

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

ROSA CAROLINA PINTO CARVALHO

Propriedades magnéticas e termodinâmicas
de uma cadeia dupla formada por spins
híbridos

Maceió - Brasil
Agosto - 2016

ROSA CAROLINA PINTO CARVALHO

Propriedades magnéticas e termodinâmicas
de uma cadeia dupla formada por spins
híbridos

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

Orientador:

Prof. Marcelo Leite Lyra

Co-orientadora:

Profa. Maria Socorro Seixas Pereira

Maceió - Brasil

Agosto - 2016

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

C331p Carvalho, Rosa Carolina Pinto
Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos / Rosa Carolina Pinto Carvalho. - 2016.
17 f.: il. grafs.
Orientador: Marcelo Leite Lyra orientadora: Maria do Socorro Seixas Pereira.
Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2017.
Bibliografia: f. 163 – 170.
1. Teoria do magnetismo. 2. Spins híbridos. 3. Escala de spins. 4. Efeito magnetocalórico. 5. Transições de fase.
I. Título

CDU: 537.61/622



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

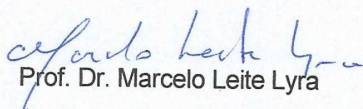
***“Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla
formada por spin híbridos”***

por

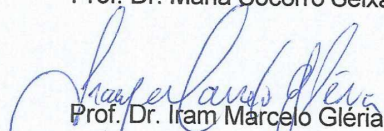
Rosa Carolina Pinto Carvalho

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Socorro Seixas Pereira (co-orientadora), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Sergio Martins de Souza, do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras e Moises Porfirio Rojas Leyva, do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras, consideraram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 12 de agosto de 2016


Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra


Prof. Dr. Maria Socorro Seixas Pereira


Prof. Dr. Iram Marcelo Gléria


Prof. Dr. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura


Prof. Dr. Sergio Martins de Souza


Prof. Dr. Moises Porfirio Rojas Leyva

A meus pais.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma maneira, deram contribuição ao longo desses quatro anos de doutorado. Isto inclui muitos colegas do Instituto de Física e alguns grupos de amigos de fora da realidade acadêmica, que me ajudaram a manter certa sanidade mental.

Meus sinceros agradecimentos aos professores, todos eles, dos que dividi risadas no almoço aos que participaram na minha formação e também àqueles que se tornaram bons amigos. Em especial, gostaria de citar professora Tereza Araújo, professor Artur Gouveia, professor Pedro Valentim, professor Carlos Jacinto, professor Marcos Vermelho, professor Eduardo Fonseca, professor Tiago Mariz, professor Iram Gléria, professor Wandearley Dias, professora Fernanda Matias e professor Sérgio Lira.

Obrigada também ao professor Joseph Strecka pelos artigos enviados e pelas dicas dadas. Agradeço à professora Socorro Pereira pela coorientação na realização deste trabalho. O professor Marcelo Lyra merece destaque por ter uma participação essencial neste trabalho e ao longo desses quatro anos. Obrigada pela paciência, pelo conhecimento e pelas aulas. Agradeço ao professor Francisco Fidélis também, por ter participado de boa parte da minha vida acadêmica. Obrigada a todos por tudo!

Agradeço também aos bons amigos que fiz nestes quatro anos por tornarem todo o caminho mais leve. As melhores lembranças que carrego destes quatro anos dentro da UFAL incluem Thaíla, Wellington, Geovana, Samuel e o pequeno Davi. Agradeço a todos que dividi sala pela convivência amigável e pelos cafés. Um amigo em especial não ocupa apenas esta etapa, mas todo o meu caminho na física: Francisco Rego. Entramos juntos e dividimos nossa juventude e sonhos.

Dou a meus pais o melhor agradecimento que posso, por estarem presentes, por todo o amor, por todos os livros, todos os cursos e toda a entrega. A meu pai Daniel por ter ido comigo conhecer o então Departamento de Física pela primeira vez e ter aceitado minha decisão, sempre participando lado a lado de tantas coisas importantes na minha vida. A minha mãe Rosângela, por ter feito de tudo para tornar a minha vida fácil. Você conseguiu, mãe. Por ter feito coisas que só mãe faz e com tanto carinho que nem percebia o trabalho que dei.

À Dorotty Amélia (*in memoriam*) e Phoebe Maria por serem as melhores companheiras.

Ao meu marido Italo, que me surpreendeu com toda a ajuda dada e me surpreende todos os dias por ser uma pessoa melhor. Agradeço também por todas as vezes que ele, sem reclamar, abdicou de algo por minha causa. Agradeço também por ele ter mudado tanta coisa na minha vida, incluindo o meu jeito de viver. Não tenho palavras para agradecer tamanho companheirismo.

Obrigada vida. Obrigada universo. Obrigada Deus.

Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho.
(Clarice Lispector)

Resumo

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm sido dedicados à investigação de uma nova classe de sistemas de spins híbridos, formados por spins de Ising nodais localizados e elétrons intersticiais delocalizados. Na geometria do tipo diamante, esta classe de modelos apresenta platô de magnetização e um efeito magnetocalórico pronunciado. Em uma geometria de rede quadrada, as correlações quânticas podem levar a um ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético dependendo da fração de preenchimento dos orbitais delocalizados. No presente trabalho, nós estudamos as propriedades magnéticas e termodinâmicas de escada de spins híbridos, consistindo em spins de Ising localizados em cadeias distintas, que interagem por meio de acoplamento ferromagnético de troca φ . A interação entre os primeiros vizinhos de spins localizados numa mesma cadeia é mediada por um par de elétrons intersticiais que podem saltar entre as cadeias com amplitude de *hopping* t , obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. A interação de troca entre os spins localizados e os spins intersticiais é J . A competição entre as interações de troca e a amplitude de *hopping* pode dar origem a um rico diagrama de fases para o estado fundamental do sistema. Este modelo pode ser exatamente solúvel usando a transformação de iteração-decoração, método da matriz de transferência e diagonalização exata. Nossos resultados mostram que as correlações quânticas entre os spins delocalizados induzem um acoplamento antiferromagnético entre as cadeias que compete com o acoplamento ferromagnético de troca. Uma frustração induzida cineticamente é predominante no regime de baixas temperaturas e grandes amplitudes de *hopping*. Nós fornecemos um diagrama de fases completo para o estado fundamental do sistema, bem como o diagrama de frustração para diferentes regimes dos acoplamentos. Os efeitos de um campo magnético externo também são investigados. Além disso, nós determinamos como a amplitude de *hopping* e um campo magnético externo afetam diferentes propriedades termodinâmicas do sistema, tais como a magnetização total, o calor específico e a taxa magnetocalórica.

Palavras-chave: 1. Spins híbridos 2. Escada de spins 3. Transições de fase 4. Efeito Magnetocalórico

Abstract

Over the last decades, several works have been devoted to the investigation of a new class of hybrid spin systems with nodal localized Ising spins and interstitial delocalized electrons. In a diamond-like geometry, this class of models depicts magnetization plateaus and an enhanced magnetocaloric effect. In square lattices geometry, the quantum correlations may lead to ferromagnetic or antiferromagnetic ordering depending on the filling fraction of the delocalized orbitals. In the present work, we study the magnetic and thermodynamic properties of a hybrid spin ladder consisting of Ising spins placed in distinct chains, interacting with each other through a ferromagnetic exchange coupling φ . The interaction between nearest neighbor's localized spins on the same chain is mediated by a pair of interstitial electrons that may hop between chains with hopping amplitude t obeying Pauli's Exclusion Principle. The exchange interaction between each localized spins and an interstitial electron is J . The interplay of hopping amplitude and exchange interaction may give rise to a rich phase diagram for the ground state of the system. Such a model may be exactly solvable by using decoration-iteration transformation, transfer matrix method and exact diagonalization. Our results show that quantum correlations between delocalized spins induce an antiferromagnetic coupling between chains that competes with the ferromagnetic exchange coupling. A resulting kinetically-driven frustration is predominant in the regime of low temperatures and large hopping amplitudes. We provide the full ground-state phase diagram as well as the frustration diagram on distinct coupling regimes. The effect of an external magnetic field are also investigated. Further, we determine how the hopping amplitude and an external magnetic field affect different thermodynamics properties of the system, such as total magnetization, specific heat and magnetocaloric rate.

Keywords: 1. Hybrid spins. 2. Spin ladder. 3. Phase transitions 4. Magnetocaloric effect properties.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Histórico	1
1.2	Aplicações tecnológicas	3
1.3	Apresentação geral do trabalho	4
2	INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO	6
2.1	Origem atômica do magnetismo	6
2.2	Susceptibilidade magnética e lei de Curie	11
2.3	Fases magnéticas	13
2.3.1	Diamagnetismo	14
2.3.2	Paramagnetismo	15
2.3.3	Ferromagnetismo	16
2.3.4	Antiferromagnetismo	21
2.3.5	Ferrimagnetismo	24
2.3.6	Vidro de Spin	24
2.4	Efeito magnetocalórico	25
2.5	Transição de fase	30
2.6	Frustração	32
2.7	Fases Reentrantes	37
2.8	Platôs de Magnetização	39
3	MODELOS EXATAMENTE SOLÚVEIS	41
3.1	Introdução	41
3.2	O Modelo de Ising	43
3.2.1	Modelo de Ising unidimensional	43
3.2.2	Modelo de Ising em duas dimensões	49
3.3	Transformações dos modelos de Ising	52
3.3.1	Transformação Dual	52
3.3.2	Transformação estrela-triângulo	55
3.3.3	Transformação decoração-iteração	59
3.4	Modelos exatamente solúveis: Matriz de transferência e transformação decoração-iteração	62
4	CADEIAS DUPLAS DE SPINS HÍBRIDOS	75
4.1	Escada de spins - motivação experimental	75
4.2	Modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos	79
4.2.1	Diagrama de fases do estado fundamental	81
4.2.2	Cálculo dos acoplamentos efetivos	85
4.3	Funções de correlação e temperatura de frustração	90

5	Cadeia dupla de spins híbridos - efeitos de campo magnético externo	100
5.1	Hamiltoniano do sistema	100
5.1.1	Diagrama de fases no zero absoluto	103
5.2	Transformação de decoração - acoplamentos e campos efetivos	107
5.2.1	Efeitos do campo externo sobre os acoplamentos efetivos	109
5.2.2	Campos Efetivos	110
5.3	Cálculo das Correlações	114
5.4	Diagrama de frustração	119
6	Cadeias duplas de spins híbridos - propriedades termodinâmicas	122
6.1	Magnetização	122
6.1.1	Acoplamento ferromagnético: $\varphi/J = 0,5$	123
6.1.2	Acoplamento ferromagnético: $\varphi/J = 1,0$	134
6.2	Susceptibilidade magnética	141
6.3	Calor Específico	143
6.3.1	Efeitos do campo magnético	146
6.4	Entropia magnética e efeito magnetocalórico	149
6.4.1	Varição isotérmica da entropia	152
6.4.2	Taxa Magnetocalórica	155
7	Conclusões	160
	Referências	164

INTRODUÇÃO

O magnetismo é a área da física que estuda os fenômenos de repulsão ou atração em decorrência da presença de campos magnéticos. Os campos magnéticos podem ser gerados por momentos magnéticos das partículas elementares ou pelo movimento das mesmas. Alguns objetos possuem propriedades magnéticas inerentes e são chamados de magnetos ou ímãs. Os magnetos têm a capacidade de atrair materiais como o ferro, cobalto, níquel e as ligas formadas por esses elementos.

Todos os materiais são suscetíveis ao magnetismo em algum grau. Percebe-se o magnetismo mais facilmente em ferromagnetos, materiais com magnetização não nula. Há ainda materiais que não possuem propriedades magnéticas perceptíveis, mas são atraídos ou repelidos por esses ferromagnetos. A atração ocorre em materiais paramagnéticos e a repulsão, em materiais diamagnéticos. Algumas substâncias apresentam resposta desprezível às fontes magnéticas, como alumínio e cobre, e, por isso, são consideradas não magnéticas.

1.1 Histórico

As primeiras observações do magnetismo são muito antigas e provavelmente ocorreram numa região asiática que então pertencia à Grécia. A região ficou conhecida como Magnésia por ser rica em magnetita ou óxido de ferro (Fe_3O_4), um tipo de ímã natural. Os primeiros a encontrar uma aplicação para a magnetita foram os chineses ao fabricarem as primeiras bússolas, cujo papel foi primordial na orientação geográfica em viagens ao longo da história. Acredita-se que os chineses já fabricavam ímãs no século VI a.C.

Durante muito tempo, os fenômenos magnéticos permaneceram sem explicação e, por

isso, acreditava-se que as pedras de magnetita eram mágicas e poderiam dar uma espécie de vida ao ferro. Novas descobertas relacionadas ao magnetismo vieram a partir do século XIII quando Pierre de Maricourt observou a existência de dois pólos magnéticos num ímã e que eles sempre existiam mesmo quando o ímã era fraturado.

William Gilbert, considerado o pai do magnetismo, escreveu o primeiro tratado do magnetismo por volta de 1600 no qual ele concluiu a existência do magnetismo terrestre [1], explicando o funcionamento das bússolas. Ele também foi responsável por diferenciar as cargas elétricas das cargas magnéticas, separando o magnetismo da eletricidade.

No século XIX, num experimento casual, Oesterd verificou que correntes elétricas eram capazes de provocar efeitos magnéticos ao seu redor. Este fato foi esclarecido posteriormente por Ampère que também formulou as leis das correntes que se atraem ou se repelem mutuamente. Ainda no século XIX, Faraday fez descobertas sobre a indução magnética e conceituou campo, enquanto Maxwell formulou matematicamente suas observações experimentais dando embasamento à eletrodinâmica. Pièrre Curie observou que a magnetização diminui com o aumento da temperatura até se anular numa temperatura crítica.

No início do século XX, Weiss elaborou a teoria do campo médio para explicar o ferromagnetismo. Entretanto, com a descoberta do elétron e o advento da física quântica, o entendimento clássico do magnetismo deixa de ser consistente. O Teorema de Van Leeuwen, por exemplo, afirma que, classicamente, a qualquer temperatura, a magnetização total de um conjunto de elétrons em equilíbrio térmico é nula. Desta forma, o magnetismo passa a ser estudado pelos conceitos da mecânica quântica. Bohr foi responsável por interligar o magnetismo e a quântica ao estabelecer a unidade fundamental do momento magnético: o magneton de Bohr.

Na década de 30 ocorre a conferência de Solvay, na qual Dirac, Pauli e Van Vleck explicam a origem do magnetismo: os spins dos elétrons originam os momentos magnéticos, enquanto a interação destes momentos é responsável pelo ordenamento magnético [2].

No pós-guerra, as aplicações relacionadas ao magnetismo ganharam força tecnológica e econômica. As descobertas realizadas no século anterior passaram a ser usadas em massa,

impulsionando ainda mais as pesquisas na área.

1.2 Aplicações tecnológicas

As aplicações do magnetismo na atualidade são inúmeras e vêm crescendo a cada dia. Elas estão por trás de tecnologias como a levitação magnética de trens, a fabricação de motores, geradores, radares, na gravação magnética para armazenamento de dados, tecnologias sem fio e fabricação de eletrônicos [3]. A busca por novos materiais magnéticos com potenciais aplicações em novas tecnologias, bem como efeitos relacionados ao magnetismo têm chamado a atenção de pesquisadores de diferentes áreas, tais como Engenharia de Materiais, Física e Química.

Um novo e promissor ramo da física é o da spintrônica, com vasta aplicação especialmente em dispositivos eletrônicos e computação quântica. Na spintrônica, o processamento, transmissão e codificação da informação é feita por meio da detecção e manipulação do spin do elétron, usando sistemas compostos por camadas intercaladas de metais e materiais ferromagnéticos. O ramo da spintrônica surgiu a partir da descoberta do efeito de magnetorresistência gigante por Grunberg e colaboradores nos anos 80, quando uma mudança significativa na resistência elétrica de uma estrutura multicamadas foi observada a partir de alinhamento paralelo ou antiparalelo das camadas ferromagnéticas adjacentes [5]. Apesar dos principais componentes da spintônica serem ferromagnéticos, novos estudos sugerem que os antiferromagnetos também sejam bons transmissores de informação [4].

Outro efeito que vem se destacando por suas aplicações na tecnologia e também na medicina é o efeito magnetocalórico. Este efeito consiste em obter variações de temperatura a partir da variação de campos externos aplicados. As vantagens tecnológicas do uso deste efeito são promissoras. O uso de refrigeradores magnéticos promete ser ecologicamente interessante por não utilizar gases poluentes. Ainda há inúmeras dificuldades para a fabricação destes refrigeradores em larga escala, tais como a obtenção de materiais que apresentem uma resposta eficiente a um campo magnético externo. Desta forma, há um grande apelo para pesquisas voltadas à caracterização e síntese de materiais e estruturas

magnéticas que favoreçam o efeito magnetocalórico. Recentemente, o aquecimento por meio do efeito magnetocalórico tem se destacado para o uso na medicina. Materiais magnéticos que aquecem rapidamente e mantêm sua temperatura constante na presença de um campo magnético externo estão sendo estudados para a queima de células cancerígenas, por meio da técnica de hipertermia [6, 7].

1.3 Apresentação geral do trabalho

Em nosso trabalho, estudamos as propriedades magnéticas de uma cadeia tipo escada formada por spins de Ising localizados em sítios nodais intercalados por spins itinerantes. Aos spins itinerantes é permitido o salto entre as cadeias, desde que respeitado o Princípio da Exclusão de Pauli, porém não é permitido o salto para os sítios nodais. A presença de interações entre os spins de Ising e do termo cinético dos spins itinerantes leva ao aparecimento de propriedades interessantes, como a frustração, fases reentrantes, platôs de magnetização e efeito magnetocalórico pronunciado. Este modelo aparece em alguns materiais magnéticos promissores como veremos adiante. Este trabalho contempla o estudo deste modelo com e sem campo magnético externo.

Para uma melhor compreensão deste trabalho, no próximo capítulo serão apresentadas as principais fases e ordenamentos magnéticos. Será feita uma introdução de algumas características de rede que levam ao aparecimento das frustrações, fases reentrantes e platôs de magnetização. O efeito magnetocalórico, por ser uma aplicação importante do nosso modelo, será descrito em detalhes.

No capítulo 3, será introduzido o formalismo matemático utilizado. Abordaremos o método da diagonalização exata por meio da técnica de matriz de transferência e apresentaremos algumas transformações, entre elas, a transformação decoração-iteração. Introduziremos o modelo de Ising e exemplificaremos alguns modelos exatamente solúveis.

No capítulo 4, será apresentado o modelo investigado neste trabalho, junto às motivações experimentais que levaram a sua realização. O Hamiltoniano do sistema formado por uma cadeia dupla de spins híbridos será definido, levando em consideração as interações associadas à possibilidade de salto de elétrons não localizados e interações de troca entre

spins de Ising. A partir da diagonalização exata do Hamiltoniano os autovalores para as diferentes configurações do sistema serão calculados, de forma a determinar o diagrama de fases na ausência de campo magnético externo. Usando a transformação de decoração-iteração, serão encontrados os acoplamentos efetivos do sistema. Além disso, será usado o formalismo da matriz de transferência para o cálculo das correlações e determinação dos diagramas de frustração para diferentes conjuntos de parâmetros que caracterizam o modelo.

Os efeitos do campo magnético externo sobre o diagrama de fases do estado fundamental serão investigados no capítulo 5. Mais uma vez, usando a transformação decoração-iteração e o formalismo da matriz de transferência, os efeitos do campo sobre as correlações e os diagramas de frustração serão investigados. Neste caso, serão utilizados diferentes conjuntos de parâmetros que caracterizam o modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos.

O capítulo 6 é voltado para a análise das propriedades termodinâmicas do modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos. Inicialmente, serão investigadas as propriedades magnéticas do sistema, com ênfase para a magnetização total do sistema e sua susceptibilidade magnética. As contribuições associadas à magnetização por spin de Ising e à magnetização por spin itinerante também serão estudadas. As propriedades térmicas do sistema, tais como calor específico, entropia e taxa magnetocalórica, serão analisadas para diferentes valores dos parâmetros que caracterizam o modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos, bem como para valores distintos de campo aplicado. A conexão entre o comportamento das funções termodinâmicas e as propriedades do estado fundamental serão analisadas. Por fim, serão mostradas as principais conclusões do trabalho, assim como as perspectivas de realização de novos trabalhos.

INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO

Todos os materiais exibem algum tipo de comportamento magnético na presença de um campo magnético externo. Entretanto quando falamos que certo material é magnético, na verdade, estamos nos referindo apenas a um tipo de magnetismo: o ferromagnetismo. Esse tipo de magnetismo é relacionado à capacidade que alguns materiais têm de atrair ou repelir um pedaço de ferro ou um magneto permanente.

Para descrever a origem atômica do magnetismo, temos de considerar as contribuições para o momento magnético decorrentes do spin do elétron, do momento angular orbital dos elétrons em torno do núcleo e da mudança no momento orbital induzida por um campo magnético aplicado [8]. As duas primeiras contribuições são paramagnéticas e a última, diamagnética.

2.1 Origem atômica do magnetismo

O momento angular orbital total de um átomo é definido como [9]:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad , \quad (2.1)$$

onde a soma é dada pelos momentos angulares orbitais \vec{l} de todos os elétrons. Para o momento angular de spin total, temos:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad , \quad (2.2)$$

onde a soma é dada por todos os momentos de spin \vec{s} de todos os elétrons.

Os momentos angulares orbitais e de spin dos elétrons são levemente acoplados pela

interação spin-órbita e resultam no momento angular total \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad . \quad (2.3)$$

Este tipo de acoplamento é conhecido por acoplamento Russell-Saunders e é aplicável à maioria dos átomos magnéticos. O momento magnético μ de um átomo e o momento angular total \vec{J} se relacionam pela equação:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J} \quad , \quad (2.4)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, cujo valor equivale a aproximadamente $9,274 \times 10^{-24} \text{J}\cdot\text{T}^{-1}$. g é o fator g ou fator de Landé, com seu valor dado pela equação abaixo:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad . \quad (2.5)$$

Uma camada completa leva a uma soma dos momentos nula. Assim, apenas as camadas incompletas contribuem para a ocorrência do momento magnético. Vale ressaltar que alguns átomos, como os metais alcalinos, não possuem momentos magnéticos apesar de terem suas camadas incompletas, não apresentando assim propriedades magnéticas.

Sabendo-se o número de elétrons da camada eletrônica incompleta de um determinado átomo por meio de seus números quânticos, podemos encontrar os valores de S , L e J para o átomo livre no seu estado de menor energia por meio das regras de Hund:

1. O valor de S atinge seu máximo de acordo com o princípio da exclusão de Pauli;
2. Os valores de L também atingem seus máximos de acordo com o permitido na regra 1;
3. Se a camada estiver menos da metade ocupada, o valor de J para o nível de menor energia é $J = L - S$; se a camada estiver mais da metade completa, seu valor será $J = L + S$.

Uma vez obtidos os valores de S , L e J para um certo tipo de átomo, é possível

descrever as propriedades magnéticas de um sistema formado por estes átomos apenas com base nestes números quânticos e no número de átomos presentes no sistema considerado.

Na presença de um campo magnético externo H , a energia do momento magnético é dada por:

$$\mathcal{H} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad , \quad (2.6)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T}\cdot\text{mA}^{-1}$ é a permeabilidade no vácuo.

Percebemos que o estado de menor energia ocorre quando o campo externo \vec{H} e o momento magnético $\vec{\mu}$ são paralelos. Desta forma, sabendo que a componente do momento magnético na direção do campo é dada por:

$$\mu_z = -g_e m_s \mu_B \quad , \quad (2.7)$$

com $g_e = 2.002290716$, sendo o fator giromagnético para o elétron livre e m_s é o número quântico de spin. Com isso, o estado de menor energia é dado por:

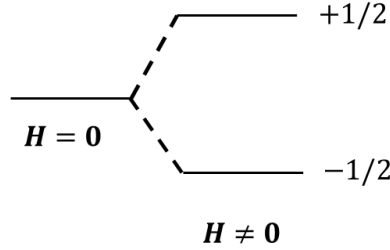
$$E_0 = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H \quad , \quad (2.8)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Na ausência do campo magnético externo, temos que os dois estados caracterizados por $m_s = \pm 1/2$ são degenerados, com energia nula. É a aplicação do campo externo que quebra essa degenerescência, conforme podemos ver na figura 2.1.

Um momento magnético não nulo também pode ocorrer devido a um campo produzido pelo momento angular orbital do elétron, sendo proporcional a $\vec{s} \cdot \vec{l}$. Neste caso, a degenerescência é quebrada pela interação spin-órbita. O valor da magnetização é também dependente da temperatura. Em temperatura zero, temos que para qualquer átomo do sistema, apenas os níveis de menor energia serão ocupados. Desta forma, para N átomos, em temperatura nula, a magnetização é dada apenas por:

$$M = Ng\mu_B J \quad . \quad (2.9)$$

Figura 2.1: Separação dos níveis de energia para um elétron quando um campo magnético externo é aplicado. O momento magnético μ para um elétron tem sinal oposto ao do spin S , pois $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$. No estado de menor energia, o momento magnético é paralelo ao campo magnético.



Fonte: Autora - Adaptado de Buschow, 2004 [9].

Já para temperaturas finitas, níveis de energias mais altos vão sendo ocupados, fazendo a magnetização depender também da energia de separação entre o nível do estado fundamental e dos estados excitados. Esta separação, por sua vez, dependerá da força do campo aplicado. Usando o ensemble canônico, a magnetização para um sistema com N átomos com número quântico J , na presença de um campo H em temperatura finita, pode ser escrita como [10]:

$$M = Ng\mu_B J B_J(y) \quad , \quad (2.10)$$

onde $B_J(y)$ é a função de Brillouin dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)y}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{y}{2J} \right] \quad , \quad (2.11)$$

com:

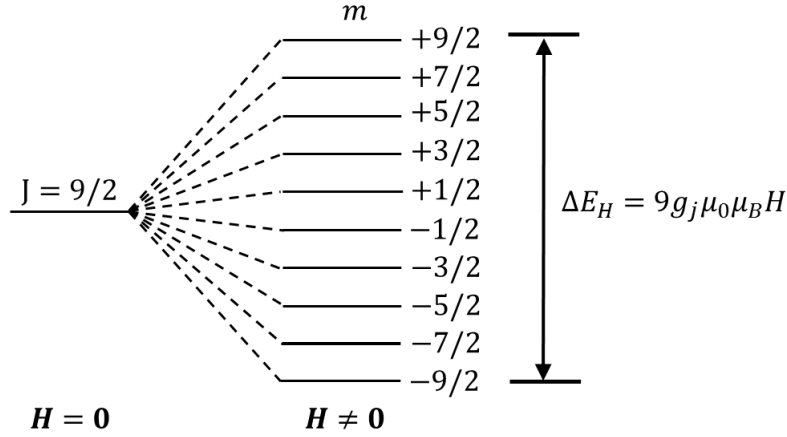
$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0 H}{k_B T} \quad . \quad (2.12)$$

Aqui y corresponde à razão entre a energia de Zeeman e o fator de Boltzmann.

Na equação acima, H é o campo responsável pela divisão em diferentes níveis de energia, T é a temperatura absoluta e k_B é a constante de Boltzmann. Na maioria dos casos, H é um campo externo aplicado. Alguns materiais possuem campos internos capazes de separar os níveis de energia. Na figura 2.2 vemos a separação para os níveis de energia para $J = 9/2$ devido à ação de um campo magnético H . Perceba que a diferença

de energia entre os estados é proporcional ao campo H .

Figura 2.2: Separação dos estados degenerados pela presença de um campo H para um átomo com $J = 9/2$. A diferença entre as energias dos estados é proporcional à força do campo H .



Fonte: Autora - Adaptado de Buschow, 2004 [9].

Na equação 2.10, temos que para $T = 0$ ou para $H \rightarrow \infty$ a magnetização passa a ser a magnetização de saturação do sistema $M = Ng\mu_B J$. Já para altas temperaturas, temos $y \ll 1$ então:

$$\coth y = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad , \quad (2.13)$$

e a função de Brillouin pode ser escrita como:

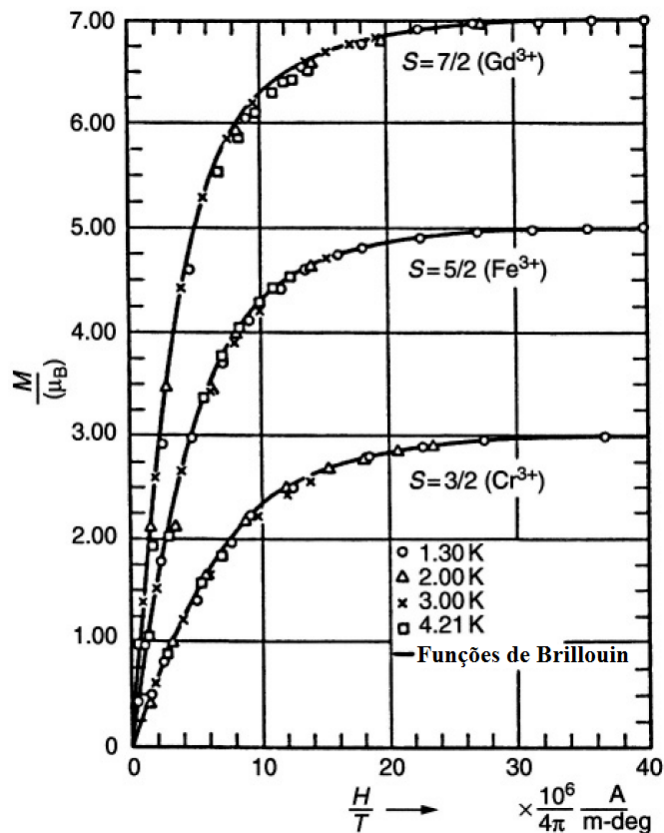
$$B_J(y) \approx y \frac{J+1}{3} \quad , \quad (2.14)$$

resultando numa magnetização:

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} H \quad . \quad (2.15)$$

A figura 2.3 mostra as magnetizações M em função de H/T para sais paramagnéticos contendo Gd^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} . É possível observar a saturação na magnetização para valores baixos da temperatura T e valores altos do campo H (parte horizontal das curvas).

Figura 2.3: Magnetizações M (em μ por átomo) em função de H/T para sais paramagnéticos contendo Gd^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} .



Fonte: Autora - Adaptado de Buschow, 2004 [9].

2.2 Susceptibilidade magnética e lei de Curie

Uma propriedade bastante utilizada para classificar os materiais magnéticos é a susceptibilidade magnética. Ela é uma grandeza adimensional e descreve o comportamento da magnetização em função do campo aplicado. A susceptibilidade pode ser definida como $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$. Quando a magnetização em função do campo é linear e reversível, podemos escrever a susceptibilidade magnética como sendo $\chi = M/H$. A partir da equação 2.15, podemos ver que a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.16)$$

onde T é a temperatura absoluta e C é a constante de Curie, com N sendo o número de átomos, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann

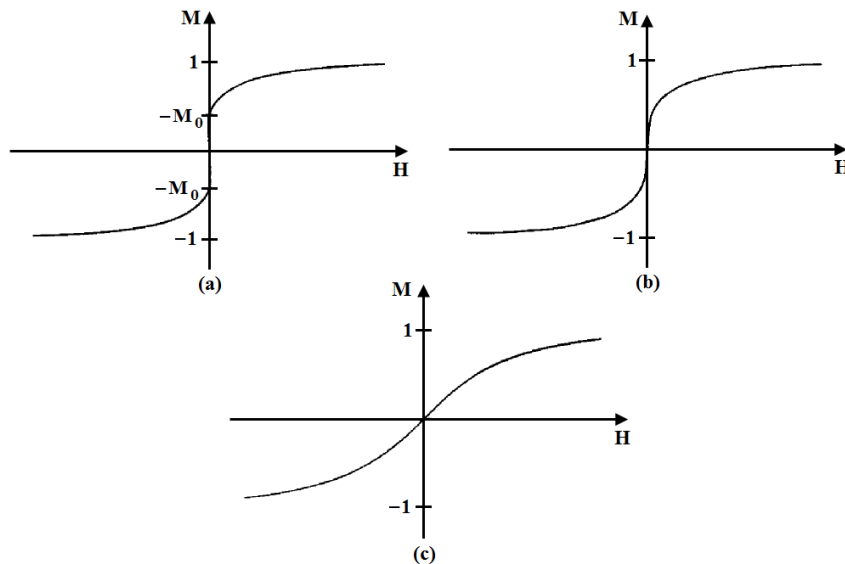
e J o momento angular total. A equação acima é conhecida como *Lei de Curie* e foi formulada em 1895 com base em um estudo com gás de oxigênio (O_2), soluções de alguns sais e alguns metais ferromagnéticos em temperaturas acima de um valor crítico conhecido como temperatura de Curie (T_C). Esta susceptibilidade dependente da temperatura e independente do campo é vista em substâncias com dipolos magnéticos permanentes.

Posteriormente, Weiss considerou a interação entre os íons magnéticos para formular a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad , \quad (2.17)$$

onde T_C é a temperatura de Curie dada pela multiplicação de C pelo campo devido à interação dos vizinhos. Experimentalmente os valores de C e T_C são determinados por medidas da susceptibilidade em diferentes temperaturas.

Figura 2.4: Magnetização M em função do campo magnético H para (a) $T < T_C$, (b) $T = T_C$ e (c) $T > T_C$.



Fonte: Baxter, 1984 [11].

A temperatura de Curie é uma temperatura crítica que marca mudanças significativas nos materiais magnéticos. Suponha, por exemplo, uma barra de ferro imersa num campo magnético H paralelo ao seu eixo. Esta barra estará quase completamente magnetizada com magnetização normalizada igual a $+1$. Fazendo este campo H ser reduzido a zero,

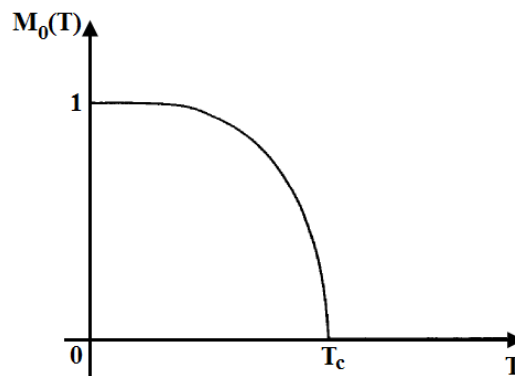
teremos, para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, que a magnetização se reduzirá, entretanto, haverá ainda uma magnetização espontânea não nula M_0 . Aumentando o campo a partir de valores negativos, teremos o mesmo comportamento para a magnetização, mas com valores negativos de magnetização. Assim, a magnetização é uma função ímpar do campo, conforme a figura 2.4 (a) com uma descontinuidade em $H = 0$. À medida que a temperatura aumenta, o valor de M_0 diminui chegando a zero para T_C , conforme a figura 2.4 (b). Podemos perceber que agora a função é contínua, porém o valor da susceptibilidade em $H = 0$ é infinita. Para temperaturas acima da temperatura de Curie, temos uma função analítica em $H = 0$, conforme a figura 2.4(c).

A magnetização espontânea pode ser definida como:

$$M_0(T) = \lim_{H \rightarrow 0^+} M(H, T) \quad , \quad (2.18)$$

e seu gráfico em função da temperatura está representado na figura 2.5.

Figura 2.5: Magnetização espontânea M_0 em função da temperatura.



Fonte: Baxter, 1982 [11].

A magnetização espontânea é uma característica dos materiais ferromagnéticos. Iremos classificar as classes de materiais magnéticos a seguir.

2.3 Fases magnéticas

É possível classificar as fases magnéticas a partir da magnetização total ou magnetização da sub-rede, bem como a partir da susceptibilidade do sistema. Nas próximas seções,

será realizada uma breve descrição das fases magnéticas.

2.3.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma propriedade comum a todos os materiais. A contribuição diamagnética vem dos elétrons emparelhados, por isso, na maioria dos casos, esta contribuição é muito pequena. O diamagnetismo é resultado do efeito de um campo magnético variável sobre os elétrons, de acordo com a lei de Lenz. Assim, quando há uma variação no fluxo magnético dentro da região de corrente circular formada pelo movimento dos elétrons das camadas preenchidas de um átomo, um campo magnético na direção oposta à variação do campo original será induzido. A mudança no momento magnético é ocasionada por um torque que provoca uma variação no momento angular orbital dos elétrons fazendo-os precessionar em torno da direção do campo com uma frequência conhecida como *frequência de Larmor*. Este momento diamagnético persistirá enquanto houver campo aplicado. Materiais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético e não possuem momento permanente, uma vez que ele desaparece na ausência de um campo externo. Um tipo importante de diamagnetismo é a supercondutividade.

Para N átomos por unidade de volume, cada um contendo i elétrons com distância quadrática média do elétron ao campo de $\langle r_i^2 \rangle$, temos, para a susceptibilidade magnética:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \quad , \quad (2.19)$$

onde e é a carga do elétron e m_e é a massa do elétron. Esta última fórmula é conhecida como a fórmula de Langevin para o diamagnetismo. Perceba que, para o diamagnetismo, a susceptibilidade é sempre negativa. Perceba também que a susceptibilidade não depende explicitamente da temperatura T . O diamagnetismo é um tipo de magnetismo fraco e o valor de χ é da ordem de 10^{-6} . Foi assumido na equação acima que cada órbita possui apenas um único tamanho. Uma visão clássica proposta por J. H. van Vleck [12] considerava valores contínuos para as órbitas, porém levava a uma susceptibilidade total nula para diamagnetos e paramagnetos.

A magnetização é proporcional a $\langle r_i^2 \rangle$. Assim, havendo uma pequena variação de χ com a temperatura, esta deverá ser interpretada como sendo uma fraca dependência de $\langle r_i^2 \rangle$ com T .

2.3.2 Paramagnetismo

Quando a susceptibilidade possui valores baixos e positivos, ocorre o paramagnetismo. Devido às flutuações térmicas, os spins dos materiais paramagnéticos possuem orientações aleatórias em temperaturas finitas, porém, ao introduzimos um campo magnético externo, a orientação média dos spins muda de forma a gerar uma magnetização fraca proporcional ao campo e paralelo a ele. Em um material paramagnético, a magnetização em função do campo externo a uma temperatura fixa possui as características de uma curva linear crescente interceptando o zero e é reversível, ou seja, a curva é a mesma para um campo magnético crescente ou decrescente. Na figura 2.6, podemos ver a magnetização M em função do campo magnético aplicado H para o composto paramagnético $LaCuO_3$, em $T = 100$ K.

Considerando a interação entre os íons magnéticos, Weiss formulou a lei de Curie-Weiss:

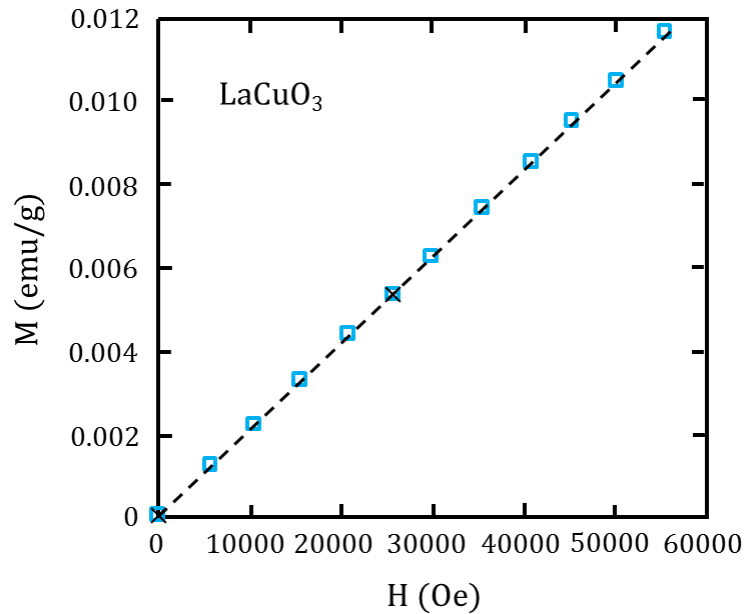
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad , \quad (2.20)$$

onde T_C é a temperatura de Curie dada pela multiplicação de C pelo campo devido à interação dos vizinhos. Experimentalmente os valores de C e T_C são determinados por medidas da susceptibilidade em diferentes temperaturas.

O paramagnetismo ocorre em:

- Átomos, moléculas, alguns compostos e defeitos de rede que possuem um número ímpar de elétrons, já que o spin total do sistema não é zero;
- Átomos livres e íons com camada mais interna parcialmente cheia, como acontece nos elementos de transição, podendo até mesmo aparecer quando esses íons são

Figura 2.6: Magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto paramagnético $LaCuO_3$ a $T = 100K$. Os quadrados são os dados coletados a campo crescente, enquanto os X são os dados coletados para campo decrescente. Perceba que a curva é linear e reversível.



Fonte: McElfresh, 1994 [13].

introduzidos em sólidos;

- Metais.

2.3.3 Ferromagnetismo

Falamos anteriormente da magnetização de saturação, um valor de magnetização máximo que pode ser alcançado a baixas temperaturas e com valores de campos magnéticos altos. Os metais de transição que apresentam o subnível d incompleto, tais como o Ferro, Cobalto, Níquel, Gadolínio e Disprósio, exibem uma forte magnetização que pode ser observada mesmo na ausência de um campo magnético aplicado (magnetização espontânea). Materiais com esta propriedade são ditos ferromagnéticos. Materiais ferrimagnéticos também exibem magnetização espontânea e falaremos deles em seguida. Esta magnetização espontânea some para valores acima da temperatura crítica (T_C), pois a agitação térmica altera o alinhamento dos spins e os materiais se comportam como paramagnéticos e

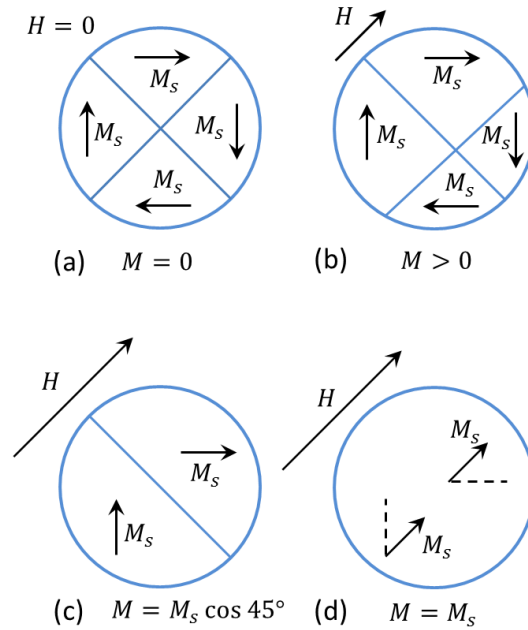
possuem susceptibilidade dada aproximadamente pela lei de Curie-Weiss.

Apesar de possuir magnetização espontânea, um material ferromagnético ao ser resfriado a partir da sua temperatura de Curie na ausência de um campo magnético pode apresentar momento magnético nulo. Entretanto, a aplicação de qualquer campo, por menor que seja, já é suficiente para produzir um momento magnético muitas ordens de grandeza maior do que um momento magnético de uma substância paramagnética. Esta propriedade foi explicada inicialmente por Weiss [14] por meio da formação de domínios magnéticos.

Os domínios magnéticos são divisões da amostra com momentos magnéticos apontados na mesma direção dentro de cada divisão. De acordo com Weiss, apesar de cada domínio possuir magnetização espontânea, a direção de magnetização pode variar de um domínio para outro. Assim, como a magnetização total do sistema é a soma vetorial dos momentos magnéticos de cada domínio, podemos ter configurações de domínios com valores de magnetizações totais entre zero e a magnetização de saturação. Os domínios magnéticos ocorrem por serem configurações com menor energia do que se toda a amostra fosse formada por um só domínio com todos os momentos magnéticos apontados na mesma direção. A região que limita dois domínios magnéticos recebe o nome de *parede de domínio* ou *parede de Bloch*.

Na figura 2.7, podemos ver como acontece o fenômeno de magnetização para uma amostra ferromagnética resfriada a partir de uma temperatura abaixo da temperatura de Curie. Inicialmente, na ausência de um campo magnético, vemos a existência de domínios com magnetizações em diferentes direções. Quando um campo magnético é aplicado, os domínios com componentes vetoriais da magnetização em comum com o campo passam a aumentar de tamanho, enquanto os domínios com componentes vetoriais de magnetização diferentes da do campo aplicado diminuem de tamanho. Neste estágio já existe um valor não nulo de magnetização. Para um valor suficientemente grande de campo, os domínios menores desaparecem. Na sequência, ocorre a rotação dos momentos magnéticos na direção paralela à direção do campo aplicado resultando na magnetização de saturação.

Figura 2.7: Processo de magnetização para uma amostra ferromagnética resfriada a partir de uma temperatura acima da temperatura de Curie.



