magnético μ_i de cada spin com $h_i = \mu_i h$. O fator $1/2$ que acompanha a interação do campo magnético com os spins nodais é o número de coordenação da rede.

O termo de Heisenberg anisotrópico pode ser calculado através dos operadores de levantamento S_+ e abaixamento S_- , dados por:

$$S_+ = S_x + iS_y, \tag{3.5}$$

$$S_- = S_x - iS_y. \tag{3.6}$$

Assim, podemos reescrever as equações 3.5 e 3.6 da seguinte maneira:

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}, \tag{3.7}$$

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}. \tag{3.8}$$

Durante todo o desenvolvimento desse trabalho utilizamos os seguintes valores para os momentos magnéticos: $\mu_1 = 1, 2$ (ferro), $\mu_2 = 5, 0$ (manganês) e $\mu_3 = 1, 1$ (cobre).²

Com o intuito de investigar o diagrama de fase apresentaremos a seguir as autoenergias e autovalores do modelo.

²Tais valores foram determinados a partir da seguinte equação $\mu^z = g\mu_B m_s$, onde g é o fator g , μ_B é o magneton de Bohr e $m_s = \pm 1/2$ é o momento magnético do spin projetado na direção z. Os valores experimentais para $g_{Fe^{3+}} = 2, 4$, $g_{Mn^{2+}} = 10$ e $g_{Cu^{2+}} = 2, 2$ estão de acordo com a literatura usual da área. Assim, por exemplo, para o Manganês (II) temos: $\mu_{Mn}^z = 10\mu_B(\pm 1/2) = \pm 5\mu_B$.

3.2.1 Autoenergias e Autovetores

Para estudarmos as propriedades termodinâmicas do modelo do composto heterotrimetalico vamos construir a matriz do Hamiltoniano (eq. 3.4) para uma célula da cadeia unidimensional, considerando a princípio os spins nodais $\sigma_{1,2}$ fixos e explorando as quatro combinações de configurações possíveis dos spins intersticiais $S_{1,2}$. Dessa forma, o Hamiltoniano total do modelo pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar_1}{2} (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) + \mathcal{H}'_i \right), \quad (3.9)$$

onde

$$\mathcal{H}'_i = -J_1 S_{i,1}^z (\sigma_i^z + \sigma_{i+1}^z) - \frac{J_2 \Delta}{2} (S_{i,1+} S_{i,2-} + S_{i,1-} S_{i,2+}) - J_2 S_{i,1}^z \cdot S_{i,2}^z - \hbar_2 S_{i,1}^z - \hbar_3 S_{i,2}^z. \quad (3.10)$$

As projeções dos spins são dadas por:

$$S_{1z} |m_1, m_2\rangle = \hbar m_1 |m_1, m_2\rangle, \quad (3.11)$$

$$S_{2z} |m_1, m_2\rangle = \hbar m_2 |m_1, m_2\rangle, \quad (3.12)$$

$$S_{1\pm} |m_1, m_2\rangle = \hbar \sqrt{S_1(S_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |m_1 \pm 1, m_2\rangle, \quad (3.13)$$

$$S_{2\pm} |m_1, m_2\rangle = \hbar \sqrt{S_2(S_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |m_1, m_2 \pm 1\rangle. \quad (3.14)$$

A base local utilizada é a de spins 1/2, onde cada spin tem apenas duas configurações possíveis *up* (\uparrow) ou *down* (\downarrow). A matriz do Hamiltoniano \mathcal{H}'_i na base local $\{|m_{S_1}, m_{S_2}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}$ dos spins intersticiais com os spins nodais fixos é:

$$\mathcal{H}'_i = \begin{pmatrix} -\frac{J_2}{4} - \frac{\tilde{\hbar}_2}{2} - \frac{\hbar_3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{J_2}{4} + \frac{\tilde{\hbar}_2}{2} + \frac{\hbar_3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{J_2}{4} - \frac{\tilde{\hbar}_2}{2} + \frac{\hbar_3}{2} & -\frac{J_2 \Delta}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{J_2 \Delta}{2} & \frac{J_2}{4} + \frac{\tilde{\hbar}_2}{2} - \frac{\hbar_3}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

onde $\tilde{h}_2 = J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2$.

Arrumando a matriz 3.15 em blocos, obtemos diretamente duas autoenergias:

$$E'_{i1,i2} = -\frac{J_2}{4} \mp \frac{1}{2}(\tilde{h}_2 + h_3). \quad (3.16)$$

Para obtermos as outras duas autoenergias utilizamos a diagonalização exata, $\det(A' - \lambda I) = 0$, na seguinte matriz A' :

$$A' = \begin{pmatrix} \frac{J_2}{4} - \frac{\tilde{h}_2}{2} + \frac{h_3}{2} & -\frac{J_2\Delta}{2} \\ -\frac{J_2\Delta}{2} & \frac{J_2}{4} + \frac{\tilde{h}_2}{2} - \frac{h_3}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

a qual nos fornece a equação característica:

$$\lambda^2 - \frac{J_2}{2}\lambda - \frac{J_2^2}{16}(4\Delta^2 - 1) - \frac{1}{4}(\tilde{h}_2 - h_3)^2 = 0, \quad (3.18)$$

a partir de então, obtemos as autoenergias :

$$E'_{i3,i4} = \frac{J_2}{4} \mp \frac{1}{2}\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (\tilde{h}_2 - h_3)^2}. \quad (3.19)$$

Dessa maneira, as autoenergias do Hamiltoniano total (equação 3.4) são dadas por:

$$E_{i1} = -\frac{h_1}{2}(\sigma_1^z + \sigma_2^z) - \frac{J_2}{4} - \frac{1}{2}[J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 + h_3], \quad (3.20)$$

$$E_{i2} = -\frac{h_1}{2}(\sigma_1^z + \sigma_2^z) - \frac{J_2}{4} + \frac{1}{2}[J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 + h_3], \quad (3.21)$$

$$E_{i3} = -\frac{h_1}{2}(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + \frac{J_2}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{(J_2\Delta)^2 + [J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3]^2}, \quad (3.22)$$

$$E_{i4} = -\frac{h_1}{2}(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + \frac{J_2}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{(J_2\Delta)^2 + [J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3]^2}. \quad (3.23)$$

Por sua vez, os autoestados na base local $|m_{S_1}, m_{S_2}; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle$ são:

$$|\psi_{i1}\rangle = |\uparrow\uparrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle, \quad (3.24)$$

$$|\psi_{i2}\rangle = |\downarrow\downarrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle, \quad (3.25)$$

$$|\psi_{i3}\rangle = k_1 |\uparrow\downarrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle + k_2 |\downarrow\uparrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle, \quad (3.26)$$

$$|\psi_{i4}\rangle = k'_1 |\uparrow\downarrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle + k'_2 |\downarrow\uparrow; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle. \quad (3.27)$$

Usando a igualdade $A'|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ e a condição de normalização $|k_1|^2 + |k_2|^2 = 1$, após algumas manipulações algébricas, é possível mostrar que as constantes normalizadas dos autoestados são dadas por:

$$k_1^2 = (k'_2)^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + [J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3]^2}} \right), \quad (3.28)$$

$$k_2^2 = (k'_1)^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + [J_1(\sigma_1^z + \sigma_2^z) + h_2 - h_3]^2}} \right). \quad (3.29)$$

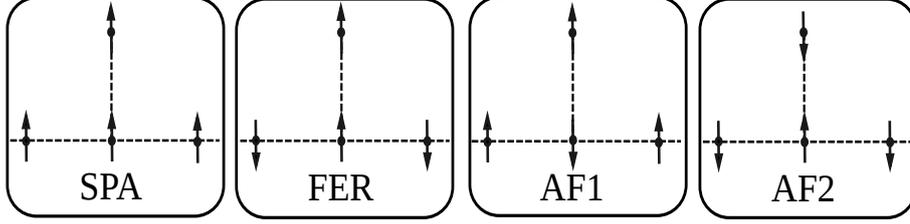
De posse dos autovalores de energia para o modelo podemos analisar o diagrama de fases do estado fundamental.

3.3 Diagrama de Fase do Estado Fundamental

Na seção anterior, usando a diagonalização exata do Hamiltoniano total, nós determinamos os autovalores em função dos parâmetros J_1 , J_2 e campo magnético. Identificamos quatro possíveis estados fundamentais a depender da relação entre esses parâmetros. Esses possíveis estados são mostrados na figura 3.5.

Como podemos ver, temos dois possíveis estados fundamentais clássicos e dois quânticos. As fases clássicas são: a fase paramagnética saturada (SPA), na qual todos os spins estão alinhados no mesmo sentido (*up*) e uma fase ferrimagnético (FER), onde os spins

Figura 3.5: Configuração da Célula unitária para os possíveis estados fundamentais do modelo. A saber: SPA-fase paramagnética saturada; FER - fase ferrimagnética; AF1 - fase antiferromagnética I e AF2 - fase antiferromagnética II.



Fonte: Autora, 2017.

intersticiais estão alinhados na direção do campo e os spins nodais no sentido oposto (*down*). Por outro lado, temos duas fases quânticas: a fase antiferromagnética I (AF1) com spins nodais *up* e a fase antiferromagnética II (AF2) com spins nodais *down*. Nessas duas últimas fases, os spins intersticiais se encontram em um estado emaranhado devido ao acoplamento Heisenberg. Vale ressaltar que a representação dos spins intersticiais para as fases quânticas é apenas ilustrativa. Mostramos somente uma das possibilidades de configuração, uma vez que os spins estão em uma combinação linear de estados.

A partir da minimização das energias (3.20-3.23) obtemos o diagrama de fases do estado fundamental no plano do campo magnético *versus* constante de troca J_1 da interação Ising, utilizando a constante de troca $J_2 = -1$ para diversos valores de anisotropia.

As autoenergias e os autoestados de cada um desses estados são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Autoenergias e autoestados do diagrama de fases do estado fundamental.

Autoenergias	Autovetores (base: $ m_{S_1}, m_{S_2}; m_{\sigma_1}, m_{\sigma_2}\rangle$)
$E_{1,1} = E_{SPA} = -\frac{J_1}{2} - \frac{J_2}{4} - \frac{7,3h}{2}$	$ \psi_{SPA}\rangle = \uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow\rangle$
$E_{4,1} = E_{FER} = \frac{J_1}{2} - \frac{J_2}{4} - \frac{4,9h}{2}$	$ \psi_{FER}\rangle = \uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow\rangle$
$E_{1,3} = E_{AF1} = -\frac{1,2h}{2} + \frac{J_2}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (J_1 + 3,9h)^2}$	$ \psi_{AF1}\rangle = a_1 \uparrow\downarrow, \uparrow\uparrow\rangle + a_2 \downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow\rangle$
$E_{4,3} = E_{AF2} = \frac{1,2h}{2} + \frac{J_2}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (-J_1 + 3,9h)^2}$	$ \psi_{AF2}\rangle = b_1 \uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\rangle + b_2 \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\rangle$

De acordo com as equações 3.28 e 3.29, os coeficientes dos autoestados para as fases

AF1 e AF2 são dados por:

$$a_1^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{J_1 + 3, 9h}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (J_1 + 3, 9h)^2}} \right), \quad (3.30)$$

$$a_2^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{J_1 + 3, 9h}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (J_1 + 3, 9h)^2}} \right), \quad (3.31)$$

$$b_1^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{-J_1 + 3, 9h}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (-J_1 + 3, 9h)^2}} \right), \quad (3.32)$$

$$b_2^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{-J_1 + 3, 9h}{\sqrt{(J_2\Delta)^2 + (-J_1 + 3, 9h)^2}} \right). \quad (3.33)$$

Observe que os coeficientes dos autoestados das fases AF1 e AF2 têm uma dependência com o campo magnético h . Essa dependência será útil na compreensão de fenômenos que explicaremos mais adiante.