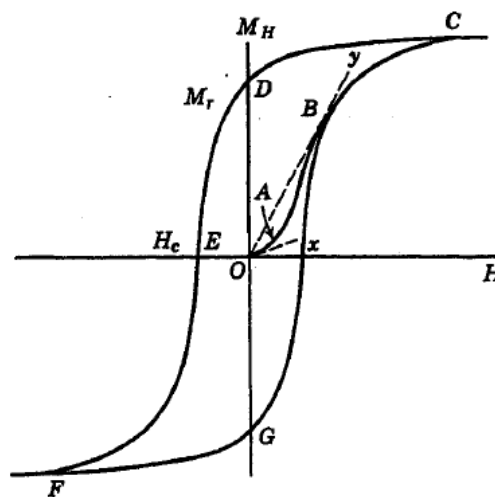
Fonte: McElfresh, 1994 [13].

Uma curva da magnetização em função do campo aplicado para materiais ferromagnéticos pode variar de acordo com o material, porém elas possuem o formato visto na figura 2.8. Suponha que o material inicialmente não está no seu estado magnetizado e não está na presença de um campo magnético (origem O). Como vimos, quando um campo é aplicado, a magnetização assume valores crescentes até o valor da magnetização de saturação, indicado pela sequência $OABC$, conhecida como curva de magnetização. Ao diminuirmos a intensidade do campo magnético aplicado, percebemos que a magnetização também diminui, como era de se esperar, entretanto, ao atingir o valor nulo de campo, a magnetização ainda possui um valor positivo conhecido como magnetização remanescente M_r (ponto D). Este valor indica o quanto o material retém a magnetização após ser submetido a um campo magnético. Se o campo continuar a ser reduzido, chegaremos num valor mínimo (ponto F) para a magnetização, simétrico ao valor encontrado para o campo positivo. Ao aumentar novamente a força do campo, a curva de magnetização que se formará será diferente da curva iniciada na origem e agora passará pelo ponto G quando $H = 0$. A magnetização só se anula para um valor de campo H_C , conhecido como

campo coercivo ou coersividade. Este é o valor de campo necessário para desmagnetizar um ímã.

A curva fechada $CDEFGC$ é conhecida como ciclo ou curva de histerese e é reproduzível por vários ciclos de um material. Esta curva tem característica de ser simétrica em relação à origem e os pontos por onde ela passa dependem do material. Em ferromagnetos classificados como duros, a curva de histerese é mais larga, possuindo maiores valores de coercividade e magnetização residual. Esses materiais são bastante utilizados em motores, geradores, fones de ouvido, alto-falantes e marca-passos. Em materiais classificados moles ou permeáveis, temos baixos valores para coercividade e ciclo de histerese mais estreito, sendo mais fácil desmagnetizá-los. Suas utilidades ocorrem na distribuição de eletricidade e sensores magnéticos. Há ainda materiais com ciclos de histerese intermediários, sendo usados em gravações magnéticas [15].

Figura 2.8: Curva típica da magnetização em função do campo magnético externo ($OABC$) e ciclo de histerese ($CDEFGC$) para um material ferromagnético.



Fonte: Morrish, 2001 [16].

Poucos são os elementos que exibem ferromagnetismo. Entre eles estão os elementos citados anteriormente (Ferro, Cobalto, Níquel, Disprósio e Gadolínio), as ligas formadas entre estes elementos ou com alguns outros elementos e algumas outras poucas substâncias que não contêm nenhum dos elementos ferromagnéticos citados acima. A maioria dos ferromagnetos são metais ou ligas e outros poucos são compostos iônicos

como $\text{La}_{1-\Delta}\text{Ca}_\Delta\text{MnO}_3$ (com $0.2 < \Delta < 0.4$) [17], CrBr_3 [18], EuO [19], EuS , EuSe , EuI_2 e Eu_2SiO_4 [20]. Em baixas temperaturas, os elementos Hólmio, Térbio, Érbio e Túlio também exibem ferromagnetismo [16]. Estes últimos metais terras raras junto com o Disprósio são incomuns e não possuem um ordenamento de spins paralelo no seu estado ordenado.

Modelo de Heisenberg

O fenômeno de magnetização espontânea ocorre devido a uma forte interação de troca ou de *exchange*, J_{exch} , entre os spins vizinhos que pode fazer os elétrons mudarem de estado. Heisenberg mostrou em 1928 [21] que esta interação de *exchange* entre os spins gera um campo magnético interno, H_m , capaz de separar os níveis de energia vistos na figura 2.2 com uma magnitude suficiente para que praticamente apenas os níveis de menor energia são ocupados. O Hamiltoniano de *exchange* de Heisenberg é escrito como:

$$\mathcal{H}_{exch} = - \sum_{i < j} 2J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad , \quad (2.21)$$

onde a soma se estende por todos os pares de spins da rede cristalina e a interação de *exchange* $J_{i,j}$ depende, entre outras coisas, da distância entre os átomos em questão. A interação de troca entre duas partículas α e β com raios das camadas incompletas de r_α e de r_β , respectivamente, e com separação interatômica de $r_{\alpha\beta}$ é dada por:

$$J_{exch} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_\alpha^*(r_\alpha) \phi_\beta^*(r_\beta) \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \phi_\alpha(r_\beta) \phi_\beta(r_\alpha) d^3r_\alpha d^3r_\beta \quad , \quad (2.22)$$

onde ϕ é a função de onda da respectiva partícula.

A interação de troca entre dois momentos de spins vizinhos surge da sobreposição dos orbitais magnéticos entre dois átomos adjacentes. Na maioria dos casos, é preciso considerar apenas a interação de troca entre os primeiros vizinhos. Para um átomo com Z primeiros vizinhos, temos que o Hamiltoniano de Heisenberg é dado por:

$$H_{exch} = -2Z J_{exch} \vec{S} \cdot \langle \vec{S} \rangle \quad , \quad (2.23)$$

com $\langle \vec{S} \rangle$ o spin médio dos átomos vizinhos mais próximos. Usando a relação $\vec{S} = (g-1)\vec{J}$ e sabendo que $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$, podemos reescrever o Hamiltoniano como:

$$\mathcal{H}_{exch} = -\frac{2ZJ_{exch}(g-1)^2\vec{\mu} \cdot \langle \vec{\mu} \rangle}{g^2\mu_B^2} . \quad (2.24)$$

Desta forma, fazendo:

$$\vec{H}_m = \frac{2ZJ_{exch}(g-1)^2\langle \vec{\mu} \rangle}{g^2\mu_B^2} , \quad (2.25)$$

podemos escrever:

$$\mathcal{H}_{exch} = -\mu_0\vec{\mu} \cdot \vec{H}_m , \quad (2.26)$$

onde H_m é o campo efetivo conhecido como campo molecular, produzido pela média dos momentos $\langle \vec{\mu} \rangle$ dos Z átomos vizinhos. Como a magnetização total é dada por $\vec{M} = N\langle \vec{\mu} \rangle$, temos também que o campo molecular é igual à magnetização multiplicada por uma constante N_W conhecida como constante do campo molecular ou constante do campo de Weiss:

$$\vec{H}_m = N_W\vec{M} . \quad (2.27)$$

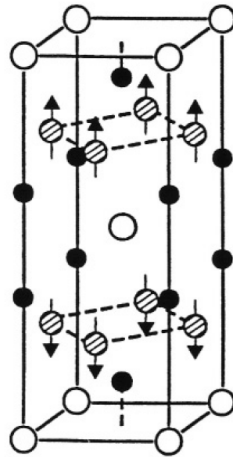
Pierre Weiss [14] postulou em 1907, antes da mecânica quântica ser conhecida, a existência desse campo molecular.

2.3.4 Antiferromagnetismo

Néel [22] originalmente explicou os materiais antiferromagnéticos como sendo formados por um par de sub-redes magnéticas (A e B), no qual o estado magneticamente ordenado consiste em momentos magnéticos paralelos ou ferromagneticamente acoplados dentro de cada sub rede e orientação antiparalela de uma sub rede em relação à sub-rede vizinha. Os momentos magnéticos de cada sub-rede possuem a mesma magnitude e, como eles são

orientados em sentidos opostos, temos que a magnetização total em um antiferromagneto é basicamente nula [9]. Um exemplo de célula unitária de um antiferromagneto é mostrada na figura 2.9.

Figura 2.9: Célula unitária de um material antiferromagnético YMn_2Ge_2 abaixo de sua temperatura de Néel. Os círculos brancos representam os átomos de Ítrio, os círculos hachurados, os átomos de Manganês (magnéticos) e os círculos pretos, os átomos de Germânio.



Fonte: Buschow, 2004 [9].

Da mesma forma que no ferromagnetismo temos a temperatura de Curie, no antiferromagnetismo temos a temperatura de Néel. Acima desta temperatura, temos que o estado ordenado antiferromagnético desaparece e a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \quad , \quad (2.28)$$

onde θ_C é a temperatura de Curie dada agora por:

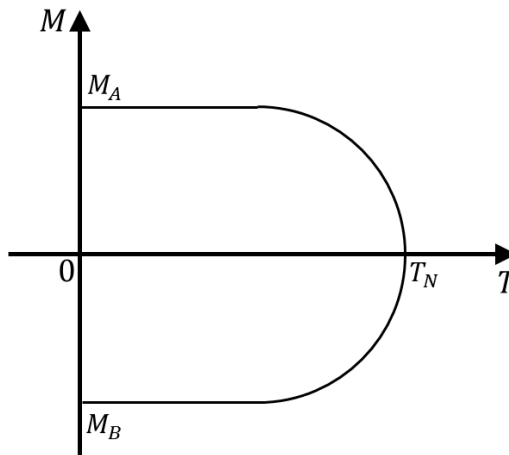
$$\theta_C = \frac{1}{2}C(N_1 + N_2) \quad . \quad (2.29)$$

N_1 é a constante de campo molecular numa mesma sub-rede e N_2 é a constante de campo molecular entre as sub-redes.

Acima da temperatura de Néel, vemos que a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura. Para valores de temperatura abaixo da temperatura de Néel, temos que a magnetização de cada sub-rede separadamente tem valores de mesmo módulo, porém

sinais opostos resultando numa magnetização total nula, de acordo com a figura 2.10.

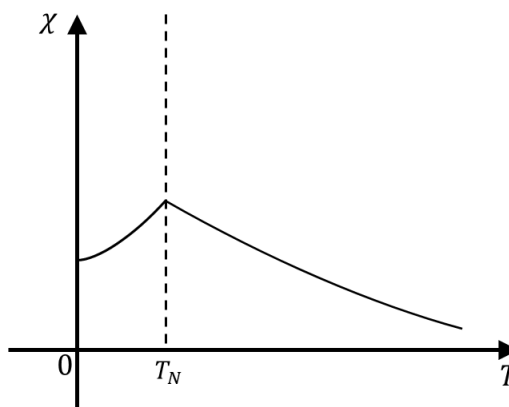
Figura 2.10: Comportamento da magnetização em função da temperatura para valores abaixo da temperatura de Néel para as sub-redes.



Fonte: Pereira, 2008 [15].

A susceptibilidade magnética em função da temperatura para antiferromagnetos é ilustrada conforme a figura 2.11. A maioria dos materiais antiferromagnéticos são compostos nos quais os cátions estão separados por distâncias maiores do que nos ferromagnéticos. Pode-se concluir que a interação de *exchange* deve ocorrer indiretamente pelos ânions não magnéticos como O^{-2} [16].

Figura 2.11: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o antiferromagnetismo.



Fonte: Pereira, 2008 [15].

2.3.5 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é muito parecido com o antiferromagnetismo, entretanto, os momentos magnéticos das sub redes A e B não são iguais e, assim, há um momento magnético espontâneo em temperaturas abaixo de T_C . A magnetização a zero Kelvin é dada por:

$$M = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B \quad , \quad (2.30)$$

onde N_A e N_B são as constantes de campo moleculares, g_A e g_B os fatores-g e J_A e J_B são os momentos angulares totais das sub-redes A e B , respectivamente.

O valor da temperatura de transição ferrimagnética é dado por:

$$T_C = \nu(C_A C_B)^{1/2} \quad , \quad (2.31)$$

onde ν é a constante de campo médio e C_A e C_B são as constantes de Curie para as sub redes A e B , respectivamente. Esta temperatura é chamada de temperatura de Curie ou temperatura de Néel. Temperatura de Curie por haver magnetização espontânea e temperatura de Néel por ter ordenamento antiparalelo. Acima desta temperatura, temos, assim como para os antiferromagnetos, um comportamento paramagnético com igual susceptibilidade.

2.3.6 Vidro de Spin

A fase vidro de spin está relacionada à existência de desordem e frustração¹. Esta fase geralmente ocorre em materiais compostos por metais nobres com impurezas magnéticas diluídas aleatoriamente. Os metais nobres, como Au, Ag, Cu e Pt, são chamados hospedeiros e as impurezas podem ser metais de transição. Este tipo de sistema apresenta competições entre as interações que impossibilitam que todas as interações estejam no estado de menor energia, caracterizando a fase de vidro de spin.

Nos vidros de spin, temos interações dos tipos ferro e antiferromagnéticas de intensidades variadas entre os íons magnéticos que são distribuídos aleatoriamente na rede. Esta

¹O fenômeno de frustração magnética será discutido em maiores detalhes na seção 2.6.

aleatoriedade e mudança de sinal nas interações gera uma magnetização média nula na rede.

2.4 Efeito magnetocalórico

Uma das aplicações mais interessantes das propriedades magnéticas é o efeito magnetocalórico (EMC). Este efeito consiste numa variação da temperatura devido à aplicação de um campo magnético externo e possibilita investigar as propriedades físicas fundamentais dos sistemas magnéticos. A primeira observação desse efeito data de 1881 quando o físico alemão Emil Warburg [23] percebeu que um metal aquecia ao ser aproximado de um forte ímã. Em 1928, Weiss e Piccard [24] explicaram o efeito. Posteriormente, nos anos 20, Debye [25] e Giauque [26] propuseram um processo chamado de *desmagnetização adiabática* que permitiria a obtenção de temperaturas absolutas abaixo de $1K$ por meio do efeito magnetocalórico. Os dois foram laureados com prêmios Nobel, sendo o de Giauque relacionado aos seus estudos para obtenção de baixas temperaturas. Em 1933, Giauque e MacDougall utilizaram o processo de desmagnetização adiabática para construir um refrigerador a base de Gadolínio e obtiveram a temperatura de $0.25K$ para um campo de $0.8T$ [27].

A possibilidade de aplicar o efeito magnetocalórico em tecnologias comerciais impulsionou o interesse neste efeito nos últimos anos incentivando a busca por materiais mais baratos e eficientes. O efeito magnetocalórico gigante foi encontrado em materiais como os compostos $Gd_5Si_2Ge_2$ [28] e $Tb_5Si_2Ge_2$ [29]. O processo de refrigeração magnética consiste num ciclo dado por duas etapas: uma isotérmica e outra adiabática. As grandezas medidas são a variação da entropia magnética e a variação da temperatura adiabática, dadas respectivamente por:

$$\Delta S(T)_{iso} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}] \quad , \quad (2.32)$$

e

$$\Delta T(S)_{ad} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}] \quad . \quad (2.33)$$

A entropia de um sistema magnético é resultado das entropias de rede, eletrônica e magnética [15], sendo apenas esta última dependente do campo, pois este ordena os spins da rede diminuindo a entropia. Assim, como o efeito magnetocalórico é resultado da variação do campo, apenas a entropia magnética está ligada a este efeito. Esta entropia é inversamente proporcional à força do campo e diretamente proporcional à temperatura.

Considere a figura 2.12. Na primeira etapa $A \rightarrow B$, temos um processo isotérmico com aumento do campo. Com o aumento do campo, há uma diminuição da entropia. Na segunda etapa $B \rightarrow C$, o processo é adiabático e o campo diminui quase estaticamente. Como a entropia nesta etapa é constante, temos que a temperatura deve diminuir, já que não há troca de calor. Assim, ao fim das duas etapas, a temperatura final é menor do que a inicial. Para fins práticos, é necessário que a diminuição da temperatura seja feita repetidas vezes, ou seja, é necessário que este procedimento ocorra várias vezes em ciclo. Assim, a etapa 1 pode ocorrer entre os pontos $A \rightarrow B$ em contato com o meio externo e a etapa 2 ocorre entre os pontos $B \rightarrow C$. Na próxima etapa, no caminho $C \rightarrow D$, o sistema troca calor com o volume que se deseja resfriar, pois o processo é isotérmico e há um aumento da entropia, desta forma, o sistema é capaz de absorver calor. E, na última etapa $D \rightarrow A$, novamente não há contato com o meio externo e a temperatura volta ao seu valor inicial com o aumento da entropia.

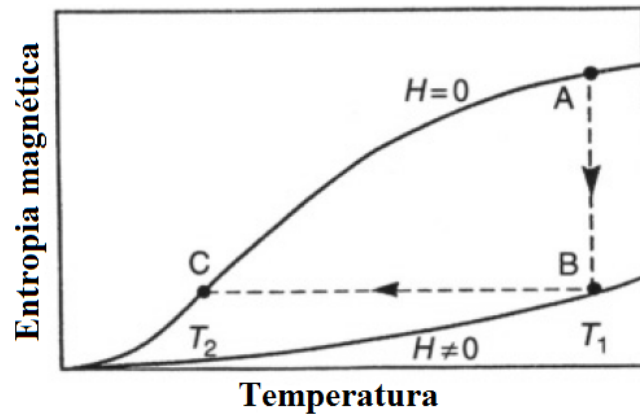
Um dos maiores problemas encontrados para a aplicação comercial do efeito magnetocalórico está em se obter de volta a mesma temperatura inicial, pois caso isto não ocorra, é necessário um trabalho extra para voltar a esta temperatura.

Como a entropia é uma função de estado, sua variação infinitesimal pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad . \quad (2.34)$$

Considerando um processo isotérmico, a variação infinitesimal da entropia é dada por:

Figura 2.12: Esquema para o ciclo da refrigeração magnética.



Fonte: Buschow, 2004 [9].

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad . \quad (2.35)$$

Usando a relação de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad , \quad (2.36)$$

podemos escrever:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad . \quad (2.37)$$

Assim, a variação total da entropia é dada por:

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.38)$$

Esta é a relação de Maxwell para a variação isotérmica da entropia e, por meio dela, vemos que a variação da entropia depende da derivada da magnetização em relação à temperatura com campo aplicado constante. Quando essa derivada é negativa, temos o efeito magnetocalórico direto, que ocorre nos materiais ferromagnéticos. Neste caso, a magnetização decresce com o aumento da temperatura até que se chegue na temperatura de Curie, onde há a transição para a fase paramagnética. Quando esta derivada é positiva, temos o efeito magnetocalórico inverso e há um aumento da magnetização com o aumento

da temperatura. Materiais antiferromagnéticos apresentam este efeito na presença de um campo magnético externo para temperaturas abaixo da temperatura de Néel.

Já para o processo adiabático, temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \quad . \quad (2.39)$$

Então:

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H} \quad . \quad (2.40)$$

Para este processo, temos que o calor específico a campo constante pode ser escrito como:

$$C_H dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad , \quad (2.41)$$

e então podemos escrever:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.42)$$

Esta é a relação de Maxwell para a variação adiabática da temperatura. Da mesma maneira que para a variação isotérmica da entropia, vemos que variação adiabática da temperatura também depende da derivada da magnetização em relação à temperatura, porém com o sinal negativo. Vemos que um acréscimo no campo induz uma redução da temperatura e, inversamente, um decréscimo no campo induz um aumento na temperatura.

Para uma maior eficiência no ciclo do EMC, é necessária uma variação máxima da entropia no processo isotérmico e uma variação máxima da temperatura no processo adiabático. Em materiais ferromagnéticos, isto é possível nas proximidades da temperatura de Curie. Nesta temperatura, há um equilíbrio entre o ordenamento dos spins devido à interação com o campo e o desordenamento deles devido à agitação térmica. Em T_C os efeitos do campo para a redução da entropia são maiores, abaixo de T_C a magnetização

espontânea do sistema possui valores próximos da magnetização de saturação e acima de T_C só há contribuição paramagnética.

Para um paramagneto ideal, temos uma taxa magnetocalórica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{T}{H} \quad (2.43)$$

A razão entre a taxa magnetocalórica do material e a taxa magnetocalórica do paramagneto é chamada de taxa magnetocalórica normalizada.

Muitos estudos têm sido realizados na procura de um refrigerador magnético que funcione de maneira viável comercialmente. A descoberta do efeito magnetocalórico gigante em temperatura ambiente no composto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ em 1997 [30, 31] destacou ainda mais a aplicação do efeito magnetocalórico em refrigeradores. Desde então, o Gadolínio tem se mostrado um material promissor, pois sua temperatura de ordenamento magnético é de 294K . Foram obtidos valores de $\Delta T/\Delta H \approx 3\text{K}/T$ para valores baixos de campo na temperatura crítica.

Foi ainda descoberto o efeito magnetocalórico colossal [32] utilizando o composto MnAs a alta pressão. Gama e colaboradores conseguiram extrair calor duas vezes mais do que com o gadolínio a temperatura ambiente. Posteriormente, pesquisadores da UERJ e Unicamp [33] propuseram o uso de $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ para a obtenção deste efeito colossal a pressão ambiente e com temperaturas entre 285 e 310 K a depender da concentração de ferro.

Entre as vantagens de um refrigerador magnético, temos a eficiência, que é maior que a dos refrigeradores comuns, e a o fator ecológico, pois, ao usar um campo magnético para alterar a temperatura, faz-se desnecessário o uso de gases poluentes como o CFC (clorofluorcarbono). Entretanto, para o uso de um material num refrigerador magnético comercial, é necessário levar em consideração outros fatores além de sua eficiência (razão $\Delta T/\Delta H$). Estes fatores são os custos do material, custos de preparação e fabricação, histerese, corrosão, estabilidade, dependência temporal da variação da temperatura adiabática e ainda fatores relacionados à saúde, como se o material é cancerígeno ou venenoso.

2.5 Transição de fase

Um sistema pode apresentar diferentes estados a depender de variáveis como temperatura e pressão. Na água, por exemplo, temos os estados sólido, líquido ou gasoso. A estes estados, damos o nome de fases e, para cada fase, temos propriedades macroscópicas distintas. Em sistemas formados por um número muito grande de componentes individuais (usualmente átomos ou moléculas), um observador tem muito pouco ou nenhum controle sobre estas componentes, entretanto, ele pode especificar as propriedades macroscópicas como densidade, temperatura, magnetização, etc.

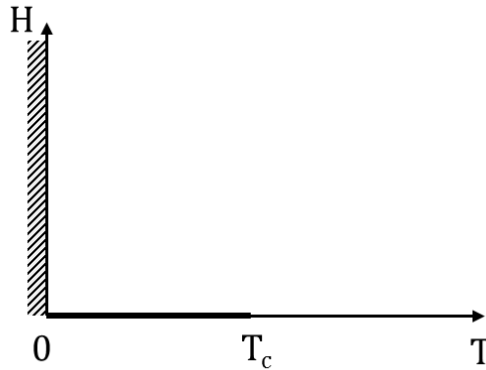
A mecânica estatística relaciona as observáveis macroscópicas com as forças microscópicas que atuam nas componentes individuais de um sistema. Quando uma propriedade macroscópica muda repentinamente, como a densidade da água quando ela muda do estado líquido para o gasoso por causa de um acréscimo na temperatura, temos uma transição de fase. Esta transição de fase pode ser prevista pela mecânica estatística sabendo as forças entre as moléculas de água para uma dada condição de temperatura e pressão.

Um outro exemplo, já comentado aqui, é uma barra de ferro na presença de um campo magnético. A barra ficará magnetizada na presença do campo e, para valores de temperatura abaixo de uma temperatura crítica, teremos uma magnetização remanescente M_0 quando o campo for retirado. Revertendo o campo, teremos, da mesma forma, uma reversão da magnetização e, novamente, quando o campo for retirado, a magnetização diminuirá em módulo até atingir um valor $-M_0$. A magnetização M é uma função ímpar do campo magnético aplicado H e há uma descontinuidade para $H = 0$.

As duas situações, da água e da barra metálica, são muito parecidas e representam transições de fases [11]. Quando a água passa do estado líquido para o estado de vapor, há uma descontinuidade na sua densidade, da mesma forma, para a barra de ferro, há uma descontinuidade na magnetização (muda bruscamente de um valor negativo para positivo, ou o inverso) para determinados valores da temperatura em $H = 0$.

A figura 2.13 representa o campo em função da temperatura para uma barra de ferro. A magnetização é uma função analítica da temperatura para qualquer valor do campo

Figura 2.13: Campo magnético em função da temperatura em uma barra de ferro. A linha em destaque é onde ocorre a transição de fase.



Fonte: Baxter, 1984 [11].

e de temperatura positiva no plano, exceto na linha em destaque. Esta linha de campo nulo e intervalo de temperatura de zero a T_C marca a descontinuidade na magnetização e, por conseguinte, a transição de fase.

Na figura 2.5, vimos a magnetização em função da temperatura, dada por $M_0(T) = \lim_{H \rightarrow 0^+} M(T, H)$. O ponto T_C é um ponto crítico onde a função da magnetização é singular. Os aspectos mais interessantes da mecânica estatística são encontrados nas singularidades nas proximidades deste ponto crítico. Ehrenfest classificou as transições de fase em ordens. Essa classificação usa a energia livre de Gibbs G , uma variável da mecânica estatística, como referência. Esta energia é definida como:

$$G = U + pV - ST \quad (2.44)$$

onde U é a energia interna do sistema, p é a pressão, V é o volume, S é a entropia e T , a temperatura.

Ehrenfest definiu a ordem de uma transição de fase como sendo a ordem da derivada mais baixa da energia livre de Gibbs com descontinuidade quando cruza uma linha de coexistência de fase. Em outras palavras, a ordem da transição seria o menor valor de n para o qual $(\frac{\partial^n G_a}{\partial X})_Y \neq (\frac{\partial^n G_b}{\partial Y})_X$, onde a e b são duas fases distintas e X e Y são variáveis do sistema.

Usando como exemplo o caso da água, quando ela passa do estado líquido para o estado gasoso, temos uma transição de primeira ordem. Conforme falamos, nesta transição há uma variação abrupta da densidade. Isto se deve à descontinuidade no volume. O volume pode ser encontrado como a derivada parcial da energia de Gibbs com relação à pressão em temperatura constante:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.45)$$

Da mesma forma, na linha de coexistência das duas fases, há uma descontinuidade na entropia, indicando que o sistema está absorvendo ou liberando calor durante a transição de fase. A entropia pode ser encontrada como:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.46)$$

Assim, podemos ver que as descontinuidades ocorrem nas primeiras derivadas, classificando a transição como de primeira ordem. Na prática, apenas as transições de primeira e segunda ordem são importantes. Alguns sistemas com transições de fase de ordens maiores que 1 possuem divergência em suas funções resposta. Para estes casos, a classificação de Ehrenfest não pode ser aplicada. Utilizaremos no próximo capítulo a formulação de Gibbs para a definição de transições de fase.

2.6 Frustração

A expressão "frustração" foi utilizada no magnetismo pela primeira vez para descrever os sistemas de vidros de spins, pois estes não alcançam seus estados fundamentais quando há desordem e frustração simultaneamente [42]. Frustrações ocorrem em situações em que um spin ou um conjunto de spins do sistema não consegue encontrar uma orientação que satisfaça simultaneamente todas as interações com os spins vizinhos. Em geral, a frustração é consequência das interações competitivas ou da geometria da estrutura da rede com interação antiferromagnética entre os primeiros vizinhos. O interesse pelos

sistemas de spins frustrados também abrange a mecânica estatística.

Os fenômenos decorrentes da presença da frustração são ricos e inesperados como: alta degenerescência no estado fundamental, existência de algumas fases no diagrama do estado fundamental, múltiplas transições de fase com o aumento da temperatura, reentrância e desordem parcial no equilíbrio [34].

Na década de 50, a rede triangular com spins de Ising interagindo antiferromagneticamente entre os primeiros vizinhos foi o primeiro sistema frustrado a ser estudado [35]. No final desta década, Yoshimori [36], Villain [37] e Kaplan [38] descobriram independentemente configurações de spins não colineares devido a interações competitivas em spins vetores.

Para simplificar o entendimento qualitativo do comportamento em sistemas reais faz-se necessário entender as origens deste fenômeno em sistemas exatamente solúveis. Considere dois spins \vec{S}_i e \vec{S}_j com interação J . A energia de interação, conforme vimos anteriormente é $E = -J(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$. Para um valor de J positivo, temos uma ligação ferromagnética e para um J negativo, temos uma interação antiferromagnética. Assim, para o ferromagnetismo, temos que o estado de menor energia corresponde ao estado de spins paralelos; enquanto para o antiferromagnetismo, o estado de menor energia ocorre quando o spin \vec{S}_i se alinha antiparalelamente ao spin \vec{S}_j .

Para qualquer estrutura de rede de spins, é possível perceber que, havendo apenas interações ferromagnéticas, todos os spins se alinham paralelamente no estado fundamental, satisfazendo então todas as interações de pares de spins. Entretanto, havendo ligações antiferromagnéticas, a configuração de spins no estado fundamental dependerá da geometria da rede. Podemos exemplificar redes onde não há estruturas triangulares, como redes quadradas e redes cúbicas simples, nas quais é possível ter um estado fundamental onde cada ligação é completamente satisfeita e todos os spins são antiparalelos com seus vizinhos. Já em redes contendo triângulos estruturais, como a rede cúbica de face centrada (fcc) ou a hexagonal compacta (hcp), o estado fundamental não corresponde à energia mínima de cada interação entre os spins dois a dois. Neste caso, dizemos que o sistema é frustrado geometricamente.

Como um exemplo da frustração pela competição, temos o caso de uma cadeia de spins onde o acoplamento entre os primeiros vizinhos (nn) seja ferromagnético $J_1 > 0$ e o acoplamento entre os segundos vizinhos (nnn) seja antiferromagnético $J_2 < 0$. Assim, desde que $|J_2| \ll J_1$, o estado fundamental é ferromagnético, de forma que o acoplamento dos primeiros vizinhos (nn) é satisfeito. Quando o valor de J_2 ultrapassa um certo valor crítico, o estado fundamental já não é mais ferromagnético e nenhuma das ligações (nn ou nnn) é satisfeita simultaneamente. Para este caso, temos um sistema frustrado mesmo quando o estado fundamental é ferromagnético. De acordo com a definição de Toulouse [39], uma plaqueta é frustrada quando o parâmetro P definido como:

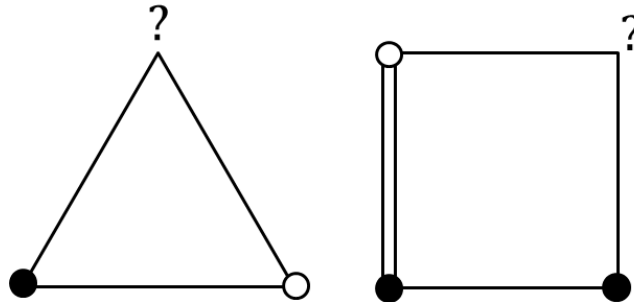
$$P = \prod_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \quad , \quad (2.47)$$

for negativo. Aqui $J_{i,j}$ é a interação entre os spins vizinhos da plaqueta. Por plaqueta entendemos uma face componente de uma célula elementar da rede. Desta forma, uma célula elementar de uma rede cúbica simples é um cubo formado por seis plaquetas quadradas, por exemplo.

Dois exemplos simples que servem de ilustração de plaquetas frustradas são dados na figura 2.14. No triângulo, temos três ligações antiferromagnéticas, assim, podemos perceber que, colocando dois spins de Ising alinhados antiparalelamente entre si em dois dos vértices do triângulo, não há uma configuração possível para o terceiro spin que satisfaça as duas ligações antiferromagnéticas com os spins colocados inicialmente. No quadrado, temos três ligações ferromagnéticas e uma ligação antiferromagnética. Novamente, percebemos que não há uma configuração possível para satisfazer todas as ligações simultaneamente. Em ambas as situações, temos um valor de P negativo. No caso do triângulo, temos uma degenerescência 6 e, no quadrado, a degenerescência é 8. Uma rede infinita composta por plaquetas como estas possui então uma degenerescência infinita.

Um comportamento muito rico é encontrado nos diagramas de fase de modelos frustrados. A degenerescência no estado fundamental é muito grande, podendo ser infinita. Esta degenerescência pode ser reduzida por flutuações térmicas em alguns sistemas. No caso do modelo de Ising, este fenômeno é chamado "ordem por desordem"[40] e ocorre

Figura 2.14: Dois exemplos de plaquetas frustradas. A interação ferromagnética é ilustrada como uma ligação simples e a ligação antiferromagnética, como uma ligação dupla. Os spins $+1$ e -1 são ilustrados pelos círculos pretos e brancos, respectivamente. Os símbolos de interrogação substituem os spins que não obedecerão todas as ligações sejam eles $+1$ ou -1 .



Fonte: Diep, 2004 [39].

quando as flutuações térmicas selecionam os estados de maior entropia. A frustração pode gerar também linhas de desordem no diagrama de fase em alguns sistemas. Um outro fenômeno que pode ocorrer devido à frustração é a coexistência de ordem e desordem no equilíbrio. Neste caso, há spins desordenados para qualquer temperatura, mesmo na fase ordenada.

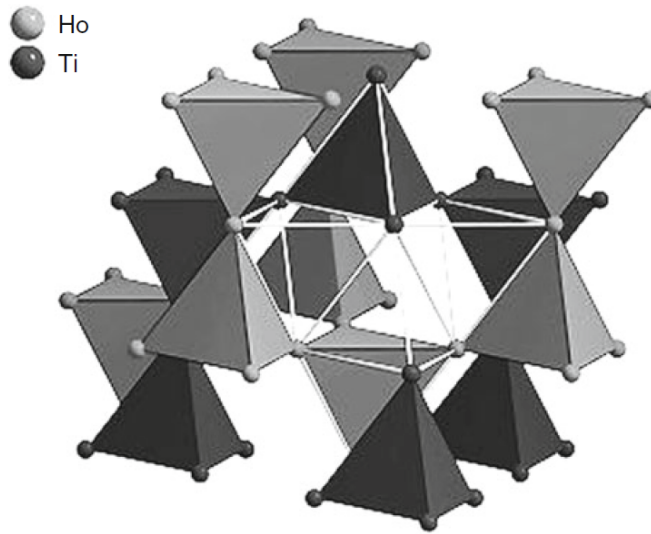
Conforme foi falado anteriormente, estruturas com geometrias triangulares e acoplamentos antiferromagnéticos favorecem o aparecimento da frustração. Em sólidos cujas geometrias das redes magnéticas são baseadas em triângulos, temos ordenamentos magnéticos em temperaturas mais baixas do que o esperado para sistemas com interação entre os primeiros vizinhos magnéticos.

A rede triangular mais comumente encontrada nos materiais frustrados é formada por planos de triângulos equiláteros com compartilhamento de lados. Entre os compostos com esta estrutura, temos VCl_2 , $CuCoO_2$, $CuFeO_2$ e $NaCrO_2$. Um outro tipo de estrutura que gera interesse particular para a frustração magnética também formada por planos de triângulos ocorre quando os triângulos dos planos compartilham seus vértices. Este sistema é ainda mais relacionado que o caso dos lados compartilhados. A rede deste tipo mais famosa é a rede de Kagomé. A maioria dos sistemas com estrutura de Kagomé são compostos do mineral Jarosita [41], um sulfato hidratado de fórmula $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$.

Em estruturas tridimensionais mais complexas conhecidas por dar origem a esta-

dos fundamentais altamente frustrados temos a rede do tipo pirocloro (pyrochlore) com spins de Heisenberg antiferromagneticamente acoplados. A rede pirocloro tem formulação $A_2B_2O_7$ e é formada por duas sub-redes de átomos A e B, que se intercalam entre si. Cada sub-rede é formada por tetraedros que compartilham os átomos de seus vértices, conforme a figura 2.15.

Figura 2.15: Pirocloro de $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com sub-redes interpenetrantes A (Ho) e B (Ti).



Fonte: Lacroix, 2011 [42].

A frustração magnética tem aparecido em pirocloros com átomos magnéticos no sítio A, como nos compostos $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [44] e $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [45]. Um estudo com o pirocloro $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresentou frustração geométrica inclusive na existência de interações ferromagnéticas entre os íons magnéticos Ho [46].

A síntese e manipulação química destes materiais, como dissolução da rede magnética, são relativamente simples de serem obtidas. Essa dissolução permite distinguir os efeitos coletivos dos efeitos de um único íon e também aliviar os efeitos da frustração ao retirar as interações competitivas entre os primeiros vizinhos. Propriedades magnéticas com metais de transição no sítio A também foram estudadas, como no composto $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [47].

Uma outra estrutura tridimensional cujos materiais vêm apresentando uma rica variedade de fenômenos como ferromagnetismo, ferrimagnetismo e frustração é a estrutura de espinélio. A fórmula química do espinélio é AB_2X_4 , com $\text{X}=\text{O}$, S ou Se e sua estrutura é

formada por tetraedros e octaedros. Definindo a força da frustração como sendo a razão entre a temperatura de Curie-Weiss e a temperatura de ordenamento magnético, temos que os materiais que apresentam maior grau de frustração são compostos formados por A não magnético e B magnético. Alguns exemplos desses materiais são ZnCr_2O_4 [48, 49, 50], ZnMn_2O_4 [51, 52] e MgCr_2O_4 [53, 54, 55].

2.7 Fases Reentrantes

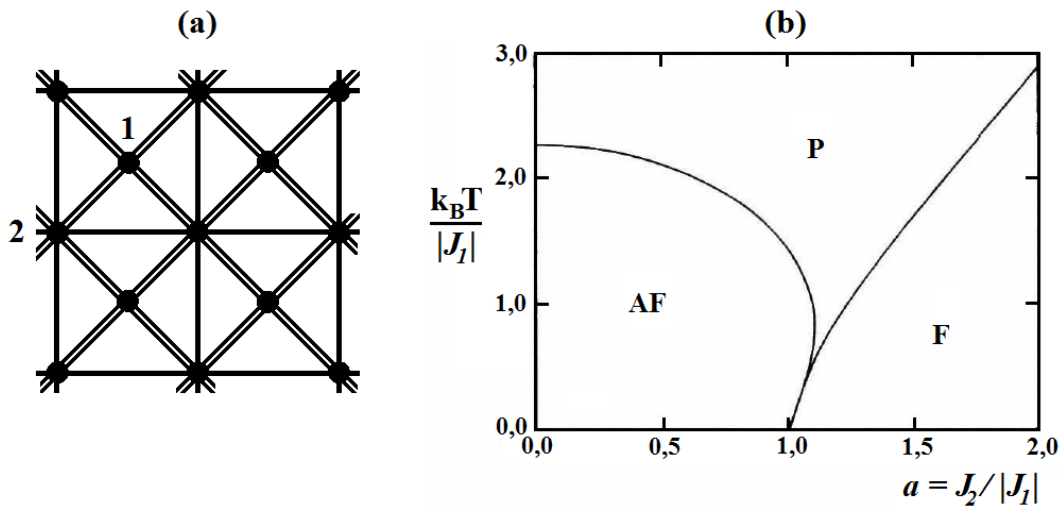
As interações competitivas podem induzir um fenômeno chamado de reentrância. A fase reentrante é definida como uma fase sem ordenamento de longo alcance ou sem nenhum ordenamento numa região de temperatura abaixo da fase ordenada [34]. Em outras palavras, temos um diagrama de fases no qual, à medida que a temperatura diminui, ocorre uma transição de fase desordenada para fase ordenada e novamente outra transição de fase ordenada para desordenada.

Na figura 2.16, temos o esboço de uma rede quadrada centrada e seu diagrama de fase. Na rede quadrada, temos duas sub-redes: 1 são os pontos centrais dos quadrados e 2 são os pontos que formam os quadrados. A interação entre as sub-redes 1 e 2 se dá por meio de J_1 e entre as sub-redes 2 se dá por meio de J_2 . O diagrama de fases deste modelos foi solucionado por Vaks e colaboradores [56]. É possível perceber pelo diagrama de fases que, em valores de $J_2/|J_1|$ próximos a 1, temos que, com temperatura decrescente, as fases mudam de paramagnética (P) para antiferromagnética (AF), paramagnética reentrante (P) e ferromagnética (F).

Já para a rede de Kagomé da figura 2.17 solucionada em [57], temos o diagrama de fases mostrado. A região X é uma região parcialmente ordenada na qual os spins centrais são livres, P é a região paramagnética e F é ferromagnética.

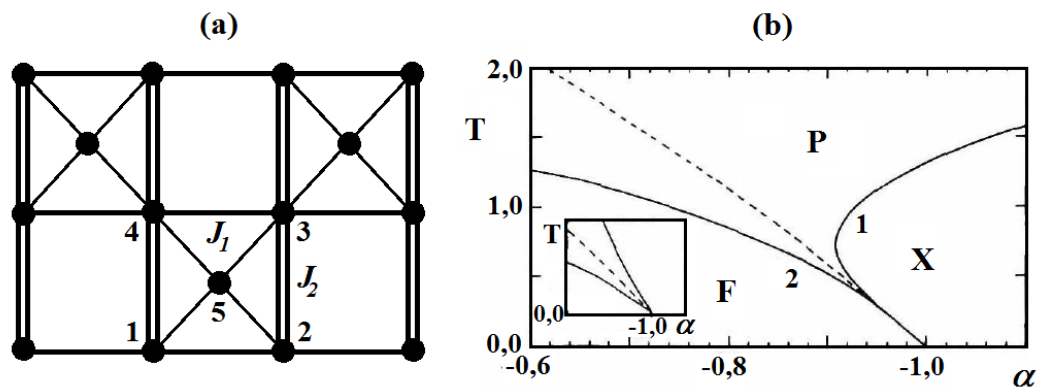
As condições que favorecem o aparecimento de tal fase são muitas, mas não necessariamente há fase reentrante quando elas ocorrem. Uma destas condições é um estado fundamental no qual há uma fase parcialmente desordenada próxima à outra ou próxima a uma fase ordenada. As fases desordenadas ocorrem devido às competições entre as diferentes interações dos spins. Na maioria dos casos, a existência de desordem parcial

Figura 2.16: Rede quadrada centrada e seu diagrama de fases. A fase reentrante aparece para valores de $J_2/|J_1|$ próximos a 1.



Fonte: Diep, 2004 [34].

Figura 2.17: Rede de Kagomé e seu diagrama de fases.



Fonte: Diep, 2004 [34].

leva à reentrância.

Outras condições necessárias, mas ainda não suficientes para a ocorrência de fases reentrantes, são a anisotropia das interações e o número de coordenação do sítio desordenado grande o suficiente para influenciar os sítios ordenados vizinhos. Quando este número de coordenação é pequeno, como dois, ele não é suficiente para induzir reentrância. Já quando ele é muito grande, como seis, ele pode tornar todo o sistema desordenado [39]. Fases reentrantes também são bastante comuns em vidros de spins.

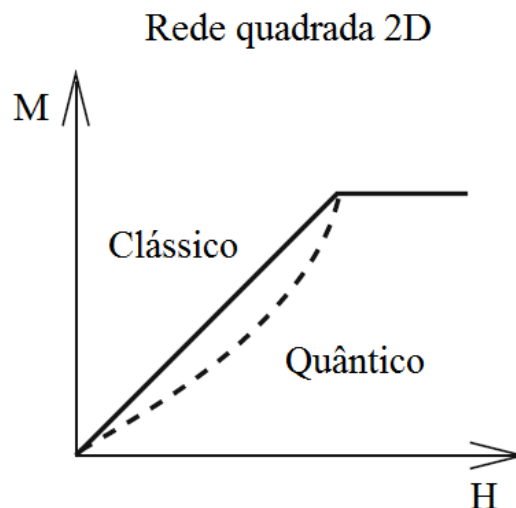
2.8 Platôs de Magnetização

A presença de frustração também pode induzir platôs na magnetização. A natureza desses platôs pode ser clássica ou quântica. Um platô é uma região em que a magnetização permanece inalterada mesmo com a variação do campo magnético aplicado. A região onde ocorre o platô é caracterizada por uma reta horizontal na curva da magnetização em função do campo magnético externo. A diferença entre um platô e a magnetização de saturação é que, no platô, a magnetização permanece constante em um valor racional da magnetização de saturação.

Considere a magnetização de um antiferromagneto a temperatura absoluta zero. Na ausência de campo, a configuração que minimiza a energia é a que resulta numa magnetização nula. À medida que o campo é aplicado, os spins tendem a se alinhar na direção do campo resultando numa magnetização que cresce linearmente com o aumento do campo aplicado até o valor de saturação [42].

Em ferromagnetos reais, alguns fatores podem alterar este processo. Em geometrias não frustradas com mais de uma dimensão, como uma rede quadrada com interação apenas entre os primeiros vizinhos, flutuações quânticas podem reduzir um pouco o valor da magnetização induzindo uma curva em $M(H)$ [58], conforme a figura 2.18.

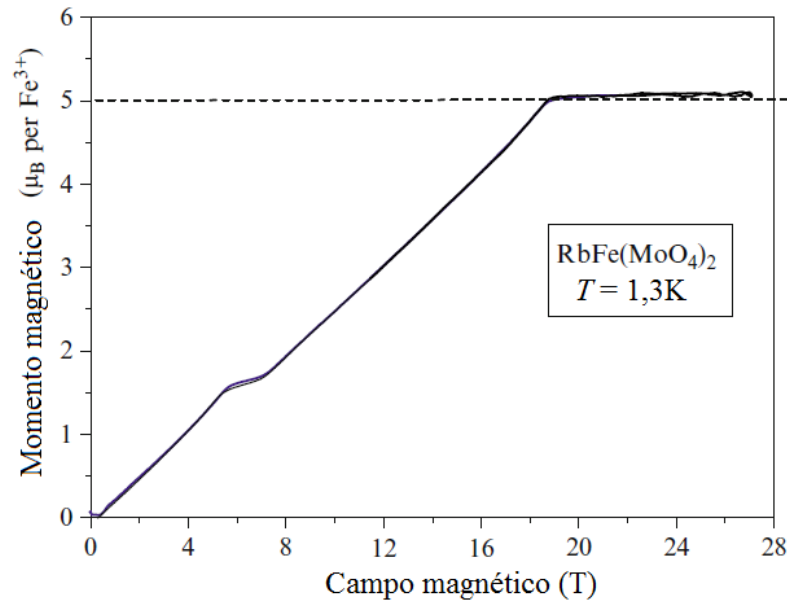
Figura 2.18: Representação da curva de magnetização numa rede quadrada na ausência (curva clássica, linear) e na presença de flutuações quânticas (curva quântica).



Fonte: Lacroix, 2011 [42].

Em geometrias frustradas, as flutuações quânticas são ampliadas significativamente, alterando a curva de magnetização a ponto de formar platôs magnéticos. A existência de platôs magnéticos foi prevista por alguns trabalhos [59, 60, 61, 62, 63, 64]. É esperada a existência de platôs magnéticos em sistemas de baixa dimensionalidade com interações competitivas, cadeias trimerizadas [65], tetramerizadas [66] e cadeias do tipo diamante [67, 68, 69, 70]. Com o desenvolvimento da obtenção de altos campos magnéticos, platôs têm sido detectados experimentalmente num número significativo de compostos, como no $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ (ver figura 2.19) [71, 72], C_6Eu [73], CsCuCl_3 [74].

Figura 2.19: Platô de magnetização de $1/3$ da saturação observado em $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [71].



Fonte: Lacroix, 2011 [42].

Desde então, pesquisas com magnetos altamente frustrados têm sido feitas para entender os mecanismos que levam ao aparecimento de platôs e das estruturas magnéticas dos estados onde eles ocorrem.

3

MODELOS EXATAMENTE SOLÚVEIS

Neste capítulo iremos estudar as principais técnicas, aspectos e modelos que serviram de base para a nossa pesquisa. Apresentaremos o modelo de Ising, falaremos sobre a técnica de matriz de transferência e apresentaremos alguns modelos exatamente solúveis.

3.1 Introdução

O problema básico da mecânica estatística está em calcular a soma dos estados (ou a integral, no caso de sistemas contínuos) para poder encontrar a função de partição e, a partir dela, encontrar as propriedades termodinâmicas por meio de diferenciação. Em sistemas de tamanho macroscópico, este cálculo exato se torna extremamente difícil. Assim, faz-se necessária a construção de um modelo que substitua a situação real por uma idealização mais simples de maneira a possibilitar a especificação dos estados s e seus Hamiltonianos $E(s)$. Esta simplificação nos permite inferir sobre o comportamento dos sistemas, em especial, em temperaturas próximas da temperatura crítica T_C .

Apesar das propriedades termodinâmicas dependerem das forças do sistema e, consequentemente, do Hamiltoniano, acredita-se que existem algumas relações universais independentes dos detalhes do Hamiltoniano. Essas relações são os expoentes críticos. Como as funções termodinâmicas possuem singularidades em $H = (T - T_C)/T_C = t = 0$, é esperado que estas singularidades sejam simplesmente potências não inteiras, como por exemplo:

$$\begin{aligned}
C(0, T) &\sim t^{-\alpha} \quad \text{quando } t \rightarrow 0^+ \\
M_0(T) &\sim -t^\beta \quad \text{quando } t \rightarrow 0^- \\
M(H, T_C) &\sim H^{1/\delta} \quad \text{quando } H \rightarrow 0 \quad , \\
\chi(0, T) &\sim t^{-\gamma} \quad \text{quando } t \rightarrow 0^+ \\
\chi(0, T) &\sim (-t)^{-\gamma} \quad \text{quando } t \rightarrow 0^-
\end{aligned} \tag{3.1}$$

α , β , δ e γ são expoentes críticos e seus valores independem de T e H . Existem ainda outros expoentes além destes e a hipótese de escala garante que:

$$\begin{aligned}
\gamma &= \gamma' = \beta(\delta - 1) \\
\alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\
(2 - \eta)\nu &= \gamma \quad , \\
\mu + \nu &= 2 - \alpha \\
d\nu &= 2 - \alpha
\end{aligned} \tag{3.2}$$

onde d é a dimensão do sistema, ν e η são expoentes relacionados à função de correlação.

Os modelos exatamente solúveis testam essas relações, as quais são satisfeitas para todos os modelos [11]. Estas relações estão de acordo com resultados teóricos e experimentais. Além dos expoentes críticos, temos ainda uma outra condição para a universalidade. Na maioria dos sistemas físicos, as forças intermoleculares são de curto alcance. Em cristais, esta interação ocorre apenas entre os primeiros vizinhos e em, gases inertes, ela cai com a distância entre as moléculas elevada a sétima potência. As correlações de alcance infinito que ocorrem próximas do ponto crítico não são causadas por interação de alcance infinito, mas por comportamento cooperativo. Para obter o comportamento crítico correto, o modelo pode desprezar as interações de longo alcance. Nas próximas seções, falaremos do modelo de Ising, que possui soluções exatas para redes em uma

e duas dimensões. Mostraremos as transformações dual, estrela-triângulo e decoração-iteração que possibilitam a solução exata de alguns desses modelos e exemplificaremos cada transformação.

3.2 O Modelo de Ising

O modelo de Ising foi proposto por Ernst Ising em 1925 [75] como parte do seu estudo de doutorado. Sua proposta era explicar como interações de curto alcance entre moléculas de um cristal dão origem a comportamentos de longo alcance e possíveis transições de fase. Por ser uma ferramenta matemática, o uso deste modelo não se restringe à física, ele também pode ser utilizado para estudar sistemas onde há comportamento coletivo.

O modelo de Ising ou uma rede de Ising é uma rede fechada contendo N sítios, na qual todos os sítios são equidistantes e ocupados por um spin de Ising, estes interagindo apenas com seus vizinhos. Cada spin de Ising pode apresentar dois valores distintos ± 1 de uma variável de spin σ . Essas duas possibilidades podem representar spin *up* ($+\sigma$) ou spin *down* ($-\sigma$), ou ocupação e vacância do sítio, por exemplo. O estudo original de Ising era numa cadeia ocupada por átomos de materiais magnéticos, onde cada átomo tinha um momento magnético referente a *up* ou *down*.

3.2.1 Modelo de Ising unidimensional

O Hamiltoniano do modelo de Ising unidimensional na presença de um campo magnético externo H é dado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad , \quad (3.3)$$

onde $-J\sigma_i\sigma_{i+1}$ é a energia de interação entre os pares de spin de Ising vizinhos σ_i e σ_{i+1} , enquanto que $H\sigma_i$ é a interação do spin σ_i com o campo externo H . Um valor positivo de J indica uma interação ferromagnética (energia mínima) e um valor negativo de J , uma interação antiferromagnética (energia máxima). O parâmetro H correspondente ao campo

magnético externo que tende a alinhar os momentos magnéticos na direção do campo, favorecendo a configuração de menor energia. Para temperaturas suficientemente baixas, o alinhamento com o campo externo é altamente favorecido, enquanto para temperaturas suficientemente altas, a agitação térmica destrói este efeito do campo.

Conforme vimos anteriormente na figura 2.4, quando um campo magnético é aplicado a uma rede formada por material magnético, os momentos magnéticos tenderão a se alinhar em uma direção. A magnetização dependerá da força do campo e da temperatura. Para valores baixos de temperatura, temos que, se o campo externo for desligado aos poucos, teremos uma magnetização remanescente (espontânea) e, para temperaturas altas, teremos a perda desta magnetização. Há uma transição de fase na temperatura crítica na qual a magnetização espontânea passa a existir. Na figura 2.4(b), podemos perceber que a curva nesta temperatura possui uma tangente vertical, indicando essa transição de fase.

Para nossos estudos em mecânica estatística, precisaremos encontrar a função de partição. No modelo de Ising unidimensional com N spins interagindo com os primeiros vizinhos por meio de uma interação J , esta função é dada por:

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta\mathcal{H}) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta \frac{H}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] , \quad (3.4)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Note que acrescentamos o termo $H\sigma_{i+1}$ e dividimos a parte do campo externo na exponencial por 2. Isto foi feito para facilitar os cálculos de forma que a matriz de transferência que iremos apresentar seja adjunta.

Podemos escrever a função de partição acima como:

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left[\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta \frac{H}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] . \quad (3.5)$$

A função de partição acima pode ser solucionada com o método da matriz de transferência que será descrita a seguir.

Técnica da matriz de transferência para uma dimensão

Considere $k = \beta J$ e $h = \beta H$. Seja então $\exp [k(\sigma_i \sigma_{i+1}) + h(\sigma_i + \sigma_{i+1})/2]$ um elemento de matriz $\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle$. Assim, temos a matriz de transferência $T_{2 \times 2}$:

$$T = \begin{pmatrix} \langle +1 | T | +1 \rangle & \langle +1 | T | -1 \rangle \\ \langle -1 | T | +1 \rangle & \langle -1 | T | -1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{k+h} & e^{-k} \\ e^{-k} & e^{k-h} \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

e a função de partição poderá ser escrita como:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} \langle \sigma_1 | T | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | T | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | T | \sigma_1 \rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

Perceba que usamos a relação de recorrência $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Desenvolvendo os somatórios, obtemos:

$$Z = \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | T \left(\sum_{\sigma_2} |\sigma_2\rangle \langle \sigma_2| \right) T \left(\sum_{\sigma_3} |\sigma_3\rangle \langle \sigma_3| \right) T \dots \left(\sum_{\sigma_N} |\sigma_N\rangle \langle \sigma_N| \right) T | \sigma_1 \rangle \quad (3.8)$$

Usando a relação de completeza $\sum_{\sigma_i} |\sigma_i\rangle \langle \sigma_i| = \mathbf{1}$, temos:

$$Z = \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | T^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr} (T^N) \quad (3.9)$$

Utilizando uma matriz A com propriedade $A^{-1} = A^\dagger$, podemos fazer uma transformação de similaridade $A^{-1} \Lambda A$, de forma que a matriz T seja representada por uma matriz diagonalizada \tilde{T} , sem perder as características de seu traço, pois:

$$\text{Tr} (T) = \text{Tr} (A^{-1} \tilde{T} A) = \text{Tr} (\tilde{T} A A^{-1}) = \text{Tr} (\tilde{T}) \quad (3.10)$$

A nova matriz \tilde{T} é uma matriz diagonal na qual seus elementos não nulos são dados pelos autovalores de T , ou seja:

$$\tilde{T} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

e:

$$\tilde{T}^N = \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Como $\text{Tr}(T) = \text{Tr}(\tilde{T})$, temos que a função de partição finalmente pode ser escrita como:

$$Z = \text{Tr}(T)^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (3.13)$$

Sendo $\lambda_1 > \lambda_2$, podemos escrever:

$$Z = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]. \quad (3.14)$$

Temos então, para o limite termodinâmico em que $N \rightarrow \infty$:

$$Z = \lambda_1^N. \quad (3.15)$$

Os autovalores de T podem ser facilmente encontrados usando a equação secular $|T - \lambda I| = 0$, onde I é a matriz unitária, sendo dados por:

$$\lambda = e^k [\cosh k \pm (\cosh^2 h - 2 \sinh(2k))^{1/2}] , \quad (3.16)$$

resultando numa função de partição:

$$Z = e^k [\cosh k + (\cosh^2 h - 2 \sinh(2k))^{1/2}]^N. \quad (3.17)$$

A função de partição tem importância por ser a partir dela que encontramos proprie-

dades termodinâmicas importantes como:

- **Energia interna:**

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) ; \quad (3.18)$$

- **Calor específico a campo constante:**

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H ; \quad (3.19)$$

- **Magnetização:**

$$M = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial H} \right)_T ; \quad (3.20)$$

- **Susceptibilidade magnética:**

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T . \quad (3.21)$$

Podemos ainda encontrar a função de correlação entre dois spins quaisquer da rede:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{\sum_s \sigma_i \sigma_j e^{-\beta E_s}}{Z} , \quad (3.22)$$

onde s representa os estados.

Em especial, para o caso da rede de Ising unidimensional, temos que a função correlação é:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^r , \quad (3.23)$$

onde r é a distância entre os spins.

Podemos perceber que muitas das quantidades calculadas a partir da função de partição dependem do logaritmo de Z . Isto ocorre pelo fato de Z ser uma soma sobre todas as 2^N configurações possíveis sistema (spin para cima ou para baixo em cada um dos N sítios) e assim seu valor crescer exponencialmente com o número de sítios da rede.

O principal problema do modelos de Ising é encontrar uma expressão analítica e fe-

chada para a energia livre por sítio da rede F . O valor desta energia é encontrado por meio da equação:

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1 \quad . \quad (3.24)$$

Quando há uma descontinuidade em F ou em uma de suas derivadas, há uma transição de fase e algumas propriedades do sistema mudam radicalmente. Aqui é levado em consideração que o limite termodinâmico de F existe. Uma das dificuldades com relação ao modelo de Ising em duas ou três dimensões é com relação ao limite em cada dimensão, já que elas podem ter tamanhos diferentes, entretanto é assumido que esses limites existem.

Ausência de transição de fase para o modelo de Ising unidimensional em temperaturas finitas

O modelo de Ising unidimensional não apresenta transição de fase para temperaturas finitas. Por este motivo, este modelo passou alguns anos em desuso, até os anos 30. Em 1936, Peierls [76, 77] demonstrou que o modelo de Ising para 2 dimensões poderia apresentar transição de fase em baixas temperaturas. Um pouco depois, em 1941, Hendrick Kramers e Gregory Wannier [78] localizaram a transição de fase precisamente assumindo ser um valor único no modelo bidimensional. Posteriormente, Lars Onsager, em 1944, solucionou completamente o modelo de Ising bidimensional na ausência de campo [79].

Faremos uma demonstração simples do motivo pelo qual um sistema unidimensional com interação de curto alcance, como o de Ising, não apresenta transição de fase para temperaturas finitas. Seguiremos a demonstração proposta por Landau na década de 40 [80]. Suponha o modelo de Ising unidimensional na ausência de campo. A energia para este sistema é:

$$E = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} \quad . \quad (3.25)$$

O estado de menor energia é dado quando todos os spins estão alinhados paralelamente

para cima (magnetização por sítio $+1$) ou para baixo (magnetização por sítio -1). A energia livre G é dada por:

$$G = E - TS \quad , \quad (3.26)$$

onde S é a entropia e T é a temperatura do sistema. No equilíbrio, o valor de G deve ser mínimo e, para uma temperatura nula, temos apenas $G = E_0 = -J(N - 1)$, pois haverá $N - 1$ ligações. Como a variação de G é nula em $T = 0$, temos que há transição de fase para esta temperatura.

Agora suponha uma temperatura diferente do zero absoluto. Neste caso, teremos uma variação na energia livre com contribuições da variação da entropia e do Hamiltoniano. Com relação à energia, teremos uma variação de $\Delta E = 2J$ em consequência da formação de uma ligação quebrada onde houve a formação de uma parede de domínio. Com relação à entropia, teremos $N - 1$ possibilidades de onde quebrar a ligação para a formação da parede de domínio. Desta forma, a variação da entropia será $\Delta S = k \ln(N - 1)$. Assim, a variação na energia livre será:

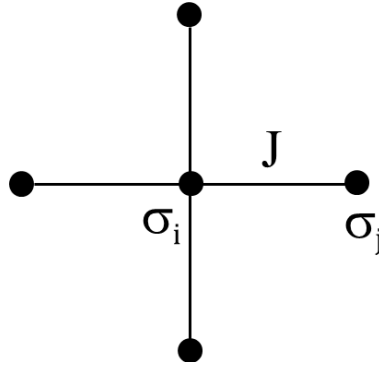
$$\Delta G = 2J - kT \ln(N - 1) \quad , \quad (3.27)$$

e então teremos uma variação negativa nesta energia para qualquer valor de T quando $N \rightarrow \infty$. No equilíbrio, para uma temperatura finita, há a criação de domínios que destroem o ordenamento de longo alcance entre os spins e a magnetização média é nula, não havendo fase ordenada ou transição de fase.

3.2.2 Modelo de Ising em duas dimensões

A formulação para o modelo de Ising em duas dimensões é muito parecida com o modelo unidimensional. Considere agora um plano composto por spins de Ising todos separados pela mesma distância e com uma interação J agindo entre os primeiros vizinhos, conforme a figura 3.1.

Figura 3.1: Ilustração de parte de uma rede de Ising mostrando as interações entre os primeiros vizinhos.



Fonte: Autora, 2016.

O Hamiltoniano para este modelo é dado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i \quad , \quad (3.28)$$

onde o primeiro somatório é sobre todos os pares de primeiros vizinhos e o segundo somatório é sobre todos os spins. Podemos simplificar este Hamiltoniano escrevendo-o como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J \sigma_i \sigma_j + \frac{H}{z} (\sigma_i + \sigma_j) \right] \quad , \quad (3.29)$$

onde z é o número de coordenação da rede, isto é, o número de ligações que conectam um ponto da rede aos seus vizinhos.

A função de partição para este modelo é:

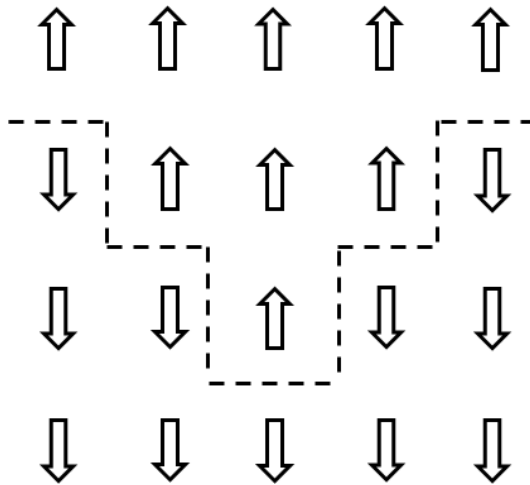
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma} \exp \left\{ \beta \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J \sigma_i \sigma_j + \frac{H}{z} (\sigma_i + \sigma_j) \right] \right\} \\ &= \sum_{\sigma} \prod_{i,j} \exp \left[\beta J \sigma_i \sigma_j + \frac{\beta H}{z} (\sigma_i + \sigma_j) \right] \quad , \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde o somatório é realizado sobre todas as possíveis configurações de spins.

A existência de transição de fase no modelo de Ising em duas dimensões pode ser

facilmente demonstrada. Os trabalhos realizados por Peierls [76, 77] demonstram que há transição de fase para temperaturas abaixo de um certo valor crítico. Considere o modelo de Ising para uma rede bidimensional. Na figura 3.2, traçamos uma parede de domínio separando os spins para cima e para baixo.

Figura 3.2: Modelo de Ising em duas dimensões com parede de domínio separando os spins *up* dos spins *down*.



Fonte: Autora, 2016.

O comprimento da parede de domínio L será igual ao número de segmentos que separam os spins. A variação da energia devido à presença da parede será de $\Delta E = 2LJ$ e a variação da entropia será $\Delta S = k \ln 2^L$, pois há duas possibilidades para cada segmento da parede. Desta forma, para uma rede separada por L segmentos de parede, temos uma variação da energia livre dada por:

$$\Delta G_L = L(2J - kT \ln 2) \quad . \quad (3.31)$$

Assim, $\Delta G_L > 0$ para $T < \frac{2J}{k \ln 2} = T_C$ e há transição de fase para valores abaixo de T_C . O valor da temperatura crítica encontrado por Peierls foi de $T_C = 2.885J/k$. Posteriormente, Onsager [79] obteve uma solução exata para a temperatura crítica de $T_C = 2.269185...J/K$ e uma magnetização em função da temperatura de $m \approx (T_C - T)^{1/8}$.

3.3 Transformações dos modelos de Ising

Redes bidimensionais podem ser muito complexas de serem solucionadas. A estratégia de transformar uma rede em outra por algum tipo de simetria e relacionar as funções de partição das duas redes tem sido bastante utilizada para encontrar o valor da temperatura de Curie, onde há a transição de fase. Falaremos agora de três tipos de transformação que usam essa estratégia e exemplificaremos cada uma delas.

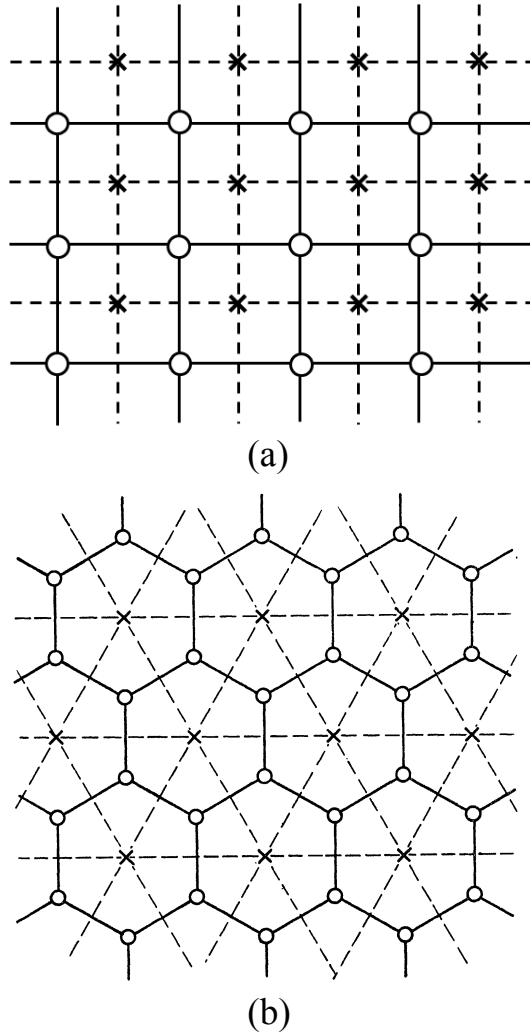
3.3.1 Transformação Dual

A transformação dual foi introduzida por Kramers e Wannier [78] para uma rede de Ising quadrada na ausência de campo magnético. Eles mostraram que, utilizando a simetria existente entre as funções de partição de duas redes de Ising bidimensionais (original e sua correspondente dual), uma em alta e outra em baixa temperatura, é possível encontrar a localização exata do ponto crítico (temperatura de Curie) para estas redes, se ele existir. Posteriormente, Onsager estendeu a transformação dual para uma variedade de outras redes [79, 81]. Ashkin e Teller [82] conseguiram resultados semelhantes aos de Kramers e Wannier estendendo o método de Onsager para uma rede com quatro tipos de átomos e duas energias de interação entre os vizinhos mais próximos.

Considere uma rede de Ising quadrada. No esquema das figuras 3.3, os spins desta rede estão representados por círculos e as ligações entre eles, por traços ligando cada círculo aos seus círculos vizinhos. Para este tipo de transformação, não temos ligações cruzadas entre os spins. Para formar a rede dual, colocamos novos sítios em cada polígono elementar da rede e os conectamos por linhas pontilhadas. Na figura 3.3, os novos pontos da rede estão representados por "x".

Podemos ver que a respectiva dual de uma rede quadrada também é uma rede quadrada e a dual de uma rede hexagonal *honeycomb* é uma rede triangular. A dualidade de duas redes é sempre recíproca. Por exemplo, podemos perceber que a dual de uma rede triangular é uma rede hexagonal *honeycomb*. Dizemos que a rede quadrada é autodual, pois a recíproca dela é ela mesma.

Figura 3.3: Exemplos de redes de Ising e suas respectivas redes duais. A rede original está representada pelos círculos e traços contínuos, enquanto a rede dual está representada por "x" e tracejados.



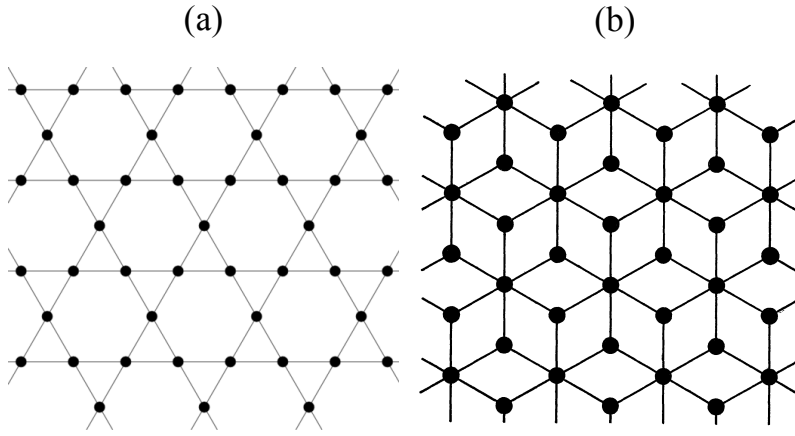
Fonte: Domb & Green, 1972 [83].

A título de curiosidade, podemos citar que a dual de um tetraedro também é um tetraedro, o dual de uma rede cúbica é um octaedro e o dual de uma rede de Kagomé é uma rede do tipo cúbica, conforme a figura 3.4.

Aplicaremos este método na ausência de campo magnético para uma rede de Ising quadrada, cuja função de partição $Z(K)$, com parâmetro de interação $K = J/kT$, é dada por:

$$Z(K) = [\lambda(K)]^N \quad , \quad (3.32)$$

Figura 3.4: (a) Rede de Kagomé e (b) seu respectivo dual.



Fonte: Autora, 2016.

onde λ é o maior autovalor de uma matriz característica $M(K)$ e N é o número total de spins.

A matriz característica pode ser transformada por uma matriz S com a propriedade $S = S^{-1}$ de forma que:

$$SM(K)S = \sinh(2K)M^T(K^*) \quad , \quad (3.33)$$

onde M^T indica a matriz transposta de M . K^* é o parâmetro dual de K , $(K^*)^* = K$, e pode ser expresso de várias maneiras como:

$$\begin{aligned} e^{2K^*} &= \coth(K) \\ \sinh(2K) \sinh(2K^*) &= 1 \\ \cosh(2K) \tanh(2K^*) &= \cosh(2K^*) \tanh(2K) = 1 \\ (e^{2K} - 1)(e^{2K^*} - 1) &= 2 \quad . \end{aligned} \quad (3.34)$$

K decresce monotonicamente quando K^* cresce, ou seja, $K \rightarrow 0$ enquanto $K^* \rightarrow \infty$ e vice-versa.

Considere agora uma matriz $B(K)$ tal que:

$$B(K) = \frac{M(K)}{\cosh(2K)} = \frac{\sinh(2K)}{\cosh(2K)} M^T(K^*) = B^\dagger T(K^*) \quad , \quad (3.35)$$

assim:

$$\frac{SMS}{\cosh(2K)} = \frac{M^T(K^*)}{\cosh(2K^*)} \quad . \quad (3.36)$$

Então:

$$\frac{\lambda(K)}{\cosh(2K)} = \frac{\lambda(K^*)}{\cosh(2K^*)} \quad . \quad (3.37)$$

Temos uma relação entre os maiores autovalores das duas redes em temperaturas $T = J/kK$ e $T^* = J/kK^*$. Se houver uma singularidade em K , esta singularidade deverá ocorrer em K^* também e, assumindo apenas uma singularidade, esta deve ocorrer em $K = K^* \equiv K_C$.

Pelas relações entre K e K^* dadas em 3.34, temos que a temperatura crítica, para a rede quadrada, é:

$$K_C = 0,44069 \quad , \quad \text{para } K > 0 \quad (3.38)$$

No caso de interações antiferromagnéticas, onde $J < 0$, temos $K_C = 0,44069$ como ponto crítico. Após alguma álgebra, é possível também encontrar a energia interna no ponto crítico como sendo $U_C = -\sqrt{2}NJ$, se esta energia for contínua.

3.3.2 Transformação estrela-triângulo

A transformação estrela-triângulo foi introduzida por Onsager [79]. Ele encontrou o ponto crítico das redes triangular e sua correspondente hexagonal *honeycomb* com a ajuda da transformação dual.

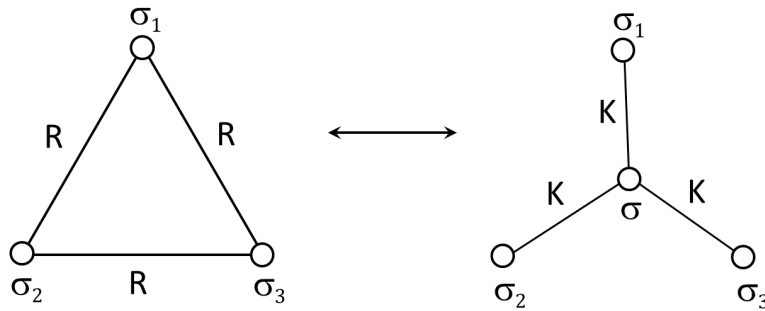
Falaremos sobre a transformação estrela-triângulo para o caso simétrico. Neste caso, temos um spin σ interagindo com outros três spins σ_1, σ_2 e σ_3 por meio de um parâmetro de interação K . Como σ pode assumir os valores ± 1 , podemos escrever o somatório da

função de partição desta rede como:

$$\sum_{\sigma=\pm 1} \exp [K\sigma(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] = 2 \cosh [K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] \quad (3.39)$$

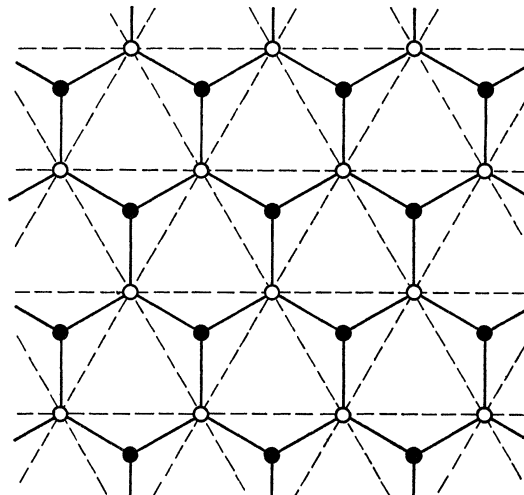
Este modelo de interação pode ser transformado num triângulo, onde dizimamos o spin central e consideramos três ligações diretas R entre os três spins restantes, conforme a figura 3.5. A figura 3.6 mostra a transformação estrela-triângulo de uma rede hexagonal em uma rede triangular. Perceba que, nesta transformação, metade dos sítios da rede foram dizimados.

Figura 3.5: Transformação estrela-triângulo.



Fonte: Domb & Green, 1972 [83].

Figura 3.6: Transformação estrela-triângulo de uma rede hexagonal. Dizimando os spins centrais (marcados de preto), temos uma rede triangular.



Fonte: Domb & Green, 1972 [83].

A conexão entre os dois modelos é dada pela relação:

$$2 \cosh K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \Delta \exp [R(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1)] \quad (3.40)$$

onde podemos facilmente encontrar os valores de R e Δ resolvendo para $\sigma_1 = \pm 1$, $\sigma_2 = \pm 1$ e $\sigma_3 = \pm 1$ na equação acima. Fazendo estas substituições, encontramos:

$$\begin{aligned} \Delta^4 &= e^{4R}(e^{4R} + 3)^2 \quad , \\ e^{4R} &= 2 \cosh(2K) - 1 \quad . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Fazendo esta transformação em metade dos sítios da rede hexagonal ($N_j/2$), podemos relacionar as funções de partição da rede hexagonal $Z_h(K)$ e da rede triangular $Z_t(R)$ da seguinte maneira:

$$Z_h(K) = \Delta^{N_j/2} Z_t(R) \quad . \quad (3.42)$$

Utilizando uma transformação dual para conectar a rede triangular, com parâmetro de interação R , com uma nova rede hexagonal, com parâmetro de interação K' , temos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \frac{Z_t(R)}{[2 \sinh(2R)]^{N_t/2}} &= \frac{Z_h(K')}{[2 \sinh(2K')]^{N_h/2}} \quad , \\ \sinh(2K') \sinh(2R) &= 1 \quad , \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde N_t é o número total de pontos de rede para a rede triangular.

Utilizando as equações 3.42 e 3.43, podemos relacionar as funções de partição das duas rede hexagonais para duas temperaturas diferentes, encontrando:

$$\frac{Z_h(K)}{[2 \sinh(2K)]^{N_h/2}} = \frac{Z_h(K')}{[2 \sinh(2K')]^{N_h/2}} \quad ,$$

$$[\cosh(2K) - 1] [\cosh(2K') - 1] = 1 \quad . \quad (3.44)$$

Assumindo a existência de uma única singularidade na função de partição, esta deve ocorrer na temperatura em que $K = K' \equiv K_C$. Então temos:

$$[\cosh(2K_C) - 1]^2 = 1 \quad , \quad (3.45)$$

cuja solução é:

$$K_C = 0,6585 \quad . \quad (3.46)$$

No caso de K ser negativo, podemos ainda obter a solução $|K_C| = 0,6585$ para a transição antiferromagnética.

A rede hexagonal com parâmetro de interação K' pode ainda ser transformada numa rede triangular com parâmetro de interação R' por meio de outra transformação estrela-triângulo. Assim, relacionando as equações 3.42 e 3.44, encontramos:

$$\frac{Z_t(R)}{[\sinh(2R)]^{N_t/2}} = \frac{Z_t(R')}{[\sinh(2R')]^{N_t/2}} \quad ,$$

$$(e^{4R} - 1)(e^{4R'} - 1) = 4 \quad . \quad (3.47)$$

Novamente, temos a relação entre duas funções de partição em duas temperaturas diferentes agora para duas redes triangulares. Assumindo mais uma vez que existe uma singularidade, esta ocorrerá na temperatura na qual $R = R' \equiv R_C$ dada por:

$$R_C = 0,2747 \quad . \quad (3.48)$$

O caso antissimétrico ocorre quando as interações entre os spins não são iguais. Para

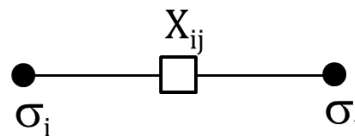
o leitor interessado, uma demonstração com detalhes pode ser encontrada na referência [83].

3.3.3 Transformação decoração-iteração

A transformação decoração-iteração foi proposta em 1951 por Syosi [84] ao relacionar as funções de partição de uma rede Kagomé e sua correspondente rede hexagonal (*honeycomb*). Posteriormente, com Naya [85], esta transformação foi generalizada para o caso com campo magnético. Seu modelo conseguia magnetização espontânea para a rede de Kagomé a partir da rede hexagonal. Esta transformação consiste em conectar a rede mais complexa, dita decorada, com uma rede de Ising mais simples, e, como nas outras transformações, relacionar as funções de partição destas duas redes.

Uma rede decorada consiste numa rede de Ising com a presença de um elemento decorador entre os sítios originiais. Na figura 3.7, temos uma ilustração de dois spins de Ising com um elemento decorador entre eles. Este elemento decorador pode ser um ou mais sítios contendo novos spins.

Figura 3.7: Numa rede decorada, temos estruturas como a da figura, onde σ_i e σ_j são os spins de Ising e entre os dois há um elemento decorador.

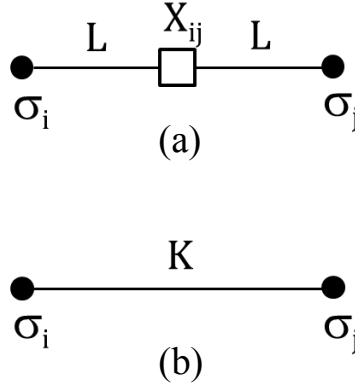


Fonte: Autora, 2016.

Os sistemas decorados têm sido bastante utilizados para descrever sistemas magnéticos com interações competitivas. Para resolver este tipo de sistema, a transformação decoração-iteração tem obtido sucesso. Nesta transformação, tomamos duas ligações consecutivas (L e L na figura 3.8) e as tratamos como uma única ligação efetiva (K) conectando dois spins σ_i e σ_j .

Seja o Hamiltoniano da rede decorada \mathcal{H} uma função de σ_i , σ_j e X_{ij} :

Figura 3.8: Esquema simplificado da transformação decoração-iteração: (a) rede decorada com duas ligações L ; (b) a ligação efetiva após a transformação.



Fonte: Autora, 2016.

$$\mathcal{H} = F(\sigma_i, \sigma_j, X_{ij}) \quad . \quad (3.49)$$

Assim, temos que a função de partição é dada por:

$$Z_d = \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{X\}} \prod_{\{\sigma\}} F(\sigma_i, \sigma_j, \{X_{ij}\}) \quad (3.50)$$

onde os somatórios são sobre todas as configurações de σ e X possíveis.

Por outro lado, a rede de Ising original possui a seguinte função de partição:

$$Z_i = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\{\sigma\}} e^{\beta J \sigma_i \sigma_j + \frac{\beta H}{z} (\sigma_i + \sigma_j)} \quad (3.51)$$

onde z é o número de coordenação da rede.

Comparando as duas funções de partição, temos que:

$$\sum_{\{X\}} F(\sigma_i, \sigma_j, \{X_{ij}\}) = e^{\beta J \sigma_i \sigma_j + \frac{\beta H}{z} (\sigma_i + \sigma_j)} \quad (3.52)$$

Tomando como exemplo uma rede decorada com um spin intersticial com ligações L com os spins de Ising nodais, como na figura 3.8, temos que o Hamiltoniano da rede decorada pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = F(\sigma_i, \sigma_j, \{X_{ij}\}) = -LX_{ij}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.53)$$

Para solucionar a igualdade entre as funções de partição, é necessário incluir uma contante C , um campo efetivo H_1 que atua em σ_i e outro campo efetivo H_2 que atua em σ_2 . Desta forma, temos:

$$\sum_{\{X\}} \exp\{\beta LX(\sigma_i + \sigma_j)\} = \exp\left\{C + \beta J\sigma_i\sigma_j + \frac{\beta}{z}(H_1\sigma_i + H_2\sigma_j)\right\} \quad (3.54)$$

Solucionando a equação acima para $\sigma_i = \pm 1$ e $\sigma_j = \pm 1$, encontramos:

$$\begin{aligned} H_1 &= H_2 = 0 \quad , \\ J &= \frac{1}{2\beta} \ln[\cosh(2\beta L)] \quad \text{e} \\ C &= \frac{1}{2} \ln[4 \cosh(2\beta L)]. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Uma vez encontrado os parâmetros efetivos, podemos escrever a função de partição da rede decorada em função da rede de Ising original como:

$$Z_{decorada} = C^N Z_{Ising} \quad (3.56)$$

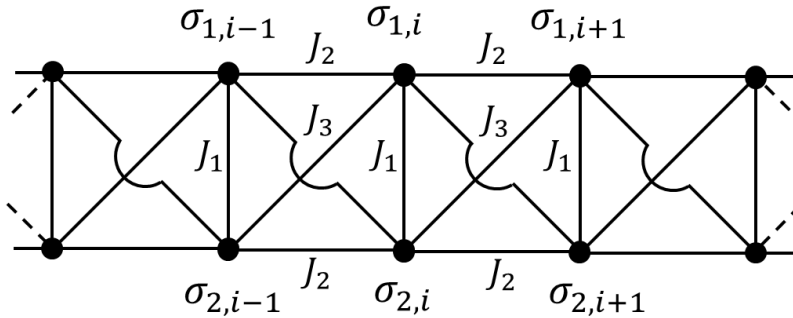
A partir da função de partição, podemos estudar a termodinâmica do modelo decorado. Descreveremos alguns modelos exatamente solúveis por meio da transformação decoração-iteração e, posteriormente, solucionaremos nosso modelo e estudaremos suas funções termodinâmicas.

3.4 Modelos exatamente solúveis: Matriz de transferência e transformação decoração-iteração

Exemplificaremos agora alguns modelos exatamente solúveis com características parecidas com as do modelo estudado neste trabalho. Para a resolução dos modelos apresentados aqui foram utilizados os mesmos métodos que utilizaremos em nosso modelo, como o método de matriz de transferência e transformação decoração-iteração.

Nosso primeiro exemplo constitui de uma cadeia dupla de spins de Ising com interação entre os primeiros vizinhos na ausência de campo magnético [88], conforme a figura 3.9.

Figura 3.9: Cadeia dupla formada por spins de Ising com interações J_1 e J_2 entre os primeiros vizinhos da mesma cadeia e da cadeia oposta e uma interação cruzada J_3 entre os spins de cadeias opostas.



Fonte: dos Santos, 1992 [88].

Na resolução deste modelo, os autores consideraram condições periódicas de contorno e que o valor de J_2 era positivo. Por outro lado, foi considerado que J_1 e J_3 podiam assumir quaisquer valores e sinais. O Hamiltoniano deste sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{i=1}^N \sigma_{1,i} \sigma_{2,i} - J_2 \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i} \sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i} \sigma_{2,i+1}) - J_3 \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i} \sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i} \sigma_{1,i+1}) \quad , \quad (3.57)$$

onde $\sigma_{l,i}$ ($l = 1, 2$ e $i = 1, \dots, N$) é o spin de Ising na linha l coluna i .

A função de partição para este sistema é:

$$Z = \text{Tr} \Lambda^N \quad , \quad (3.58)$$

onde Tr é o traço da matriz e Λ é a matriz de transferência.

Da mesma maneira como foi apresentado no início do capítulo para uma cadeia unidimensional, os autores utilizaram o método de matriz de transferência para a cadeia dupla, de forma que os elementos da matriz encontrados foram:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{1,i} \sigma_{2,i} | \Lambda | \sigma_{1,i+1} \sigma_{2,i+1} \rangle &= \exp \left[\frac{1}{2} K_1 (\sigma_{1,i} \sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1} \sigma_{2,i+1}) \right. \\ &+ K_2 (\sigma_{1,i} \sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i} \sigma_{2,i+1}) \\ &\left. + K_3 (\sigma_{1,i} \sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i} \sigma_{1,i+1}) \right] \quad , \quad (3.59) \end{aligned}$$

onde $K_l = J_l/k_B T$, com $l = 1, 2, 3$. k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A matriz de transferência para este modelo foi escrita de maneira simétrica, escolhendo apropriadamente a bases dos estados:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} A & B & D & B \\ B & C & B & E \\ D & B & A & B \\ B & E & B & C \end{pmatrix} \quad , \quad (3.60)$$

onde:

$$\begin{aligned} A &= \exp [K_1 + 2(K_2 + K_3)] \\ B &= 1 \\ C &= \exp [-K_1 + 2(K_2 - K_3)] \\ D &= \exp [K_1 - 2(K_2 + K_3)] \\ E &= \exp [-K_1 - 2(K_2 - K_3)] \quad . \end{aligned} \quad (3.61)$$

A diagonalização desta matriz foi realizada usando a transformação $A^{-1}\Lambda A$ com $A^{-1} \equiv A^\dagger$. Uma vez encontrado o maior autovalor da matriz de transferência, a função de partição por spin, no limite termodinâmico, foi escrita como:

$$\log z = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \log Z = \frac{1}{2} \log \lambda_{m\acute{a}x} \quad . \quad (3.62)$$

No trabalho realizado por dos Santos e Lyra [88], a função correlação de dois spins foi calculada usando a seguinte expressão:

$$\langle \sigma_{i,l} \sigma_{j,k} \rangle = a^2 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right)^{k-l} \pm b^2 \left(\frac{\lambda_4}{\lambda_1} \right)^{k-l} \quad , \quad (3.63)$$

onde os sinais positivo ou negativo devem ser tomados quando os spins estão na mesma linha ou em linhas diferentes, respectivamente. Aqui, os fatores a e b são definidos como

$$a = \left[\frac{2}{\Delta(\Delta - \gamma_-)} \right]^{1/2} \quad (3.64)$$

$$b = \left[\frac{2}{\Delta(\Delta + \gamma_-)} \right]^{1/2} \quad , \quad (3.65)$$

com

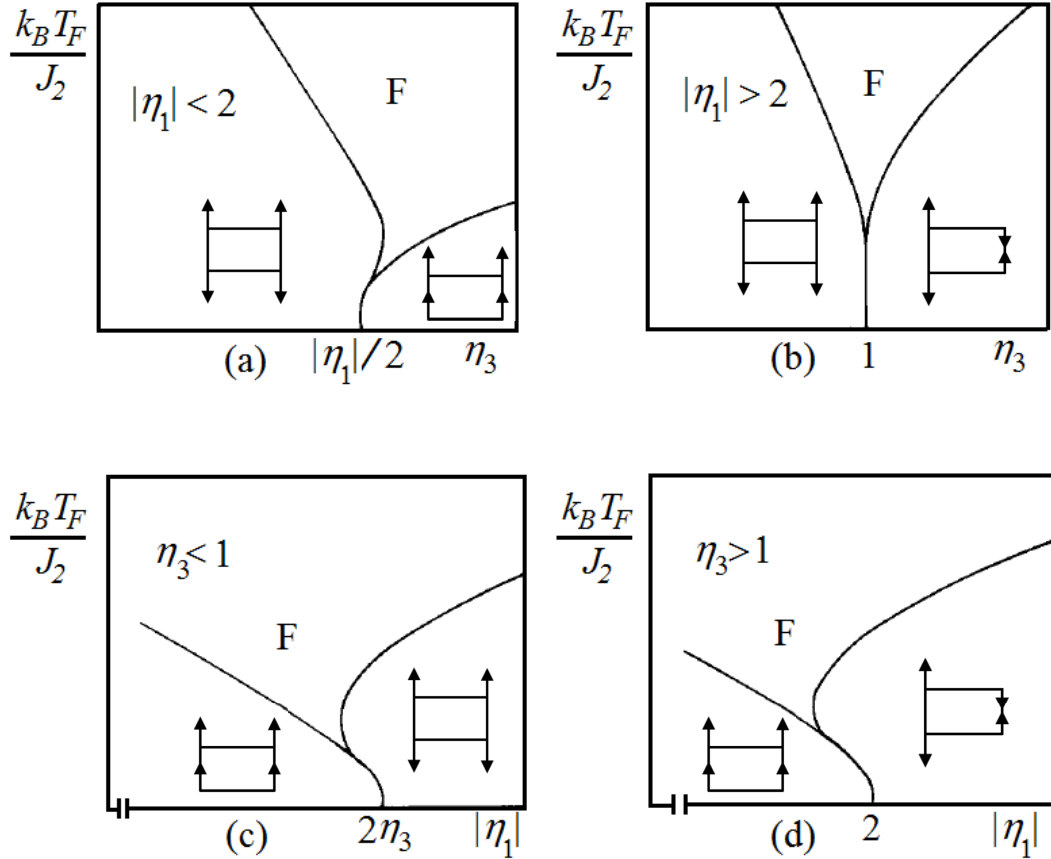
$$\gamma_{\pm} = \exp(K_1) \cosh[2(K_2 + K_3)] \pm \exp(-K_1) \cosh[2(K_2 - K_3)] \quad (3.66)$$

e

$$\Delta = [\gamma_-^2 + 4]^{1/2} \quad . \quad (3.67)$$

Neste trabalho foi definido o conceito de temperatura de frustração em termos das funções de correlação. Mais especificamente, a temperatura de frustração foi definida como a temperatura abaixo da qual o produto das funções de correlação são positivas e é possível satisfazer todos os sinais das funções de correlação simultaneamente. Acima desta temperatura, o produto das correlações é negativo e não há configuração de spins possível para satisfazer todas as correlações simultaneamente e, assim, dizemos que o sistema é frustrado. Na figura 3.10, é mostrada a temperatura de frustração em função de alguns

Figura 3.10: Temperatura de frustração em função dos parâmetros $\eta_1 = J_1/J_2$ e $\eta_3 = J_3/J_2$. Temos em (a) $\eta_1 = -1, 4$; (b) $\eta_1 = -2, 4$; (c) $\eta_3 = 0, 8$ e (d) $\eta_3 = 1, 2$.