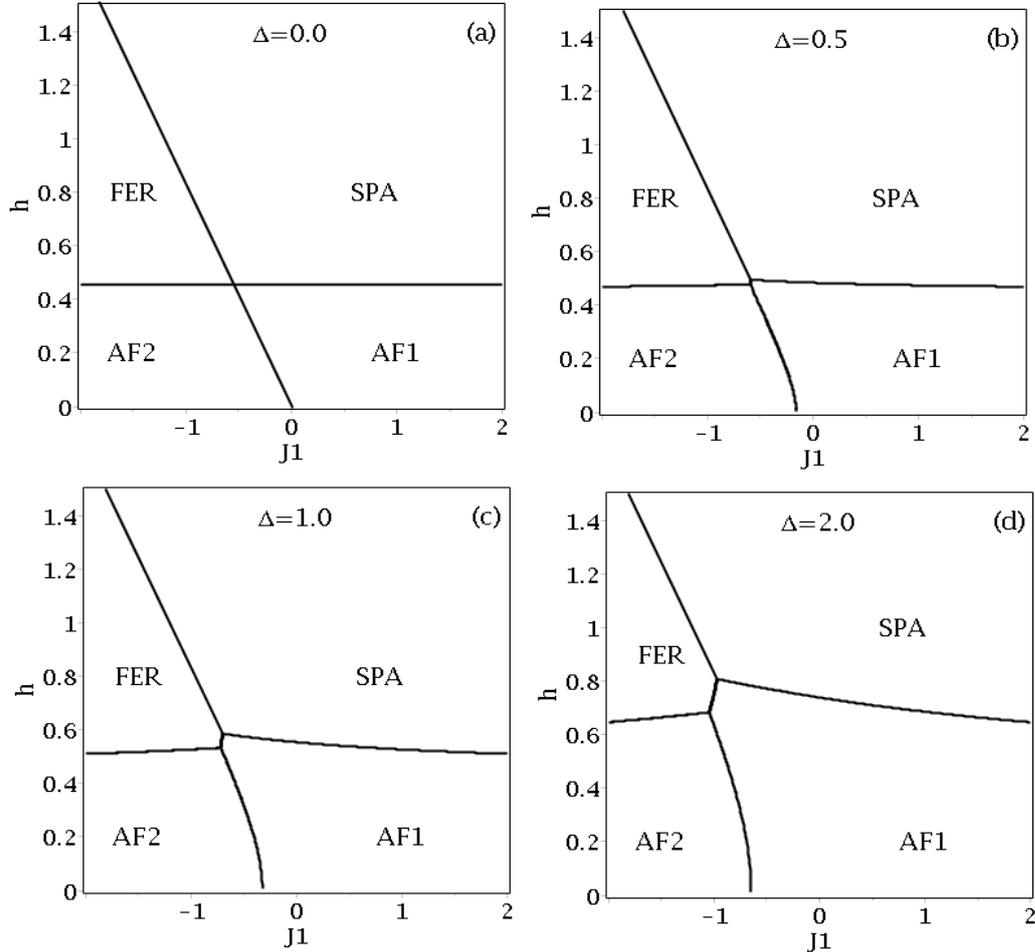
Por comparação entre os valores das energias dos possíveis estados fundamentais do modelo, obtemos o diagrama de fases no plano do campo magnético em função da constante de troca J_1 da interação tipo Ising, normalizados pela constante de troca $J_2 = -1, 0$ da interação transversal tipo Heisenberg. A figura 3.6 mostra os diagramas de fase para diferentes valores da anisotropia Δ .

Note que para os quatro regimes de anisotropia Δ estudados, as fases que surgem são as mesmas. No regime de baixo campo magnético e valores negativos do acoplamento J_1 a fase AF2 predomina. Entretanto, para valores maiores do *Exchange* há uma transição para a fase AF1. A linha de transição corresponde a $E_{AF1} = E_{AF2}$.

No regime de altos valores de campo magnético, observa que a fase paramagnética saturada é mais estável na região de valores positivos de J_1 passando por uma transição para fase ferrimagnética (FER) à medida que J_1 fica negativo. Nesse caso, a linha de transição é dada pela condição $E_{SPA} = E_{FER}$.

Além disso, observamos que à medida que a anisotropia Δ aumenta, o ponto de alta degenerescência para $\Delta = 0$, $J_1 = -0, 5454$ e $h = 0, 4545$, onde as quatro fases coexistem, deixa de existir havendo uma separação entre as fases. Observe que, nesse caso, a fase antiferromagnética I (AF1) se torna mais estável, surgindo uma linha de transição entre as fases FER e AF1. Em particular, para $\Delta = 2, 0$ e para um valor fixo de J_1 ($-1, 0$, por

Figura 3.6: Diagrama de fases no regime de campo magnético *versus* constante de troca J_1 para (a) $\Delta = 0$; (b) $\Delta = 0,5$; (c) $\Delta = 1,0$ e (d) $\Delta = 2,0$. A saber: SPA-fase paramagnética saturada; FER - fase ferrimagnética; AF1 - fase antiferromagnética I e AF2 - fase antiferromagnética II.



Fonte: Autora, 2017.

exemplo) é possível termos transição envolvendo todas as fases à medida que o campo magnético aumenta. Diante dessa constatação vamos focar nossa atenção para o diagrama de fase com $\Delta = 2,0$ para analisar o comportamento das propriedades físicas em cada fase.

Como veremos adiante, esse rico diagrama de fases mostra que esse modelo pode apresentar aspectos interessantes em suas propriedades termodinâmicas em virtude dessas interações competitivas.

De posse do diagrama de fase do estado fundamental, inicialmente vamos analisar o emaranhamento quântico em $k_B T = 0$. Veremos mais adiante que, nesse caso, basta conhecermos as constantes ou coeficientes dos autoestados nas fases AF1 e AF2. Em seguida, utilizaremos a técnica de Matriz Transferência para determinar a função de partição do modelo e, assim, investigar todo o processo de magnetização e calor específico

do sistema. Por fim, retomaremos a discussão do emaranhamento quântico analisando sua dependência com a variação de temperatura e campo magnético. Como também analisaremos as funções de correlação entre os spins.

3.4 Emaranhamento Quântico para $k_B T = 0$

No capítulo 2 vimos a importância do fenômeno do emaranhamento quântico, sobretudo no desenvolvimento da informação a nível quântico. Além disso, discutimos brevemente formas de quantificar o emaranhamento. Nesse trabalho, utilizaremos a concorrência proposta por Wootters [147, 148] como medida do grau de emaranhamento do nosso modelo.

Basicamente, podemos dizer que estados emaranhados são aqueles que possuem correlações quânticas sem análogo clássico. Nesta seção, vamos analisar o emaranhamento no modelo do composto heterotrimetálico de cadeia Ising-Heisenberg de spin $1/2$ no regime de $k_B T = 0$. A concorrência será calculada através da equação 2.64, dada por:

$$\mathcal{C}(\rho) = 2 \max \{0, |\rho_{23}| - \sqrt{\rho_{11}\rho_{44}}\} = \max \left\{ 0, 4 |g_{xx}| - 2 \sqrt{\left(\frac{1}{4} + g_{zz}\right)^2 - (M_z)^2} \right\}, \quad (3.34)$$

onde $\rho_{23} = g_{xx} + g_{yy}$, $\rho_{11} = \frac{1}{4} + M_z + g_{zz}$ e $\rho_{44} = \frac{1}{4} - M_z + g_{zz}$. Aqui g_{xx} e g_{zz} representam as correlações dos spins de Heisenberg nas direções x e z , respectivamente. M_z é a magnetização na direção z .

Para o nosso modelo é possível mostrar que a magnetização $M_z = \frac{1}{2} \langle S_1^z + S_2^z \rangle$ dos estados emaranhados é nula e a correlação dos spins de Heisenberg na direção z é $g_{zz} = -1/4$. Dessa forma, o termo dentro da raiz quadrada da equação anterior se anula e, portanto, a concorrência é o valor máximo entre 0 e quatro vezes o módulo da correlação em x dos spins S , ou seja,

$$\mathcal{C} = \max \{0, 4 |\langle S_1^x S_2^x \rangle|\}. \quad (3.35)$$

É importante lembrar que para o nosso modelo o emaranhamento é resultado dos estados com spins quânticos com interação tipo Heisenberg. A correlação dos spins de Heisenberg em x é nula para os estados clássicos SPA e FER, enquanto que para as fases AF1 e AF2 a correlação em x depende dos coeficientes dos respectivos estados. Portanto, é possível mostrar de maneira exata que a concorrência pode ser escrita em função desses

coeficientes. Assim, teremos:

$$\mathcal{C}(\rho) = \max \{0, 2|k_1 k_2|\}, \quad (3.36)$$

onde k_1 e k_2 são os coeficientes ou constantes dos autoestados dados pelas equações 3.22 e 3.23. No modelo, especificamente, esses coeficientes são dados pelas equações 3.30-3.33. Explicitamente, temos:

$$\mathcal{C}_{AF1} = \max \left\{ 0, \left(\frac{J_2 \Delta}{\sqrt{(J_2 \Delta)^2 + (J_1 + 3.9h)^2}} \right) \right\}, \quad (3.37)$$

$$\mathcal{C}_{AF2} = \max \left\{ 0, \left(\frac{J_2 \Delta}{\sqrt{(J_2 \Delta)^2 + (-J_1 + 3.9h)^2}} \right) \right\}. \quad (3.38)$$

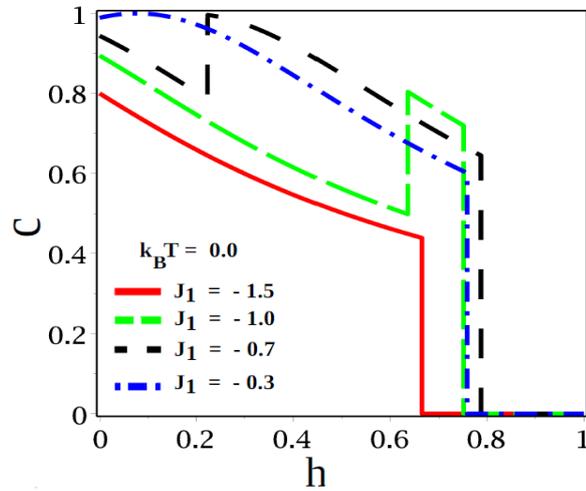
Note mais uma vez que a concorrência só depende dos coeficientes das fases AF1 e AF2.