Fonte: dos Santos, 1992 [88].

parâmetros do modelo.

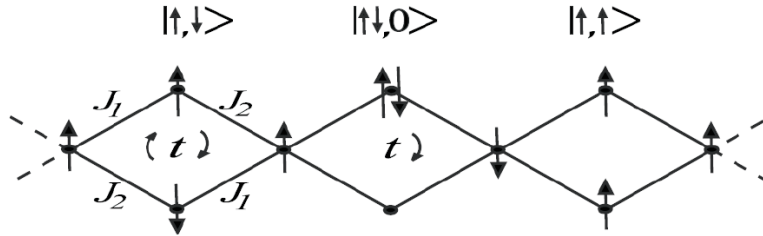
Um outro estudo realizado por Pereira e colaboradores [89] em 2008 foi baseado em cadeia de spins híbridos do tipo diamante distorcida ou AB_2 na presença de um campo magnético. Nesta cadeia, tem-se os spins de Ising localizados σ intercalados por spins móveis S na presença de um campo magnético externo H . As energias de interação entre os spins fixos e móveis são J_1 e J_2 . A energia cinética associada aos spins móveis é dada pela amplitude de *hopping* t . A estes spins é permitido saltar entre os sítios intersticiais obedecendo o princípio da exclusão de Pauli, porém estes são proibidos de saltarem para os sítios nodais.

Quando as interações J_1 e J_2 possuem valores iguais, dizemos simplesmente que a cadeia é do tipo diamante. Esse tipo de cadeia foi inicialmente estudada por Takano, Kubo e Sakamoto [90]. Quando as interações possuem valores diferentes, diz-se que a

cadeia é do tipo diamante distorcida, cujas propriedades do estado fundamental foram estudadas por Tonegawa e colaboradores [91, 92]. Um exemplo de substância que possui uma cadeia do tipo diamante distorcida é um cristal chamado azurite, que tem se mostrado um forte candidato à utilização na refrigeração magnética por possuir uma baixa constante de troca, podendo apresentar um bom efeito magnetocalórico.

A célula unitária de uma cadeia tipo diamante é um losango. Na figura 3.11 temos uma representação simplificada desta cadeia.

Figura 3.11: Ilustração da cadeia tipo diamante.



Fonte: Pereira, 2008 [89].

O Hamiltoniano deste modelo na presença de um campo externo é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2} H(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - H(S_{i,1} + S_{i,2}) \quad , \quad (3.68)$$

onde $S_{i,1} = \pm 1$ e $S_{i,2} = \pm 1$ representam as orientações dos spins intersticiais na i -ésima célula e \mathcal{H}_i são as energias de interação para as diferentes configurações de spins intersticiais.

No trabalho realizado por Pereira e colaboradores, foi mostrada a existência de seis configurações diferentes que os elétrons móveis podem assumir, duas das quais são com spins paralelos. Nestas configurações, pelo Princípio da Exclusão de Pauli, os elétrons permanecem localizados cada um no seu sítio intersticial. As energias destas configurações se devem apenas às interações do par de spins intersticiais com os spins nodais e puderam ser escritas como [89]:

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = \langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \quad , \quad (3.69)$$

onde σ_i e σ_{i+j} são os spins dos sítios nodais esquerdo e direito da célula i , respectivamente.

As outras quatro configurações são para spins intersticiais antiparalelos entre si. Os autores mostram que caso eles ocupem o mesmo orbital, as energias de troca com os sítios nodais se cancelam e assim:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow\downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow, \downarrow \rangle = 0 \quad . \quad (3.70)$$

Quando há salto de um elétron de um sítio para outro, foi assumido que:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \quad , \quad (3.71)$$

$$\langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \quad . \quad (3.72)$$

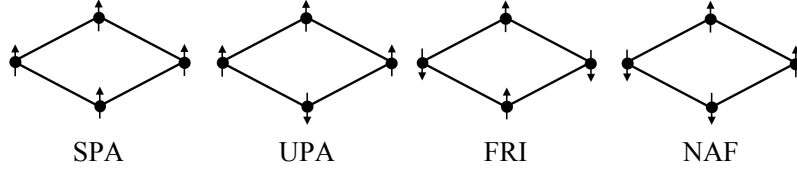
Esta energia cinética dos elétrons leva a elementos não nulos fora da diagonal da matriz do Hamiltoniano. Quando os spins ocupam orbitais diferentes, há uma energia de interação residual dada por:

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = - \langle \downarrow\uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1}) \quad . \quad (3.73)$$

Utilizando o método de diagonalização exata, Pereira e colaboradores encontraram os autoestados e as autoenergias em função do campo H , das constantes de acoplamento J_1 e J_2 e da amplitude de *hopping* [89]. Para o diagrama de fases do estado fundamental, foram encontrados quatro estados de menor energia: o estado paramagnético saturado (SPA), o estados paramagnético não saturado (UPA), o estado ferrimagnético (FRI) e o estado antiferromagnético nodal (NAF). As representações destes estados estão ilustradas na figura 3.12.

Os autores mostraram que a magnetização por célula da fase paramagnética saturada é 1, da fase antiferromagnética é nula e das fases ferrimagnética e paramagnética não saturada é 1/3. As energias por célula unitária dos quatro possíveis estados fundamentais

Figura 3.12: Representação dos estados de menor energia. Na configuração SPA, temos todos os spins alinhados na direção do campo magnético; na configuração UPA, os spins nodais se alinham na direção do campo enquanto os spins intersticiais alinham-se antiparalelo um ao outro; na configuração FRI, os spins nodais se alinham paralelo ao campo e os spins intersticiais se alinham antiparalelo ao campo e, na configuração NAF, os spins nodais alinham-se antiparalelos um ao outro assim como os spins intersticiais.



Fonte: Pereira, 2008 [89].

foram determinadas como:

$$E_{SPA} = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H \quad , \quad (3.74)$$

$$E_{UPA} = -2t - H \quad , \quad (3.75)$$

$$E_{FRI} = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H \quad , \quad (3.76)$$

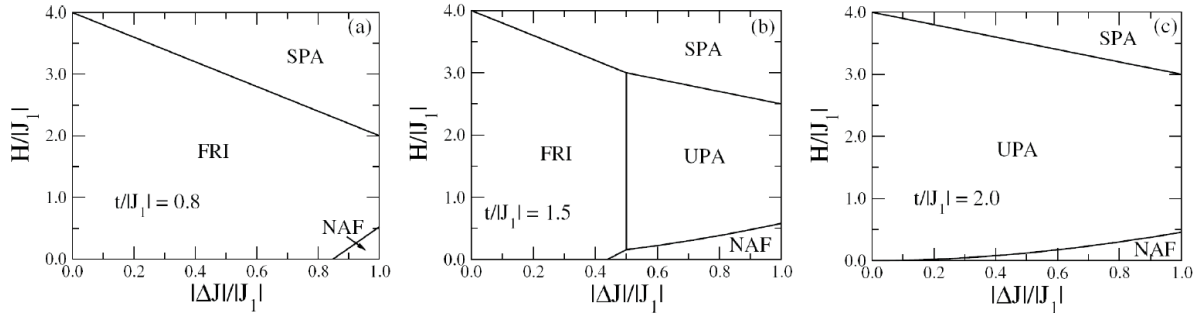
$$E_{NAF} = -2\sqrt{\Delta J^2 + t^2} \quad . \quad (3.77)$$

Aqui foi considerado que $\Delta J = J_1 - J_2$, supondo que $|J_1| > |J_2|$, sem perda de generalidade.

Na figura 3.13, é mostrado o diagrama de fases para diferentes amplitudes de *hopping* encontrado. Na figura 3.13(a), foi considerado $t/|J_1| \leq 1$ e observou-se a existência de três fases. A fase SPA predomina para valores altos de campo. À medida que o campo diminui, há uma transição da fase SPA para a fase FRI. Para valores de campo baixos e ΔJ altos, temos o aparecimento da fase NAF. As linhas de transição correspondem a valores iguais de energias.

Na figura 3.13(b), são mostrados os resultados obtidos por Pereira e colaboradores para $1 < t/|J_1| < 2$. Nesta situação, foi observado que o diagrama de fases apresenta os quatro possíveis estados. Novamente, foi visto o estado SPA para valores grandes de H e o estado FRI aparece abaixo desta fase para $|\Delta J|/|J_1| < 2 - t/|J_1|$. Acima desse valor, aparece a fase UPA. Em valores baixos de campo e altos de ΔJ , a NAF é a fase mais

Figura 3.13: Diagrama de fases do campo versus ΔJ para diferentes regimes de amplitude de hopping. (a) $t/|J_1| \leq 1$. (b) $1 < t/|J_1| < 2$. (c) $t/|J_1| \geq 2$.

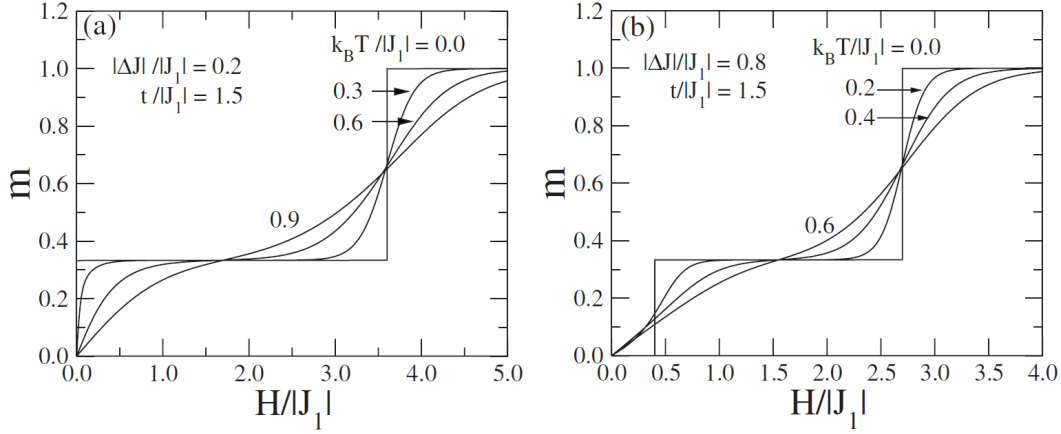


Fonte: Pereira, 2008 [89].

estável e, em campo nulo, ela aparece a partir de $|\Delta J|/|J_1| > 1 - (1/4)(t/|J_1|)^2$. Para $t/|J_1| \geq 2$, o estado ferrimagnético desaparece, como podemos ver na figura 3.13(c). Em campo nulo, o estado NAF é sempre o mais estável e, à medida que o campo aumenta, o sistema vai para o estado paramagnético não saturado e, depois, para o paramagnético saturado.

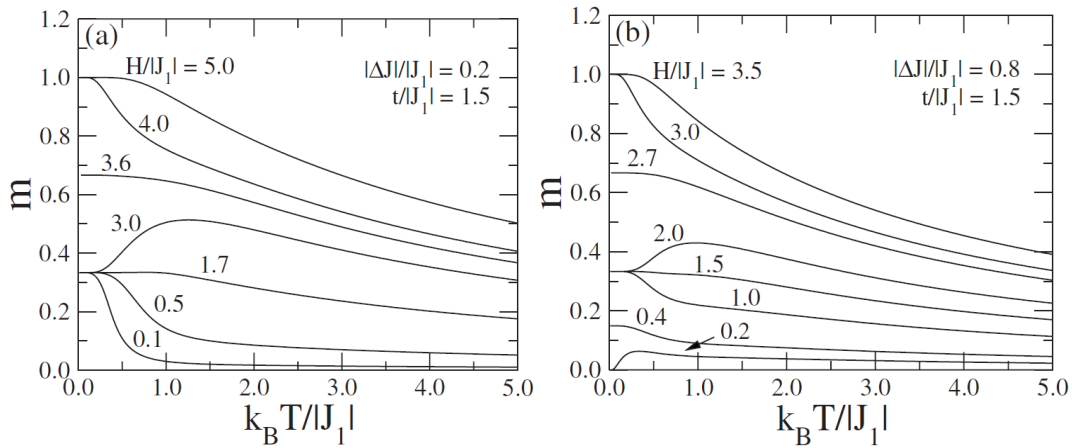
Os autores também calcularam a dependência da magnetização por spin com o campo para dois casos distintos, como mostra a figura 3.14. O estado de menor energia em campo nulo foi o estado ferrimagnético (FRI), como mostra a figura 3.14(a). Em temperatura nula, foi observado um platô de magnetização de $1/3$ e a magnetização de saturação. Em temperaturas finitas, as flutuações térmicas suavizam as curvas de magnetização. Na figura 3.14(b), foi encontrado que o estado fundamental em campo nulo é o antiferromagnético nodal (NAF). Desta forma, há um platô de magnetização nulo em campos pequenos, um platô de $1/3$ para campos intermediários e a magnetização de saturação. Perceba que, para temperaturas finitas, as curvas se encontram praticamente no mesmo ponto para o campo crítico mais alto onde há mudança de fase. No campo crítico mais baixo, as curvas se encontram mais espalhadas.

Neste mesmo trabalho, foi calculada ainda a magnetização por spin em função da temperatura, como mostrado na figura 3.15. Foi observado pelo diagrama de fases que em (a) há duas fases: ferrimagnética, de magnetização $1/3$, e paramagnética saturada, de magnetização 1. Assim, em temperatura zero, observa-se magnetizações de $1/3$ e 1, a

Figura 3.14: Magnetização por spin em função do campo magnético para dois casos distintos.

Fonte: Pereira, 2008 [89].

dependem do valor do campo. No campo crítico, os autores mostraram que a magnetização é de $2/3$ do valor de saturação a temperatura nula, devido à degenerescência dos estados ferrimagnético e paramagnético saturado.

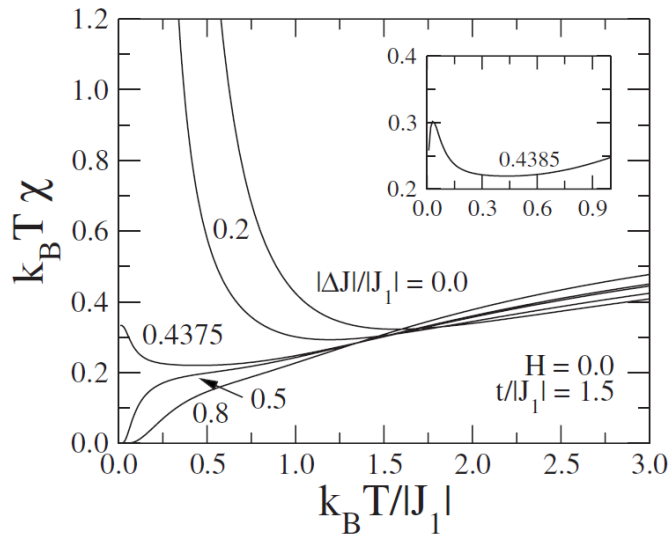
Figura 3.15: Magnetização em função da temperatura na cadeia diamante.

Fonte: Pereira, 2008 [89].

Pereira e colaboradores também calcularam a dependência térmica da susceptibilidade reescalada $k_B T \chi$ por sítio, para diferentes valores de $|\Delta J|/|J_1|$, como mostra a figura 3.16. Eles mostraram que a susceptibilidade diverge para valores de $|\Delta J|/|J_1|$ no estado ferrimagnético. Por outro lado, foi encontrado que a susceptibilidade some no estado antiferromagnético nodal para $T \rightarrow 0$ e assume um valor constante no valor de $|\Delta J|/|J_1|$

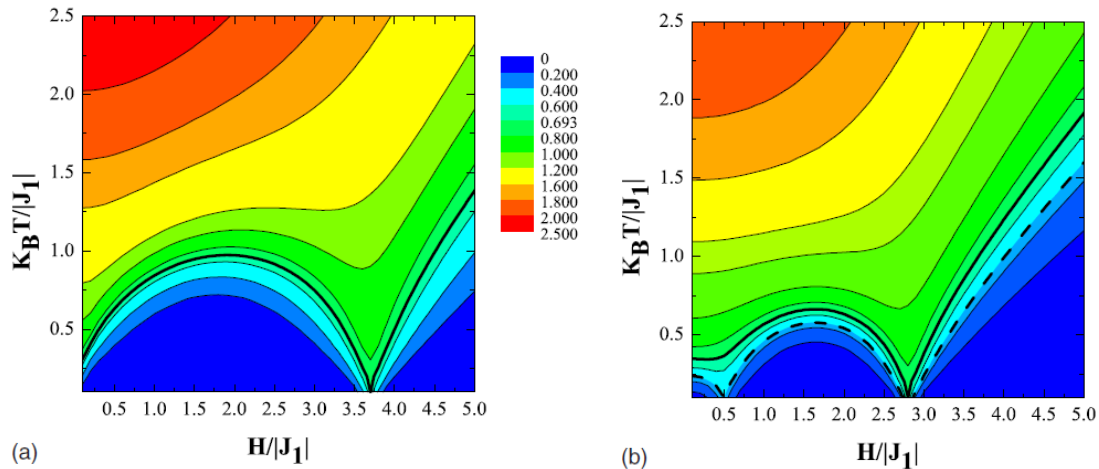
onde há a degenerescência. Os autores associaram o comportamento não monotônico da susceptibilidade à presença de competição entre os estados de menor energia. No *inset*, é mostrado uma ampliação para um valor próximo da transição, dentro da fase antiferromagnética nodal.

Figura 3.16: Susceptibilidade reescalada $k_B T \chi$ por sítio em função da temperatura para diferentes valores de $|\Delta J|/|J_1|$.



Fonte: Pereira, 2009 [93].

Figura 3.17: Curvas de isoentropia no plano $T \times H$ para amplitude de hopping $t/|J_1| = 1, 5$. Em (a), temos $|\Delta J|/|J_1| = 0, 2$ e, em (b), $|\Delta J|/|J_1| = 0, 8$.



Fonte: Pereira, 2009 [93].

Usando o mesmo modelo, Pereira e colaboradores calcularam, em um outro trabalho,

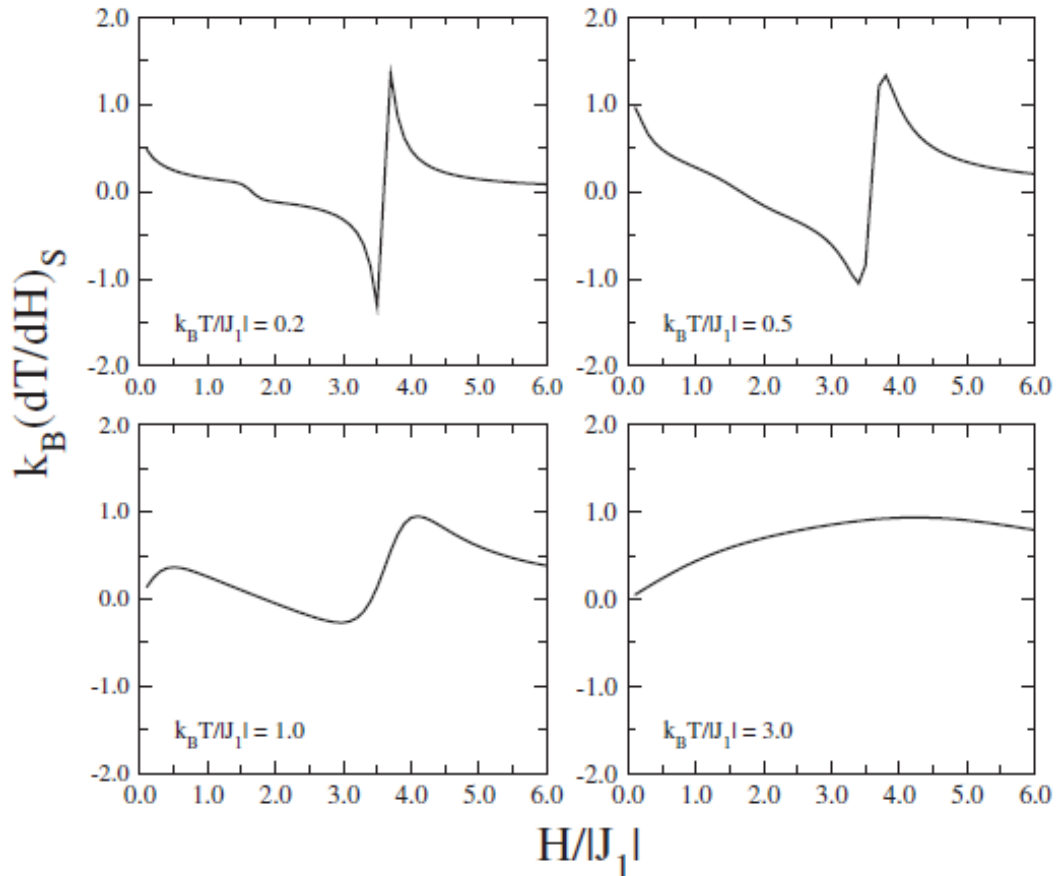
as curvas de isoentropia para o estudo do efeito magnetocalórico [93], como podem ser vistas na figura 3.17. Os autores calcularam as curvas de isoentropia no plano $T \times H$ para os dois casos estudados no trabalho anterior. Conforme falamos anteriormente, no efeito magnetocalórico, o processo de resfriamento magnético ocorre numa desmagnetização adiabática com entropia constante. Na figura 3.17(a), foi observada a ocorrência de um campo crítico quando há a transição da fase FRI para a fase SPA. Já em 3.17(b), foram observados dois campos críticos que correspondem às mudanças de fases de NAF para UPA e de UPA para SPA. Além disso, os autores observaram que as maiores variações de temperatura ocorrem em valores próximos aos campos críticos. As maiores taxas de resfriamento ocorrem abaixando o campo para valores de campo crítico, enquanto as maiores taxas de aquecimento ocorrem diminuindo o campo a partir do campo de transição.

Nas figuras 3.18 e 3.19, são apresentadas as taxas magnetocalóricas adiabáticas $\frac{\partial T}{\partial H}|_S$ em função do campo aplicado. Em baixas temperaturas, os autores observaram a estrutura de vale-pico nos valores de campos críticos, onde o efeito magnetocalórico é mais acentuado. Com o aumento da temperatura, as flutuações térmicas suavizam as curvas e não há mais efeito significativo.

Neste modelo de cadeia diamante, o termo cinético aliado ao princípio da exclusão de Pauli forma correlações antiferromagnéticas entre os spins intersticiais que competem com as correlações paralelas induzidas pelo acoplamento entre os spins nodais. Este modelo possui quatro estados fundamentais que podem aparecer de acordo com os valores das interações de *exchange*, do termo cinético e do campo magnético aplicado. A possibilidade de mudar o estado fundamental por meio de variações no campo externo implica que o estado fundamental se torna degenerado para alguns campos críticos. Este cenário torna favorável o surgimento de um elevado efeito magnetocalórico.

Outros trabalhos continuam sendo realizados utilizando cadeias do tipo diamante por suas notáveis propriedades magnéticas que emergem de fatores como a frustração geométrica. A existência de até três platôs magnéticos foram registradas em cadeias do tipo diamante com spins do tipo Ising e Heisenberg [94] e neste mesmo tipo de cadeia

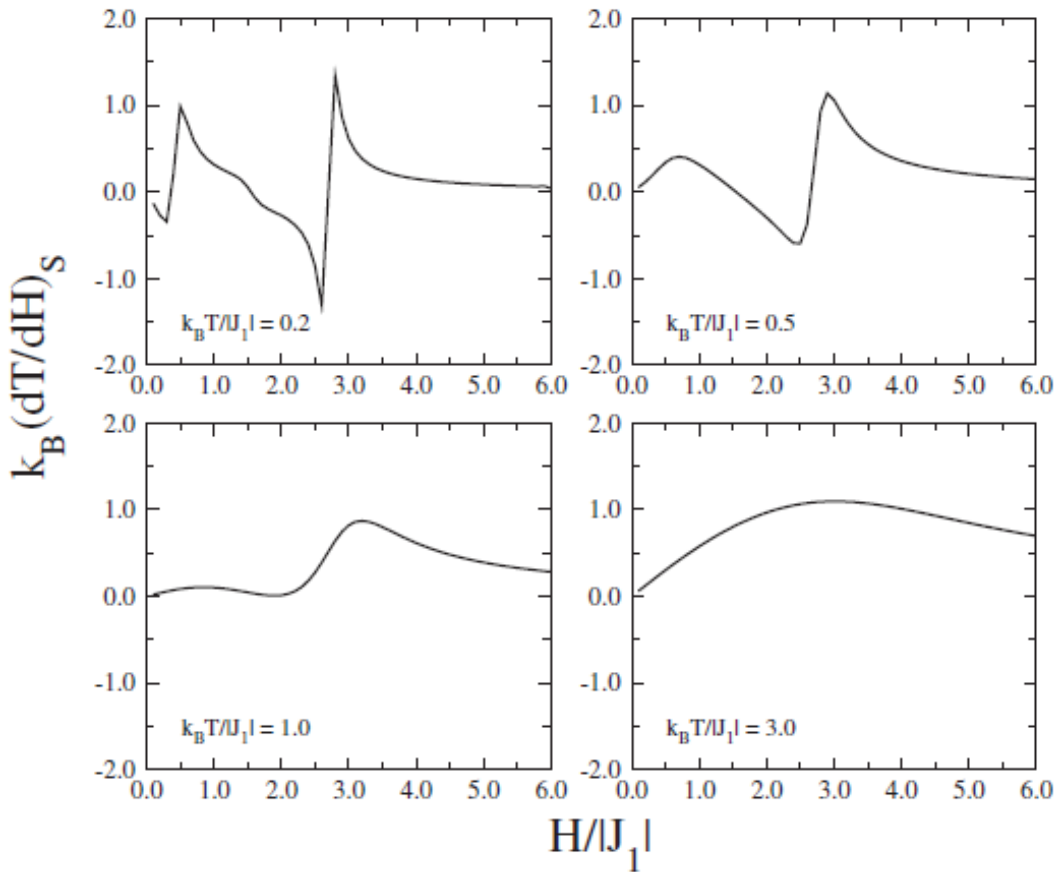
Figura 3.18: Taxa magnetocalórica adiabática $\frac{\partial T}{\partial H}|_S$ em função do campo externo para alguns valores de temperatura com $t/|J_1| = 1, 5$ e $|\Delta J|/|J_1| = 0, 2$. O estado de menor energia a campo nulo é FRI e a estrutura vale-pico sinaliza a ampliação do efeito magnetocalórico próximo da transição FRI para SPA.



Fonte: Pereira, 2009 [93].

foi mostrado uma acentuada taxa de resfriamento durante a desmagnetização adiabática [95].

Figura 3.19: Taxa magnetocalórica adiabática $\frac{\partial T}{\partial H}|_S$ em função do campo externo para alguns valores de temperatura com $t/|J_1| = 1,5$ e $|\Delta J|/|J_1| = 0,8$. Aqui o estado fundamental para campo nulo é NAF. As duas estruturas de pico ocorrem onde o efeito magnetocalórico é mais acentuado, próximo às transições NAF para UPA e de UPA para SPA. O sinal correspondente à transição NAF para UPA é mais sensível às flutuações térmicas do que o da transição UPA para SPA, desaparecendo mais rapidamente com o aumento da temperatura.



Fonte: Pereira, 2009 [93].

4

CADEIAS DUPLAS DE SPINS HÍBRIDOS

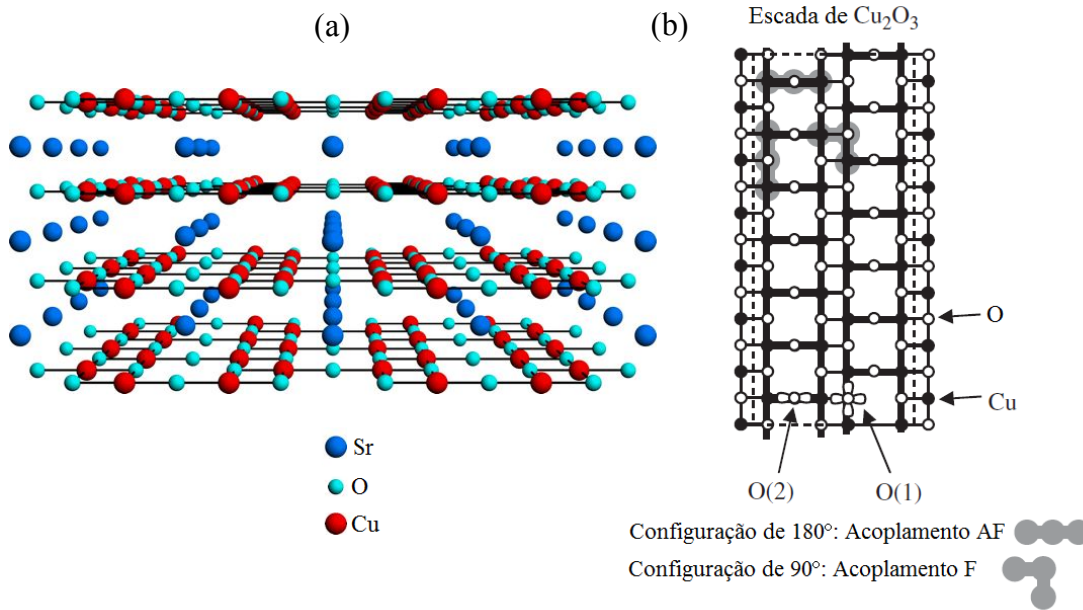
Nos capítulos anteriores, foi realizada uma breve revisão sobre magnetismo, com ênfase na descrição dos resultados obtidos por alguns modelos teóricos que usam a transformação de decoração-iteração e o método da matriz de transferência para obter as propriedades magnéticas e termodinâmicas de cadeias de spin. Esta metodologia pode ser empregada para investigar outros tipos de sistemas magnéticos, tais como sistemas quase-unidimensionais, denominados de escadas de spins. Neste capítulo, serão estudadas as propriedades magnéticas de uma cadeia dupla (escada) constituída por spins híbridos do tipo Ising (fixos ou nodais) e itinerantes intercalados. Por meio da transformação decoração-iteração e diagonalização exata de matrizes, faremos um estudo analítico dos acoplamentos efetivos entre os spins, diagrama de fases do estado fundamental, correlações de spins e temperatura de frustração. Na próxima seção, apresentaremos as principais motivações para o estudo deste tipo de sistema.

4.1 Escada de spins - motivação experimental

O estudo de cadeias duplas acopladas formando uma escada de spins teve como motivação a investigação da dependência da temperatura crítica com o gap de spin em sistemas supercondutores bidimensionais compostos por cupratos metálicos deficientes em oxigênio [96]. Isto porque as escadas de spins se apresentam como modelos simples e solúveis por meio de diferentes técnicas matemáticas e numéricas [97, 98, 99, 100, 101], permitindo a investigação das excitações de carga e spin determinantes para a temperatura crítica de

supercondutores em um sistema com gap de spin.

Figura 4.1: (a) Representação esquemática da estrutura cristalina do SrCu_2O_3 , onde os átomos de cobre são representados pelas esferas vermelhas, enquanto os átomos de oxigênio e estrôncio são representados pelas esferas em ciano e azul, respectivamente. (b) Representação da estrutura da camada de Cu-O, formada por escadas acopladas. Note a existência de diferentes espécies de oxigênio que mediam as interações ferromagnéticas (F) e antiferromagnéticas (AF) entre os íons de cobre.



Fonte: Adaptado de Vuletić, 2006 [103].

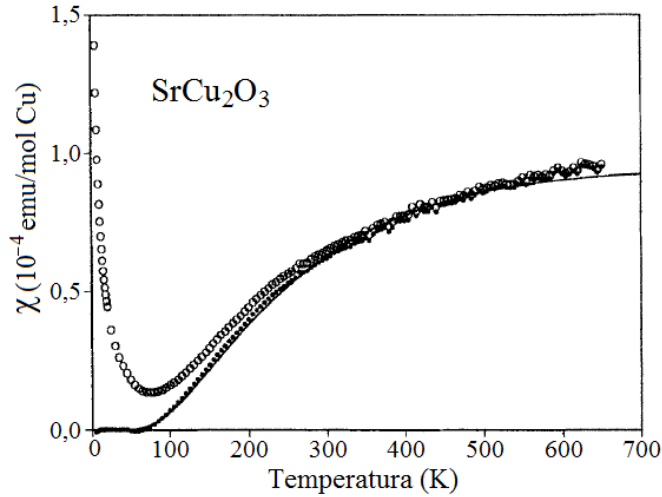
A investigação deste tipo de sistema teve o interesse renovado com a realização experimental de escadas de spins formadas por cupratos submetidos à alta pressão [102]. Foi verificado que o composto SrCu_2O_3 possui uma estrutura cristalina formada por camadas de escadas Cu-O intercaladas por camadas de átomos de Sr, como mostra a figura 4.1(a). Este material pertence a uma nova classe de sistemas fortemente correlacionados formados por óxidos de metais de transição, onde há metais com elétrons fracamente correlacionados que podem ser descritos pela teoria de bandas e isolantes que podem ser tratados como uma coleção de cargas localizadas [96, 103]. Como consequência, as cargas neste tipo de sistema não podem ser descritas nem como completamente localizadas e nem como completamente itinerantes nos sítios atômicos.

As camadas de Cu-O no SrCu_2O_3 apresentam uma estrutura de escadas acopladas, onde a interação entre os íons de cobre são mediadas por duas espécies de oxigênio, como

mostra a figura 4.1(b). No interior da escada, as interações entre os íons de cobre são mediadas pelo oxigênio, de maneira que a configuração da ligação Cu-O-Cu faz um ângulo de 180° , que induzem um forte acoplamento antiferromagnético entre os íons de cobre [96]. Por outro lado, a interação entre os íons de cobre pertencentes a duas escadas adjacentes também é mediada por átomos de oxigênio, mas com a ligação Cu-O-Cu formando um ângulo de 90° . Nesta configuração, o acoplamento entre os íons de cobre é ferromagnético, devido ao acoplamento entre orbitais ortogonais via Regra de Hund [104]. Isto faz com que a escada de spins do SrCu_2O_3 apresente um acoplamento de troca anisotrópico entre os spins. Vários trabalhos na literatura reportam que $J_{\parallel}/J_{\perp} \sim 1,7 - 2,0$, onde J_{\parallel} é o acoplamento de troca entre os spins na mesma linha e J_{\perp} é o acoplamento de troca entre os spins que formam os degraus da escada. É estimado que $J_{\parallel}/k_B \approx 2 \times 10^3$ K. As medidas da susceptibilidade magnética do SrCu_2O_3 comprovaram que o estado fundamental deste sistema é antiferromagnético, como mostra a figura 4.2. Além disso, foi observado que o gap de spin, Δ , para este composto é $\Delta/k_B = 420$ K. Vale salientar ainda que é possível dopar o composto SrCu_2O_3 com diferentes íons metálicos, alterando os valores dos acoplamentos de troca e assim dando origem a outros estados fundamentais para este sistema [96].

Um outro composto que tem atraído a atenção da comunidade científica é o $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, que também apresenta a formação de camadas de Cu-O intercaladas com íons de estrôncio. Neste composto, há tanto a formação de escadas de spins como no SrCu_2O_3 , como a formação de cadeias de spins. Diferente do SrCu_2O_3 , a estrutura cristalina com presença de escadas de spin no $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ pode ser obtida em pressão ambiente. Outra característica deste composto é a existência de supercondutividade em alta temperatura quando dopado com cálcio [106]. No que diz respeito às propriedades magnéticas, o $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ apresenta uma alta anisotropia nos acoplamentos de troca entre os spins, com $J_{\parallel}/J_{\perp} = 2,0$ e $J_{\parallel}/k_B \approx 300$ K. Além disso, foi verificado que este material também pode apresentar um estado dimerizado, associado à presença das cadeias de spin [107]. Este composto deu origem a uma série de materiais, denominada de [14-24-41], onde os átomos de estrôncio podem ser substituídos por átomos de lântanio (La), ítrio (Y) ou cálcio (Ca). Por esta

Figura 4.2: Dependência térmica da susceptibilidade magnética do SrCu_2O_3 . Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais para a susceptibilidade total do sistema, incluindo a contribuição das impurezas. A linha sólida corresponde aos dados para a susceptibilidade da escada, obtidos a partir da subtração da contribuição das impurezas.



Fonte: Azuma, 1994 [105].

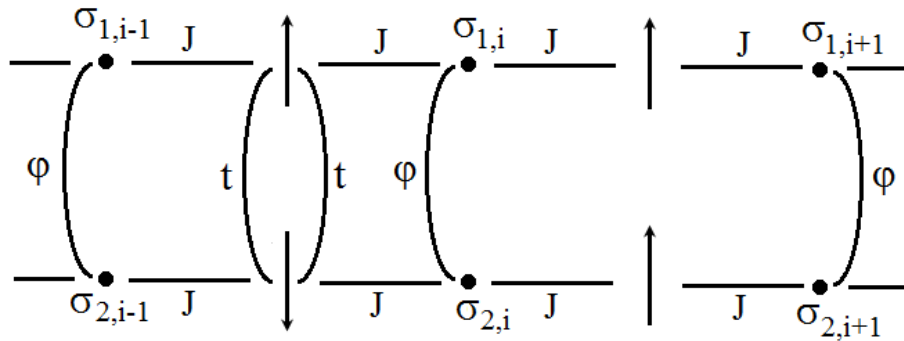
razão, essa série é usualmente representada pela sigla $(\text{La}, \text{Y}, \text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

A partir da descoberta da escada de spins no SrCu_2O_3 , foram obtidos vários outros compostos com diferentes razões J_{\parallel}/J_{\perp} , tais como $(5\text{IAP})_2\text{CuBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (com $J_{\parallel}/J_{\perp} \approx 0,08$) [108], $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ (com $J_{\parallel}/J_{\perp} \approx 0,18$) [109], BiCu_2PO_6 (com $J_{\parallel}/J_{\perp} \approx 1,1$) [110], 3-Cl-4-F-V (com $J_{\parallel}/J_{\perp} \approx -1,96$) [111]. Note que há uma grande variedade de valores possíveis para a razão J_{\parallel}/J_{\perp} , com a possibilidade de existir competições entre acoplamentos de troca que favorecem uma interação ferromagnética e antiferromagnética entre sítios adjacentes. Estes resultados experimentais mostram que há uma ampla variedade de configurações que podem ser investigadas em sistemas formados por escadas de spin. Por esta razão, há uma série de trabalhos teóricos voltados ao estudo de escadas de spins que exploram diferentes configurações para os acoplamentos de troca entre spins dos elétrons [88, 101, 112, 113].

4.2 Modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos

Nosso trabalho foi realizado com base num modelo de cadeia dupla decorada formada por spins de Ising localizados em sítios nodais intercalados por spins itinerantes. Os spins itinerantes podem saltar de uma cadeia para outra obedecendo o Princípio da Exclusão de Pauli, porém a estes elétrons não é permitido o salto para os sítios nodais. Este tipo de modelo pode apresentar frustração devido à existência do termo cinético. Um esquema simplificado deste modelo está representado na figura 4.3. Consideramos também a condição periódica de contorno $\sigma_{i,N} = \sigma_{i,1}$. Nesta primeira parte do trabalho, estudamos o modelo na ausência de campo magnético externo.

Figura 4.3: Esquema da cadeia dupla formada por spins híbridos.



Fonte: Autora, 2014 [114].

A interação entre um spin localizado de uma cadeia $\sigma_{1,i}$ e seu vizinho mais próximo da cadeia oposta $\sigma_{2,i}$ se dá por meio de um acoplamento ferromagnético φ . A interação entre dois spins de Ising vizinhos na mesma cadeia é mediada pelo par de elétrons intersticiais que podem saltar entre as cadeias com energia cinética representada pela amplitude de *hopping* t . Entre os spins localizados e os spins itinerantes existe uma interação de troca dada por J . Nosso estudo é restrito ao caso em que a interação Coulombiana não foi considerada, pois esta favorece a localização dos spins intersticiais. Para obedecer ao Princípio da Exclusão, quando os spins intersticiais são paralelos, não há mobilidade entre os elétrons e o Hamiltoniano da plaqueta possui características clássicas. Já para o caso de spins intersticiais antiparalelos, as quatro configurações possíveis se superpõem

quanticamente.

A energia de interação entre os spins de Ising nodais e os spins intersticiais paralelos é dada por:

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) - J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) \quad . \quad (4.1)$$

Quando há mobilidade entre os elétrons intersticiais, temos quatro possibilidades de energias de interação. No caso dos elétrons ocuparem o mesmo orbital, temos que a energia de interação entre eles e os spins nodais se anula, assim:

$$\langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow \downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow \downarrow \rangle = 0$$

Já quando esses elétrons se encontram no mesmo sítio e um deles salta para a cadeia oposta, temos que os estados antiparalelos se misturam devido à energia de *hopping*. O Hamiltoniano de interação neste caso possui elementos não nulos fora da diagonal principal, dados por:

$$\begin{aligned} \langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle &= \langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \\ \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle &= \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \end{aligned} \quad (4.2)$$

No caso de spins antiparalelos ocupando sítios diferentes, temos:

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) + J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) \quad (4.3)$$

4.2. MODELO DE CADEIA DUPLA FORMADA POR SPINS HÍBRIDOS I

Na forma matricial, podemos resumir estas energias de interação como:

$$\begin{array}{cccccc}
 & |\uparrow, \uparrow\rangle & |\downarrow, \downarrow\rangle & |\uparrow, \downarrow\rangle & |\downarrow, \uparrow\rangle & |0, \uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow, 0\rangle \\
 |\uparrow, \uparrow\rangle & -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & -J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) & & & & & \\
 |\downarrow, \downarrow\rangle & 0 & +J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & +J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) & & & & \\
 |\uparrow, \downarrow\rangle & 0 & 0 & -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) & 0 & t & t \\
 & & & +J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) & & & \\
 |\downarrow, \uparrow\rangle & 0 & 0 & 0 & +J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) & t & t \\
 & & & & -J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) & & \\
 |0, \uparrow\downarrow\rangle & 0 & 0 & t & t & 0 & 0 \\
 |\uparrow\downarrow, 0\rangle & 0 & 0 & t & t & 0 & 0
 \end{array} \cdot$$

O Hamiltoniano total da cadeia dupla é dado por:

$$\mathcal{H}_{total} = \sum_{i=1}^N \left[(\mathcal{H}_i) - \frac{\varphi}{2} (\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) \right] \quad (4.4)$$

onde \mathcal{H}_i representa a interação entre os spins itinerantes e fixos de uma célula unitária e φ representa a interação ferromagnética entre os spins vizinhos mais próximos das duas cadeias. A existência de termos fora da diagonal no Hamiltoniano \mathcal{H}_i indica que os estados estacionários são compostos por uma superposição linear dos seis estados possíveis dos spins intersticiais. Há um favorecimento ao alinhamento antiparalelo entre os spins intersticiais para valores grandes de *hopping*.

4.2.1 Diagrama de fases do estado fundamental

Com relação aos spins fixos, existem 16 configurações possíveis, algumas das quais são equivalentes e, por isto, estas podem ser reduzidas a 5 configurações que são:

- Configuração I - Quatro spins paralelos:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$$

- Configuração II - Quaisquer três spins alinhados paralelamente e um alinhado antiparalelamente:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$$

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$$

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$$

$$-\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$$

- Configuração III - Spins paralelos dois a dois de forma que:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$$

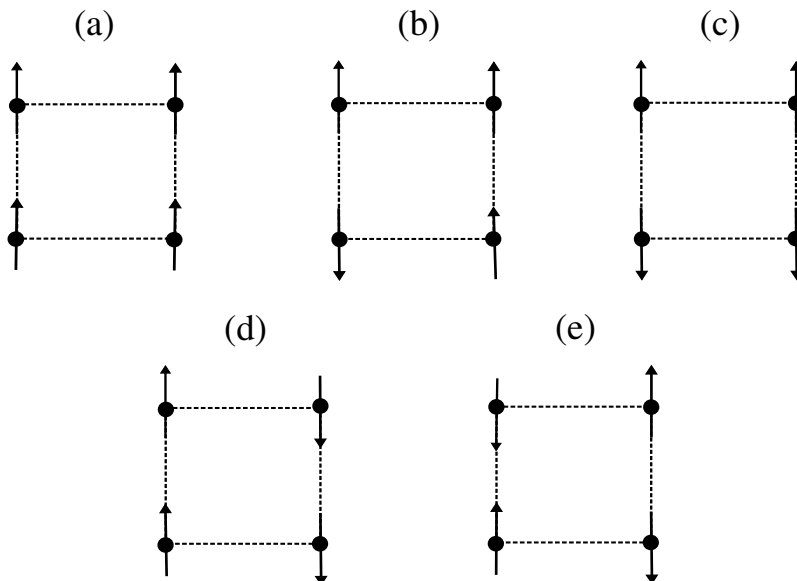
- Configuração IV - Spins paralelos dois a dois de forma que:

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$$

- Configuração V - Spins paralelos dois a dois de forma que:

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} \quad (4.5)$$

Figura 4.4: Possíveis configurações dos spins em cada plaqueta: (a) Configuração I - os spins podem estar alinhados todos para cima ou todos para baixo; (b) Configuração II - qualquer um dos 4 spins pode estar alinhado antiparalelamente aos demais; (c) Configuração III - os spins de linhas diferentes estão alinhados antiparalelamente. (d) Configuração IV - os spins estão alinhados paralelamente dois a dois desta forma. (e) Configuração V - os spins estão alinhados paralelamente dois a dois desta forma.



4.2. MODELO DE CADEIA DUPLA FORMADA POR SPINS HÍBRIDOS 83

A partir da diagonalização exata da matriz do Hamiltoniano \mathcal{H}_i , é possível obter os autovalores e autoestados em função das variáveis J e t . Após encontrar estes autovalores, acrescentamos o termo de acoplamento ferromagnético $(\varphi/2)(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1})$ para cada uma das configurações. Os autovalores para as 5 configurações de spins fixos estão escritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Autovalores obtidos para cada configuração dos spins na plaqueta.

Configuração	Autovalores
I	$-4J - \varphi$
	$4J - \varphi$
	$2t - \varphi$
	$-2t - \varphi$
	$-\varphi$
	$-\varphi$
II	$-2J$
	$2J$
	0
	0
	$2\sqrt{J^2 + t^2}$
$-2\sqrt{J^2 + t^2}$	
III	φ
	φ
	φ
	φ
	$2\sqrt{4J^2 + t^2} + \varphi$
$-2\sqrt{4J^2 + t^2} + \varphi$	
IV	$-\varphi$
	$-\varphi$
	$-\varphi$
	$-\varphi$
	$2t - \varphi$
	$-2t - \varphi$
V	φ
	φ
	φ
	φ
	$2t + \varphi$
	$-2t + \varphi$

Analisando os autovalores, percebemos que os menores autovalores possíveis são:

- Configuração I $\Rightarrow \sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$

$$\lambda = -4J - \varphi \quad , \quad \text{quando } t < 2J.$$

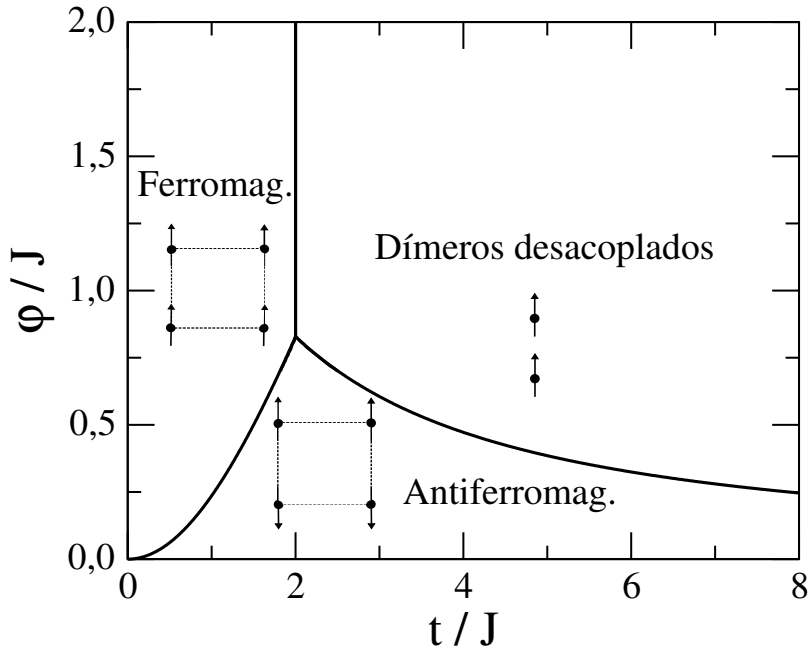
- Estados degenerados: configurações I $\Rightarrow \sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$ e IV $\Rightarrow \sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$; caracterizando a fase de dímeros desacoplados

$$\lambda = -2t - \varphi \quad , \text{ quando } t > 2J.$$

- Configuração III $\Rightarrow \sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$

$$\lambda = -\sqrt{16J^2 + 4t^2} + \varphi \quad (4.6)$$

Figura 4.5: Diagrama de fases para o estado fundamental, variando o acoplamento ferromagnético entre os spins de Ising em cadeias opostas, φ , e a amplitude de *hopping* entre itinerantes, t . Estes parâmetros foram normalizados pelo acoplamento de troca entre os spins Ising e os spins itinerantes situados numa mesma cadeia, J .



Fonte: Autora, 2016.

Na figura 4.5, é apresentado o diagrama de fases para o estado fundamental, considerando $\varphi > 0$, favorecendo o acoplamento ferromagnético entre os spins Ising situados em cadeias opostas. O diagrama de fases nos mostra que, na ausência de um acoplamento direto entre as cadeias, ou seja, $\varphi = 0$, o estado fundamental é composto por duas cadeias ferromagnéticas dispostas antiferromagneticamente uma em relação à outra. A inexistência de acoplamento entre as cadeias favorece a orientação antiparalela dos spins itinerantes. As correlações existentes entre estes spins e os spins nodais leva a um acoplamento antiferromagnético entre as cadeias. À medida que o acoplamento φ aumenta de

4.2. MODELO DE CADEIA DUPLA FORMADA POR SPINS HÍBRIDOS 85

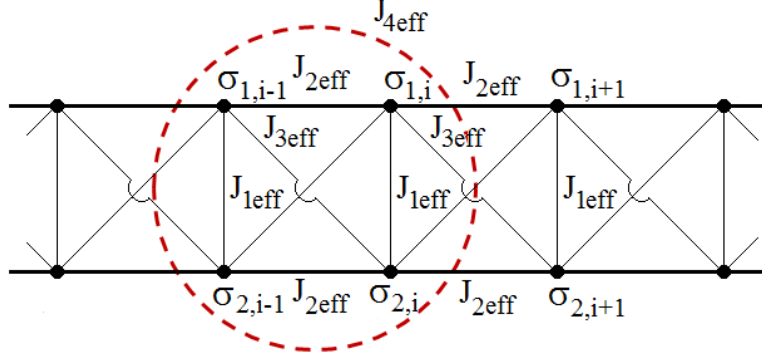
valor, as duas cadeias vão se acoplando mais fortemente e outros dois estados fundamentais se tornam estáveis. Na região de amplitudes de *hopping* pequenas, ou seja $t < 2J$, uma fase ferromagnética aparece para $\varphi > (4J^2 + t^2)^{1/2} - 2J$. Nesta fase, os spins intersticiais ocupam sítios distintos e assumem a mesma orientação devido ao valor de *hopping* ser pequeno. Já para valores grandes de *hopping* ($t > 2J$), a mobilidade dos elétrons intersticiais é favorecida. O estado de menor energia que aparece para $t > 2J$ e $\varphi > (4J^2 + t^2)^{1/2} - t$ emerge da competição entre o valor da amplitude de *hopping* e do acoplamento φ . As fortes flutuações quânticas resultantes da mobilidade dos elétrons intersticiais são capazes de desacoplar os dímeros, gerando uma fase de dímeros desacoplados nos quais os dois spins localizados em cada dímero estão alinhados ferromagneticamente.

4.2.2 Cálculo dos acoplamentos efetivos

As constantes de acoplamentos efetivos são definidas como as interações existentes entre os spins nodais. Para encontrar o valor destes acoplamentos efetivos, é necessário recorrer à transformação decoreação-iteração. Por meio desta transformação, nossa cadeia de spins híbridos pode ser mapeada exatamente numa cadeia de spins fixos, conforme a figura 4.6. Nesta figura, vemos os quatro acoplamentos efetivos entre os spins: J_{1eff} é o acoplamento efetivo entre spins vizinhos correspondentes de cadeias opostas; J_{2eff} , o acoplamento efetivo entre spins vizinhos na mesma cadeia mediada pelos spins móveis intersticiais; J_{3eff} é o acoplamento efetivo entre spins próximos de cadeias opostas e J_{4eff} , o acoplamento efetivo de quatro spins.

Para um sistema com N sítios em cada cadeia, temos um Hamiltoniano dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[-J_{1eff}/2(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) - J_{2eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right. \\ \left. - J_{3eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{1,i+1}) - J_{4eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right] \quad (4.7)$$

Figura 4.6: Modelo formado apenas por spins fixos após a transformação decoraç o-itera o.

Fonte: Autora, 2013 [114].

Assim, a fun o de parti o   dada por:

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E\{\sigma\}} \\
&= \sum_{\text{estados}} \exp \left[\beta J_{1eff}/2 \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) + \beta J_{2eff} \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right. \\
&\quad \left. + \beta J_{3eff} \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{1,i+1}) + \beta J_{4eff} \sum_{i=1}^N (\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right] \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Pelo m todo da matriz de transfer ncia, sabemos que a fun o de parti o pode ser facilmente calculada como:

$$Z = \text{Tr} \Lambda^N \quad (4.9)$$

onde Λ   a matriz de transfer ncia, cujos elementos s o dados por:

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_{1,i}\sigma_{2,i} | \Lambda | \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1} \rangle &= \exp \left\{ \frac{K_1}{2} (\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) + K_2 (\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right. \\
&\quad \left. + K_3 (\sigma_{1,i}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{1,i+1}) + K_4 (\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right\}. \quad (4.10)
\end{aligned}$$

4.2. MODELO DE CADEIA DUPLA FORMADA POR SPINS HÍBRIDOS⁸⁷

Assim, na base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |- -\rangle, |- +\rangle\}$, a matriz Λ é escrita como:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} A & B & C & B \\ B & D & B & E \\ C & B & A & B \\ B & E & B & D \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

onde:

$$\begin{aligned} A &= e^{K_1+2K_2+2K_3+K_4} \\ B &= e^{-K_4} \\ C &= e^{K_1-2K_2-2K_3+K_4}, \\ D &= e^{-K_1+2K_2-2K_3+K_4} \\ E &= e^{-K_1-2K_2+2K_3+K_4} \end{aligned}, \quad (4.12)$$

Aqui, fizemos $\beta J_{1eff} = K_1$, $\beta J_{2eff} = K_2$, $\beta J_{3eff} = K_3$ e $\beta J_{4eff} = K_4$. Diagonalizando a matriz de transferência pela transformação de similaridade $\mathbf{T}^{-1}\Lambda\mathbf{T}$, onde $\mathbf{T}^{-1} \equiv \mathbf{T}^\dagger$ e a matriz \mathbf{T} é dada por:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a & b & 1 & 0 \\ b & -a & 0 & 0 \\ a & b & -1 & 0 \\ b & -a & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

com

$$a = \left(\frac{2}{\Delta(\Delta - \gamma_-)} \right)^{1/2} e^{-K_4} \quad (4.14)$$

$$b = \left(\frac{2}{\Delta(\Delta + \gamma_-)} \right)^{1/2} e^{-K_4} \quad (4.15)$$

e

$$\gamma_{\pm} = e^{K_4} \{ e^{K_1} \cosh[2(K_2 + K_3)] \pm e^{-K_1} \cosh[2(K_2 - K_3)] \} \quad (4.16)$$

$$\Delta = [(\gamma^-)^2 + 4e^{-2K_4}]^{1/2} \quad (4.17)$$

$$\epsilon_{\pm} = e^{K_1+K_4} \sinh[2(K_2 + K_3)] \pm e^{-K_1+K_4} \sinh[2(K_2 - K_3)] \quad (4.18)$$

Os autovalores de Λ são dados por:

$$\lambda_1 = \gamma_+ + \Delta \quad (4.19)$$

$$\lambda_2 = \gamma_+ - \Delta \quad (4.20)$$

$$\lambda_3 = \epsilon_+ + \epsilon_- \quad (4.21)$$

$$\lambda_4 = \epsilon_+ - \epsilon_- \quad (4.22)$$

onde λ_1 é o maior dos autovalores.

Vimos no capítulo 3 que, no limite termodinâmico, a função de partição pode ser escrita como:

$$Z = \lambda_1^N \quad (4.23)$$

e a função de partição por spin pode ser encontrada por:

$$\log z = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \log Z = \frac{1}{2} \log \lambda_1 \quad (4.24)$$

Pela transformação decoração-iteração, podemos relacionar esta função de partição com a função de partição do modelo decorado a partir de:

$$\begin{aligned} A \exp \{ & -\beta [-J_{1eff}/2(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) - J_{2eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \\ & - J_{3eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) - J_{4eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1})] \} = \\ & \text{Tr exp} \{ -\beta \mathcal{H}_i(\sigma_{1,i}, \sigma_{1,i+1}, \sigma_{2,i}, \sigma_{2,i+1}) \} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Fazendo a transformação para cada uma das configurações dos spins nodais, encon-

4.2. MODELO DE CADEIA DUPLA FORMADA POR SPINS HÍBRIDOS⁹

tramos as equações:

$$\begin{aligned}
 A \exp\{\beta(J_{1eff} + 2J_{2eff} + 2J_{3eff} + J_{4eff})\} &= [2 + 2 \cosh(4\beta J) + 2 \cosh(2\beta t)]e^{\beta\varphi} \\
 A \exp\{-\beta J_{4eff}\} &= 2 + 2 \cosh(2\beta J) + 2 \cosh(\beta\sqrt{4J^2 + 4t^2}) \\
 A \exp\{-\beta(J_{1eff} - 2J_{2eff} + 2J_{3eff} - J_{4eff})\} &= [4 + 2 \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})]e^{-\beta\varphi} \\
 A \exp\{-\beta(-J_{1eff} + 2J_{2eff} + 2J_{3eff} - J_{4eff})\} &= 4 + 2 \cosh(2\beta t)e^{\beta\varphi} \\
 A \exp\{-\beta(J_{1eff} + 2J_{2eff} - 2J_{3eff} - J_{4eff})\} &= 4 + 2 \cosh(2\beta t)e^{-\beta\varphi} \tag{4.26}
 \end{aligned}$$

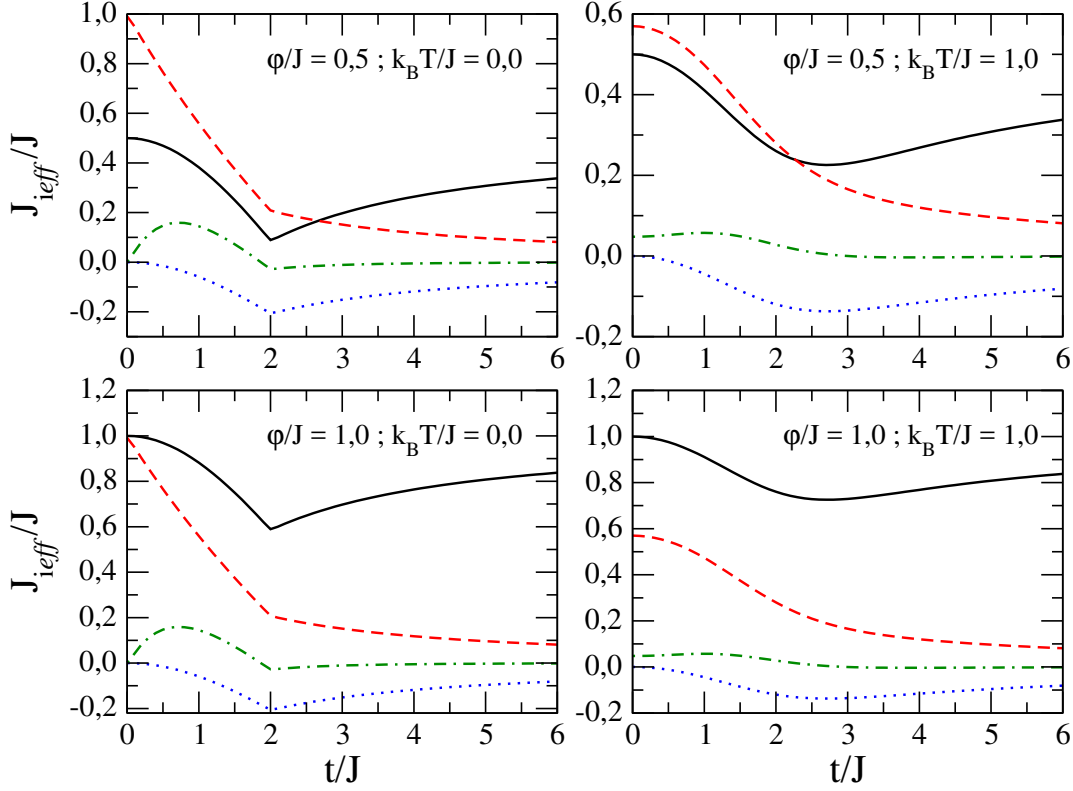
cujas soluções são:

$$\begin{aligned}
 J_{1eff} &= 2J_{3eff} + \varphi \\
 J_{2eff} &= \frac{1}{4\beta} \ln \left[\left(\frac{2 + \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})}{2 + \cosh(2\beta t)} \right) \left(\frac{1 + \cosh(4\beta J) + \cosh(2\beta t)}{2 + 2 \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})} \right)^{1/2} \right] \\
 J_{3eff} &= \frac{1}{8\beta} \ln \left[\frac{1 + \cosh(4\beta J) + \cosh(2\beta t)}{2 + \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})} \right] \\
 J_{4eff} &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\left(\frac{2 + \cosh(2\beta t)}{1 + \cosh(2\beta J) + \cosh(\beta\sqrt{4J^2 + 4t^2})} \right) \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\frac{2 + \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})}{2 + \cosh(2\beta t)} \right)^{1/2} \left(\frac{1 + \cosh(4\beta J) + \cosh(2\beta t)}{2 + \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})} \right)^{1/4} \right] \tag{4.27}
 \end{aligned}$$

Na figura 4.7, são apresentados os acoplamentos efetivos em função do *hopping* em temperatura nula e finita para dois valores do parâmetro de interação ferromagnética φ .

Valores positivos dos acoplamentos favorecem o alinhamento ferromagnético entre os spins, enquanto valores negativos dos acoplamentos efetivos favorecem o alinhamento antiferromagnético entre os spins. Desta forma, há uma competição entre os valores dos acoplamentos na determinação da fase do sistema. Perceba uma mudança brusca em $t/J = 2, 0$. Este é um valor onde há mudança de fase. Acima deste valor, os valores de J_{2eff} , J_{3eff} e J_{4eff} se aproximam de zero, prevalecendo o valor de J_{1eff} , ou seja, o acoplamento entre as cadeias. Em valores baixos de φ/J , prevalece a fase antiferromagnética entre as cadeias e em valores altos de φ/J , temos a fase de dímeros ferromagnéticos desacoplados. Para valores baixos de *hopping*, os spins intersticiais se encontram paralelos

Figura 4.7: Acoplamentos efetivos em função do parâmetro de *hopping* t , para $\varphi/J = 0,5$ e $\varphi/J = 1,0$: J_{1eff} (linha sólida), J_{2eff} (linha tracejada), J_{3eff} (linha pontilhada) e J_{4eff} (linha tracejada-pontilhada).



Fonte: Autora, 2016.

e em sítios diferentes, favorecendo um alinhamento ferromagnético. Por outro lado, à medida que o valor do *hopping* aumenta, temos que as flutuações quânticas consequentes do alinhamento antiparalelo dos spins intersticiais beneficiam a mobilidade entre os spins nodais. Este também é o motivo pelo qual o acoplamento J_{2eff} também decresce tão rapidamente de valor, uma vez que este acoplamento é mediado pelos spins móveis, dependendo então diretamente da mobilidade destes. Com o aumento da temperatura, vemos que as curvas dos acoplamentos são suavizadas pelas flutuações térmicas.

4.3 Funções de correlação e temperatura de frustração

Em temperaturas finitas, não há mais ordenamento de longo alcance. Analisando as funções de correlação entre os spins de uma plaqueta, é possível obter informações a respeito da orientação predominante local. A função correlação de dois spins pode ser

encontrada por:

$$\langle \sigma_{i,l} \sigma_{j,k} \rangle = \frac{\sum_{\{\text{estados}\}} \sigma_{i,l} \sigma_{j,k} e^{-\beta E_{\text{estados}}}}{\sum_{\{\text{estados}\}} e^{-\beta E_{\text{estados}}}} \quad (4.28)$$

Após alguma álgebra, podemos encontrar:

$$\langle \sigma_{i,l} \sigma_{j,k} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{Tr}(\mathbf{\Lambda}^{(N-r)} \mathbf{S}_{p1} \mathbf{\Lambda}^r \mathbf{S}_{p2})}{\text{Tr} \mathbf{\Lambda}^N} \quad (4.29)$$

onde $k \geq l$, $r = k - l$, que é a distância entre o par de spins, e i e j assumem os valores 1 ou 2, a depender da fita que eles estejam localizados.

\mathbf{S}_{p1} e \mathbf{S}_{p2} são os operadores de spin da linha de cima e de baixo, respectivamente, e assumem as formas:

$$\mathbf{S}_{p1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

e

$$\mathbf{S}_{p2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Após uma álgebra simples, porém longa, e mais alguns cálculos, obtemos:

$$\langle \sigma_{i,l} \sigma_{j,k} \rangle = a^2 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right)^r \pm b^2 \left(\frac{\lambda_4}{\lambda_1} \right)^r \quad (4.32)$$

onde o sinal positivo é usado para spins na mesma linha e o sinal negativo, para spins em linhas diferentes. Os fatores a e b são definidos em termos das equações 4.15-19. Vamos definir δ_h como a correlação entre primeiros vizinhos na mesma linha, sendo dada por

$$\delta_h = \langle \sigma_{i,l} \sigma_{i,l \pm 1} \rangle = a^2 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right) + b^2 \left(\frac{\lambda_4}{\lambda_1} \right) \quad (4.33)$$

Da mesma forma, podemos definir δ_v como a correlação entre primeiros vizinhos pertencentes a linhas diferentes, dada por

$$\delta_v = \langle \sigma_{i,l} \sigma_{i,l\pm 1} \rangle = a^2 - b^2 \quad . \quad (4.34)$$

Além disso, vamos escrever a correlação entre spins que são segundos vizinhos pertencentes a linhas diferentes, δ_d , sendo

$$\delta_d = \langle \sigma_{i,l} \sigma_{i,l\pm 1} \rangle = a^2 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right) - b^2 \left(\frac{\lambda_4}{\lambda_1} \right) \quad . \quad (4.35)$$

A função correlação para quatro spins pode ser encontrada por:

$$\langle \sigma_{1,i} \sigma_{1,j} \sigma_{2,k} \sigma_{2,l} \rangle = \frac{\sum_{\{\text{estados}\}} \sigma_{1,i} \sigma_{1,j} \sigma_{2,k} \sigma_{2,l} e^{-\beta E_{\text{estados}}}}{\sum_{\{\text{estados}\}} e^{-\beta E_{\text{estados}}}} \quad (4.36)$$

Após alguns cálculos, é possível encontrar:

$$\langle \sigma_{1,i} \sigma_{1,j} \sigma_{2,k} \sigma_{2,l} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{Tr}(\mathbf{\Lambda}^{(N-r)} \mathbf{S}_{p1} \mathbf{S}_{p2} \mathbf{\Lambda}^r \mathbf{S}_{p1})}{\text{Tr} \mathbf{\Lambda}^N} \quad (4.37)$$

e, finalmente:

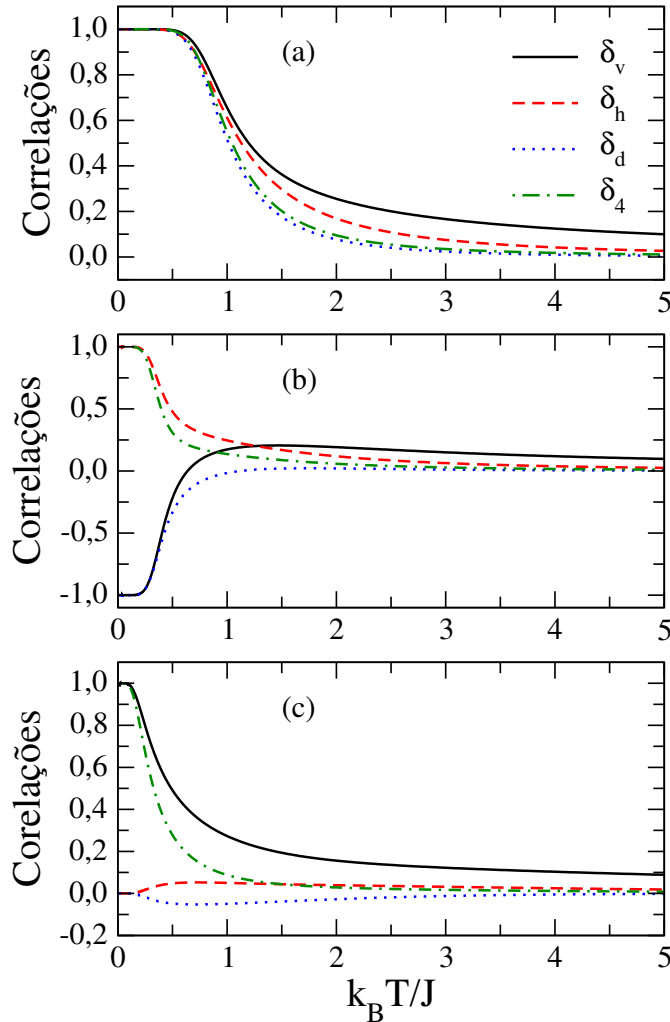
$$\langle \sigma_{1,i} \sigma_{1,j} \sigma_{2,k} \sigma_{2,l} \rangle = (a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 (\lambda_2 / \lambda_1)^r \quad (4.38)$$

Para spins pertencente a uma mesma plaqueta, vamos definir que a correlação entre eles será

$$\delta_4 = (a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 (\lambda_2 / \lambda_1) \quad (4.39)$$

A seguir, vamos analisar as correlações em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, $\varphi/J = 0,75$ e $\varphi/J = 1,0$, para diferentes valores de *hopping*, de modo a abordar as diferentes fases do sistema. Usaremos sempre a notação de correlações vertical δ_v (entre primeiros vizinhos situados em cadeias opostas), horizontal δ_h (entre primeiros vizinhos em uma mesma cadeia), diagonal δ_d (entre segundos vizinhos situados em cadeias opostas) e de quatro spins δ_4 (spins situados em uma mesma plaqueta).

Figura 4.8: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 0,5$ e (a) $t/J = 0,5$, (b) $t/J = 2,0$ e (c) $t/J = 5,0$. Em todas as figuras, temos as correlações vertical δ_v , horizontal δ_h , diagonal δ_d e de quatro spins δ_4 .

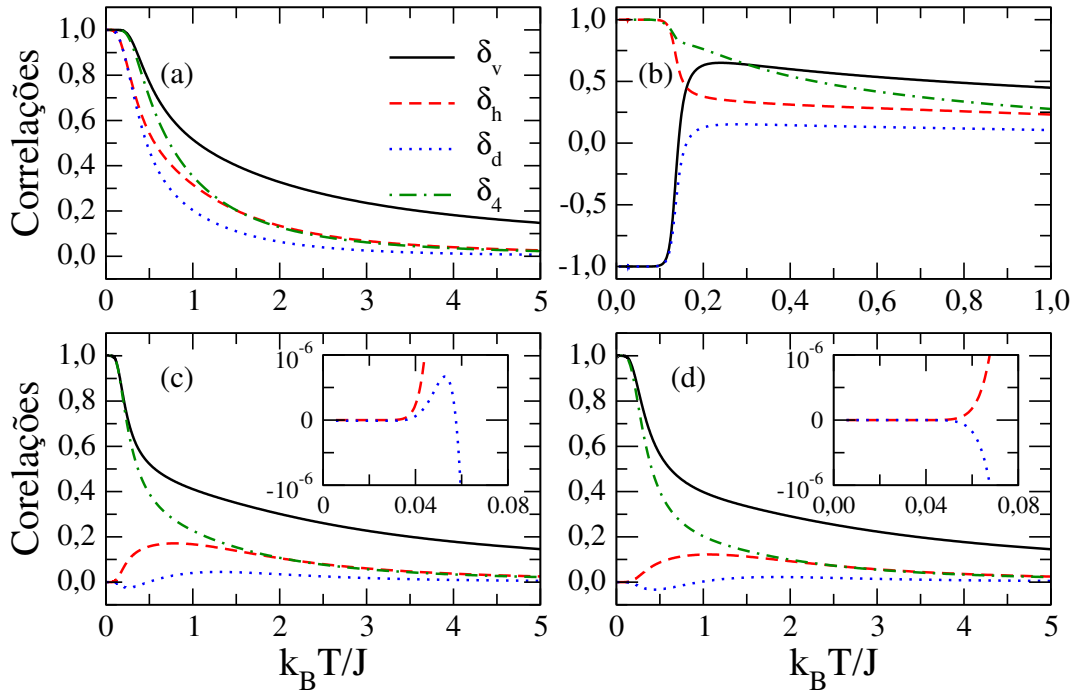


Fonte: Autora, 2016.

Na figura 4.8(a), os parâmetros correspondem ao estado fundamental ferromagnético, conforme é confirmado pelas correlações positivas quando $K_B T \rightarrow 0$. À medida que a temperatura aumenta, as correlações decrescem monotonicamente. Na figura 4.8(b), vemos que os valores das correlações vertical e diagonal são negativos em $K_B T \rightarrow 0$, enquanto a correlação horizontal é positiva, indicando um estado fundamental antiferromagnético para o sistema. Com o aumento da temperatura, as correlações vertical e diagonal variam de forma não monótona, enquanto a correlação horizontal diminui monotonicamente. Para um determinado valor de temperatura, percebemos que a correlação vertical troca de sinal, enquanto a correlação diagonal permanece negativa. Este fato

caracteriza um regime frustrado, onde não há configuração possível para atender a todas as correlações simultaneamente. Quando a correlação diagonal passa a ser positiva, saímos desse regime frustrado e temos um regime ferromagnético em alta temperatura. Na figura 4.8(c), temos que as correlações diagonal e horizontal partem de valores muito próximos a zero em $T \rightarrow 0$, enquanto a correlação vertical apresenta o valor unitário. Entretanto, a correlação horizontal parte de zero por valores positivos e a diagonal parte de zero por valores negativos. Desta forma, o regime aqui é frustrado mesmo em baixas temperaturas, até que a correlação diagonal passe a ser positiva, quando o regime passa a ser ferromagnético.

Figura 4.9: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 0,75$. Os valores de *hopping* utilizados foram: (a) $t/J = 1,7$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 2,3$ e (d) $t/J = 2,6$.



Fonte: Autora, 2016.

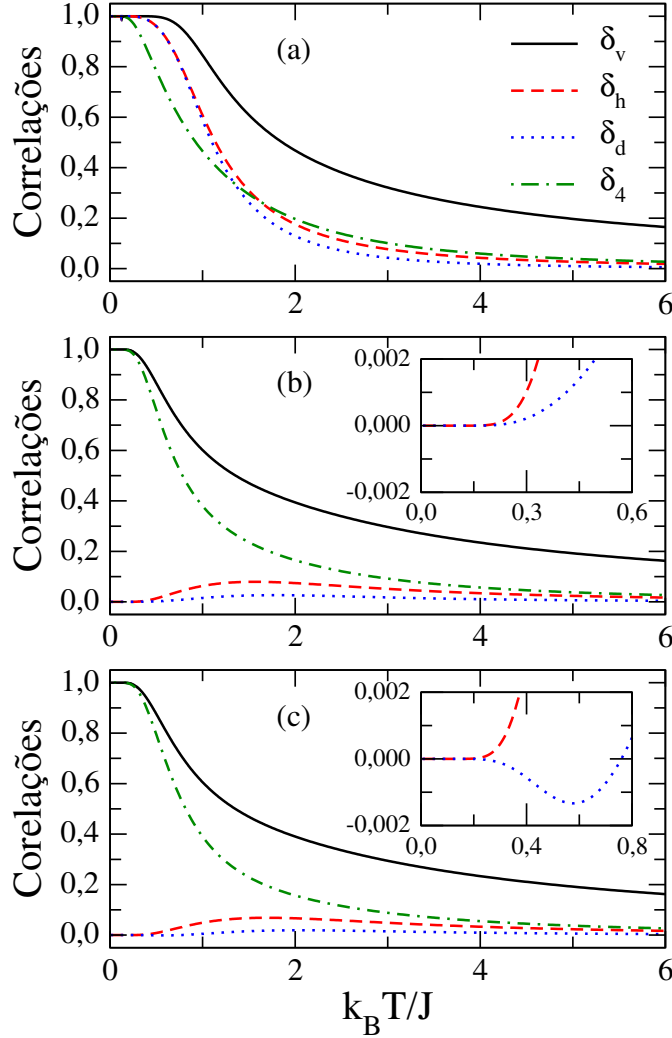
Em 4.9, fazemos a análise das correlações com a temperatura para $\varphi/J = 0,75$, considerando diferentes valores para amplitude de *hopping*. Na figura 4.9(a), vemos facilmente que o estado fundamental é ferromagnético, com todas as correlações diminuindo gradativamente quando a temperatura é aumentada. Na figura 4.9(b), vemos que as correlações vertical e diagonal são negativas em $k_B T/J = 0$, enquanto a correlação horizontal é

positiva. Isto corrobora que o estado fundamental do sistema corresponde a uma fase antiferromagnética. Quando a temperatura aumenta, a correlação vertical troca de sinal indicando uma estreita faixa de temperatura na qual o regime é frustrado. Este regime é válido na faixa de temperatura onde a correlação vertical é positiva e a diagonal é negativa. Quando a correlação diagonal se torna positiva, temos o regime ferromagnético. Um cenário diferente é observado na figura 4.9(c), com as correlações diagonal e horizontal assumem valores positivos muito próximos a zero em $T \rightarrow 0$, enquanto a correlação vertical apresenta o valor unitário. Isto indica que o regime de dímeros desacoplados em $k_B T/J = 0$ torna-se um regime ferromagnético para pequenos valores da temperatura. Contudo, nota-se que a correlação diagonal passa por um valor máximo e troca de sinal quando a temperatura cresce, como podemos ver no detalhe da figura 4.9(c). Neste caso, há uma mudança do regime ferromagnético induzida pelas flutuações térmicas para um regime frustrado na região de baixas temperaturas. Em altas temperaturas, a correlação diagonal troca de sinal mais uma vez, indo a zero por valores positivos, indicando a ocorrência de um regime ferromagnético. Já na figura 4.9(d), as correlações horizontal e diagonais partem de valores próximos a zero. A primeira parte por valores positivos, enquanto a segunda parte por valores negativos. Assim, o regime é frustrado até que a correlação diagonal assuma valores positivos e o sistema se torne localmente ferromagnético.

Na figura 4.10, temos os comportamentos das correlações com a temperatura para $\varphi/J = 1,0$. Os valores contemplados de *hopping* foram (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 3,0$ e (c) $t/J = 3,2$. Assim como foi observado nas figuras anteriores, as correlações locais são sempre ferromagnéticas quando a temperatura é variada para $t/J = 1,0$ e $t/J = 3,0$, como podemos notar nas figuras 4.10(a) e (b). Por outro lado, o regime é frustrado até uma certa temperatura para $t/J = 3,2$, quando se torna ferromagnético, como mostrado na 4.10(c).

Como foi possível observar nas figuras anteriores, as correlações de dois spins podem trocar de sinal à medida que a temperatura aumenta. Nesta situação, é possível que o produto das três correlações de dois spins seja positivo ($\delta_h \cdot \delta_v \cdot \delta_d > 0$), correspondendo

Figura 4.10: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 1, 0$, tomando os seguintes valores para a amplitude de *hopping*: (a) $t/J = 1, 0$, (b) $t/J = 3, 0$ e (c) $t/J = 3, 2$.

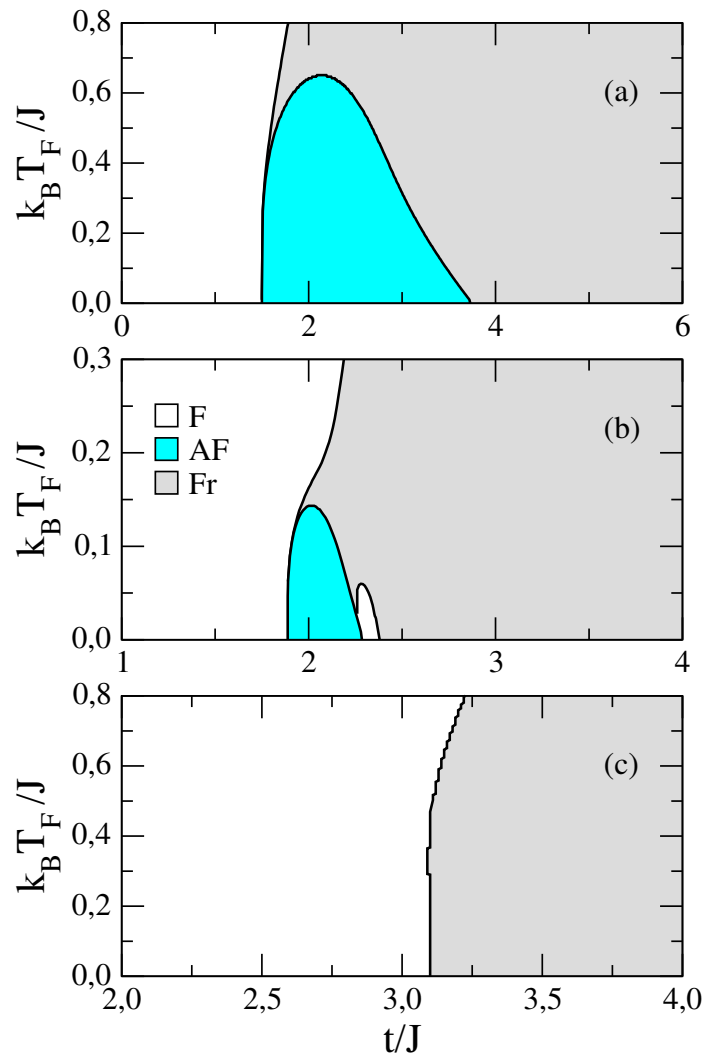


Fonte: Autora, 2016.

a um regime não frustrado. Por outro lado, pode ocorrer a situação em que o produto das três correlações de dois spins seja negativo ($\delta_h \cdot \delta_v \cdot \delta_d < 0$), indicando um regime frustrado. Na temperatura em que o produto das correlações troca de sinal, definimos a temperatura de frustração T_F do sistema. A temperatura de frustração depende da amplitude de *hopping* do sistema, sendo possível fazer um diagrama da temperatura de frustração em função do *hopping*.

A figura 4.11 mostra o diagrama de frustração para os três valores do acoplamento ferromagnético entre os spins de Ising: $\varphi/J = 0, 5$, $\varphi/J = 0, 75$ e $\varphi/J = 1, 0$. Em todos os casos, as regiões de cor branca representam a ocorrência do regime ferromagnético (F),

Figura 4.11: Diagramas de frustração para diferentes valores do parâmetro de acoplamento ferromagnético, φ/J : (a) $\varphi/J = 0,5$, (b) $\varphi/J = 0,75$ e (c) $\varphi/J = 1,0$. Na figura, a região branca representa a ocorrência do regime ferromagnético (F), a região azul representa a ocorrência do regime antiferromagnético (AF), enquanto a região cinza indica a ocorrência de um regime frustrado (Fr).



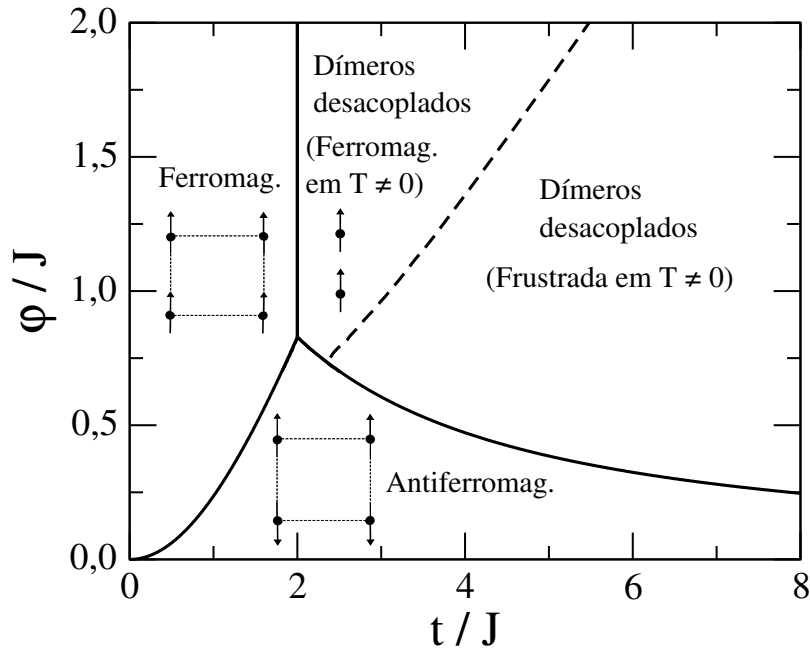
Fonte: Autora, 2016.

enquanto as regiões de cor azul e cinza representam a ocorrência do regime antiferromagnético (AF) e frustrado (Fr), respectivamente. Na figura 4.11(a), vemos que os regimes ferromagnético, antiferromagnético e frustrado podem ocorrer para diferentes intervalos da amplitude de *hopping* para $\varphi/J = 0,5$, quando $T_F \rightarrow 0$. Este resultado está em concordância com o diagrama de fases obtido a partir da análise dos autovalores. Neste caso, é importante salientar que o regime frustrado ocorre apenas para grandes valores da amplitude de *hopping*, tornando-se a fase de dímeros desacoplados em $k_B T/J = 0$.

Quando T_F cresce, vemos que a região correspondente ao regime antiferromagnético diminui gradativamente. Neste caso, apenas a mudança entre os regimes ferromagnético e frustrado tende a ocorrer para grandes valores da amplitude de *hopping*.

Para $\varphi/J = 0,75$, um comportamento similar pode ser observado, com a região de ocorrência do regime antiferromagnético sendo suprimida à medida que a temperatura de frustração aumenta, como mostra a figura 4.11(b). Contudo, é possível notar que a ocorrência de um regime ferromagnético numa outra faixa de amplitudes de *hopping*, induzida por flutuações térmicas, conforme foi observado na análise das correlações da figura 4.9(c). Além disso, percebemos que a faixa de ocorrência do regime antiferromagnético diminui com o aumento do acoplamento ferromagnético entre os spins de Ising situados em cadeias diferentes. Isto se torna mais evidente na figura 4.11(c), onde há apenas a ocorrência dos regimes frustrado e ferromagnético para $\varphi/J = 1,0$.

Figura 4.12: Diagrama de fases do estado fundamental para $k_B T/J \rightarrow 0$. A fase de dímeros desacoplados pode assumir a forma ferromagnética ou frustrada nas regiões mostradas na figura.