A figura 3.7 mostra a relação entre concorrência e campo magnético em $k_B T = 0$ para diferentes valores da interação J_1 . Nessa figura, é possível verificar que para $h = 0$ a concorrência é não nula mostrando que as fases AF1 e AF2 são emaranhadas, enquanto que para valores alto do campo magnético a concorrência é nula apresentando os estados SPA e FER não emaranhados. Para $J_1 = -1,5$ (linha vermelha) notamos que a concorrência é diferente de zero para $h = 0$, região correspondente à fase AF2. À medida que o campo aumenta a concorrência diminui indo abruptamente a zero em $h \cong 0,66$ que é o campo relacionado à transição para a fase FER, portanto, esta é uma fase não emaranhada.

Para o valor de $J_1 = -1,0$ (linha verde) o sistema evolui pelas quatro fases possíveis do diagrama de fases. Inicialmente, o sistema está na fase AF2. Ao atingir o campo em $h \cong 0,64$ ocorre a transição para a fase AF1, onde nota-se um aumento na concorrência. Em seguida, a concorrência volta a diminuir continuamente com o aumento do campo, ocorrendo uma queda abrupta a zero a partir do valor do campo crítico $h \cong 0,75$ que corresponde a transição para a fase clássica FER.

Comportamento similar é observado para $J_1 = -0,7$ (linha preta) e $J_1 = -0,3$ (linha azul) respeitando, é claro, as transições de fase que o sistema sofre para cada um desses valores de interação J_1 . Podemos observar ainda que para $J_1 = -0,3$ em $h = 0$ e $J_1 = -0,7$ em $h = 0,2231$ ocorre a concorrência máxima com o seu valor tendendo a 1 na fase AF1, sendo esta a fase maximamente emaranhada. A tabela 3.2 resume os valores de campo crítico para as possíveis transições de fase para os valores de $J_1 =$

Figura 3.7: Concorrência em função do campo magnético em $T = 0$ e $\Delta = 2,0$ para diferentes valores de J_1 .



Fonte: Autora, 2017.

$[-1, 5, -1, 0, -0, 7, -0, 3]$ com seus respectivos valores da concorrência para $k_B T = 0$.

Tabela 3.2: Campos críticos e concorrência das fases fundamentais.

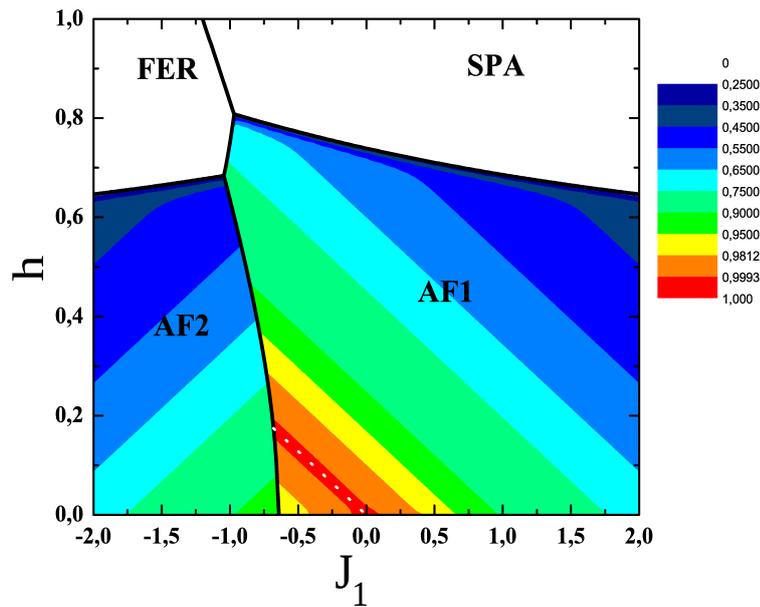
$J_1 = -1, 5$	Concorrência	$J_1 = -1, 0$	Concorrência
$h = 0$	$\mathcal{C} = 0, 8$ (AF2)	$h = 0;$	$\mathcal{C} = 0, 89$ (AF2)
$h = 0, 6647$	$\mathcal{C} = 0, 43$ (AF2)	$h = 0, 6355$	$\mathcal{C} = 0, 5$ (AF2)
$h = 0, 6647$	$\mathcal{C} = 0$ (FER)	$h = 0, 6355$	$\mathcal{C} = 0, 80$ (AF1)
$h = 1, 25$	$\mathcal{C} = 0$ (SPA)	$h = 0, 7509$	$\mathcal{C} = 0, 72$ (AF1)
		$h = 0, 7509$	$\mathcal{C} = 0$ (FER)
		$h = 0, 8333$	$\mathcal{C} = 0$ (SPA)
$J_1 = -0, 7$	Concorrência	$J_1 = -0, 3$	Concorrência
$h = 0$	$\mathcal{C} = 0, 94$ (AF2)	$h = 0$	$\mathcal{C} = 0, 99$ (AF1)
$h = 0, 2231$	$\mathcal{C} = 0, 79$ (AF2)	$h = 0, 7583$	$\mathcal{C} = 0, 60$ (AF1)
$h = 0, 2231$	$\mathcal{C} = 0, 99$ (AF1)	$h = 0, 7583$	$\mathcal{C} = 0$ (SPA)
$h = 0, 7869$	$\mathcal{C} = 0, 64$ (AF1)		
$h = 0, 7869$	$\mathcal{C} = 0$ (SPA)		

Podemos concluir claramente que o emaranhamento de um estado pode ser alterado de acordo com o campo magnético aplicado e que a interação antiferromagnética dos spins de Heisenberg favorece o emaranhamento quântico do modelo. Outro parâmetro que influencia no emaranhamento é a anisotropia Δ . No caso em que $\Delta = 0$ o sistema cai no modelo Ising e não teremos emaranhamento quântico.

Outra maneira de quantificarmos o emaranhamento é através da curva de densidade da concorrência. Para uma melhor compreensão, sobrepomos a curva da densidade da concorrência no gráfico do diagrama de fases do estado fundamental como mostrado na

figura 3.8. Notavelmente, o *density plot* da concorrência nos informa o que já era previsto desde a análise dos autoestados, isto é, que as fases AF1 e AF2 são fases quânticas e as fases SPA e FER são fases clássicas.

Figura 3.8: Densidade da concorrência em termos da dependência do campo com a interação de troca J_1 sobreposto no diagrama de fase do estado fundamental. Duas fases são emaranhadas, a AF1 e a AF2, e duas fases são clássicas, a SPA e a FER. A linha tracejada é a região onde ocorre o emaranhamento máximo.



Fonte: Autora, 2017.

A linha tracejada indica a região de emaranhamento máximo na fase AF1. Analisando os coeficientes dos autoestados da fase AF1, a_1 e a_2 , percebemos que para haver emaranhamento máximo é necessário que $a_1 a_2 = 1/2$. Para isso ocorrer teremos que ter $J_1 + h_2 - h_3 = 0$, o que nos fornece $J_1 = -3,9h$. O momento magnético ($\mu_2 = 5,0$) do spin de Manganês (II) é maior do que o momento magnético ($\mu_3 = 1,1$) do spin de Cobre (II), dessa forma, a expressão $h_2 - h_3$ será positiva e para a expressão total ser nula teremos que ter J_1 negativo. Nesse caso, é possível ocorrer o emaranhamento máximo na fase AF1, pois de fato sua região abrange $J_1 < 0$. Analisando semelhantemente os coeficientes b_1 e b_2 do estado AF2 encontramos a condição que J_1 tem que ser positivo para ocorrer o emaranhamento máximo. No entanto, a fase AF2 não abrange a região onde $J_1 > 0$, assim, não é possível ocorrer emaranhamento máximo na respectiva fase. Diante dessas análises podemos concluir que o emaranhamento máximo ocorre apenas na fase AF1 em uma dada região com $J_1 < 0$ e para baixos valores de campo magnético.

Observando ainda a figura 3.8, percebemos que à medida que nos aproximamos das fases clássicas SPA e FER o emaranhamento diminui indo a zero nessas fases como era de se esperar.

A seguir, discutiremos um pouco sobre as propriedades magnéticas e termodinâmicas do modelo. Para isso, inicialmente determinaremos a função de partição usando a técnica da Matriz Transferência.

3.5 Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas para o modelo do composto heterotrimetálico de spins 1/2 inserido em um banho térmico foram obtidas através da função de partição do ensemble canônico utilizando a técnica da Matriz Transferência e a Diagonalização Exata expostas na subseção 2.3.2.

A matriz de transferência pode ser representada como:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \langle \sigma_1 = \frac{1}{2} | T | \sigma_2 = \frac{1}{2} \rangle & \langle \sigma_1 = \frac{1}{2} | T | \sigma_2 = -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \sigma_1 = -\frac{1}{2} | T | \sigma_2 = \frac{1}{2} \rangle & \langle \sigma_1 = -\frac{1}{2} | T | \sigma_2 = -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

onde os elementos da matriz são dados por:

$$T_{km} = e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.40)$$

sendo \mathcal{H} o Hamiltoniano do sistema dado na equação 3.4. Explicitamente temos a seguinte expressão para os elementos da matriz de transferência:

$$\begin{aligned} T_{km} &= \langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = 2e^{[\beta \frac{h_1}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})]} e^{\frac{\beta J_2}{4}} \cosh \left[\frac{\beta}{2} (J_1(\sigma_i + \sigma_{i+1}) + h_2 + h_3) \right] \\ &+ 2e^{[\beta \frac{h_1}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})]} e^{-\frac{\beta J_2}{4}} \cosh \left[\frac{\beta}{2} \sqrt{(J_2 \Delta)^2 + (J_1(\sigma_i + \sigma_{i+1}) + h_2 - h_3)^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Após a diagonalização da matriz 3.39 obtemos seus autovalores:

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[T_{11} + T_{22} \pm \sqrt{(T_{11} - T_{22})^2 + 4T_{12}^2} \right]. \quad (3.42)$$

De acordo com a seção 2.3.2 a função de partição do ensemble canônico pode ser escrita em termos do autovalor λ_+ no limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$, onde temos $\lambda_+ > \lambda_-$:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i e^{-\beta \mathcal{H}_i} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \langle \sigma_i | \mathbf{T} | \sigma_{i+1} \rangle = \text{tr}(\mathbf{T}^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \quad (3.43)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mathcal{Z}_N = \lambda_+^N. \quad (3.44)$$

Obtida a função de partição, podemos calcular as propriedades termodinâmicas do sistema através da energia livre de Helmholtz:

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}_N}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_+. \quad (3.45)$$

3.5.1 Magnetização

Particularmente, estamos interessados em investigar o comportamento da magnetização total e magnetização local de cada sítio em função do campo, tanto em temperatura zero como em uma temperatura finita. Em todas as nossas investigações a seguir nos limitaremos ao caso em que $J_2 = -1, 0$ e $\Delta = 2, 0$ em virtude da maior riqueza do diagrama de fase como visto na seção anterior (ver figura 3.6d).