Fonte: Autora, 2016.

Fazendo uma análise comparativa entre os gráficos de temperatura de frustração e o diagrama de fases para $k_B T/J = 0$, é possível subdividir a fase de dímeros desacoplados em duas regiões, correspondente aos estados do sistema para uma temperatura pequena mas

não nula. A delimitação destas regiões na faixa de valores de t/J e φ/J que correspondem a fase de dímero desacoplados pode ser feita determinando o valor de t/J para o qual $T_F \rightarrow 0$. O diagrama de fases com subdivisão da fase de dímeros desacoplados está mostrado na figura 4.12. Esta subdivisão revela a existência de uma competição entre φ/J e t/J . Para valores suficientemente grandes de φ/J , a fase de dímeros desacoplados ferromagnética prevalece, já quando o valor de t/J é suficientemente grande, temos a fase de dímeros desacoplados frustrada.

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que as propriedades magnéticas do estado fundamental de uma escada de spin exibem uma rica fenomenologia associada tanto à competição entre o acoplamento ferromagnético entre os spins de Ising e o acoplamento de *hopping* entre os spins intersticiais, bem como aos efeitos térmicos. No próximo capítulo, voltaremos nossa atenção aos efeitos associados à aplicação de um campo magnético externo sobre a escada de spins.

Cadeia dupla de spins híbridos - efeitos de campo magnético externo

Como foi visto no capítulo anterior, a competição entre o acoplamento de *hopping* entre os spins intersticiais e o acoplamento ferromagnético entre os spins nodais é determinante para o diagrama de fases do estado fundamental da escada de spins híbridos. Neste capítulo, serão analisados os efeitos da aplicação de um campo magnético sobre o diagrama de fases do sistema. Além disso, será investigado como os acoplamentos efetivos entre os spins, as correlações e a temperatura de frustração são afetados pela aplicação do campo externo.

5.1 Hamiltoniano do sistema

Vamos considerar um campo magnético aplicado H , na direção ao longo do degraus da escada de spin, voltado para cima. Os elementos de matriz do Hamiltoniano agora sofrerão um acréscimo da interação do campo com os spins. Consideramos $+1$ como a orientação do spin para cima e -1 a orientação do spin para baixo. Teremos então que a energia entre os spins de Ising nodais e os spins intersticiais, quando estes últimos estão paralelos entre si, é dada por:

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1}) - 2H \quad (5.1)$$

Para o caso de spins intersticiais com sentidos opostos, o termo do campo aplicado aos spins intersticiais se anula. Quatro possibilidades de energias de interação entre os spins intersticiais e fixos são possíveis. Se os elétrons intersticiais permanecerem no mesmo

sítio, a energia de interação entre os spins fixos e nodais é nula:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow\downarrow, 0 \rangle = 0 \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow\downarrow \rangle = 0$$

Na presença de mobilidade de um dos spins do sítio em comum para o sítio da cadeia oposta, teremos os Hamiltonianos:

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

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

No caso de spins antiparalelos dispostos em sítios diferentes, temos:

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1}) + J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1})$$

Na forma matricial, podemos resumir estas energias de interação como:

	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	$ \uparrow, \downarrow\rangle$	$ \downarrow, \uparrow\rangle$	$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow, 0\rangle$
$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$-J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1})$ $+ \sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1} - 2H$	0	0	0	0	0
$ \downarrow, \downarrow\rangle$	0	$+J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1})$ $+ \sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1} + 2H$	0	0	0	0
$ \uparrow, \downarrow\rangle$	0	0	$-J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1})$ $+ J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1})$	0	t	t
$ \downarrow, \uparrow\rangle$	0	0	0	$+J(\sigma_{1,i} + \sigma_{1,i+1})$ $-J(\sigma_{2,i} + \sigma_{2,i+1})$	t	t
$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	0	0	t	t	0	0
$ \uparrow\downarrow, 0\rangle$	0	0	t	t	0	0

O Hamiltoniano total da cadeia dupla é dado por:

$$\mathcal{H}_{total} = \sum_{i=1}^N \left[(\mathcal{H}_i) + \frac{H}{2}(\sigma_{1,i} + \sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i+1}) + \frac{\varphi}{2}(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) \right] \quad (5.2)$$

onde \mathcal{H}_i representa a interação entre os spins intinerantes e fixos, H é o campo externo aplicado e φ/J representa a interação ferromagnética entre um spin de uma cadeia com

seu vizinho mais próximos da outra cadeia.

Existem 16 combinações possíveis de configurações para os quatro spins de Ising. Estas configurações podem ser resumidas a sete, pois algumas delas possuem a mesma energia. As configurações são:

- Configuração I - Quatro spins para cima, paralelos ao campo externo:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = +1$$

- Configuração II - Quatro spins para baixo, antiparalelos ao campo externo:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = -1$$

- Configuração III - Quaisquer combinações de três spins para baixo e um para cima:

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1} = +1$$

$$-\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1} = +1$$

$$-\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1} = +1$$

$$-\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = +1$$

- Configuração IV - Quaisquer combinações de três spins para cima e um para baixo:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1} = +1$$

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = +1$$

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = +1$$

$$-\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1} = +1$$

- Configuração V - Dois spins para cima e dois para baixo, de forma que:

$$\sigma_{1,i} = \sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$$

- Configuração VI - Dois spins para cima e dois para baixo, de forma que:

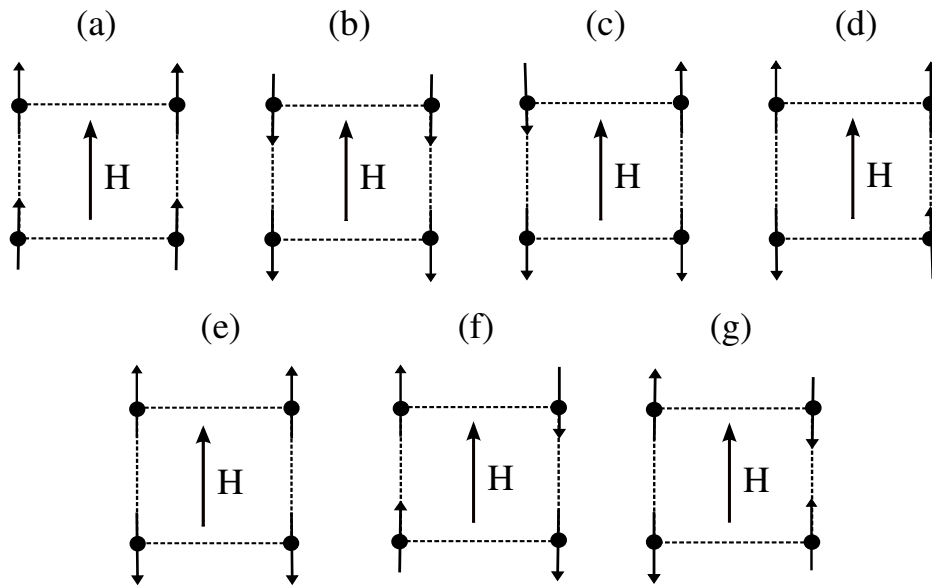
$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = \sigma_{2,i} = -\sigma_{2,i+1}$$

- Configuração VII - Dois spins para cima e dois para baixo, de forma que:

$$\sigma_{1,i} = -\sigma_{1,i+1} = -\sigma_{2,i} = \sigma_{2,i+1}$$

As ilustrações representando as células unitárias para os possíveis estados fundamentais estão representados na figura 5.1.

Figura 5.1: Possíveis configurações dos spins de Ising em cada plaqueta relação ao campo aplicado em: (a) Configuração I - os 4 spins paralelos ao campo externo; (b) Configuração II - os 4 spins antiparalelos ao campo externo; (c) Configuração III - 3 spins antiparalelos ao campo externo. (d) Configuração IV - 3 spins paralelos ao campo externos. (e) Configuração V - 2 spins paralelos ao campo externo numa mesma cadeia. (f) Configuração VI - 2 spins paralelos ao campo externo numa mesma coluna . (g) Configuração VII - 2 spins paralelos ao campo externo em uma diagonal.



Fonte: Autora, 2016.

Os autovalores para cada uma dessas configurações podem ser encontrados por meio da diagonalização exata da matriz do Hamiltoniano \mathcal{H}_i , acrescentando apropriadamente o termo de acoplamento ferromagnético $(\varphi/2)(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1})$. Os autovalores para as 7 configurações de spins fixos estão escritos na tabela 5.1.

5.1.1 Diagrama de fases no zero absoluto

A partir da análise dos autovalores, é possível determinar as menores autoenergias do sistema, definindo assim as possíveis fases para o estado fundamental quando a ampli-

Tabela 5.1: Autovalores obtidos para cada configuração dos spins na plaqueta.

Configuração	Autovalores
I	$-4J - 4H - \varphi$ $4J - \varphi$ $2t - \varphi - 2H$ $-2t - \varphi - 2H$ $-\varphi + 2H$ $-\varphi + 2H$
II	$-4J + 4H - \varphi$ $4J - \varphi$ $2t - \varphi$ $-2t - \varphi$ $-\varphi + 2H$ $-\varphi + 2H$
III	$-2J - 3H$ $2J + H$ $-H$ $-H$ $-H + 2\sqrt{J^2 + t^2}$ $-H - 2\sqrt{J^2 + t^2}$
IV	$-2J + 3H$ $2J - H$ H H $H + 2\sqrt{J^2 + t^2}$ $H - 2\sqrt{J^2 + t^2}$
V	$\varphi - 2H$ $\varphi + 2H$ φ φ $2\sqrt{4J^2 + t^2} + \varphi$ $-2\sqrt{4J^2 + t^2} + \varphi$
VI	$-\varphi - 2H$ $-\varphi + 2H$ $-\varphi$ $-\varphi$ $2t - \varphi$ $-2t - \varphi$
VII	$\varphi - 2H$ $\varphi + 2H$ φ φ $2t + \varphi$ $-2t + \varphi$

tude de *hopping* t , o acoplamento ferromagnético φ e o campo magnético externo H são variados. Comparando os autovalores da tabela 5.1, as menores autoenergias do sistema

são:

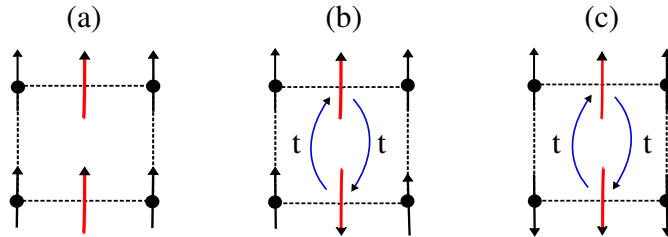
$$E_{\text{I}} = -4J - 4H - \varphi \quad ; \quad (5.3)$$

$$E_{\text{II}} = -2t - 2H - \varphi \quad ; \quad (5.4)$$

$$E_{\text{III}} = \varphi - \sqrt{16J^2 + 4t^2} \quad , \quad (5.5)$$

onde I representa o estado ferromagnético (F); II corresponde ao estado paramagnético não saturado (P) e III representa o estado antiferromagnético (AF). Os estados I e II ocorrem na configuração 1 de spins e o estado III ocorre na configuração 5.

Figura 5.2: Possíveis configurações dos spins de Ising (linha pretas) e dos spins itinerantes (linhas vermelhas) em cada plaqueta, com relação ao campo magnético aplicado para cima: (a) Fase ferromagnética (F) - os 4 spins Ising e 2 spins itinerantes são paralelos ao campo externo; (b) Fase paramagnética não saturada (P) - os 4 spins de Ising e os spins itinerantes estão em sentidos opostos com igual probabilidade nas quatro configurações possíveis campo externo; (c) Fase antiferromagnética (AF) - os 2 spins de Ising e os spins itinerantes em sentidos opostos com diferentes probabilidades de estarem no mesmo sítio ou em sítios distintos.

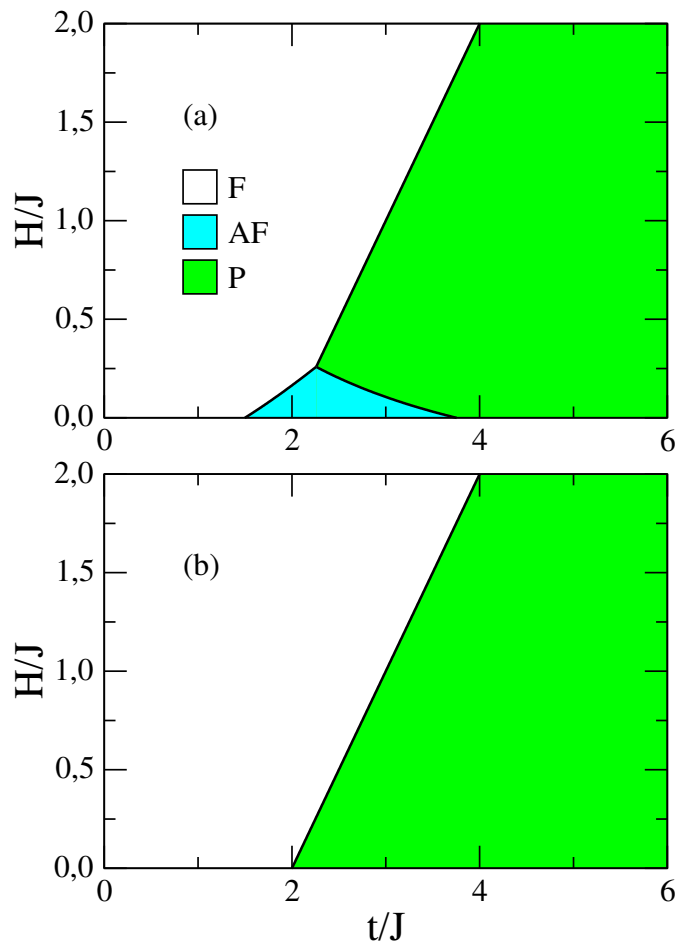


Fonte: Autora, 2016.

As possíveis configurações para o estado fundamental de uma plaqueta na presença do campo magnético externo em $k_B T/J = 0$ são mostrados na figura 5.2. Na fase ferromagnética, todos os spins de Ising (nodais) e os spins itinerantes (intersticiais) são paralelos ao campo magnético, como mostra a figura 5.2(a). Por outro lado, quando os spins itinerantes são antiparalelos entre si, denominamos a fase de paramagnética não saturada, mesmo com os spins de Ising estando paralelos ao campo magnético aplicado, como representado na 5.2(b). Nesta fase, os spins itinerantes estão em sentidos opostos com igual probabilidade de serem encontrados nas quatro configurações possíveis. Já na fase antiferromagnética, os spins de Ising de uma cadeia são paralelos ao campo magnético, enquanto os spins pertencentes a outra cadeia são antiparalelos, como ilustrado na

figura 5.2(c). Os pins itinerantes nesta fase estão também em sentidos opostos mas com diferentes probabilidades de ocuparem a mesma cadeia ou cadeias distintas.

Figura 5.3: Diagramas de fase para o modelo de cadeia dupla formada por spins híbridos na presença de um campo magnético. Foram considerados diferentes valores para o acomplamento ferromagnético entre as cadeias: (a) $\varphi/J = 0,5$ e (b) $\varphi/J = 1,0$. As áreas branca, azul e verde delimitam, respectivamente, onde o estado fundamental corresponde a uma fase ferromagnética (F), antiferromagnética (AF) ou paramagnética não saturada (P).



Fonte: Autora, 2016.

Os diagramas de fases podem ser construídos comparando-se os menores autovalores encontrados. Foram analisados dois casos especificamente: um para $\varphi/J = 0,5$ e outro para $\varphi/J = 1,0$. Os diagramas de fase $H \times t$ para estes casos são apresentados na figura 5.3. Para $\varphi/J = 0,5$, vemos que o diagrama de fases é composto por três fases distintas. Para valores baixos de amplitude de *hopping*, a fase ferromagnética prevalece para quaisquer valores de campo magnético externo. Para valores intermediários da amplitude de *hopping*, temos o surgimento da fase antiferromagnética, que persiste apenas para peque-

nos valores de campos aplicados. Contudo, com o aumento do campo magnético podem ocorrer duas transições de fase distintas a partir da fase antiferromagnética, dependendo do valor da amplitude de *hopping* entre os spins intersticiais: (i) transição da fase antiferromagnética para a fase ferromagnética e (ii) transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética não saturada. Isto porque a fase paramagnética é favorecida pelo aumento da amplitude de *hopping*. Já para $\varphi/J = 1, 0$, vemos que o estado antiferromagnético é suprimido, restando apenas dois estados: ferromagnético e paramagnético não saturado. Valores da amplitude de *hopping* maiores favorecem a mobilidade dos spins intinerantes e assim, a fase paramagnética. Vale ressaltar que, quando a fase antiferromagnética é suprimida, o diagram de fases passa a ser independente do valor do parâmetro de acoplamento ferromagnético entre as cadeias, uma vez que as fases ferromagnética e paramagnética não saturada diferem entre si apenas pela orientação relativa entre os spins intersticiais na plaqueta, como mostrado na figura 5.2.

5.2 Transformação de decoração - acoplamentos e campos efetivos

Assim como foi realizado nas seções anteriores, o modelo decorado pode novamente ser mapeado num modelo de cadeia dupla cujo Hamiltoniano agora assume a forma:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N \left[-J_{1eff}/2(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1}) - J_{2eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \right. \\
& - J_{3eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{1,i+1}) - J_{4eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}) \\
& - H_{1eff}/2(\sigma_{1,i} + \sigma_{2,i} + \sigma_{1,i+1} + \sigma_{2,i+1}) \\
& \left. - H_{2eff}(\sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i} + \sigma_{1,i}\sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{1,i}\sigma_{1,i+1}\sigma_{2,i+1} + \sigma_{2,i}\sigma_{2,i+1}\sigma_{1,i+1}) \right] \quad (5.6)
\end{aligned}$$

onde H_{1eff} é o campo magnético efetivo agindo nos spins individualmente e H_{2eff} é o campo magnético efetivo agindo nas combinações de três spins.

Utilizando os autovalores encontrados e o Hamiltoniano para o sistema, temos as

seguintes equações para a transformação de decoração-iteração:

$$\begin{aligned}
 Ae^{-\beta(-J_{1eff}-2J_{2eff}-2J_{3eff}-J_{4eff}-2H_{1eff}-4H_{2eff})} &= [e^{-\beta(-4J-4H)} + e^{-4\beta J} + 2e^{2\beta H}(1 + \cosh(2\beta t))]e^{\beta\varphi} \\
 Ae^{-\beta(-J_{1eff}-2J_{2eff}-2J_{3eff}-J_{4eff}+2H_{1eff}+4H_{2eff})} &= \{e^{-\beta(-4J+4H)} + e^{-4\beta J} + 2e^{-2\beta H}[1 + \cosh(2\beta t)]\}e^{\beta\varphi} \\
 Ae^{-\beta(J_{4eff}-H_{1eff}+2H_{2eff})} &= e^{-\beta(-2J-3H)} + e^{-\beta(2J+H)} \\
 Ae^{-\beta(J_{4eff}+H_{1eff}-2H_{2eff})} &= e^{-\beta(2J-H)} + e^{\beta(2J-3H)} + 2e^{-\beta H}[1 + \cosh(2\beta\sqrt{J^2 + t^2})] \\
 Ae^{-\beta(J_{1eff}-2J_{2eff}+2J_{3eff}-J_{4eff})} &= 2e^{-\beta\varphi}[\cosh(2\beta H) + 1 + \cosh(\beta\sqrt{16J^2 + 4t^2})] \\
 Ae^{-\beta(-J_{1eff}+2J_{2eff}+2J_{3eff}-J_{4eff})} &= 2e^{\beta\varphi}[\cosh(2\beta H) + 1 + \cosh(2\beta t)] \\
 Ae^{-\beta(J_{1eff}+2J_{2eff}-2J_{3eff}-J_{4eff})} &= 2e^{-\beta\varphi}[\cosh(2\beta H) + 1 + \cosh(2\beta t)]
 \end{aligned}$$

As soluções para estas equações foram encontradas com a ajuda do software MAPLE[®].

As soluções são:

$$\begin{aligned}
 J_{1eff} &= 2J_{3eff} + \varphi \\
 J_{2eff} &= -\frac{H_{1eff} + 2H_{2eff}}{4} + \frac{1}{8\beta} \ln \left(\frac{x_0 x_2}{2x_3^2} \right) \\
 J_{3eff} &= -\frac{H_{1eff} + 2H_{2eff}}{4} + \frac{1}{8\beta} \ln \left(\frac{x_0}{2x_2} \right) \\
 J_{4eff} &= \frac{H_{1eff} - 6H_{2eff}}{4} + \frac{1}{8\beta} \ln \left(\frac{8x_0 x_2 x_3}{x_1^4} \right) \\
 H_{1eff} &= \frac{1}{8\beta} \ln \left[\left(\frac{x_0}{x_4} \right) \left(\frac{x_1}{x_5} \right)^2 \right] \\
 H_{2eff} &= \frac{1}{16\beta} \ln \left[\left(\frac{x_0}{x_4} \right) \left(\frac{x_5}{x_1} \right)^2 \right]
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

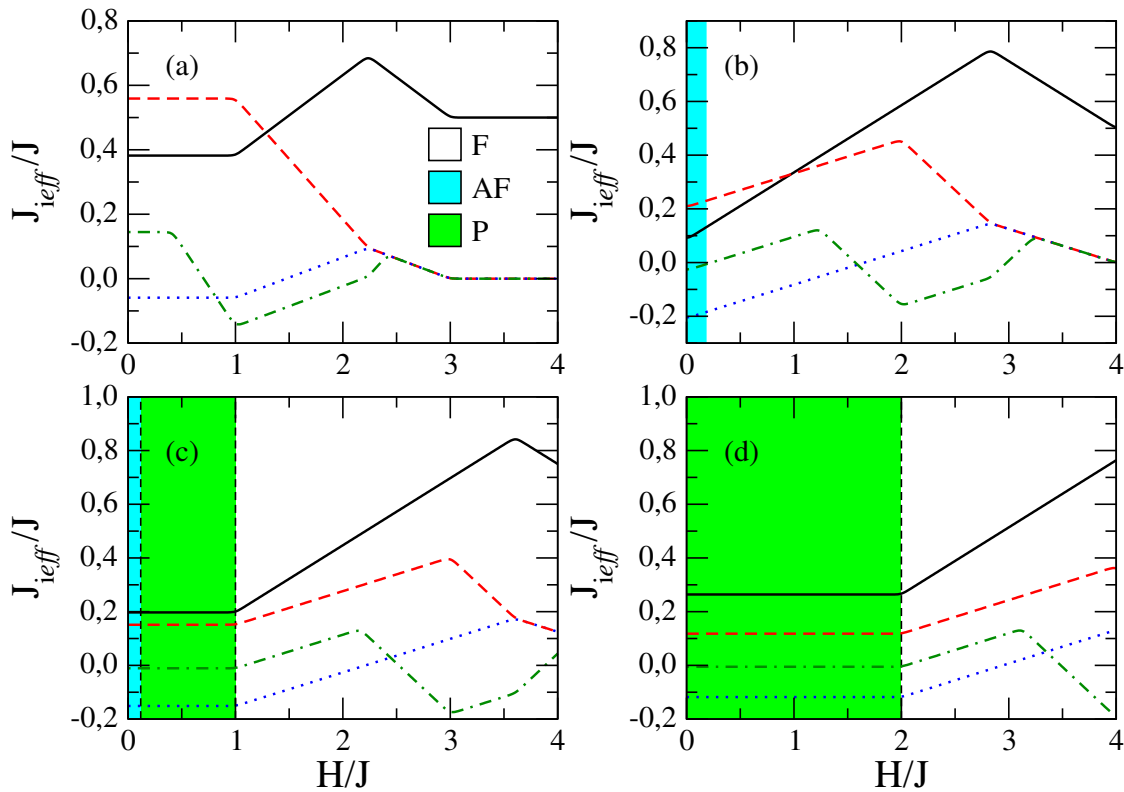
onde:

$$\begin{aligned}
 x_0 &= e^{4\beta(J+H)} + e^{-4\beta J} + 2e^{2\beta H} [1 + \cosh(2\beta t)] \\
 x_1 &= e^{\beta(2J+3H)} + e^{-\beta(2J+H)} + 2e^{\beta H} \left[1 + \cosh \left(2\beta\sqrt{J^2 + t^2} \right) \right] \\
 x_2 &= \cosh(2\beta H) + 1 + \cosh(2\beta\sqrt{J^2 + t^2}) \\
 x_3 &= \cosh(2\beta H) + 1 + \cosh(2\beta t) \\
 x_4 &= e^{4\beta(J-H)} + e^{-4\beta J} + 2e^{-2\beta H} [1 + \cosh(2\beta t)] \\
 x_5 &= e^{\beta(2J-3H)} + e^{-\beta(2J-H)} + 2e^{-\beta H} \left[1 + \cosh \left(2\beta\sqrt{J^2 + t^2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

5.2.1 Efeitos do campo externo sobre os acoplamentos efetivos

A partir de agora, vamos analisar como a aplicação de um campo magnético externo modifica os acoplamentos efetivos obtidos a partir da transformação de decoração-iteração. Na figura 5.4, são apresentados os acoplamentos em função do campo magnético aplicado em $k_B T/J = 0$, para diferentes valores da amplitude de *hopping* t . O acoplamento ferromagnético entre as cadeias foi fixado em $\varphi/J = 0,5$, uma vez que a análise do diagrama de fases do estado fundamental revelou que, para maiores valores deste parâmetro, há apenas uma repetição do comportamento observado quando a fase antiferromagnética é suprimida.

Figura 5.4: Acoplamentos efetivos em função do campo externo aplicado para $\varphi/J = 0,5$ e (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$: J_{1eff} (linha sólida), J_{2eff} (linha tracejada), J_{3eff} (linha pontilhada) e J_{4eff} (linha tracejada-pontilhada). Os acoplamentos foram calculados em $k_B T/J = 0$. As áreas branca, azul e verde delimitam, respectivamente, as faixas de campo magnético onde o estado fundamental corresponde a uma ferromagnética (F), antiferromagnética (AF) ou paramagnética não saturada (P).



Fonte: Autora, 2016.

Na figura 5.4(a), consideramos o caso em que $t/J = 1,0$, cuja região do diagrama

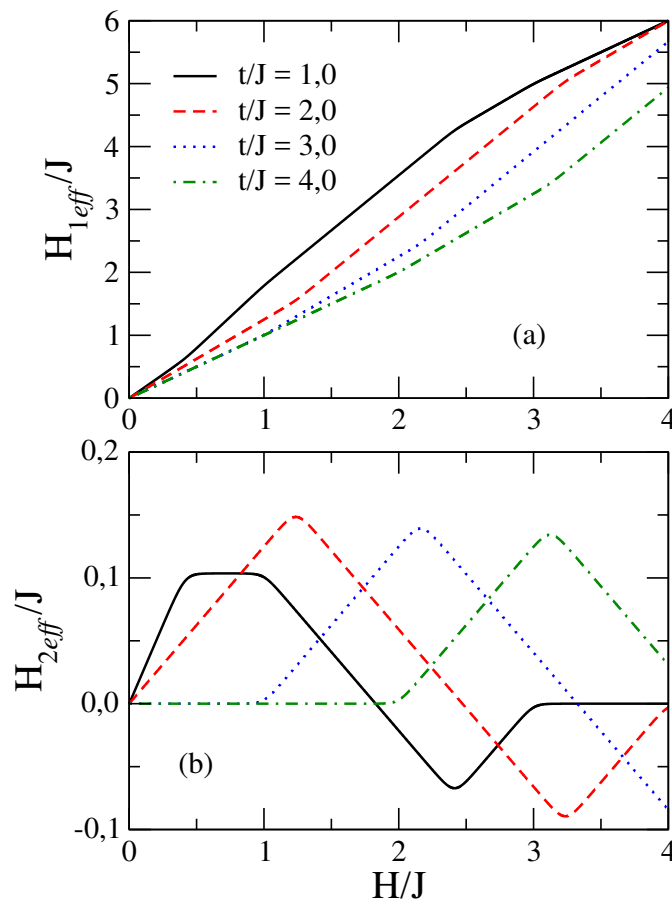
de fases corresponde ao estado ferromagnético, que independe do campo aplicado. Isto indica que os acoplamentos J_{1eff} e J_{2eff} prevalecem sobre J_{3eff} , apesar deste último apresentar um valor negativo para campos mais baixos. Na figura 5.4(b), foi considerado $t/J = 2,0$, região do diagrama de fases correspondente a estado antiferromagnético a campo magnético nulo. Para valores muito pequenos do campo magnético externo, ocorre a transição de fase antiferromagnética para a fase ferromagnética no momento em que o sinal de J_{4eff} muda de negativo para positivo. Na figura 5.4(c), consideramos $t/J = 3,0$, que mais uma vez está na região do diagrama de fases correspondente a um estado antiferromagnético a campo magnético nulo. No entanto, há uma mudança do estado antiferromagnético para o estado paramagnético não saturado quando um pequeno valor do campo magnético é aplicado, sem que nenhuma mudança nos acoplamento efetivos seja observada. À medida que o campo magnético é aumentado, vemos que o acoplamento efetivo J_{4eff} muda de sinal, refletindo a mudança do estado paramagnético não saturado para o estado ferromagnético. Este mesmo comportamento se repete para $t/J = 4,0$, como mostra a figura 5.4(d). Para este valor da amplitude de *hopping*, o estado fundamental a campo nulo corresponde a uma fase paramagnética não saturada. Mais uma vez, há uma transição do estado paramagnético não saturado para o estado ferromagnético para valores suficientemente altos do campo aplicado, quando o acoplamento efetivo J_{4eff} muda de sinal. Essas mudanças de estado serão explicadas em maiores detalhes mais adiante a partir da análise das correlações.

5.2.2 Campos Efetivos

A partir de agora, vamos analisar os efeitos do campo magnético externo e da temperatura sobre os campos efetivos que agem sobre cada spin e sobre a combinação de três spins da plaqueta. Os campos efetivos H_{1eff} e H_{2eff} em função do campo aplicado para diferentes temperaturas são mostrados na figura 5.5. Estes campos foram calculados para $k_B T/J = 0$ e $\varphi/J = 0,5$, considerando diferentes valores para a amplitude de *hopping* entre os spins intersticiais. Na figura 5.5(a), podemos ver que H_{1eff} cresce quase linearmente com o campo magnético aplicado, mas seu valor diminui à medida que a amplitude de

hopping é aumentada. Um cenário diferente é observado para o campo efetivo H_{2eff} , que varia significativamente com o campo magnético externo e com a amplitude de *hopping*. Contudo, vale salientar que o campo efetivo de três spins é uma ordem de magnitude menor que campo efetivo que age em um spin. Além disso, a maior parte das transições de fase para $\varphi/J = 0,5$ ocorrem em $H/J < 2$, para os valores de *hopping* estudados.

Figura 5.5: Campos efetivos em função do campo magnético para $\varphi/J = 0,5$ e $k_B T/J = 0$: (a) campo efetivo sobre um spin H_{1eff} e (b) campo efetivo sobre o produto de três spins H_{2eff} . Diferentes valores da amplitude de *hopping* foram considerados: $t/J = 1,0$ (linha sólida preta), $t/J = 2,0$ (linha vermelha tracejada), $t/J = 3,0$ (linha azul pontilhada) e $t/J = 4,0$ (linha verde tracejada-pontilhada).

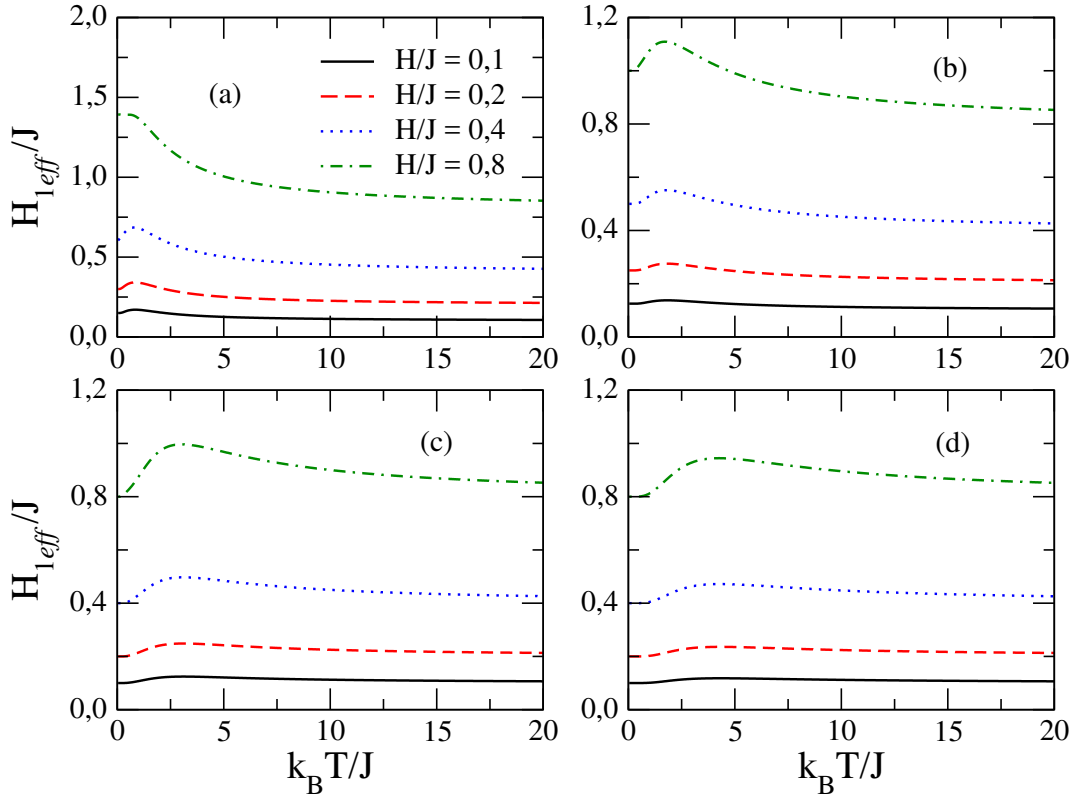


Fonte: Autora, 2016.

Efeitos térmicos

Na figura 5.6, é apresentada a dependência do campo efetivo sobre um spin com a temperatura, para diferentes valores do campo magnético aplicado. Foram considerados diferentes valores para amplitude de *hopping*, de forma a abranger todas as regiões do

Figura 5.6: Campo efetivo de um spin H_{1eff} em função da temperatura, para diferentes valores de campo magnético aplicado. Foram considerados diferentes valores de amplitude de hopping, com $\varphi/J = 0,5$: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e $t/J = 4,0$.

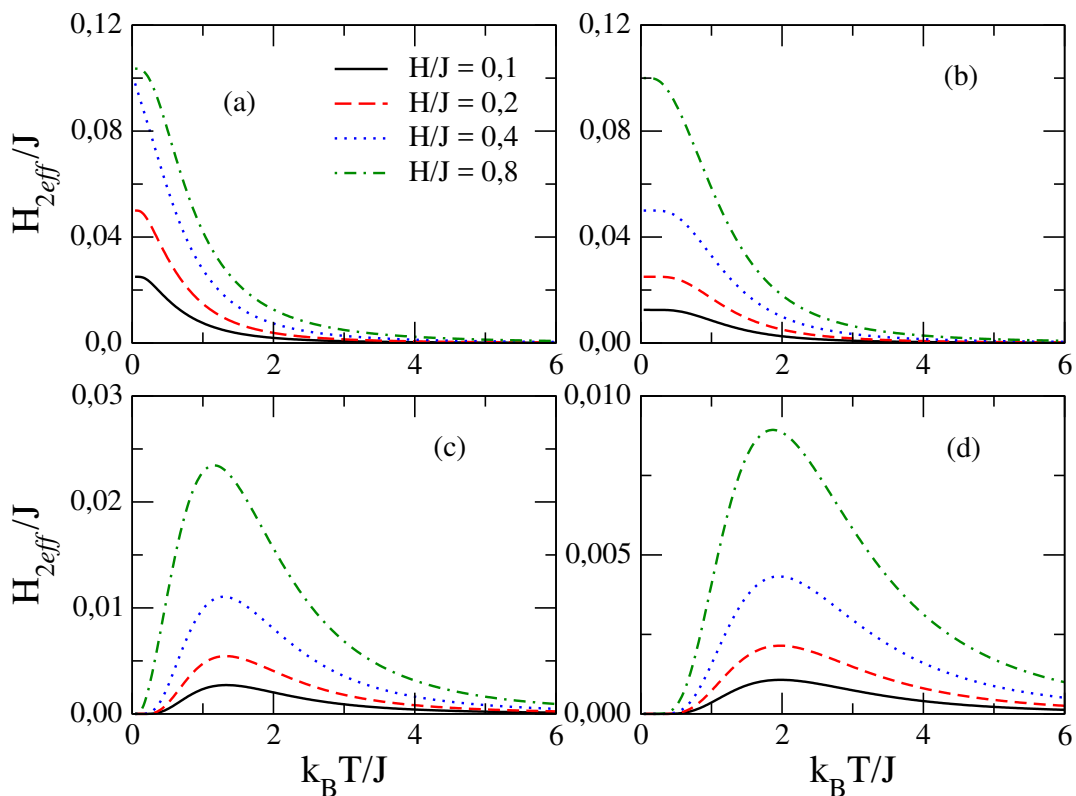


Fonte: Autora, 2016.

diagrama de fases para o parâmetro $\varphi/J = 0,5$. Na figura 5.6(a), vemos que o valor campo efetivo sobre um spin é sempre superior ao valor do campo magnético aplicado em $k_B T/J = 0$, uma vez que o estado fundamental é ferromagnético para $t/J = 1,0$. Neste caso, o campo efetivo sobre cada spin é a superposição do campo externo aplicado mais o efeito da interação com os spins vizinhos. À medida que a temperatura cresce, vemos que o campo efetivo sobre um spin passa por um máximo, tendendo ao valor do campo magnético externo no limite em que $k_B T/J \rightarrow \infty$. Este pequeno aumento no valor do campo efetivo H_{1eff} deve-se as flutuações térmicas, que podem promover uma mudança na orientação dos spins intersticiais. A dependência térmica do campo efetivo sobre cada spin exibe um comportamento similar para $t/J = 2,0$, como mostra a figura 5.6(b). Para este valor da amplitude de hopping o estado fundamental corresponde a uma fase antiferromagnética para $H/J < 0,165$, de forma que o campo efetivo é muito

próximo do valor do campo magnético externo neste regime. Para $H/J \geq 0,165$, o estado fundamental é a fase ferromagnética, de maneira que o comportamento do campo efetivo sobre cada spin é idêntico ao observado na figura 5.6(a). Vamos agora considerar o caso em que $t/J = 3,0$, onde o estado fundamental corresponde a uma fase antiferromagnética para $H/J < 0,105$ e a fase paramagnética não-saturada para $H/J \geq 0,105$. Como vemos na figura 5.6(c), o valor do campo efetivo sobre cada spin é igual ao do campo magnético externo em $k_B T/J = 0$. Quando a temperatura é aumentada, H_{1eff} passa por um máximo em decorrência das flutuações térmicas, retornando ao valor do campo externo no limite em que $k_B T/J \rightarrow \infty$. O mesmo comportamento para H_{1eff} é observado quando $t/J = 4,0$, como mostra a figura 5.6(d), uma vez que o estado fundamental é a fase paramagnética para $H/J < 2$.

Figura 5.7: Campo efetivo de três spins H_{2eff} em função da temperatura, para diferentes valores de campo magnético aplicado. Foram considerados diferentes valores de amplitude de hopping: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e $t/J = 4,0$.



Fonte: Autora, 2016.

Na figura 5.7, é apresentada a dependência térmica para o campo efetivo que age sobre

a combinação de três spins na plaqueta, H_{2eff} , para diferentes valores do campo aplicado, H . Mais uma vez, consideramos $\varphi/J = 0,5$ e os valores da amplitude de *hopping* que resultam em diferentes fases para o estado fundamental.

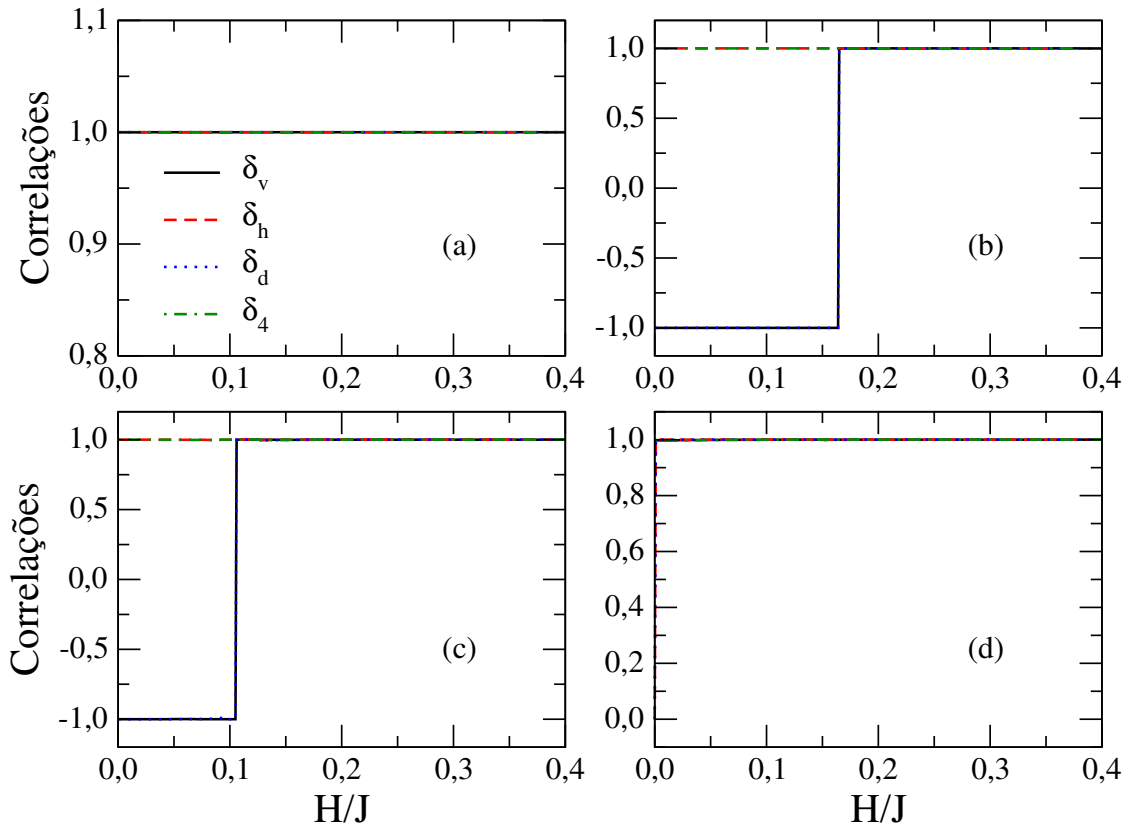
Para $t/J = 1,0$, vemos que H_{2eff} decresce monotonicamente com a temperatura do sistema, a partir de seu valor máximo em $k_B T/J = 0$, como mostrado na figura 5.7(a). Aqui observa-se ainda que H_{2eff} é muito menor do que o valor do campo externo aplicado. Este comportamento persiste para $t/J = 2,0$, mas com uma redução no valor máximo de H_{2eff} , como é exibido na figura 5.7(b). Desta forma, não há uma distinção significativa para o comportamento de H_{2eff} nas fases ferromagnética e antiferromagnética. Um cenário diferente é visto quando a fase do estado fundamental é paramagnética não saturada, como mostram as figuras 5.7(c) e (d). Para $t/J = 3,0$ e $t/J = 4,0$, o valor de H_{2eff} é nulo em $k_B T/J = 0$, atingindo um valor máximo numa temperatura finita, em decorrência das flutuações térmicas. Contudo, notamos que este valor máximo diminui sensivelmente quando a amplitude de *hopping* é aumentada.

5.3 Cálculo das Correlações

Nesta seção, vamos analisar os efeitos do campo magnético externo sobre as correlações quânticas entre os spins, fixando $\varphi/J = 0,5$. Inicialmente, vamos analisar as correlações vertical (δ_v), horizontal (δ_h), diagonal (δ_d) e de quatro spins (δ_4) em função do campo magnético externo, para $k_B T/J \rightarrow 0$. É importante ter em mente que correlações positivas indicam que os pares de spins ou a quadra de spins estão alinhados no mesmo sentido, enquanto correlações negativas indicam que spins alinhados em sentidos opostos. Na figura 5.8, são apresentadas as correlações, calculadas para diferentes valores da amplitude de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Para $t/J = 1,0$, as quatro correlações assumem o valor unitário, como era de se esperar para o estado ferromagnético. Já para $t/J = 2,0$, é esperada uma transição de fase do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético à medida que o campo magnético externo cresce. Essa mudança fica evidente pelo fato das correlações vertical e diagonal mudarem de sinal em $H/J = 0,165$, enquanto as correlações horizontal e de quatro spins

assumem um valor unitário, como mostra a figura 5.8(b). A mesma mudança de sinal é observada para as correlações vertical e diagonal para $t/J = 3,0$, quando o campo externo é $H/J = 0,105$, como apresentado na figura 5.8(c). No entanto, temos aqui uma transição de fase do estado antiferromagnético para o estado paramagnético não saturado. Para $t/J = 4,0$, temos que as correlações horizontal e diagonal são nulas a campo externo nulo crescendo abruptamente quando o campo magnético é aplicado, atingindo rapidamente o valor unitário, como mostra a figura 5.8(d).