A magnetização local m_i é dada pelo valor médio de cada spin como mostrado na equação 3.46 e a magnetização da célula M_T é a soma do produto das magnetizações locais com seus respectivos giromagnéticos (ver equação 3.47). Assim, a magnetização local é dada por:

$$m_i = \langle S_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial h_i}, \quad (3.46)$$

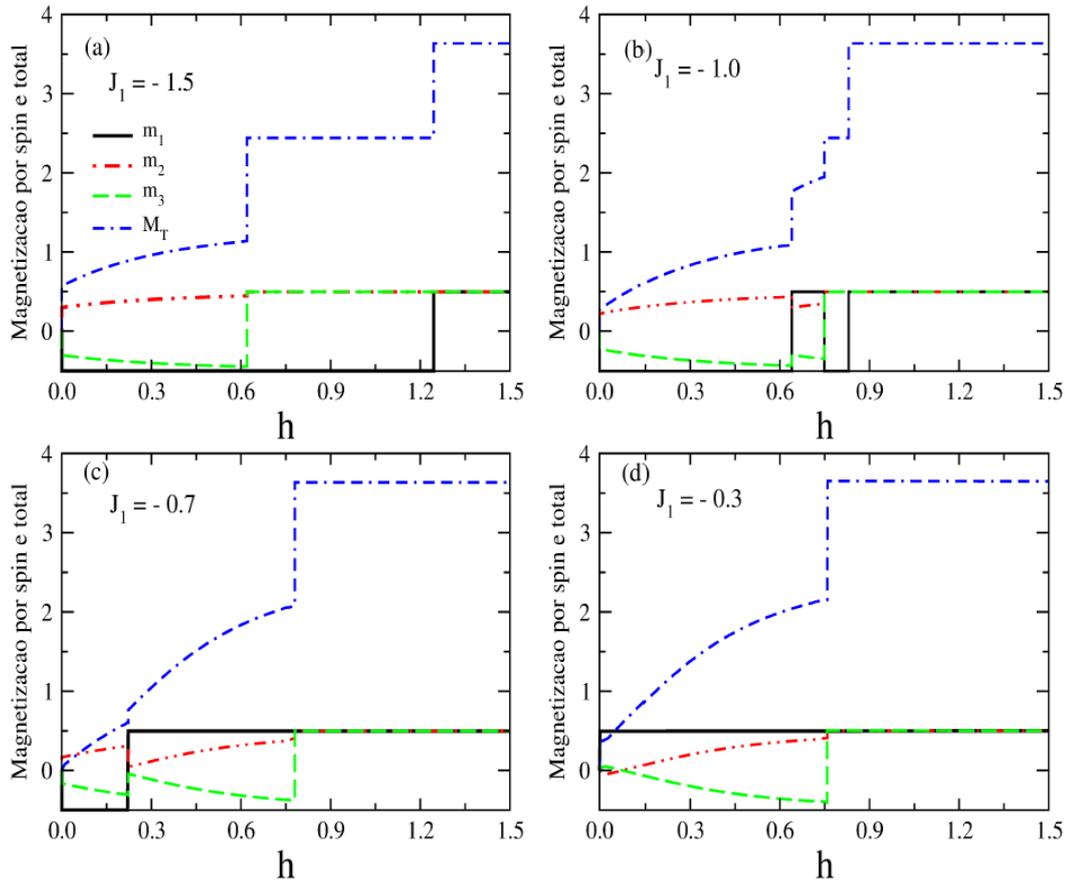
onde h_i é a energia magnética exercida pelo campo magnético externo em cada spin, sendo que $h_i = \mu_i h$ com $\mu_1 = 1, 2$, $\mu_2 = 5, 0$ e $\mu_3 = 1, 1$ referentes aos spins do Ferro (III), Manganês (II) e Cobre (II), respectivamente. Enquanto, a magnetização total é dada por:

$$M_T = \mu_1 \langle \sigma_1 \rangle + \mu_2 \langle S_1 \rangle + \mu_3 \langle S_2 \rangle. \quad (3.47)$$

A figura 3.9 mostra as curvas da magnetização *versus* campo magnético para alguns valores representativos de J_1 em $T = 0$. As curvas m_1 (linha preta), m_2 (linha vermelha) e m_3 (linha verde) representam as magnetizações locais dos spins de Ferro (III), Manganês (II) e Cobre (II), respectivamente. A linha azul representa a magnetização total do modelo.

Na figura 3.9a para $h = 0$ e $J_1 = -1, 5$ o sistema está na fase AF2 conforme mostra o diagrama de fase. O spin do Manganês (II) possui giromagnético maior do que os outros spins. Dessa forma, a sua tendência é se alinhar no sentido do campo. Para manter

Figura 3.9: Magnetização total e local em função do campo para $T = 0$ e $\Delta = 2,0$. Em (a) $J_1 = -1,5$, (b) $J_1 = -1,0$, (c) $J_1 = -0,7$ e (d) $J_1 = -0,3$. Em todos os casos $J_2 = -1,0$. As curvas m_1 (linha preta), m_2 (linha vermelha) e m_3 (linha verde) representam as magnetizações locais dos spins de Ferro (III), Manganês (II) e Cobre (II), respectivamente. A linha azul representa a magnetização total do modelo.



Fonte: Autora, 2017.

as interações antiferromagnéticas (de menor custo de energia para o sistema) o spin do Cobre (II) e do Ferro (III) tenderão a se configurar *down*. Essas configurações podem ser verificadas pelo sinal da magnetização local na figura (a).

Note que à medida que o campo aumenta, a magnetização total (linha azul) cresce até o valor de $h_{c1} \cong 0,66$, onde ocorre a transição da fase AF2 para a fase FER. Nessa transição descontínua o campo magnético é suficientemente forte para vencer a competição com o acoplamento J_2 da interação de Heisenberg e, conseqüentemente, o spin de Cobre (II) *flips* para o sentido *up*. Observe que o estado FER permanece estável até um valor de campo crítico $h_{c2} = 1,25$ quando a interação J_1 , que mantém a interação antiferromagnética entre o spins de ferro e manganês, se torna fraca e, assim, o spin de ferro também se alinha no sentido do campo permitindo a transição para a fase paramagnética saturada SPA atingindo uma magnetização saturada de $M_s = 3,65$.

Podemos ainda observar que tanto na magnetização local do spin de Cobre (II) (linha verde) como na magnetização do spin de Manganês (II) (linha vermelha), em baixos campos, há uma dependência com o campo magnético externo caracterizado pela curva no gráfico das magnetizações. Essa relação se deve à dependência dos coeficientes b_1 e b_2 com o campo magnético relacionado ao spin quântico do estado fundamental AF2 descrito na tabela 3.1.

A figura 3.9b mostra o comportamento das magnetizações para o valor de $J_1 = -1, 0$, onde o sistema transita pelos quatro estados fundamentais a depender do valor do campo magnético externo. Inicialmente, o sistema se encontra na fase AF2 como no caso analisado anteriormente.

Observe que, enquanto o sistema estiver na fase AF2 a magnetização total cresce continuamente com o campo de acordo com a dependência dos coeficientes a_1 e a_2 para o estado fundamental AF1 descrito na tabela 3.1. Em $h_{c1} \cong 0, 64$ ocorre a transição da fase AF2 para a fase AF1. Nesse caso, como a interação $Fe - Mn$ ($J_1 = -1, 0$) é menor do que no caso anterior, o campo magnético vence a constante de troca Ising (J_1) e consegue *flipar* os spins de Ferro (III) ao invés do Cobre (II). É interessante notar que para esse valor de campo crítico a magnetização do spin do Manganês (II) (linha vermelha) diminui mesmo com o aumento do campo. Isso ocorre para manter o acoplamento antiferromagnético na interação Ising levando em consideração a mudança de sentido do spin de Ferro (III).

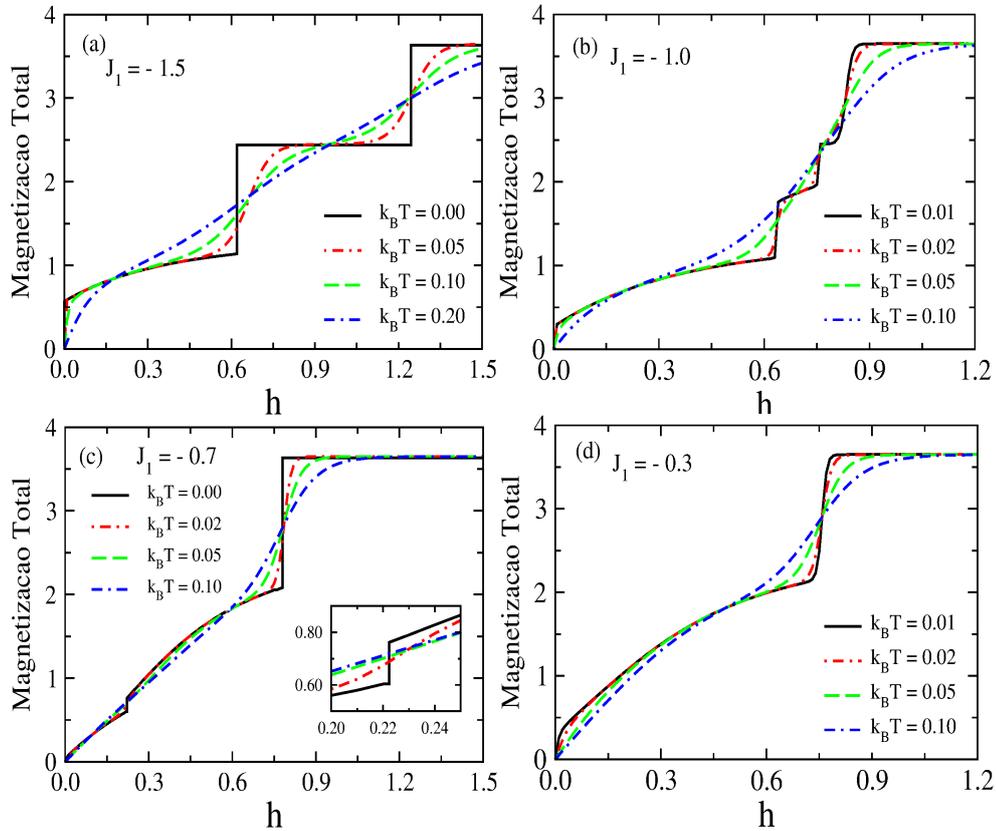
Aumentando o campo teremos a transição da fase AF1 para a fase FER no segundo campo crítico $h_{c,2} \cong 0, 75$, seguida de uma nova transição descontínua para fase SPA no campo $h \cong 0, 83$.

Fica evidente nas figuras 3.9c e 3.9d que para os valores de $J_1 = -0, 7$ e $J_1 = -0, 3$ não ocorre platô fracionário na magnetização. Isso se deve ao fato de que o sistema não se configura na fase FER para esses valores de J_1 . Além disso, o crescimento contínuo da magnetização com o campo para as fases AF1 e AF2 mostra a dependência dos coeficientes dos autoestados com o campo. Em (c) os campos de transição são $h_{c,1} \cong 0, 22$ (entre as fases AF2 e AF1) e $h_{c,2} \cong 0, 79$ (entre as fases AF1 e SPA). Já em (d) temos apenas o campo crítico $h \cong 0, 76$, referente à transição entre as fases AF1 e SPA.

Nós também analisamos a dependência da magnetização total do sistema com o campo magnético para diferentes valores de temperatura $k_B T$ e interação de troca J_1 . Essa dependência é mostrada na figura 3.10. Note que no regime de $k_B T = 0$ as interações competitivas do modelo favorecem o surgimento de platôs na curva de magnetização, especialmente no regime das fases clássicas. Além disso, as fases AF1 e AF2 respondem continuamente ao campo, obedecendo a dependência de seus coeficientes com o campo magnético.

Por outro lado, o aspecto mais interessante dessa figura se deve a influência das flutuações térmicas no modelo. À medida que a temperatura aumenta a descontinuidade na curva da magnetização vai sendo *arredondada* e, assim, os platôs vão diminuindo grada-

Figura 3.10: Magnetização total em função do campo para diferentes valores da temperatura T e $\Delta = 2,0$. Em (a) $J_1 = -1,5$, (b) $J_1 = -1,0$, (c) $J_1 = -0,7$ e (d) $J_1 = -0,3$. Em todos os casos $J_2 = -1,0$.



Fonte: Autora, 2017.

tivamente em função das flutuações térmicas.

3.5.2 Calor Específico

O calor específico está relacionado com a energia térmica do sistema de forma que quando ocorre o pico do calor específico a energia térmica $k_B T$ é da ordem do *gap* entre os níveis de energia. Portanto, o pico do calor específico indica a quantidade de energia térmica que o sistema precisa receber para excitar o spin para o próximo nível.

Em linhas gerais, a diferença entre os níveis de energia do sistema determinará a quantidade de picos na curva do calor específico. Se a diferença de energia entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado for maior do que a diferença entre o primeiro nível excitado e o segundo nível, então ocorrerá apenas um pico na curva do calor específico. Nesse caso, a energia térmica que o sistema precisa receber é suficiente para ocupar tanto o primeiro nível excitado como o segundo nível. Por outro lado, se a diferença de energia entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado for menor do que a diferença de energia entre o primeiro nível excitado e o segundo nível, a curva do calor específico

apresentará mais de um pico. Nessa situação, o sistema precisará receber uma quantidade de energia térmica maior para excitar o spin do nível fundamental para o primeiro nível.

Matematicamente, calculamos o calor específico a partir da energia interna que é dada por:

$$u = -\frac{1}{3N} \left(\frac{\partial \ln Z(T, h)}{\partial \beta} \right)_h. \quad (3.48)$$

Assim o calor específico pode ser calculado da seguinte forma:

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_h, \quad (3.49)$$

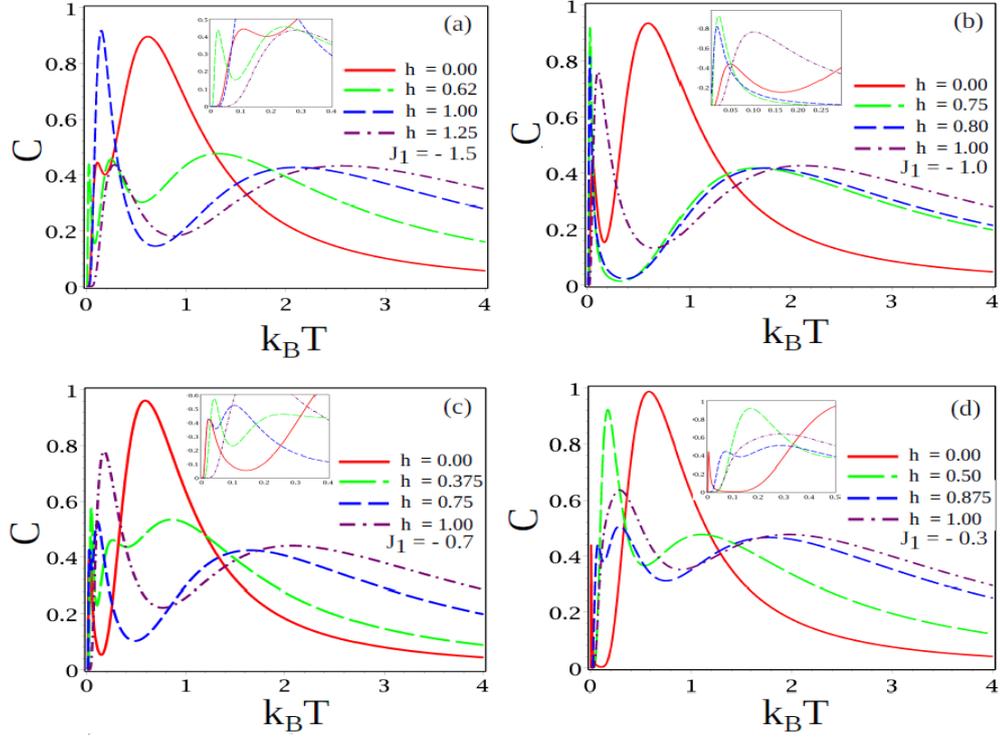
onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta, $Z(T, h)$ é a função de partição do modelo. As derivadas necessárias para obtenção das funções termodinâmicas acima foram feitas utilizando o software Maple.

Em nossas análises, consideramos a dependência do calor específico com a temperatura para diferentes valores do campo magnético e alguns valores representativos da constante de interação J_1 , conforme a figura 3.11. Como podemos ver, para determinados valores de campo magnético, como por exemplo, $h = 0,62$ na figura 3.11a e $h = 0,375$ como também $h = 0,75$, ambos na figura 3.11c, foi possível observar até três picos na curva do calor específico.

Em campo nulo (linha vermelha) para todos os valores de J_1 analisados observamos que a curva do calor específico apresenta dois picos. O primeiro pico é consideravelmente estreito e próximo a $k_B T = 0$, indicando que a diferença entre o nível fundamental e o primeiro excitado é extremamente pequena. Para os valores de campo próximos às transições de fase, observamos que para os valores de $J_1 = [-1, 5, -0, 7, -0, 3]$ (ver figura 3.11a, 3.11c e 3.11d) ocorrem três picos no calor específico. No entanto, para $J_1 = -1, 0$, a curva apresenta apenas dois picos.

Essa estrutura de múltiplos picos na curva do calor específico reflete ainda a competição entre os possíveis estados de menor energia. Assim, para um dado valor de campo, à medida que a temperatura varia, podemos ter diferentes correlações entre os spins que compõe o modelo. Em geral, a temperatura típica para o desenvolvimento dessas correlações está relacionada a diferença de energia entre os estados e, conseqüentemente, com o posicionamento desses picos.

Figura 3.11: Dependência do calor específico com a temperatura para diferentes valores de campo magnético e $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -1, 5$; (b) $J_1 = -1, 0$; (c) $J_1 = -0, 7$ e (d) $J_1 = -0, 3$. Em todos os casos $J_2 = -1, 0$.



Fonte: Autora, 2017.

3.6 Correlações

As correlações dizem como os graus de liberdade de um sítio são afetados pelos graus de liberdade de outros sítios, além de intuir como o par correlacionado é afetado pelas flutuações térmicas. No nosso modelo as correlações são dadas como:

$$g_{zz} = \langle S_1^z S_2^z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial J_2}, \quad (3.50)$$

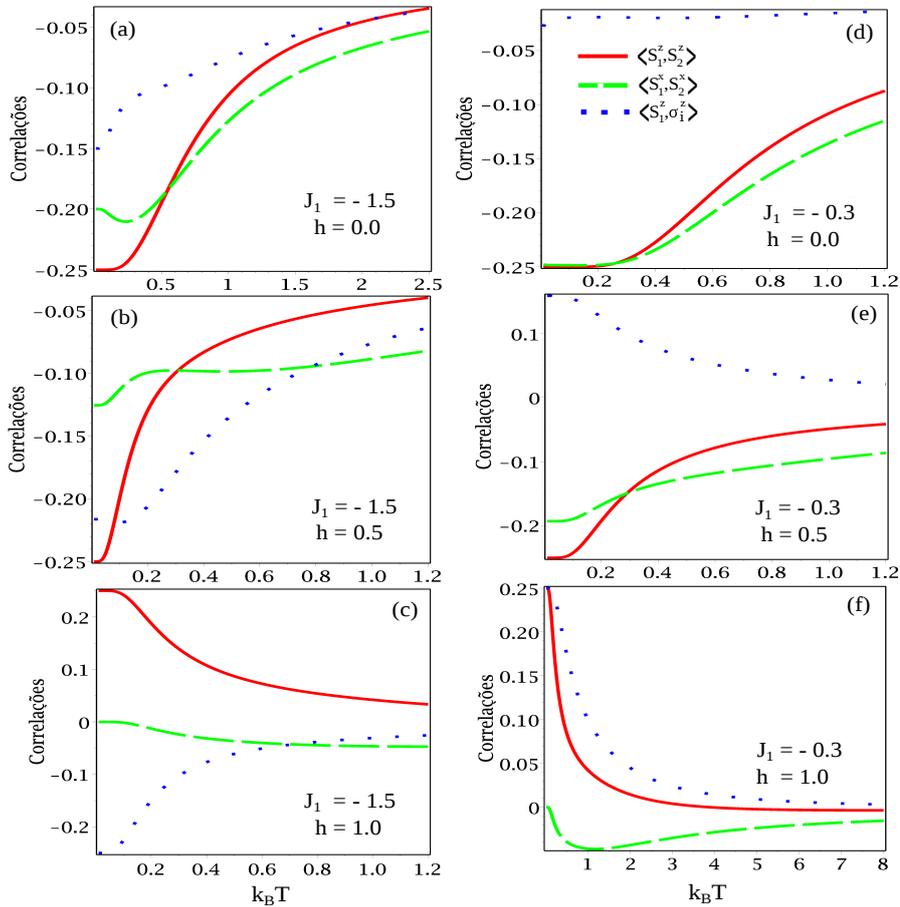
$$\langle S_1^z \sigma_1^z \rangle = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial J_1}, \quad (3.51)$$

$$g_{xx} = \langle S_1^x S_2^x \rangle = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial \Delta_2}, \quad (3.52)$$

sendo $\Delta_2 = J_2\Delta$ e λ_+ é o autovalor da função de partição. Vale lembrar que os spins σ são do tipo Ising e os spins S são do tipo Heisenberg.