Figura 5.8: Correlações vertical, horizontal, diagonal e de quatro spins em função do campo externo aplicado, para $\varphi/J = 0,5$ e $k_B T/J = 0$. Diferentes valores para amplitude de *hopping* foram considerados: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$.

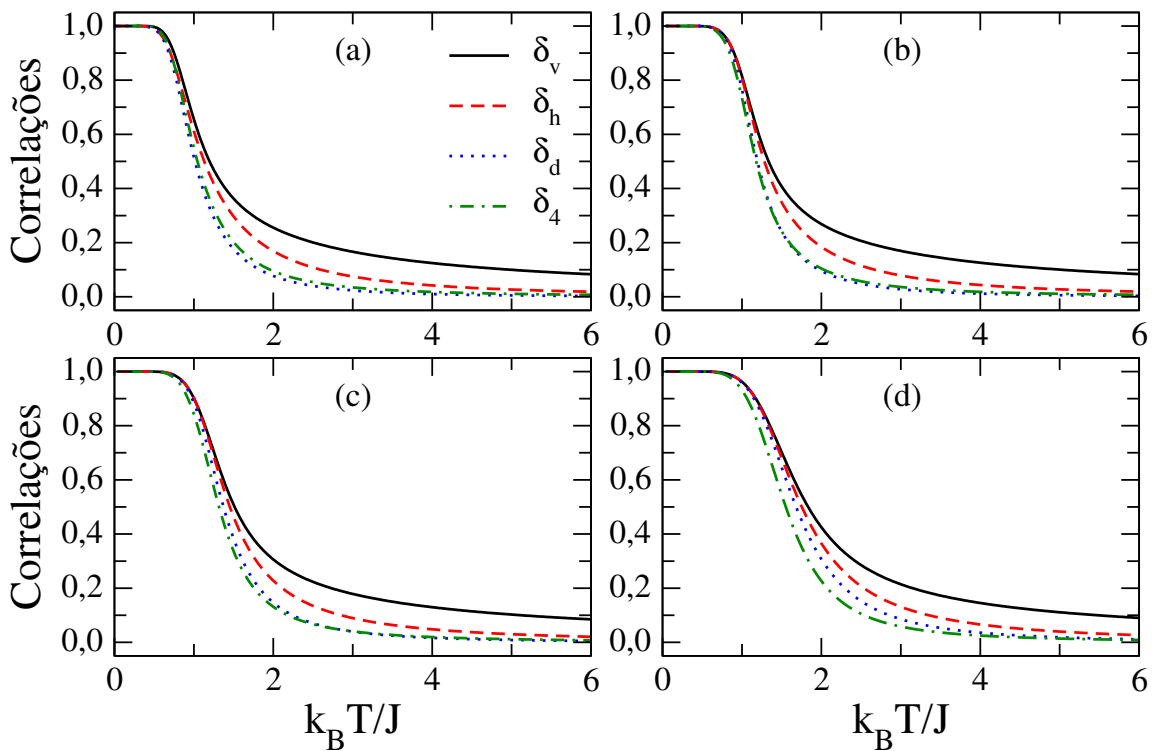


Fonte: Autora, 2016.

A partir de agora, faremos a análise das correlações em função da temperatura para diferentes valores do campo externo aplicado. Esta análise nos permitirá determinar as faixas de temperatura onde ocorrem frustrações. Mais uma vez, vamos considerar o caso em que $\varphi/J = 0,5$. No entanto, vamos considerar apenas alguns valores representativos para a amplitude de *hopping*.

Na figura 5.9, é apresentada a dependência térmica das correlações vertical (δ_v), horizontal (δ_h), diagonal (δ_d) e de quatro spins (δ_4) para diferentes valores do campo magnético externo, com $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 0,5$: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$. Conforme podemos ver, todas as correlações partem do valor unitário em $k_B T/J = 0$, tendendo a zero no limite em que $k_B T/J \rightarrow \infty$. Como vimos, o estado fundamental corresponde a uma fase ferromagnética para todos os valores de H/J . Desta forma, não há frustração no sistema para os parâmetros avaliados neste caso.

Figura 5.9: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 0,5$, considerando diferentes valores para o campo magnético aplicado: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$.

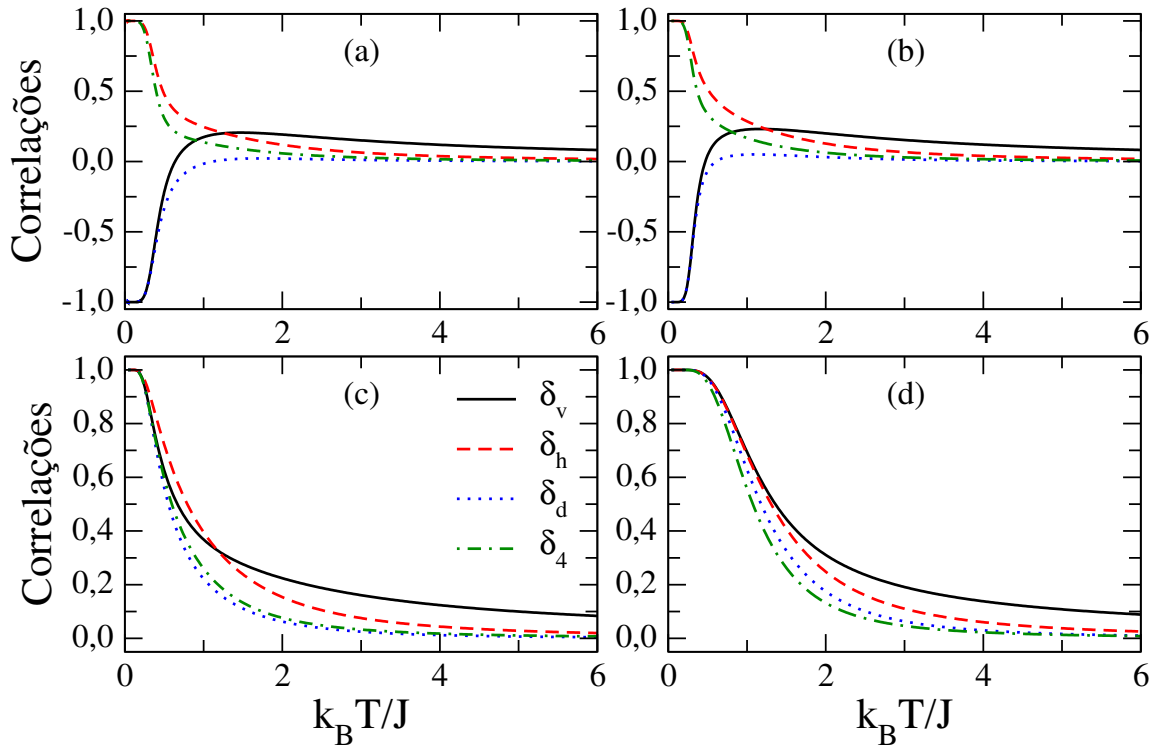


Fonte: Autora, 2016.

As correlações em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 2,0$ são exibidas na figura 5.10. Mais uma vez, diferentes valores do campo magnético externo foram analisados: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$. Para $H/J = 0,0$ e $H/J = 0,1$, percebemos que as correlações vertical e diagonal partem de -1 em $k_B T/J = 0$, enquanto as correlações horizontal e de quatro spins partem de $+1$, como mostram as figuras 5.10(a) e (b). Esta configuração é correspondente à fase

antiferromagnética. Em uma certa temperatura, a correlação vertical troca de sinal, assumindo valores positivos, enquanto a correlação diagonal muda de sinal apenas em uma temperatura um pouco mais elevada. Neste intervalo de temperatura em que o produto $\delta_h \cdot \delta_v \cdot \delta_d < 0$, a ordem magnética local é frustrada. Contudo, vemos que o intervalo de temperatura em que a ordem é frustrada é menor em $H/J = 0,1$ do que para $H/J = 0,0$. A partir da temperatura em que $\delta_h \cdot \delta_v \cdot \delta_d > 0$, a ordem local passa a ser ferromagnética, pois a correlação diagonal passa a ser positiva. Para $H/J > 0,1$, vemos que as correlações apresentam um comportamento típico de uma ordem ferromagnética, indo a zero no limite em $k_B T/J \rightarrow \infty$, como mostram as figuras 5.10(c) e (d).

Figura 5.10: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 2,0$, considerando diferentes valores para o campo magnético aplicado: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$.

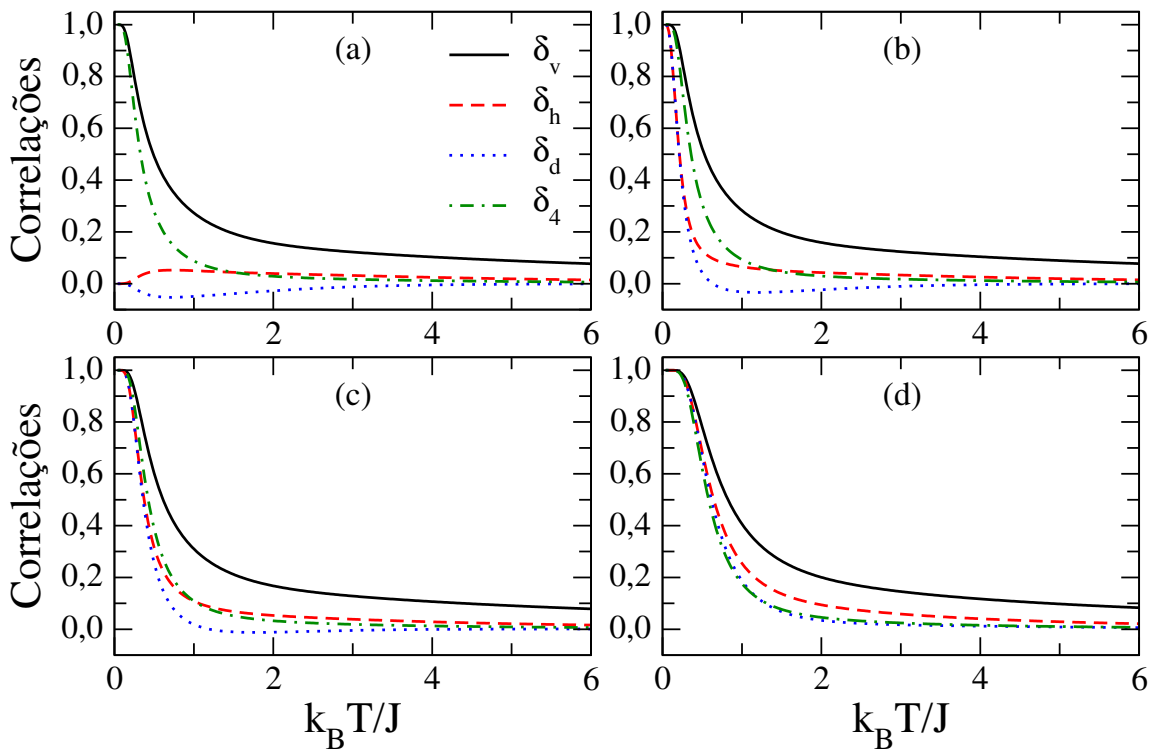


Fonte: Autora, 2016.

As correlações em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 5,0$ são exibidas na figura 5.11. Os valores do campo magnético são: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$. Na figura 5.11(a), observamos que a correlação diagonal assume valores negativos em um certo intervalo de temperaturas, enquanto as outras

correlações são sempre positivas para campo nulo, indicando a existência de um regime frustrado neste intervalo. Para $H/J = 0,1$, vemos que o regime frustrado ocorre numa faixa de temperaturas mais elevada, uma vez que a correlação diagonal troca de sinal em duas temperaturas distintas, como mostra a figura 5.11(b). Assim, há a ocorrência de dois regimes ferromagnéticos em diferentes faixas de temperaturas. Para $H/J = 0,2$, este comportamento persiste, mas com o intervalo de ocorrência do regime frustrado se tornando menor, como verifica-se na figura 5.11(c). Para $H/J = 0,4$, observamos que as correlações são positivas em todas as temperaturas, apresentando o comportamento típico de uma ordem local ferromagnética, como é apresentado na figura 5.11(d).

Figura 5.11: Dependência térmica das correlações para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 5,0$, considerando diferentes valores para o campo magnético aplicado: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,2$ e (d) $H/J = 0,4$.

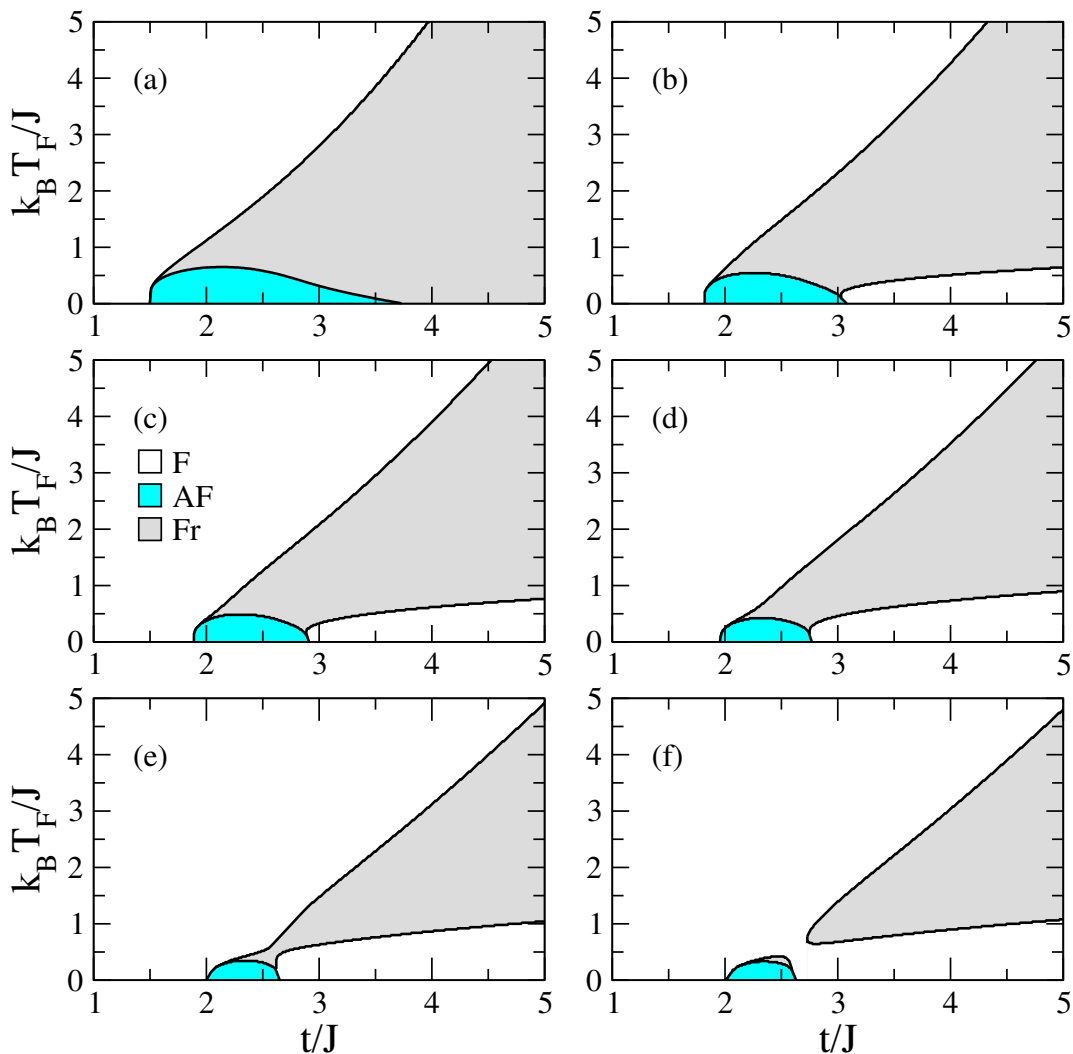


Fonte: Autora, 2016.

5.4 Diagrama de frustração

A dependência térmica das correlações revelou que o campo magnético externo pode suprimir a ocorrência do regime frustrado, no caso em que $\varphi/J = 0,5$. Com o objetivo de esclarecer este fenômeno, vamos analisar o comportamento do diagrama de frustração quando o valor do campo magnético externo é variado

Figura 5.12: Diagramas de frustração para $\varphi/J = 0,5$, considerando diferentes valores do campo magnético externo: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,125$, (d) $H/J = 0,150$, (e) $H/J = 0,175$ e (f) $H/J = 0,2$.



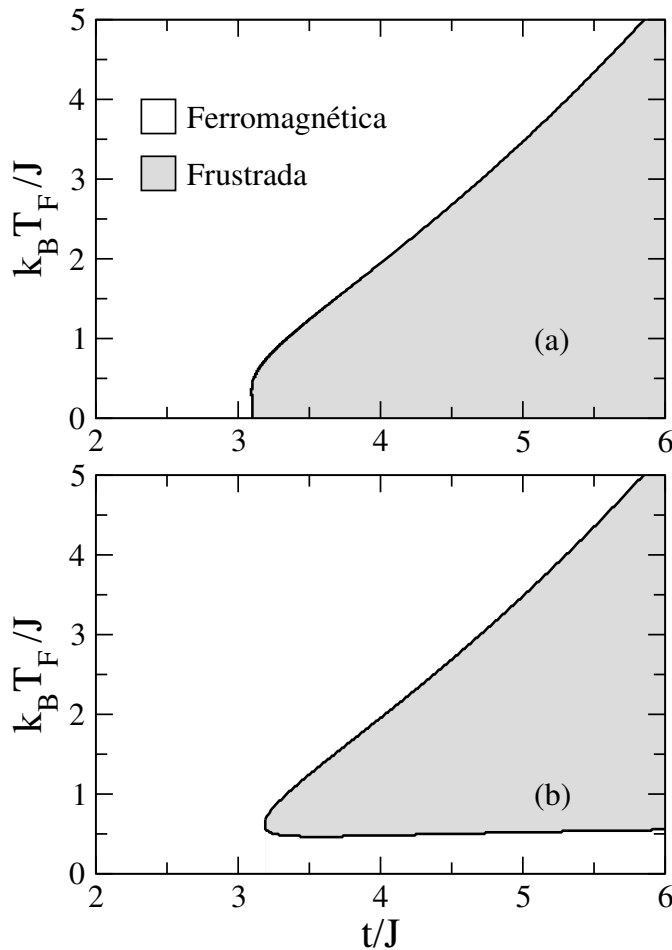
Fonte: Autora, 2016.

A figura 5.12 mostra os diagramas de frustração para $\varphi/J = 0,5$, para diferentes valores do campo magnético externo: (a) $H/J = 0,0$, (b) $H/J = 0,1$, (c) $H/J = 0,125$, (d) $H/J = 0,150$, (e) $H/J = 0,175$ e (f) $H/J = 0,2$. Como podemos notar, o aumento do

campo externo tende a reduzir as faixas de temperaturas e de valores para a amplitude de *hopping* em que ordem local antiferromagnética existe. Além disso, vemos o surgimento de uma ordem ferromagnética em baixa temperatura e para altos valores da amplitude de *hopping*, mesmo para um pequeno valor de campo externo. À medida que o campo externo é aumentado, há uma redução gradativa dos regimes antiferromagnético e frustrado, até que haja a coalescência das duas faixas de ocorrência da ordem ferromagnética. Para $H/J > 0,25$ (não mostrado), foi observada a extinção dos regimes antiferromagnético e frustrado.

- Frustração para $\varphi/J = 1,0$

Figura 5.13: Diagramas de frustração para $\varphi/J = 1,0$, considerando dois valores do campo magnético externo: (a) $H/J = 0$ e (b) $H/J = 0,01$.



Fonte: Autora, 2016.

Como foi discutido anteriormente, o comportamento dos acoplamentos efetivos e das

correlações para $\varphi/J = 1,0$ é idêntico ao observado para $\varphi/J = 0,5$, quando o valor da amplitude de *hopping* é alto o suficiente para suprimir a ordem antiferromagnética. No entanto, é útil destacar como o diagrama de frustração é afetado pelo campo magnético externo quando $\varphi/J = 1,0$, como mostra a figura 5.13. Aqui vemos que um pequeno valor de campo magnético ($H/J = 0,01$) é suficiente para induzir uma mudança significativa no diagrama de frustração, com uma redução drástica da faixa de temperaturas e de amplitudes de *hopping* em que há a observação do regime frustrado.

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que o campo magnético desempenha um papel importante sobre as propriedades magnéticas do estado fundamental, bem como sobre o diagrama de frustração do sistema. Esta rica fenomenologia pode se refletir sobre as propriedades termodinâmica deste sistema. No próximo capítulo, vamos dar ênfase à análise das propriedades termodinâmicas da cadeia dupla formada por spins híbridos.

6

Cadeias duplas de spins híbridos - propriedades termodinâmicas

Nos dois capítulos anteriores, foram estudados os diagramas de fase para o estado fundamental do modelo de uma cadeia dupla formada por spins híbridos, analisando o papel desempenhado pelos parâmetros do modelo, tais como a amplitude de *hopping*, o acoplamento ferromagnético de troca e o campo magnético aplicado. Mais especificamente, foram feitas análises dos acoplamentos efetivos entre os spins, dos campos efetivos, das correlações e dos diagramas de frustração do sistema. A partir de agora, iremos dedicar nossa atenção para as principais funções termodinâmicas do nosso modelo. Nosso estudo abrangerá inicialmente a magnetização, o calor específico e a susceptibilidade magnética. Posteriormente, iremos fazer um estudo sobre o efeito magnetocalórico nesse sistema analisando o comportamento da entropia.

6.1 Magnetização

Nessa seção, vamos realizar o estudo sobre a magnetização do sistema, considerando diferentes parâmetros para o modelo. Serão investigadas a magnetização total por spin da plaqueta, m , a magnetização por spin de Ising, m_{is} , e a magnetização por spin itinerante, m_{it} , permitindo uma melhor compreensão da participação de cada tipo de spin na magnetização. Estas magnetizações são definidas como:

$$\begin{aligned}
m &= \frac{k_B T}{4N} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial H} \right) , \\
m_{is} &= \langle S_z \rangle / 2 , \\
m_{it} &= 2m - m_{is} .
\end{aligned} \tag{6.1}$$

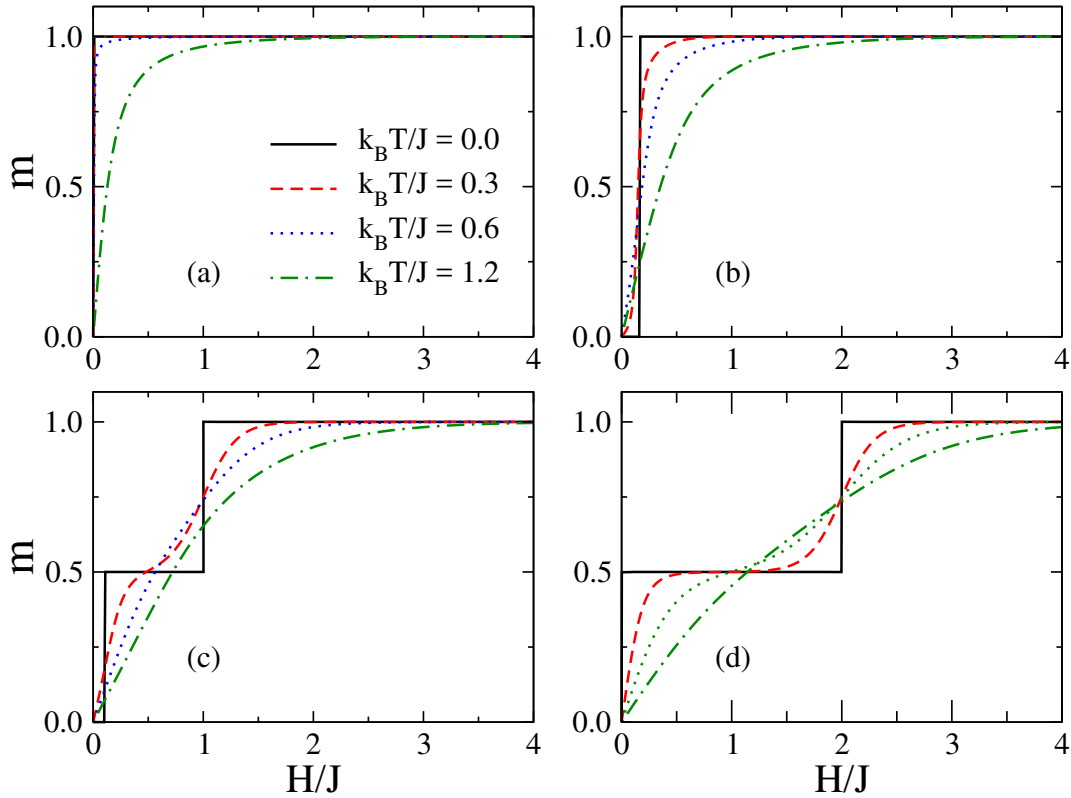
Aqui, N é o número de plaquetas da cadeia e Z é a função de partição do sistema, definida na equação 4.9. $\langle S_z \rangle$ é o valor médio da componente z do spin total de Ising em uma plaqueta.

6.1.1 Acoplamento ferromagnético: $\varphi/J = 0,5$

Vamos analisar a partir de agora a magnetização da cadeia dupla de spins híbridos, fixando o acoplamento ferromagnético entre as cadeias em $\varphi/J = 0,5$. Como vimos no capítulo anterior, o diagrama de fases neste caso apresenta três fases distintas, dependendo dos valores de campo magnético e da amplitude de *hopping*: antiferromagnética, ferromagnética e paramagnética não-saturada.

Na figura 6.1, temos as magnetizações totais por spin em função do campo magnético H , calculadas em diferentes valores de temperatura. Os valores de amplitudes de *hopping* utilizados em 6.1 foram: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Na figura 6.1(a), a magnetização total em função do campo magnético externo apresenta o valor unitário, indicando que todos os spins estão alinhados na mesma direção para qualquer valor de campo aplicado. Isto é corroborado pelo diagrama de fases apresentado anteriormente na figura 5.3, pois, para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 1,0$, o estado de menor energia é ferromagnético. Na figura 6.1(b), o valor da amplitude de *hopping* é $t/J = 2,0$. Para este valor de amplitude de *hopping*, o diagrama de fases em $k_B T/J = 0$ estabelece que o estado fundamental é antiferromagnético quando $H/J < 0,165$, tornando-se ferromagnético quando o campo aplicado é maior que este valor. Assim, a magnetização por spin é nula para pequenos valores de campo, conforme o esperado para a fase antiferromagnética. Após um pequeno aumento no valor do campo, a magnetização cresce

Figura 6.1: Magnetização total por spin em função do campo magnético externo para diferentes valores de temperatura. O parâmetro de acoplamento ferromagnético entre as cadeias foi fixado em $\varphi/J = 0,5$. As amplitudes de *hopping* usadas foram: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Os estados fundamentais correspondentes aos valores de magnetizações 0, 1/2 e 1 são, respectivamente, antiferromagnético, paramagnético não saturado e ferromagnético.



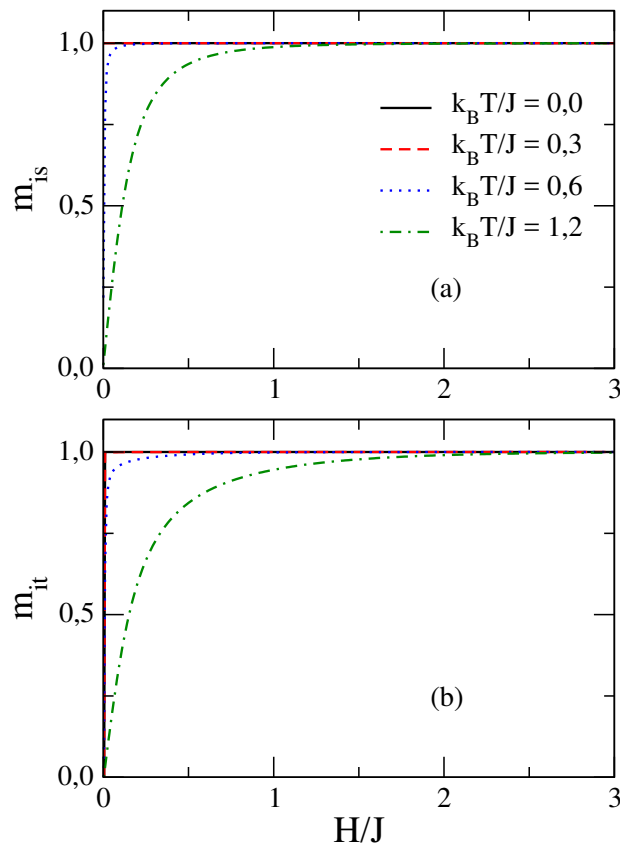
Fonte: Autora, 2016.

até atingir o valor unitário, que corresponde ao valor de magnetização esperado para um estado ferromagnético. Na figura 6.1(c) temos $t/J = 3,0$ e, de acordo com o diagrama de fases em $k_B T/J = 0$, temos três possíveis estados fundamentais: antiferromagnético, paramagnético não saturado e ferromagnético, que são observadas nesta ordem à medida que o campo magnético aplicado aumenta. Assim, a magnetização por spin assume inicialmente um valor nulo para valores de campo menores que aproximadamente $H/J = 0,10$, atingindo um platô de magnetização de 1/2 da magnetização de saturação no intervalo $0,1 < H/J < 1,0$. Em $H/J = 1,0$, magnetização atinge o valor de saturação. Na figura 6.1(d), o valor da amplitude de *hopping* é $t/J = 4,0$ e o estado fundamental é paramagnético não saturado para $H/J < 2,0$, com o estado de menor energia se tornando ferromagnético quando $H/J > 2,0$. Inicialmente então, temos um platô de magnetização

de $1/2$ da magnetização de saturação para o estado paramagnético e uma magnetização de 1 para o estado ferromagnético. Em todas as quatro figuras, vemos que, em temperatura nula, as transições são de primeira ordem, caracterizadas pelas descontinuidades nas curvas de magnetização. À medida que a temperatura aumenta, as curvas são suavizadas devido à competição entre as flutuações térmicas, que tendem a desorganizar o sistema. Por outro lado, a aplicação do campo magnético externo tende a alinhar os spins. Esta competição retarda a saturação da magnetização, sendo necessária a aplicação de valores maiores de campo magnético. Em alguns casos, para valores baixos de temperatura ainda é possível ver a existência do platô, porém mais estreito que o platô em temperatura nula.

Na sequência, vamos analisar as magnetizações por spin em função do campo aplicado, mas fazendo a distinção entre os spins dos elétrons localizados e dos elétrons itinerantes, permitindo mensurar a participação de cada tipo de spin na magnetização.

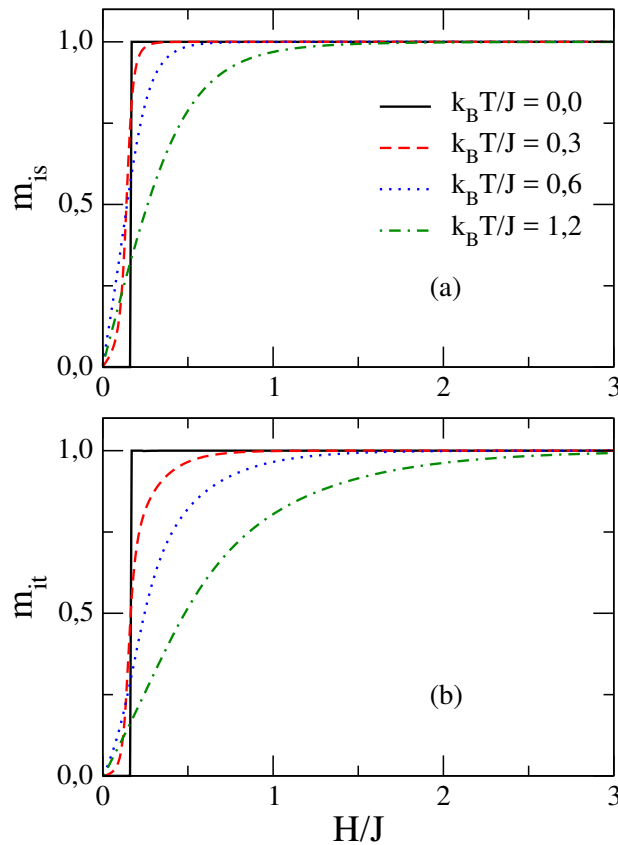
Figura 6.2: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 1,0$.



Fonte: Autora, 2016.

Na figura 6.2, são mostradas as magnetizações por spin de Ising e por spin itinerante para diferentes temperaturas, com $t/J = 1,0$. Como podemos notar, as magnetizações atingem o valor unitário para quaisquer valores do campo magnético aplicado em $k_B T/J = 0$, conforme já era de se esperar pois a magnetização total por spin também atinge o valor unitário para $t/J = 1,0$ e $\varphi/J = 0,5$. Assim como na magnetização total, o campo magnético necessário para que haja saturação em m_{is} e m_{it} tende a crescer quando a temperatura do sistema aumenta.

Figura 6.3: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 2,0$.

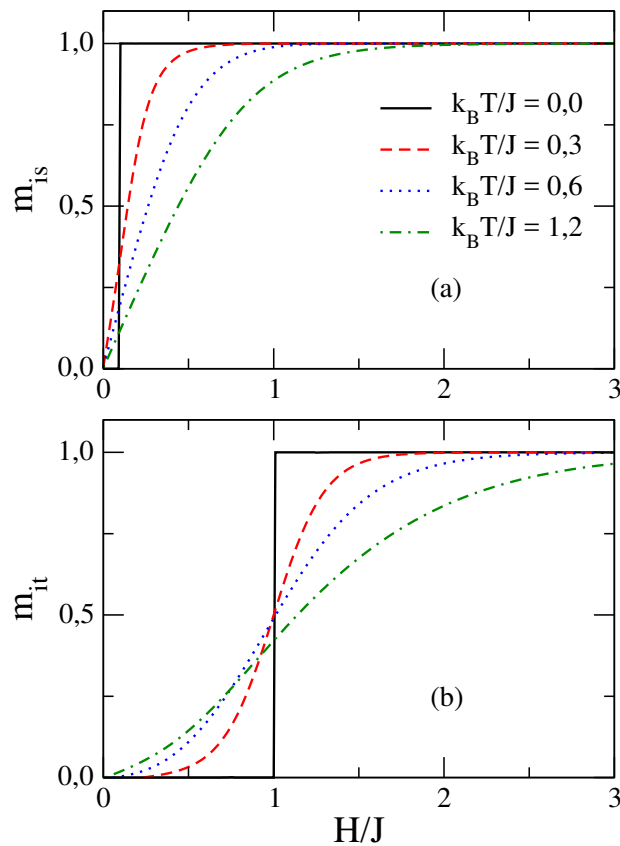


Fonte: Autora, 2016.

As magnetizações por spin de Ising e por spin itinerante são mostradas na figura 6.3, considerando $t/J = 2,0$. Como podemos notar, as contribuições dos dois tipos de spins para a magnetização total são semelhantes. Tanto para os spins de Ising e para os spins itinerantes, a magnetização parte do valor que corresponde ao estado antiferro-

magnético, atingindo o valor de saturação em $k_B T/J = 0$ quando $H/J = 0,165$, onde o estado fundamental passa a ser ferromagnético. Para $k_B T/J > 0$, vemos que a saturação da magnetização dos spins itinerantes tende a ocorrer em valores de campo magnéticos maiores do que o observado para a saturação da magnetização dos spins de Ising.

Figura 6.4: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 3,0$.

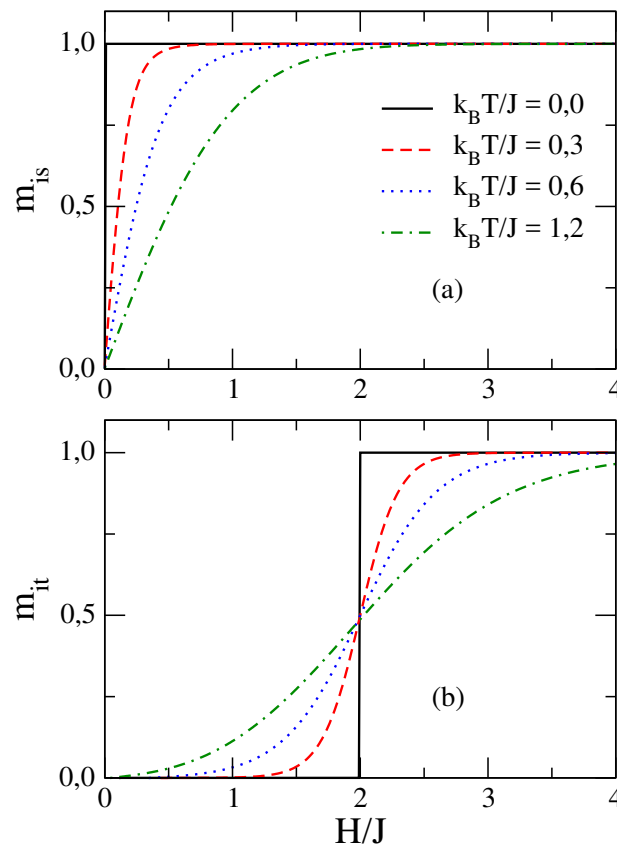


Fonte: Autora, 2016.

Na figura 6.4, as magnetizações por spin de Ising e por spin itinerante para $t/j = 3,0$. Em $k_B T/J = 0$, podemos ver claramente na figura 6.4(a) que os spins de Ising atingem a magnetização de saturação em $H/J = 0,10$, enquanto os spins itinerantes só atingem essa saturação em $H/J = 1,0$, como mostra a figura 6.4(b). Por este motivo, a magnetização total por spin apresenta um platô $1/2$ para valores de campo magnético no intervalo $0,1 \leq H/J \leq 1,0$. Isto significa que a mudança de fase de antiferromagnético para paramagnético não saturado se dá pelo alinhamento dos spins de Ising ao longo da direção do

campo externo, enquanto os spins itinerantes permanecem alinhados antiparalelamente. Já a mudança de fase de paramagnético não saturado para ferromagnético se dá devido ao alinhamento ferromagnético dos spins itinerantes, que ocorre para $H/J > 1,0$. Em valores de campo muito baixos, as magnetizações para os dois tipos de spins é nula em todas as temperaturas, uma vez que o estado fundamental é antiferromagnético. Mais uma vez, há o aumento do campo magnético em que ocorre a saturação das magnetizações por spin de Ising e por spin itinerante, quando a temperatura do sistema aumenta.

Figura 6.5: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 4,0$.



Fonte: Autora, 2016.

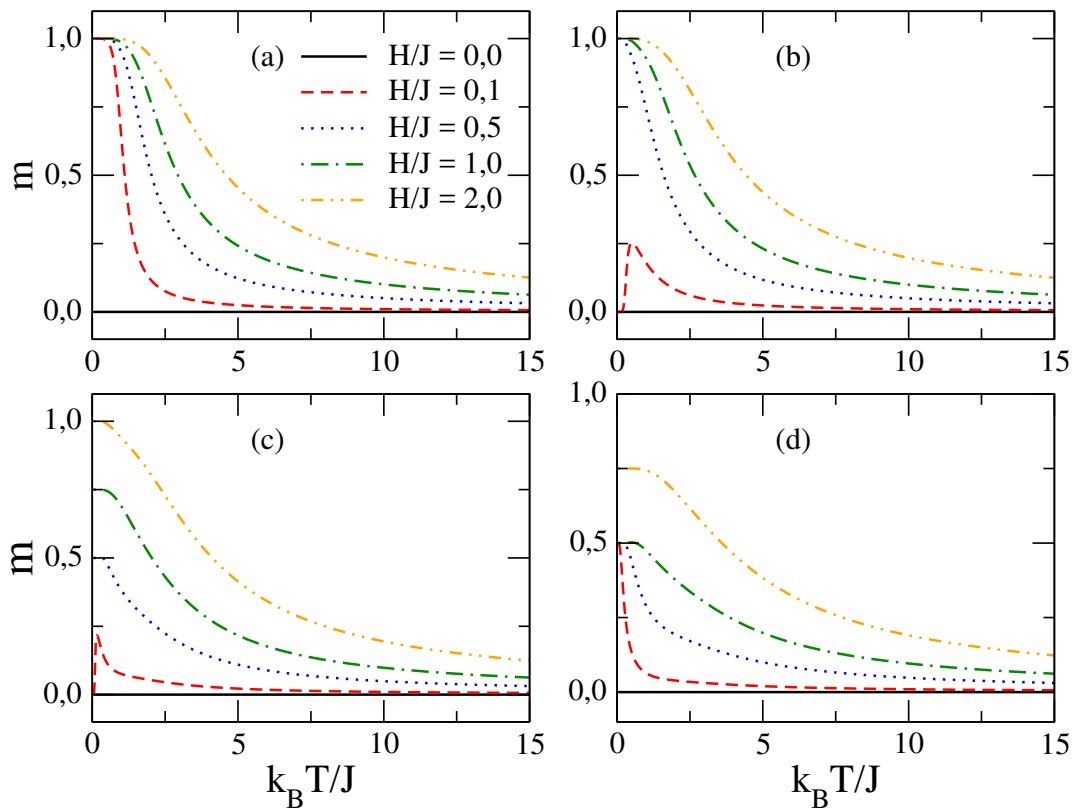
Na figura 6.5, são mostradas as magnetizações por spin de Ising e por spin itinerante para $t/j = 4,0$. Em $k_B T/J = 0$, percebe-se que a magnetização por spin de Ising atinge o valor de saturação para qualquer valor do campo magnético, como mostra a figura 6.5(a). Por outro lado, observa-se na figura 6.5(b) que a magnetização para os spins itinerantes

é nula para $H/J < 2,0$, atingindo o valor de saturação quando $H/J \geq 2,0$. Isto explica o platô de $1/2$ na magnetização total em $k_B T/J = 0$, para valores de campo externo menores que $H/J = 2,0$, onde o estado fundamental é paramagnético não saturado. Acima deste valor de campo, temos o estado ferromagnético, no qual os spins itinerantes se tornam alinhados paralelamente.

Efeitos térmicos sobre a magnetização

Agora, vamos analisar o comportamento da magnetização em função da temperatura da escada de spins com $\varphi/J = 0,5$, para diferentes valores de campo magnético aplicado. Serão considerados os mesmos valores para amplitude de *hopping* das figuras anteriores.

Figura 6.6: Magnetização total por spin em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado, com $\varphi/J = 0,5$. Os valores das amplitudes de *hopping* são: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$.



Fonte: Autora, 2016.

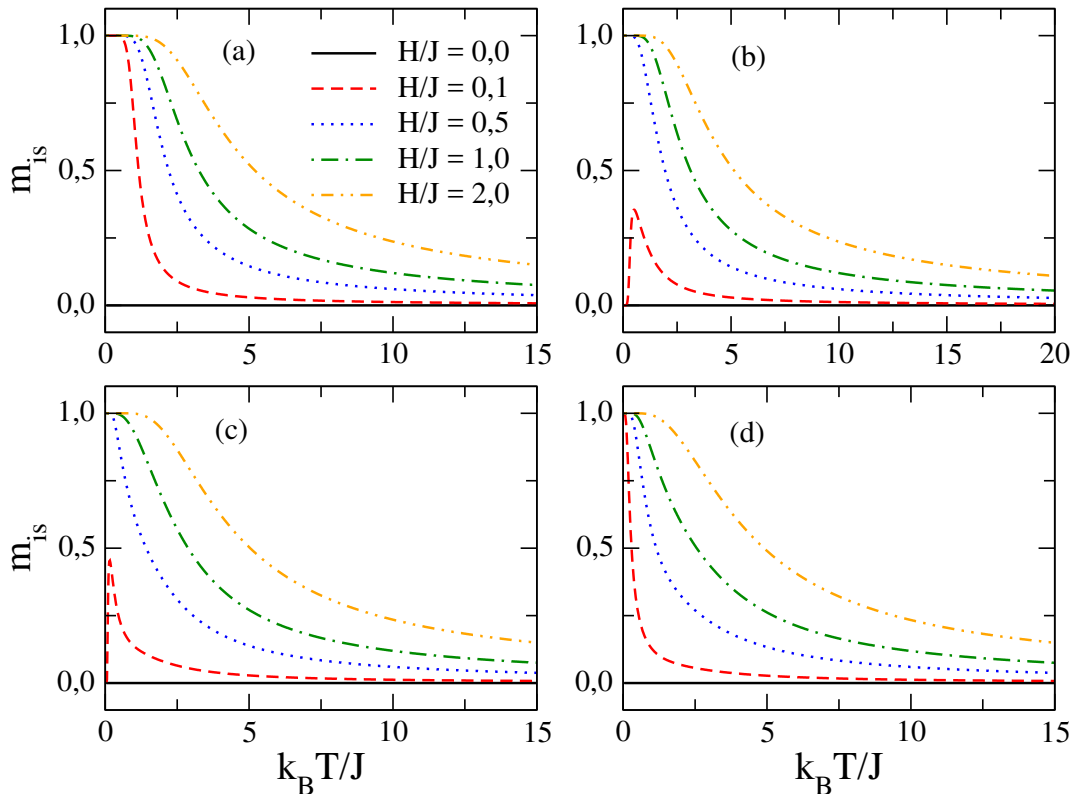
Na figura 6.6, temos as magnetização total por spin de uma plaqueta, para diferentes valores de amplitude de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$, e (d) $t/J = 4,0$

em (d). Em todas as figuras, vemos que a magnetização total é nula em campo nulo. Para $t/J = 1, 0$, o estado fundamental na presença de campo é ferromagnético. Assim, a magnetização possui valor unitário em campos não nulos quando $k_B T \rightarrow 0$, como mostra a figura 6.6(a). À medida que a temperatura cresce, vemos que a magnetização decresce monotonicamente para todos os valores de campo aplicado. Contudo, há um aumento na faixa de temperaturas onde a magnetização é saturada quando o campo magnético externo é aumentado. Para $t/J = 2, 0$, o estado fundamental na presença de campo é antiferromagnético, de maneira que a magnetização é nula para $H/J = 0, 1$ quando $k_B T/J \rightarrow 0$, conforme a figura 6.6(b). Isto se deve ao fato da transição da fase antiferromagnética para ferromagnética ocorrer apenas para um campo em torno de $H/J = 0, 165$. À medida que a temperatura aumenta, nota-se que a magnetização para o campo $H/J = 0, 1$ passa por um valor máximo, indo a zero em altas temperaturas. Este pico ocorre devido às flutuações térmicas na orientação dos spins, fazendo com que a magnetização de uma plaqueta seja não nula a temperaturas finitas, mesmo quando o estado fundamental é antiferromagnético. A presença de um campo pequeno favorece o alinhamento ao longo de sua direção, resultando numa magnetização média não nula do sistema. Para valores de campo acima do limiar $H/J = 0, 165$, vemos que magnetização decresce monotonicamente a partir do seu valor de saturação em $k_B T/J \rightarrow 0$.