A figura 3.12 mostra a dependência com a temperatura das correlações em x (linha verde) e z (linha vermelha) entre os spins de Heisenberg na ligação transversal do modelo, como também mostra a correlação em z (linha azul) entre os spins de Ising-Heisenberg na ligação longitudinal do modelo. Consideramos dois valores diferentes da constante de troca $J_1 = [-1, 5, -0, 3]$ para $\Delta = 2, 0$ e alguns valores representativos de campo.

Figura 3.12: Dependência com a temperatura das correlações em x e z dos spins de Heisenberg $S_1^x S_2^x$ (linha verde) e $S_1^z S_2^z$ (linha vermelha) e correlação em z dos spins de Ising-Heisenberg $S_1^z \sigma_1^z$ (linha azul). Consideramos dois valores representativos da constante de troca $J_1 = -1, 5$ (em (a), (b) e (c)) e $J_1 = -0, 3$ (em (c), (d) e (f)). Além disso, consideramos também alguns valores de campo magnético e $\Delta = 2, 0$.



Fonte: Autora, 2017.

A figura 3.12a mostra as correlações na fase AF2 a campo nulo. Podemos ver que, em geral, a temperatura causa um decréscimo (em módulo) nas correlações de forma que a partir de uma temperatura finita o sistema deixa de possuir características quânticas apresentando somente características clássicas. Entretanto, a correlação em x (linha verde) sofre um leve aumento em módulo para baixas temperaturas. Assim, o grau de

emaranhamento do estado $|\psi_{AF2}\rangle$ sofre um leve aumento para em seguida diminuir até o valor nulo como visto na discussão sobre o emaranhamento.

Por outro lado, para pequenos valores de $k_B T$ a presença do campo magnético altera o valor da correlação e, portanto, do emaranhamento como pode ser visto na figura 3.12b. Nesse caso, a correlação em x (linha verde) diminui, enquanto a correlação em z (linha azul) entre os spins de Ising e Heisenberg $\langle S_1^z \sigma_i^z \rangle$ aumenta. Dessa forma, podemos esperar em altos campos e para $k_B T = 0$ o desaparecimento do emaranhamento, uma vez que a correlação se anula como pode ser verificado na figura 3.12c (linha verde). Lembrando que nesse regime o sistema se encontra na fase FER não emaranhada.

O estado maximamente emaranhado é o $|\psi_{AF1}\rangle$ com $\langle S_1^x S_2^x \rangle = -0,25$ como pode ser observado na figura 3.12d. Também podemos ver que o estado permanece maximamente emaranhado em temperatura finita em campo nulo. No entanto, na presença do campo mostrado na figura 3.12e a correlação em x (linha verde) diminui em módulo e, conseqüentemente, também diminui o emaranhamento. Por sua vez, este se anula na presença de altos campos em baixas temperaturas, tendo um leve acréscimo em módulo na região de $k_B T = 1,0$ como pode ser visto na figura 3.12f.

Todo esse comportamento complexo das correlações de spins corroboram com os resultados obtidos para a quantificação do emaranhamento através da concorrência. Nossos resultados mostram que o modelo proposto para compostos heterotrimetálicos apresenta um rico diagrama de fases e uma topologia de spins que favorece o surgimento de fases emaranhadas.

3.7 Emaranhamento Quântico para $k_B T \neq 0$

Na seção 3.4 vimos que para $k_B T = 0$ a concorrência e, conseqüentemente, o grau de emaranhamento do sistema poderia ser calculado considerando os coeficientes dos autoestados AF1 e AF2 conforme a equação 3.36. Por outro lado, para $k_B T \neq 0$ a concorrência deve ser calculada levando em consideração a equação 3.35, onde $\langle S_1^x S_2^x \rangle$ é dada por:

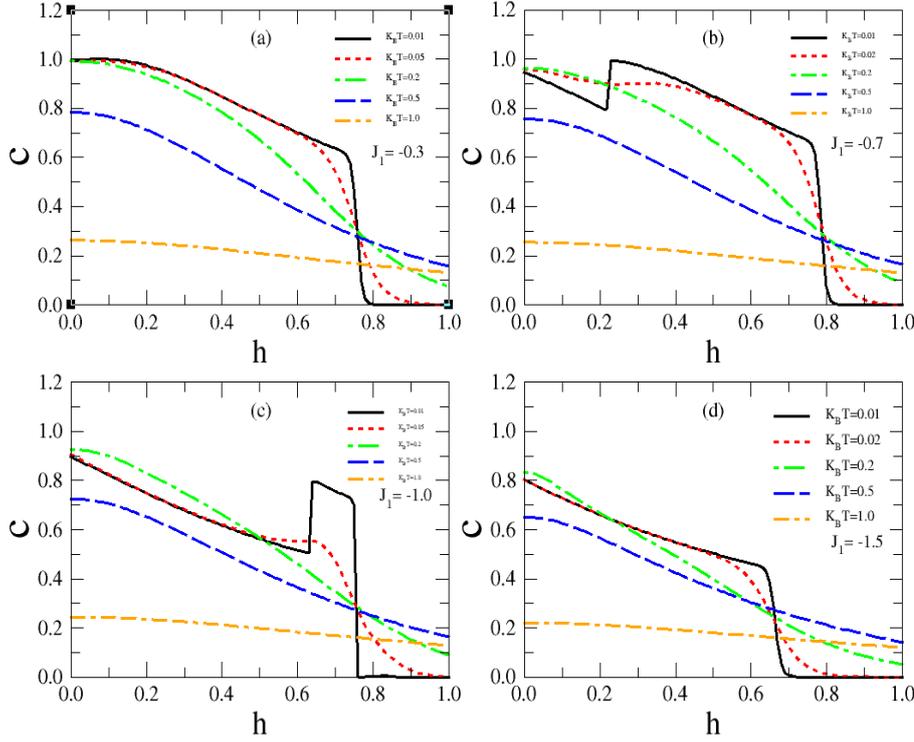
$$\langle S_1^x S_2^x \rangle = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial \ln Z(T, h)}{\partial \Delta 2}, \quad (3.53)$$

onde $Z(T, h)$ é a função de partição. Além disso, a partir da expressão analítica para o emaranhamento do modelo (equação 3.35) é possível mostrar que quando a correlação em x , entre os spins de Heisenberg $\langle S_1^x S_2^x \rangle$, for diferente de zero os spins estão quanticamente emaranhados. Por outro lado, quando $\langle S_1^x S_2^x \rangle = -0,25$, a campo nulo, o estado está maximamente emaranhamento ($\mathcal{C} = 1,0$).

Nós também estamos interessados em verificar a existência do emaranhamento em temperaturas finitas. Para isso, analisamos a dependência da concorrência com o campo

magnético para diferentes valores de temperatura e interações J_1 . O resultado está mostrado na figura 3.13. Lembrando que o aumento na concorrência para determinados valores de campo em $K_B T = 0$ foi explicado na seção 3.4.

Figura 3.13: Concorrência *versus* campo para diversos valores de temperatura com $\Delta = 2,0$. Em (a) $J_1 = -0,3$, (b) $J_1 = -0,7$, (c) $J_1 = -1,0$ e (d) $J_1 = -1,5$.



Fonte: Autora, 2017.

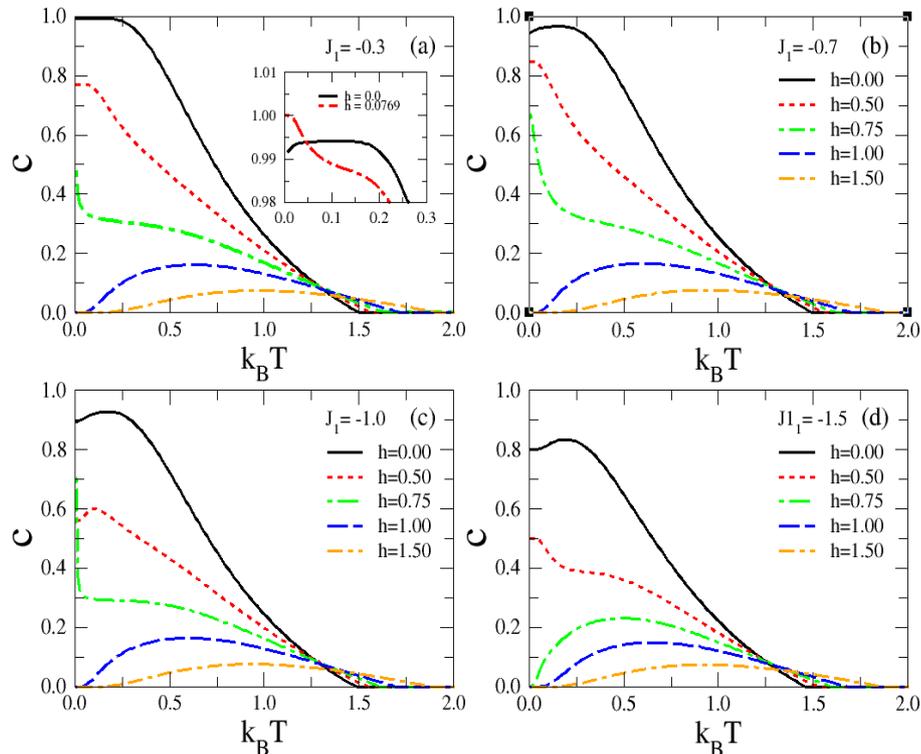
Em (a) temos $J_1 = -0,3$ que a campo nulo corresponde à fase AF2. Veja que inicialmente para $k_B T$ pequeno o emaranhamento é máximo com $C = 1,0$. À medida que o campo aumenta o emaranhamento diminui, indo a zero no campo $h \approx 0,66$ que corresponde a transição para fase SPA não emaranhada.

Observe que em (b), (c) e (d) até um certo limite o aumento na temperatura pode ocasionar um aumento do emaranhamento do sistema a campo nulo. Por outro lado, em altas temperaturas o emaranhamento vai a zero como esperado e confirmado pela análise das correlações. Exemplo desse comportamento ocorre em (d). Note que temos $J_1 = -1,5$ que corresponde a fase AF2 em campo nulo (linha preta). Para temperaturas próxima a zero o estado do sistema $|\psi_{AF2}\rangle$ é emaranhado com concorrência inicial $C = 0,8$. No entanto, para o valor finito de $k_B T = 0,2$ (linha verde) a concorrência possui um valor um pouco maior em $h = 0$.

Por fim, plotamos o gráfico da dependência da concorrência com a temperatura para diferentes valores do campo magnético e da constante de interação J_1 . Utilizamos os

valores representativos do campo magnético de forma que a análise fosse feita para as quatro fases fundamentais. Essa análise pode ser vista na figura 3.14.

Figura 3.14: Concorrência *versus* temperatura para diversos valores de campo com $\Delta = 2, 0$. Em (a) $J_1 = -0, 3$; (b) $J_1 = -0, 7$; (c) $J_1 = -1, 0$ e (d) $J_1 = -1, 5$.



Fonte: Autora, 2017.

Em geral, o campo magnético destrói o emaranhamento. Assim, para um valor fixo de temperatura ($k_B T = 0$, por exemplo), à medida que o campo aumenta, a concorrência diminui e, conseqüentemente, o emaranhamento diminui (ver figura 3.14a). Além disso, no nosso modelo encontramos a possibilidade de ocorrer um pequeno aumento no emaranhamento para valores muito pequenos de campos como mostrado, por exemplo, no *inset* da figura 3.14a.

No regime de fases não emaranhadas como a FER e a SPA (linhas azul e laranja) a concorrência é nula em $k_B T = 0$. À medida que a temperatura aumenta até um valor finito, a concorrência do sistema passa a ser finita e pequena. Contudo, para elevados valores de temperatura o emaranhamento desaparece.

Além disso, pela análise das duas última figuras percebemos que o valor da constante do acoplamento Ising J_1 interfere na quantificação do emaranhamento. Observe que quanto menor for o valor em módulo do acoplamento entre os spins de Ising maior será a concorrência e, conseqüentemente, o emaranhamento entre os spins de Heisenberg.

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A proposta desse trabalho foi realizar o estudo analítico do comportamento magnético e termodinâmico de um modelo de spins híbridos Ising-Heisenberg que pudesse resgatar algumas características de complexo heterotrimetálico de spin $1/2$ com cadeia Ising-Heisenberg. Especificamente, estávamos interessados em investigar a existência de platôs fracionários na magnetização, a influência das flutuações térmicas no comportamento das correlações spin-spin e a existência de estados emaranhados, sobretudo, em temperatura finita.

Com esse intuito, introduzimos um modelo de spins $1/2$, onde os sítios nodais são ocupados por spins tipo Ising que interagem com um dos spins dos sítios intersticiais de Heisenberg através de ligação longitudinal com uma interação de troca J_1 . Esse spin intersticial, por sua vez, interage com um outro spin intersticial também de Heisenberg através de uma ligação transversal com interação de troca J_2 .

Usando o método da diagonalização exata do Hamiltoniano do modelo e a técnica de Matriz Transferência obtivemos os autoestados e autovalores de energia e, assim, descrevemos em detalhes o diagrama de fase do estado fundamental do sistema. Encontramos quatro possíveis fases nesse diagrama, sendo duas clássicas e duas quânticas. As fases clássicas ferrimagnética (FER) e paramagnética saturada (SPA) foram encontradas para altos valores de campo magnético. Enquanto as fases quânticas antiferromagnética 1 (AF1) e antiferromagnética 2 (AF2) predominaram para baixos valores de campo magnético.

Analisamos o efeito do parâmetro de anisotropia Δ no diagrama de fases do estado fundamental e concluímos que para os valores representativos analisados a anisotropia não altera a topologia do diagrama de fases do estado fundamental. No entanto, para um valor de $\Delta \neq 0$ o ponto de alta degenerescência, onde as quatro fases coexistem, deixa de existir e à medida que o valor de Δ aumenta a separação entre as fases se torna maior. Além disso, também verificamos que quando $\Delta = 0$ o modelo recai para o caso Ising, onde não há emaranhamento quântico.

A interação antiferromagnética entre os spins de Heisenberg gera estados emaranhados e o acoplamento Ising-Heisenberg favorece o emaranhamento de forma que quanto menor em módulo for o valor da interação de troca J_1 no regime de campo magnético pequeno maior será o grau do emaranhamento.

Em geral, tanto o campo magnético como a temperatura diminui o grau do emaranhamento até este se anular por completo. Entretanto, no nosso modelo encontramos que o grau de emaranhamento de um estado pode ser aumentado de acordo com o campo magnético aplicado ou com a variação da temperatura. Além de encontrarmos um comportamento reentrante da concorrência em temperatura finita a campo fixo.

Encontramos também um platô fracionário da magnetização saturada referente à transição das fases quânticas (AF1 ou AF2) para a fase clássica FER. Entretanto, quando a transição ocorre da fase quântica direto para a fase clássica SPA o platô fracionário desaparece. Além do platô fracionário temos uma região onde a magnetização varia continuamente com o campo magnético aplicado. Esse comportamento está associado à dependência dos coeficientes dos estados quânticos dos spins de Heisenberg com o campo magnético. Como esperado encontramos que a temperatura destrói os platôs da magnetização devido à mistura estatística de estados em alta temperatura.

Por fim, analisamos a curva do calor específico e encontramos picos triplos próximos à região de transição de fase e picos duplos dentro das fases. A presença de mais de um pico na curva do calor específico nos indicou que para ocorrer o salto do spin para o segundo nível excitado é necessário uma quantidade de energia térmica maior do que aquela necessária para a excitação até o primeiro nível de energia. Além disso, essa estrutura de múltiplos picos reflete a existência de interações competitivas no modelo.

Temos como perspectivas de trabalhos futuros para esse modelo o estudo do efeito magnetocalórico e da susceptibilidade magnética. Além disso, seria interessante investigar as propriedades magnéticas e termodinâmicas desse modelo utilizando o spin do Manganês II para valor $5/2$ acoplado com o spin do Cobre II com interação do tipo Heisenberg como também acoplado aos spins de Ferro III com interação tipo Ising. Outra perspectiva de trabalho é considerar a cadeia toda do tipo Heisenberg. Para esse caso será necessário recorrer a métodos numéricos como Grupo de Renormalização de Matriz Densidade (DMRG).

Como vimos, estudos experimentais e teóricos recentes mostram que o emaranhamento quântico tem papel relevante no processamento da informação quântica tais como computação, teletransporte, criptografia, etc. Dentro desse cenário, os magnetos de baixa dimensionalidade, especialmente as cadeias de spin, têm se apresentado como modelos de sistemas quânticos ideais na investigação de assinaturas do emaranhamento. Em particular, os complexos heterotrimetálicos também apresentam propriedades magnéticas interessantes que os tornam candidatos a materiais a serem utilizados em dispositivos foto e eletroluminescentes.

Diante de tudo que foi exposto, esperamos que o presente trabalho possa estimular o estudo do emaranhamento quântico e propriedades magnéticas como platôs na magnetização, por exemplo, em sistemas de spins híbridos de baixa dimensionalidade com potenciais aplicações tecnológicas.

Bibliografia

- [1] H. Wang, Li F. Zhang, Z. H. Ni, W. F. Zhong, L. J. Tian e J. Jiang, *Crystal Growth Desing* **10**, 4231 (2010).
- [2] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York (1932).
- [3] J. M. F. Bassalo, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **16**, 76 (1994).
- [4] G. A. P. Ribeiro, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 299 (2000).
- [5] museutec.org.br. Disponível em: <https://br.pinterest.com/pin/531776668480657780/>. Acesso em: 20/02/2017.
- [6] R. A. Martins, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **39**, e1601 (2017).
- [7] S. M. Rezende, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 293 (2000).
- [8] C. T. López. Disponível em: <http://culturacientifica.com/2014/10/28/del-magnetismo-terrestre>. Acesso em: 17 – 02 – 2017.
- [9] J. Michell, *A Treatise of Artificial Magnets*, Combridge, 2^a ed. (1751).
- [10] H. C. Oersted, *Ann. Chim. Phys.* **14**, 417 (1820).
- [11] J. B. Biot, F. Savart, *Ann. Chim. Phys.* **15**, 222 (1835).
- [12] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, University London **II** (1844).
- [13] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* **2**, 3^a ed., Dover Publications, Inc: New York (1954).
- [14] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **5**, 289 (1895).
- [15] P. Weiss, *J. Phys. Radium*, Paris **6**, 667 (1907).
- [16] W. Nolting e A. Ramakanth, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer, New York (2009).
- [17] G. G. Gomes, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **33**, 2604 (2011).
- [18] E. Ising, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).
- [19] [15] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).

- [20] S. R. A. Salinas, *Introdução à física Estatística*, edUSP, São Paulo (1997)
- [21] SBF, *A Física no Brasil na Próxima Década Física da Matéria Condensada*, SBF (1990).
- [22] W. G. Schmiedecke, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **37**, 1801 (2015).
- [23] M. Reis, A. M. dos Santos, *Magnetismo Molecular* **10**, 1ª ed., Livraria da Física (2010).
- [24] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer, New York (2008).
- [25] G. P. Guedes et. al., *Quím. Nova* **33**, 1756 (2010).
- [26] B. Bleaney and K. Bowers, *Proc.Rov.Soc.London Ser. A* **214**, 451 (1952)
- [27] L. Bogani e W. Wernsdorfer, *Nature Materials* **7**, 179 (2008).
- [28] H. M. McConnell, *The Journal of Chemical Physics* **39**, 1910 (1963).
- [29] E. Warburg, *Ann. Phys.* **13**, 141 (1881).
- [30] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47**, 3637 (1976).
- [31] M. S. S.Pereira. *Platô na magnetização e Efeito Magnetocalórico na cadeia Diamante Cineticamente Frustrada*. 2008. 110f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió - Alagoas.
- [32] V.K. Pecharsky e K.A.Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997); *Appl. Phys.* **70**, 3299 (1997).
- [33] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin e L. A. Tyurin, *Cryogenics* **32**,867 (1992).
- [34] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, S. A. Nikitin, L. A. Tyurin e A. K. Dovletov, *J. Appl. Phys.* **79**, 1689 (1996).
- [35] S. Gama, A. A. Coelho, A. dos Camos, A. M. G. Carvalho e F. C. G. Gandra, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [36] J. López et. al., *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 378 (2000).
- [37] M. Knobel, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 387 (2000).
- [38] G. Bisnasc et. al., *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989)
- [39] M. N. Baibich et. al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2742 (1988).

- [40] A. E. Berkowitz et. al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [41] S. Morup, E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
- [42] J. Garcia-Otero et. al., *J. Magn. Mater* **189**, 377 (1998).
- [43] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **69** 5267 (1991).
- [44] J. L. Dormann et. al., *J. Magn. Mater* **187**, L138 (1998).
- [45] J. R. Childress e C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).
- [46] César Augusto Dartora. Disponível em: <http://eletrica.ufpr.br/cadartora/Documentos/TE82>
Spintronica. Acesso em: 24 – 02 – 2017.
- [47] O. F. Júnior e I. M. Greca, *Scientia e Studia* **11**, 11 (2013).
- [48] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo, *Nature* **404**, 247 (2000).
- [49] A. K. Ekert, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 661 (1991).
- [50] J. R. C. Piqueira, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **33**, 4303 (2011).
- [51] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, and William K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1895 (1993).
- [52] Y. Yeo, *Phys. Rev. A.* **68**, 022316 (2003).
- [53] A. C. Santos, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **39**, e1301 (2017).
- [54] C. E. Shannon an W. Weaver, *The Mathematical theory of Communication*, Illini Books, Illinois, (1963).
- [55] W. K. Wootters and W.H. Zurek, *Nature* **299**, 802 (1982).
- [56] D. Dieks, *Phys. Lett., A* **92** 271 (1982).
- [57] P. Benioff, *Journal of Statistical Physics* **22**, 563 (1980).
- [58] P. Benioff, *Journal of Statistical Physics* **29**, 515 (1982).
- [59] R. P. Feynman, *Int. Jour. Theor. Phys.* **21**, 467 (1982).
- [60] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. Lond. A* **400**, 97 (1985).
- [61] P.W. Shor, *Foundations of Computer Science 35th Annual Symposium*, 124 (1994).

- [62] IBM Quantum Experience. Disponível em: <http://www.research.ibm.com/quantum/>. Acesso em: 09/02/2017.
- [63] C. H. Bennett, G. Brassard, *In Proceedings off IEEE International Conference on Computers Systems and Signal Procesing*, Bangalore, Índia, 175 (1984).
- [64] A. L. P. Camargo et al. *Revista Brasileira de ensino de Física* **39**, e2305 (2017).
- [65] C.H. Bennett *Phys. Rev. Lett.* **68**, 557 (1992)
- [66] C.H. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3121 (1992).
- [67] G. Rigolin e A.A. Rieznik, *Revista Brasileira de ensino de Física* **27**, 517 (2005).
- [68] G. J. B. Rodríguez, *Revista Brasileira de ensino de Física* **20**, 5315 (1998).
- [69] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., Jhon Wiley Sons, (1976).
- [70] W. Pauli, *Z. Physik* **41**, 81 (1927).
- [71] L. Néel, *Ann. Phys (Paris)* **3**, 137 (1948).
- [72] L. Néel, *Ann. Phys (Paris)* **17**, 5 (1932); *J. Phys. Radium* **3**, 160 (1932); *Ann. Phys (Paris)* **5**, 232 (1936).
- [73] L. Néel, *Proc. Roy. Soc.* **65** , 869 (1952).
- [74] L. Néel, *C. R. Acad. Sci.(Paris)* **203**,304 (1936).
- [75] J.H.Van Vleck, *J.Chem. Phys.* **9**, 85 (1941).
- [76] C.G. Shull, W. A. Strauser e E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [77] Jordana Torrico ferreira. *Emaranhamento Térmico e efeito Magnetocalórico do Modelo Ising-XYZ de estrutura Tipo Diamante*. 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Lavras, Lavras - Minas Gerais.
- [78] Denise de Almeida Souza. *Síntese e estudo de propriedades de novos compostos magnéticos moleculares obtidos a partir de pré-ligantescontendo grupos ferroce-nil, nitronil nítróxido e catecol*. 2006. 97f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói - Rio de Janeiro.
- [79] S. F. Edwards e P. W. Anderson, *Journal of Physics F: Metal Physics* **5**, 965 (1975).
- [80] D. sherrington, S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. B* **17** 4384 (1978).

- [81] A. J. Bray e M. A. Moore, *J. Phys. C:Solid St.Phys.* **13**, L655 (1980).
- [82] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [83] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2ed., John Wiley Sons, New York (1987).
- [84] J. T. Haraldsen, T. Barnes, J. L. Musfeldt, *Phys. Rev. B* **71**, 064403 (2005).
- [85] R. K Pathria, *Statistical Mechanics*, 2ed., Butterworth Heinemann, Ontario (1996).
- [86] S. G. Brush, *Reviews of Modern Physics* **39**, 883 (1967).
- [87] V. L. Líbero *Revista Brasileira do Ensino de Física* **22**, 346 (2000).
- [88] R. E. Peierls, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **32**, 471 (1936).
- [89] H. A. Kramers e G.H. Wannier, *Phys. Rev.* **60**, 252 (1941).
- [90] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [91] C. N. Yang e T. D. Lee, *Phys. Rev.* **87**, 404 (195F9).
- [92] I. J. L. Diaz. *Propriedades Magnéticas E Comportamento Crítico de Ligas Binárias $Fe_{1-x}Ru_x$: Uma Abordagem de Monte Carlo*. 2009. 78f. Dissertação (Mestrado em Física de Mecânica Estatística e Transições de Fase) - FSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina.
- [93] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* **133**, A768 (1964).
- [94] F.D.M. Haldane, *Phys. Lett.* 93 A, 466 (1983); *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
- [95] T. Sakai e M. Takahashi, *Phys. Rev. B* **43**, 13383 (1991).
- [96] F. H. Meisner, I. A. Sergienko, A. E. Feiguin e E. R. Dagotto, *Phys. Ver. B* **75**, 064413 (2007).
- [97] G. E. Granroth, M. W. Meisel, M. Chaparala, Th. Jolicoeur, B. H. Ward e D. R. Talhan, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1616 (1996).
- [98] I. Syozi, *Phase Transition and Critical Phenomena*, editado por C. Domb e M. S. Green (Academic, New York, 1972), Vol. 1.
- [99] C. Domb, M. S. Green, *Phase transitions and critical phenomena*, volume 1, Ed. 1, (1972).
- [100] S. Naya, *Prog. Theor. Phys.* **11**, 53 (1954).

- [101] M. E. Fischer, *Phys. Rev.* **113** n°4, 969 (1959).
- [102] H. -H. Lai, O.I. Motrunich, *Phys. Rev. B* **84** (2011).
- [103] A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321**, (2006).
- [104] Brzezicki W., A.M. Ole?, *Phys. Rev. B* **80** (2009).
- [105] Brzezicki W., A.M. Ole?, *J. Phys. Conf. Ser.* textbf200, (2010).
- [106] Brzezicki W., *AIP Conf. Proc.* **1297**, (2010).
- [107] T. Verkholyak e J. Strecka, *Condensed Matter Physics* **16**, 13601 (2013).
- [108] Shastry B.S.; Sutherland B. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet. textbfPhysica B, Amsterdam, v. 108, n. 1/3, p.1069-1070, Aug/Sept. 1981.
- [109] Sh. Miyahara e K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** R327 (2003).
- [110] V. Ohanyan, A. Honecker, *Phys. Rev. B* **86**, 054412 (2012).
- [111] T. Verkholyak, J. Strecka, *Phys. Rev. B* **88**, 134419 (2013).
- [112] W. Van den Heuvel e L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* **82**, 174436 (2010).
- [113] S. Sahoo, J. P. Sutter e S. Ramasesha, *J. Stat. Phys.* **147**, 181 (2012).
- [114] J. Strecka, M. Hagiwara, Y. Han, T. Kida, Z. Honda e M. Ikeda, *Condens. Matter Phys.* **15**, 43002 (2012).
- [115] V. V. Hovhannisyan, J. Strecka e N. S. Ananikian, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 085401 (2016).
- [116] J. Strecka e M. Jascur, *Phys. Rev. B* **66**, 174415 (2002).
- [117] J. Strecka, L. Canová, M. Jascur e M. Hagiwara, *Phys. Rev. B* **78**, 024427 (2008).
- [118] J. Strecka, Raphael Cavalcante Alécio, Marcelo L. Lyra e Onofre Rojas, *J. Mag. Mag. Materials* **409**, 124 (2016).
- [119] D. X. Yao, Y.L. Loh, E. W. Carlson e M. Ma, *Phys. Rev. B* **78**, 024428 (2008).
- [120] J. S. Valverde, O. Rojas e S. M. de Souza, *Phys. Rev. E* **79**, 041101 (2009).
- [121] L. Canová e J. Strecka, *Phys. Status Solidi B* **247**, 433 (2010).
- [122] Jozef Strecka, Akinori Tanaka, Lucia Canová e Taras Verkholyak, *Phys. Rev. B* **80**, 174410 (2009)

- [123] L. Galisová, J. Strecka, A. Tanaka e T. Verkholyak, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 175602 (2011).
- [124] F. F. Doria, M. S. S. Pereira e M. L. Lyra, *J. Mag. Mag. Materials* **368**, 98 (2014).
- [125] Jana Cisarova e Jozef Strecka, *Phys. Letters A* **378**, 2801 (2014).
- [126] Jozef Strecka, Hana Cencarikova e Marcelo L. Lyra, *Phys. Letters A* **379**, 2915 (2015).
- [127] H. Kikuchi et. al, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005).
- [128] H. Kikuchi et. al., *Physics Procedia* **75**, 653 (2015).
- [129] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura e M. L. Lyra, *Phys. Rev. B* **77**, 024402 (2008).
- [130] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura e M. L. Lyra. *Phys, Rev. B* **79**, 054427 (2009).
- [131] L. Canová, J. Strecka e M. Jascur, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4967 (2006).
- [132] J. Torrico, M. Rojas, M. S. S. Pereira, J. Strecka e M. L. Lyra, *Phys. Rev. B* **93**, 014428 (2016).
- [133] Amnon Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kastner e H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330 (1988).
- [134] R. J. V. dos Santos and M. L. Lyra, *Physica A* **182**, 133 (1992).
- [135] M. L. Lyra e Solange B. Cavalcanti, *Phys. Rev. B* **45**, 8021 (1992).
- [136] E. Dagotto, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [137] S. Gopalan, T. M. Rice e M. Sgrist, *Phys. Rev. B* **49**, 8901 (1994).
- [138] Shuling Wang, Sicong Zhu, Yun Ni, Li Peng, Ruixue Li e Kailun Yao, *J. Mag. Mag. Materials* **397**, 319 (2016).
- [139] T. Vuletic, B. Korin-Hamzic, T. Ivek, S. Tomic, B. Gorshunov, M. Dressel e J. Akimitsu, *Phys. Report* **428**, 169 (2006).
- [140] Rosa C. P. Carvalho *Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos*. 2016. 181f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió - Alagoas.

- [141] J. S. Bell, *Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [142] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh e V. Cedral, *Rev.Mod. Phys.* **80**, 517 (2008).
- [143] A. Einstein, B. Podolsky e N Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [144] E. Schrödinger, *Discussion of probability relations between separated systems* In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge, v. 31, p. 555-5563, 1935.
- [145] Fernando I. R. Aguiar *Emaranhamento em Sistemas de Partículas Indistinguíveis*. 2011. 67f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - Minas Gerais.
- [146] Gustavo Rigolin, *Int. J. Quantum Inform.* **02**, 393 (2004).
- [147] S. Hill, W. K. Wootters, *Phys.Rev. Lett.* **78**, 5022 (1997).
- [148] W. K. Wootters, *Phys.Rev. Lett.* **80**, 2245 (1998).
- [149] L. Amico et.al *Phys. Rev. A* **69**, 22304 (2004)
- [150] D. Vininescu, M. G. Alexandru, A. M. Madalan, C. Pichon, C. Duhayon, J. P. Sutter e M. Andruh, *Dalton Transaction* **44**, 16713 (2015).
- [151] S. Wang, X. -H. Ding, J. L. Zuo e W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **255**, 1713 (2011)
- [152] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet e M. Verdaguer, *Nature* **378**, 701 (1995).
- [153] C. Nazari, T. Weyhermuller, E. Renschler, E. Bill, P. Chaudhruri, *Chem. Commun*, 2475 (1998).
- [154] A. M. Madalan, H. W. Roesky, M. Andruh, M. Noltemeyer e N. Stanica, *Chem. Commun*, 1638 (2002).
- [155] D. Vininescu, J. P. Sutter, Catalina R. Pérez e M. Andruh, *Inorganica Chimica Acta* **349**, 433 (2006).