Um comportamento similar é observado na figura 6.6(c) para o campo $H/J = 0, 1$, cujo estado fundamental ainda é antiferromagnético. Para o campo $H/J = 0, 5$, o estado fundamental agora é paramagnético não saturado, resultando numa magnetização total por spin de $1/2$, em $k_B T \rightarrow 0$. Para um campo $H/J = 1, 0$, o estado fundamental é ferromagnético e, portanto, a magnetização possui valor unitário para $k_B T \rightarrow 0$. A transição da fase paramagnética não saturada para a fase ferromagnética ocorre no campo $H/J = 1, 0$. Neste valor de campo, em $k_B T \rightarrow 0$, é possível observar que a magnetização assume o valor $3/4$, um valor intermediário entre as magnetizações dos estados paramagnético e ferromagnético, que se deve à degenerescência destes estados. Na figura 6.6(d), temos amplitude de *hopping* $t/J = 4, 0$ e, para este parâmetro, temos a fase paramagnética para campos menores que $H/J = 2, 0$. Assim, a magnetização é de $1/2$ para valores de

campo abaixo deste valor de campo. No campo onde a transição ocorre, temos novamente um valor intermediário de magnetização equivalente a $3/4$ em baixas temperaturas.

Figura 6.7: Magnetização por spin de Ising em função da temperatura para diferentes valores de campo e amplitudes de *hopping* para $\varphi/J = 0,5$. Os valores das amplitudes de *hopping* são: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$.

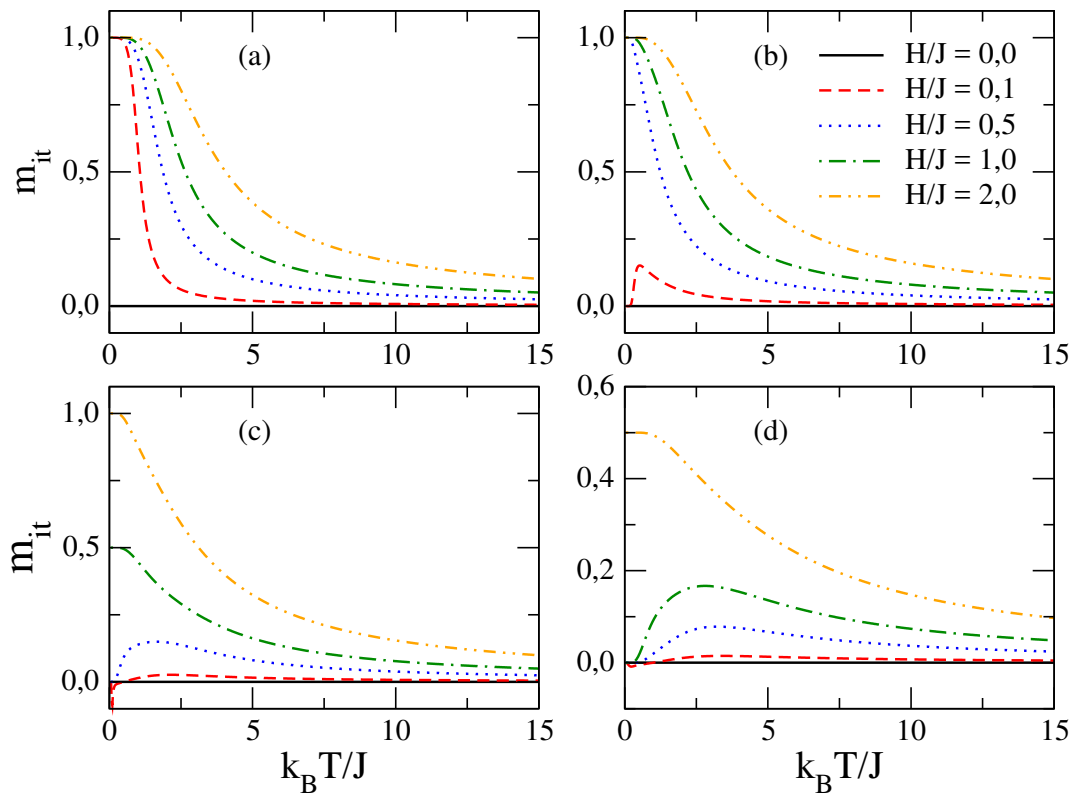


Fonte: Autora, 2016.

Vamos analisar agora separadamente as contribuições dos spins nodais e dos spins intersticiais para a magnetização da cadeia dupla. Na figura 6.7, são apresentadas as magnetizações por spin de Ising, utilizando os mesmos valores para a amplitude de *hopping* da figura anterior. Para $t/J = 1,0$, a magnetização por spin de Ising parte do valor de saturação em $k_B T \rightarrow 0$, decrescendo de forma monótona para todos os valores de campo investigados, exceto a campo nulo. Isto se deve ao fato do estado fundamental ser ferromagnético para este valor da amplitude de *hopping*, em $k_B T \rightarrow 0$. Nas figuras 6.7(b) e (c), são mostradas as magnetizações por spin de Ising para as amplitudes de *hopping* $t/J = 2,0$ e $t/J = 3,0$, respectivamente. Em ambos os casos, a magnetização permanece nula para qualquer temperatura em campo nulo, uma vez que o estado fundamental é

antiferromagnético para estes valores da amplitude de *hopping*. Para o valor de campo de $H/J = 0,1$, vemos que a magnetização parte de zero em $k_B T/J \rightarrow 0$, mas passa por um máximo antes de ir a zero quando a temperatura aumenta. Este comportamento é similar ao observado para a magnetização total, apresentado na figura 6.6(b). O motivo deste pico é o mesmo: as flutuações térmicas tendem a girar os spins, mas com o campo magnético favorecendo o alinhamento paralelo ao mesmo. Já para os maiores valores do campo magnético aplicado, é possível notar que a magnetização por spin de Ising parte do valor unitário em $k_B T/J \rightarrow 0$, decrescendo com a temperatura. Para $t/J = 4,0$, observa-se que a magnetização parte do valor unitário em $k_B T \rightarrow 0$ para qualquer valor de campo não nulo, indo a zero no limite de altas temperaturas, como exibido na figura 6.7(d).

Figura 6.8: Magnetização por spin itinerante em função da temperatura para diferentes valores da amplitudes de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Diferentes valores do campo magnético foram considerados.



Fonte: Autora, 2016.

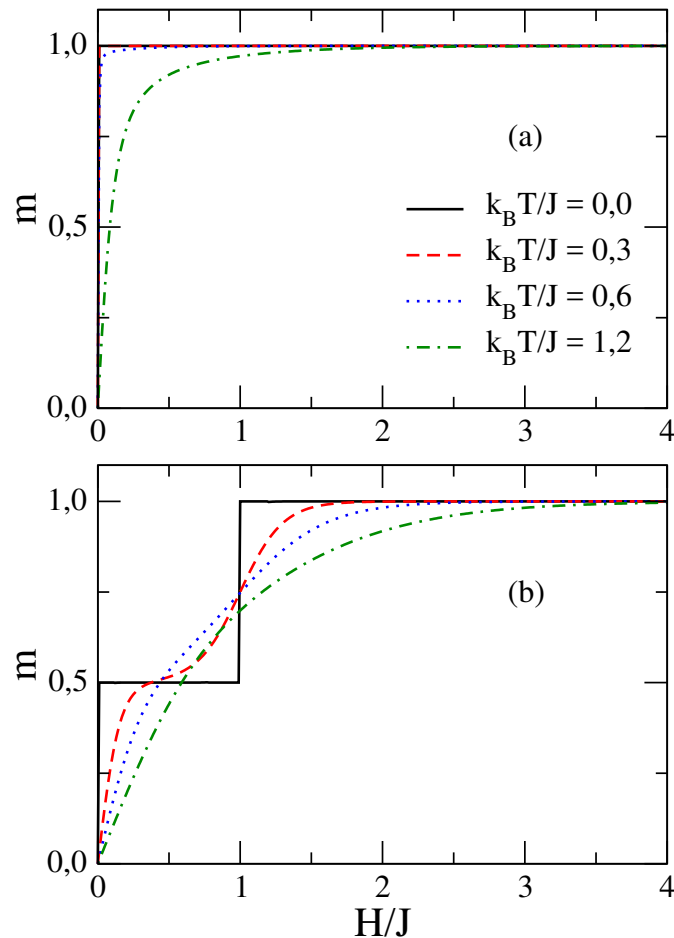
As magnetizações em função da temperatura para os spins itinerantes, considerando

diferentes valores da amplitude de hopping, são exibidas na figura 6.8. Para $t/J = 1, 0$, a magnetização por spin itinerante assume o valor unitário em $k_B T/J \rightarrow 0$, exceto a campo nulo. O caso em que $t/J = 2, 0$ é apresentado na figura 6.8(b). Nela, vemos que a magnetização por spin itinerante apresenta o valor unitário para os maiores valores de campo magnético investigados. Isto se deve ao fato da transição da fase antiferromagnética para a fase ferromagnética ocorrer para $H/J = 0, 165$. Abaixo deste campo, o estado fundamental é antiferromagnético entre as cadeias, o que resulta numa magnetização nula para estes spins. Mais uma vez, é possível notar um valor máximo para a magnetização dos spins itinerantes em temperatura não nula, quando $H/J = 0, 1$, decorrente das flutuações térmicas na orientação dos spins itinerantes. A configuração em que a amplitude de hopping é $t/J = 3, 0$ é exibida na figura 6.8(c). Para este parâmetro, os estados fundamentais mudam de antiferromagnético para paramagnético não saturado e, finalmente, para ferromagnético com o aumento do campo. Desta forma, a magnetização por spin itinerante é nula para campos abaixo de $H/J = 1, 0$ em $k_B T/J \rightarrow 0$, uma vez que nas fases antiferromagnética e paramagnética não saturada os spins itinerantes ainda estão antiparalelos, de acordo com o diagrama de fases da figura 5.3(a). Nas situações em que $H/J < 1, 0$, vemos novamente que a magnetização por spin itinerante passa por um máximo em decorrência das flutuações térmicas, como descrito anteriormente. Em $H/J = 1, 0$, há a transição da fase paramagnética para ferromagnética no sistema, em decorrência da mudança de alinhamento antiparalelo para paralelo entre os spins itinerantes de uma plaqueta. Uma vez que há a degenerescência entre os estados, a magnetização por spin itinerante é $1/2$ em $k_B T/J \rightarrow 0$. Com isso, a magnetização total por spin assume o valor $3/4$ em $k_B T/J \rightarrow 0$. Para um campo maior, vemos que a magnetização desses spins assume o valor unitário típico para o estado ferromagnético, em concordância com o diagrama de fases. O mesmo comportamento térmico para a magnetização por spin itinerante é observado para $t/J = 4, 0$, como mostra a figura 6.8(d). Neste caso, o limiar de campo magnético da transição da fase paramagnética para ferromagnética no sistema é $H/J = 2, 0$.

6.1.2 Acoplamento ferromagnético: $\varphi/J = 1,0$

A partir de agora, vamos voltar nossa atenção para a magnetização da cadeia dupla de spins híbridos, fixando o acoplamento ferromagnético entre as cadeias em $\varphi/J = 1,0$. Para este valor do acoplamento ferromagnético entre as cadeias, o diagrama de fases apresenta apenas duas fases distintas, dependendo dos valores de campo magnético e da amplitude de *hopping*: ferromagnética e paramagnética não-saturada. Mais uma vez, vamos iniciar nossa análise pela variação da magnetização com o campo magnético aplicado, considerando diferentes valores para a amplitude de *hopping*.

Figura 6.9: Magnetização total por spin em função do campo magnético externo para diferentes valores de temperatura. O parâmetro de acoplamento ferromagnético entre as cadeias foi fixado em $\varphi/J = 1,0$. As amplitudes de *hopping* usadas foram: (a) $t/J = 1,0$ e (b) $t/J = 3,0$. O estado fundamental correspondente ao platô $1/2$ na magnetização é paramagnético não saturado.



Fonte: Autora, 2016.

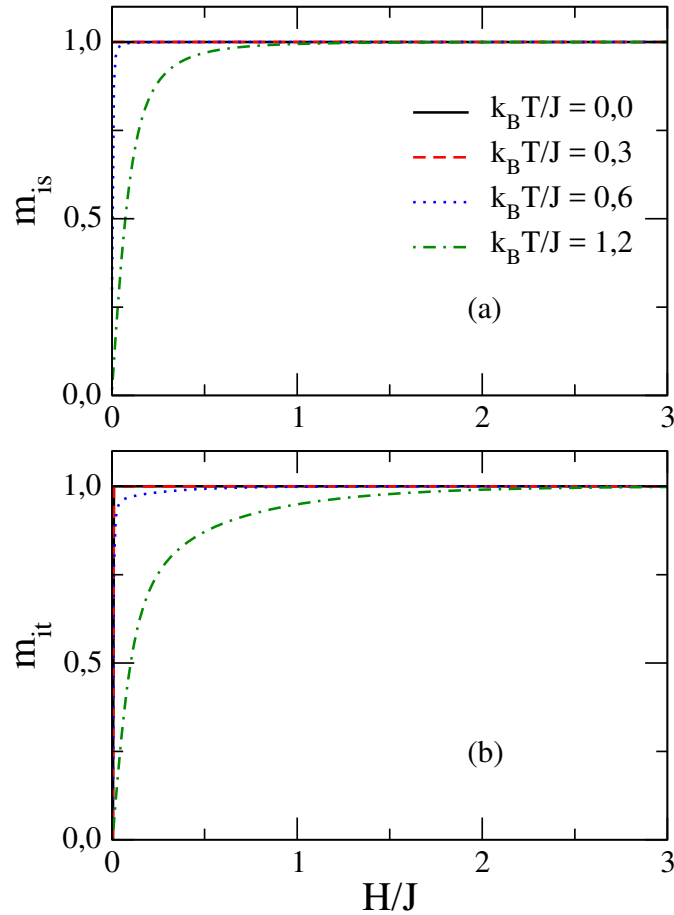
Na figura 6.9, são apresentadas as magnetizações totais por spin em função do campo

magnético aplicado, para diferentes temperaturas e amplitudes de *hopping*. Para $t/J = 1, 0$, o estado fundamental é sempre ferromagnético para quaisquer valores de campo aplicado, portanto, a magnetização por spin apresenta seu valor de saturação em $k_B T/J \rightarrow 0$, como mostra a figura 6.9(a). À medida que a temperatura é aumentada, o campo magnético necessário para atingir a saturação da magnetização total aumenta. A dependência da magnetização com o campo magnético para $t/J = 3, 0$ é exibida na figura 6.9(b). Para este valor de *hopping*, o estado fundamental muda de paramagnético não saturado para ferromagnético quando o campo externo atinge o valor $H/J = 1, 0$. Assim, a magnetização total por spin possui um platô $1/2$ para valores de campo magnético abaixo deste valor de limiar em $k_B T/J \rightarrow 0$. Acima deste valor de campo magnético, a magnetização satura, evidenciando o estado ferromagnético. Novamente, podemos perceber que a transição induzida pelo campo magnético é de primeira ordem $k_B T/J \rightarrow 0$. Mais uma vez, nota-se a suavização das curvas de magnetização com o aumento da temperatura, acompanhada de um estreitamento do platô para $H/J < 1, 0$.

Agora, vamos analisar as contribuições individuais para a magnetização dos spins nodais e intersticiais. Na figura 6.10, são mostradas as magnetizações por spin de Ising (m_{is}) e por spin itinerantes m_{it} como função do campo magnético para $t/J = 1, 0$, calculadas em diferentes temperaturas. Nos dois casos, nota-se que a magnetização atinge o valor de saturação para qualquer amplitude de campo não nula em $k_B T/J \rightarrow 0$, uma vez que o estado fundamental é ferromagnético para $\varphi/J = 1, 0$ e $t/J = 1, 0$. Quando a temperatura é aumentada, há um aumento do campo necessário para atingir a saturação nos dois casos, com a saturação em m_{it} ocorrendo em um valor de campo superior ao necessário para a saturação em m_{is} .

Na figura 6.11, são apresentadas as contribuições individuais para a magnetização dos spin nodais (de Ising) e dos spins intersticiais (itinerantes), em função do campo magnético externo. As magnetizações foram calculadas em diferentes temperaturas, com $t/J = 3, 0$. Neste caso, o estado fundamental corresponde a um estado paramagnético não saturado, com a transição de primeira ordem para o estado ferromagnético em $H/J = 1, 0$. Em $k_B T/J \rightarrow 0$, a magnetização por spin de Ising apresenta o valor de saturação para

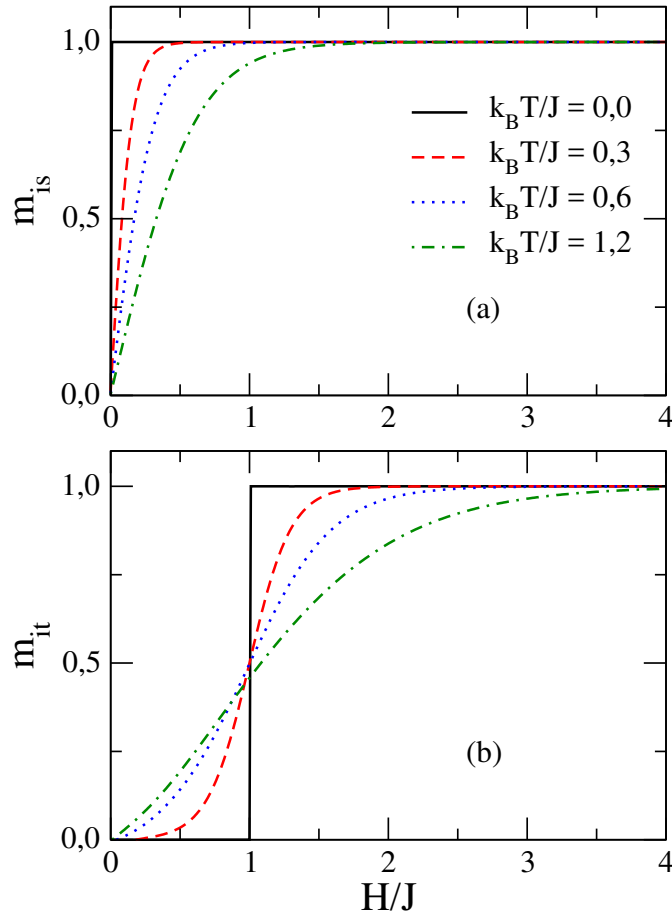
Figura 6.10: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 1,0$.



Fonte: Autora, 2016.

qualquer valor não nulo do campo magnético, pois os spins de Ising encontram-se paralelos ao campo magnético tanto no estado paramagnético, como no estado ferromagnético. Por outro lado, a magnetização por spin itinerante é nula para $H/J < 1,0$, saturando para valores do campo superiores a este limiar em $k_B T/J \rightarrow 0$. Um outra vez, há um aumento do campo necessário para atingir a saturação de m_{is} e m_{it} quando a temperatura é aumentada, com a saturação em m_{it} ocorrendo em um valor maior que o necessário para a saturação de m_{is} .

Figura 6.11: (a) Magnetização por spin de Ising e (b) magnetização por spin itinerante como funções do campo magnético, para diferentes temperaturas. Aqui, a amplitude de *hopping* usada foi $t/J = 3,0$.

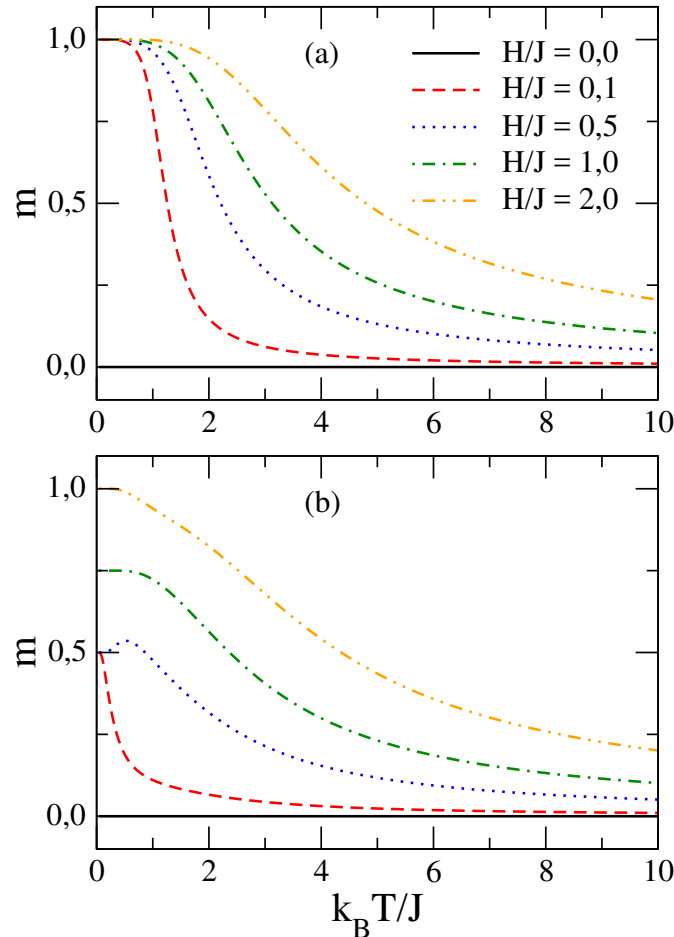


Fonte: Autora, 2016.

Efeitos térmicos sobre a magnetização

Nesta seção, vamos investigar a dependência térmica da magnetização total por spin (m), da magnetização por spin de Ising (m_{is}) e da magnetização por spin itinerante (m_{it}), para o caso em que $\varphi/J = 1,0$. Na figura 6.12, é apresentada a magnetização total por spin em função da temperatura, considerando diferentes valores do campo magnético aplicado. Para $t/J = 1,0$, vemos que magnetização decresce monotonicamente a partir do seu valor de saturação quando a temperatura é aumentada, para valores não nulos do campo magnético aplicado, como mostra a figura 6.12(a). Isto se deve ao fato do estado fundamental ser ferromagnético para esta amplitude de *hopping*, o que resulta na saturação da magnetização total por spin em $k_B T \rightarrow 0$. Para $t/J = 3,0$, o estado

Figura 6.12: Magnetização total por spin em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. O acoplamento ferromagnético entre as cadeias foi fixado em $\varphi/J = 1,0$. Duas amplitudes de *hopping* foram utilizadas: (a) $t/J = 1,0$ e (b) $t/J = 3,0$.

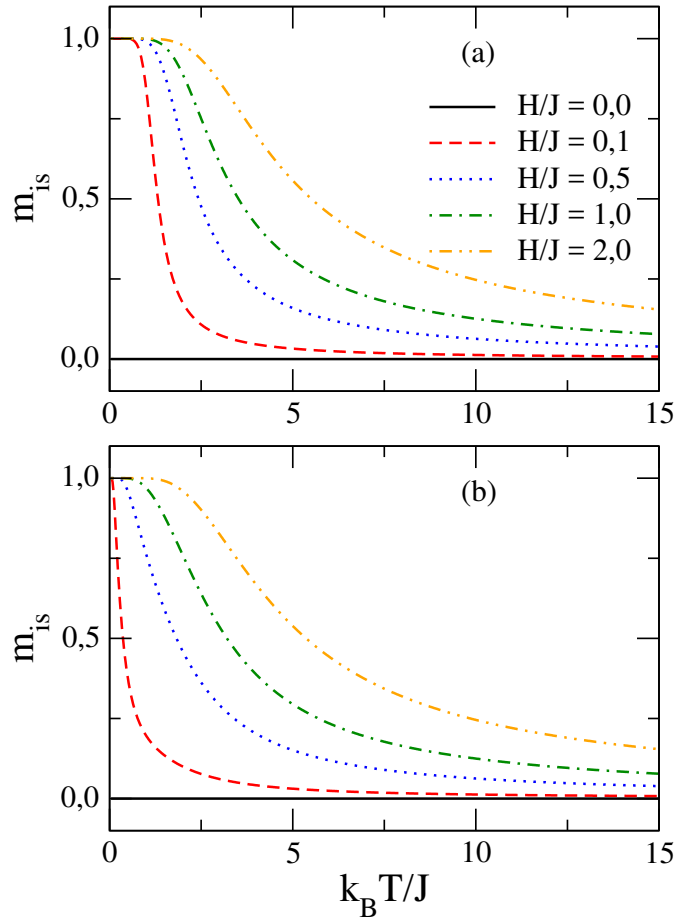


Fonte: Autora, 2016.

fundamental é paramagnético saturado para $H/J < 1,0$ e ferromagnético para $H/J > 1,0$. Desta forma, a magnetização total por spin decresce com a temperatura a partir do valor $1/2$ para $H/J < 1,0$, passando por um máximo em decorrência das flutuações térmicas, como mostra a figura 6.12(b). Para $H/J > 1,0$, a magnetização total por spin decresce suavemente com a temperatura. Em $H/J = 1,0$, campo no qual ocorre a transição entre os estados paramagnético não saturado e ferromagnético, temos um valor de magnetização intermediária igual a $3/4$, em decorrência da degenerescência dos estados para estes valores de campo e da amplitude de *hopping*.

Vamos agora estudar os efeitos da temperatura sobre a magnetização por spin de Ising, considerando diferentes valores de campo magnético externo. Mais uma vez, são

Figura 6.13: Dependência térmica da magnetização por spin de Ising para diferentes valores de campo magnético externo, com $\varphi/J = 1,0$. Duas amplitudes de *hopping* foram utilizadas: (a) $t/J = 1,0$ e (b) $t/J = 3,0$.

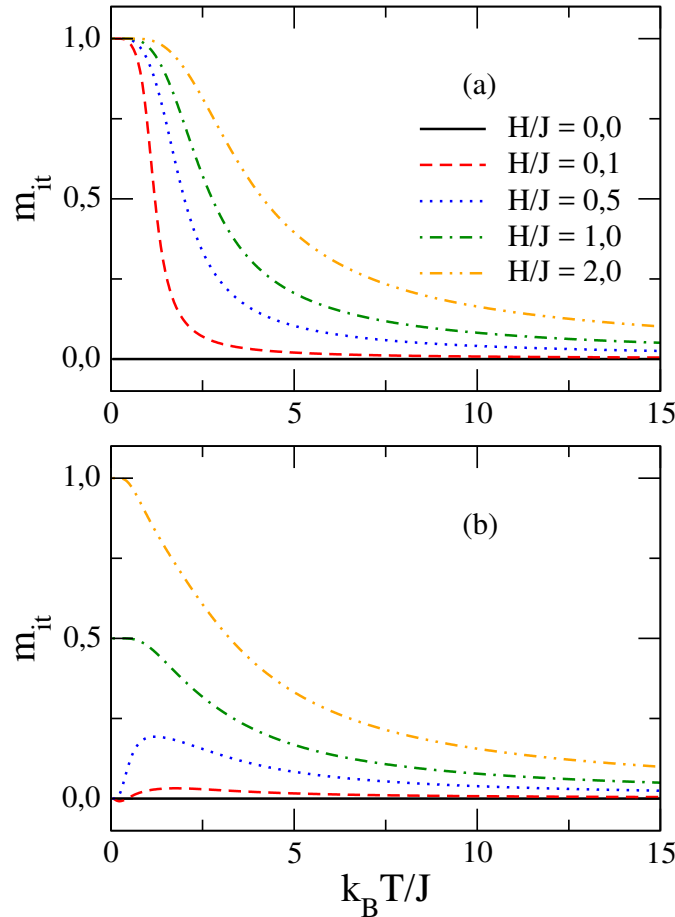


Fonte: Autora, 2016.

analisados os casos de amplitude de *hopping* que correspondem aos diferentes estados fundamentais para $\varphi/J = 1,0$: $t/J = 1,0$ - estado ferromagnético; e $t/J = 3,0$ - estado paramagnético não saturado. Em ambos os casos, a magnetização em baixas temperaturas apresenta o valor de saturação para qualquer valor não nulo de campo magnético, como mostram as figuras 6.13(a) e 6.13(b). Isto porque os spins de Ising serão sempre paralelos ao campo externo em ambos os estados, já que a diferença entre as fases paramagnética não saturada e ferromagnética está associada somente aos spins itinerantes. Além disso, vemos que m_{is} decresce suavemente com a temperatura para $H/J \neq 0$.

Na figura 6.14, é mostrada a dependência térmica da magnetização por spin itinerante, calculada para diferentes valores do campo magnético externo, com $\varphi/J = 1,0$. Mais

Figura 6.14: Dependência térmica da magnetização por spin itinerante para diferentes valores de campo magnético externo, com $\varphi/J = 1,0$. Duas amplitudes de *hopping* foram utilizadas: (a) $t/J = 1,0$ e (b) $t/J = 3,0$.



Fonte: Autora, 2016.

uma vez, foram considerados os seguintes valores para a amplitude de *hopping*: $t/J = 1,0$ - correspondente ao estado ferromagnético; e $t/J = 3,0$ - correspondente ao estado paramagnético não saturado. Como podemos ver na figura 6.14(a), a magnetização por spin itinerante apresenta um valor unitário para $t/J = 1,0$ e $H/J \neq 0$, quando $k_B T/J \rightarrow 0$. Como discutido anteriormente, este comportamento está associado ao fato do estado fundamental ser ferromagnético para estes parâmetros. Um comportamento diferente é observado quando $t/J = 3,0$, como mostra a figura 6.14(b). Aqui vemos novamente que a magnetização por spin itinerante passa por um máximo em decorrência das flutuações térmicas nas situações em que $H/J < 1,0$. Para $H/J = 1,0$, m_{it} apresenta o valor $1/2$ em $k_B T/J \rightarrow 0$, em decorrência da degenerescência entre os estados ferromagnético e

paramagnético não saturado.

6.2 Susceptibilidade magnética

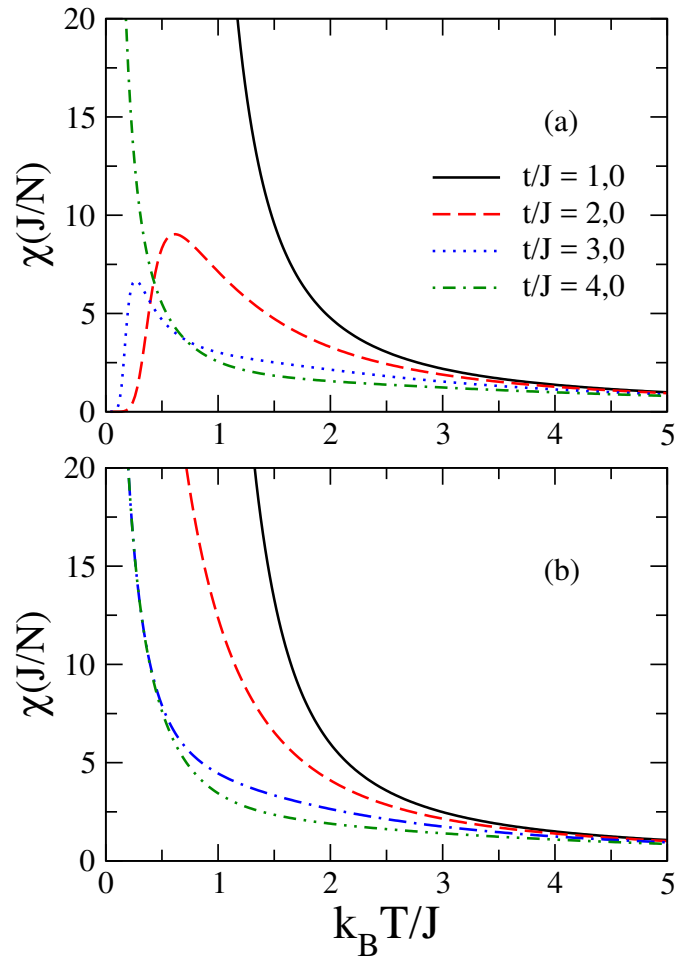
Uma vez realizada a análise da magnetização da cadeia dupla de spins para os diferentes valores de φ/J e t/J , é conveniente investigar a dependência térmica da susceptibilidade magnética para diferentes valores destes parâmetros. Vale lembrar que a susceptibilidade é definida como:

$$\chi = k_B T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H^2} \right)_T . \quad (6.2)$$

Na figura 6.15(a), é mostrada a susceptibilidade magnética, χ , em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, considerando os valores de amplitude de *hopping* que representam as diferentes configurações para o estado fundamental. Para $t/J = 1,0$, vemos a divergência típica da susceptibilidade em uma temperatura não nula para o estado fundamental ferromagnético. Para $t/J = 2,0$ e $t/J = 3,0$, o estado fundamental é antiferromagnético, resultando numa susceptibilidade nula em $k_B T/J \rightarrow 0$. O valor da susceptibilidade aumenta com a temperatura, atingindo um valor máximo. Este aumento da susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura se deve à mudança nos estados magnéticos gerados pelas flutuações térmicas. Se o estado fundamental é antiferromagnético, a magnetização total de uma plaqueta é nula e assim como a susceptibilidade magnética. Com o aumento da temperatura, há probabilidade de ocorrer uma mudança na orientação dos spins em uma plaqueta, fazendo com que a magnetização local deixe de ser nula, resultando em um aumento na susceptibilidade magnética. Já para $t/J = 4,0$, o estado fundamental é paramagnético não saturado, resultando numa susceptibilidade divergente em baixas temperaturas. Para altas temperaturas a susceptibilidade decresce com $1/T$, de acordo com a lei de Curie.

A susceptibilidade magnética para $\varphi/J = 1,0$ é mostrada na figura 6.15(b), considerando mais uma vez diferentes valores de t/J . Nos casos em que o estado fundamental é ferromagnético ($t/J = 1,0$ e $t/J = 2,0$), vemos a divergência típica da susceptibilidade

Figura 6.15: Dependência térmica da susceptibilidade magnética para diferentes valores do acoplamento ferromagnético entre as cadeias: (a) $\varphi/J = 0,5$ e (b) $\varphi/J = 1,0$. Em ambos os casos, foram considerados diferentes valores para a amplitude de *hopping*: $t/J = 1,0$ (linhas preta sólida), $t/J = 2,0$ (linha vermelha tracejada), $t/J = 3,0$ (linha azul pontilhada) e $t/J = 4,0$ (linha verde tracejada-pontilhada).



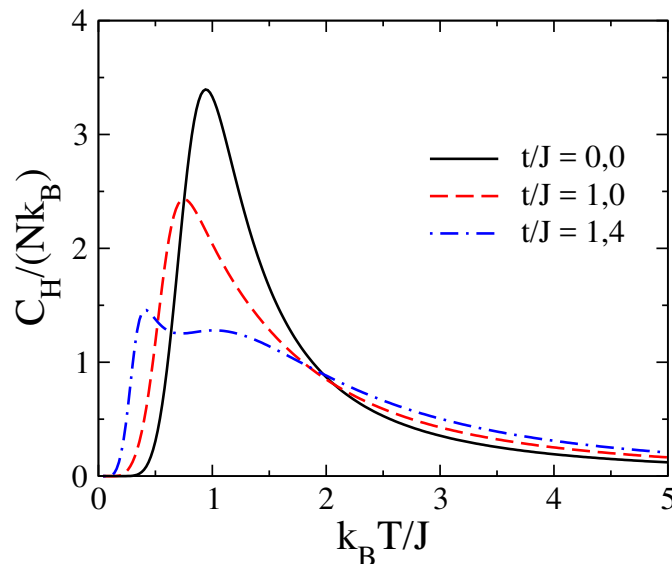
Fonte: Autora, 2016.

magnética em temperatura não nula. Já nos casos em que o estado fundamental é paramagnético não saturado ($t/J = 3,0$ e $t/J = 4,0$), a susceptibilidade diverge quando $k_B T/J \rightarrow 0$. De maneira análoga ao observado na figura 6.15(a), a susceptibilidade magnética cai com $1/T$ no limite de altas temperaturas para todos os valores da amplitude de *hopping*.

6.3 Calor Específico

O calor específico é definido como sendo a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma substância em uma unidade de grau. O comportamento térmico de uma substância depende da ação conjunta de fatores como a distribuição eletrônica, as vibrações da rede e as excitações magnéticas [115]. A contribuição magnética no calor específico ocorre apenas numa certa região de temperatura baixa, perdendo sua relevância com o aumento de temperatura para as contribuições de rede e eletrônicas. No regime de altas temperaturas, a contribuição da rede normalmente prevalece sobre as outras contribuições. Nessa seção, examinaremos a contribuição magnética para o calor específico da cadeia dupla de spins híbridos. Inicialmente, vamos analisar como a mudança nos parâmetros de amplitude de *hopping* afeta o comportamento térmico do calor específico na ausência de um campo magnético externo.

Figura 6.16: Dependência do calor específico para $\varphi/J = 0,5$ e $H/J = 0$. Foram considerados diferentes valores da amplitude de *hopping*, correspondentes ao estado ferromagnético: $t/J = 0,0$ (linhas preta sólida), $t/J = 1,0$ (linha vermelha tracejada) e $t/J = 1,4$ (linha azul tracejada-pontilhada).



Fonte: Autora, 2016.

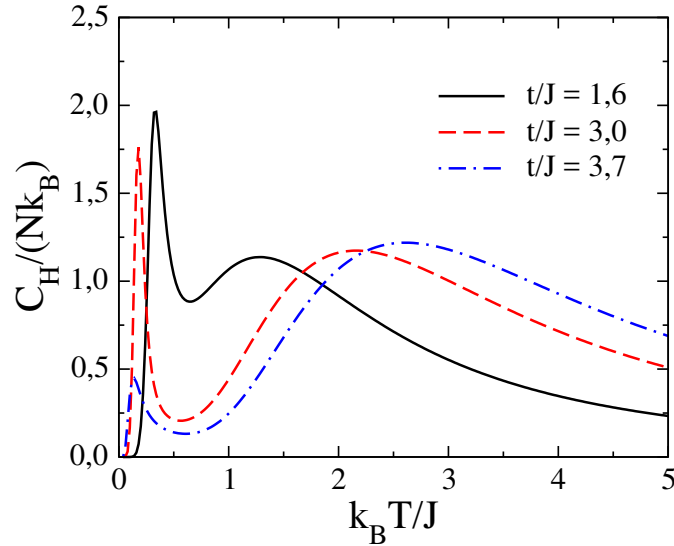
Na figura 6.16, é apresentado o calor específico em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, considerando diferentes valores de *hopping*. Aqui não há aplicação de um campo magnético. Para os valores das amplitudes de *hopping* da figura 6.16, o estado fundamental

corresponde à fase ferromagnética, conforme foi visto no diagrama de frustração da figura 5.12. Como podemos observar, o calor específico apresenta um máximo, cuja posição e magnitude dependem do valor da amplitude de *hopping*.

A existência de um pico no calor específico na ausência de uma transição de fase pode ser atribuída à anomalia de Schottky [115], que surge quando um sistema possui níveis discretos de energia. Para explicar esta anomalia, vamos considerar um sistema de dois níveis. Em $k_B T/J \rightarrow 0$, apenas o nível de energia correspondente ao estado fundamental tende a ser ocupado, havendo assim uma baixa probabilidade de ocupação do estado de maior energia. Quando $k_B T/J$ torna-se comparável à diferença de energia Δ_E entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, cresce a probabilidade de ocupação deste último nível [115, 116]. Com isso, há um aumento considerável da energia interna do sistema e, por conseguinte, do calor específico, que tende a apresentar um máximo numa temperatura em torno de Δ_E/k_B [116]. Quanto maior a razão entre a degenerescência do estado excitado pela degenerescência do estado fundamental, maior é a magnitude do pico apresentado pelo calor específico [115]. Como podemos ver na figura 6.16, o aumento da amplitude de *hopping* desloca a posição do pico do calor específico para a região de menor temperatura, indicando uma redução na diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Além disso, vemos uma redução na magnitude do pico com a amplitude de *hopping*, refletindo assim a mudança na razão entre as degenerescências dos níveis. Para $t/J = 1,4$, vemos que o calor específico apresenta dois picos, indicando que a excitação térmica pode promover a ocupação de pelos menos outros dois níveis de energia além do estado fundamental. A ocorrência do pico em baixa temperatura é usualmente associada à pequena diferença de energia entre estados que representam duas fases distintas. O valor $t/J = 1,4$ é muito próximo da amplitude de *hopping* que delimita as fases ferromagnética e antiferromagnética em $k_B T/J \rightarrow 0$, que é aproximadamente 1,5.

Na figura 6.17 é apresentada a dependência térmica do calor específico para $\varphi/J = 0,5$ e $H/J = 0$, considerando valores da amplitude de *hopping* que correspondem ao estado antiferromagnético. Para todos os valores de t/J , o calor específico apresenta dois máximos, com larguras e magnitudes distintas. Há a ocorrência de um pico estreito

Figura 6.17: Dependência térmica do calor específico para $\varphi/J = 0,5$ e $H/J = 0$. Foram considerados diferentes valores da amplitude de *hopping*, correspondentes ao estado antiferromagnético: $t/J = 1,6$ (linhas preta sólida), $t/J = 3,0$ (linha vermelha tracejada) e $t/J = 3,7$ (linha azul tracejada-pontilhada).

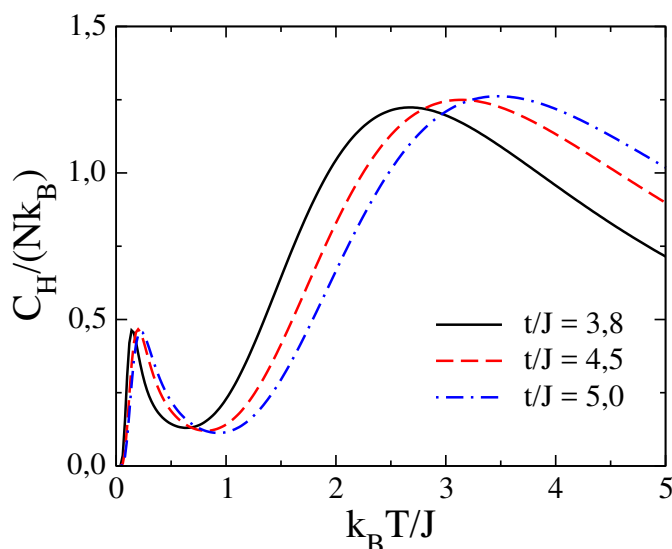


Fonte: Autora, 2016.

em baixas temperaturas, indicando uma pequena diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Este pico tende a ocorrer em temperaturas cada vez menores à medida que t/J aumenta, refletindo assim a redução na diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. A magnitude deste pico decresce à medida que a amplitude de hopping aumenta, revelando uma mudança na razão entre as degenerescências dos estados fundamental e excitado [115]. Em altas temperaturas, há a ocorrência de um pico largo, cuja posição se desloca para a região de maiores temperaturas à medida que a amplitude de *hopping* aumenta, revelando um aumento na diferença de energia entre os níveis. Além disso, nota-se que a magnitude deste pico não varia com t/J , de forma que não há mudança na razão entre as degenerescências dos níveis envolvidos.

A dependência térmica do calor específico, para $\varphi/J = 0,5$ e $H/J = 0$, é exibida na figura 6.18. Aqui, foram considerados valores da amplitude de *hopping* referentes ao estado frustrado. Como podemos notar, há a ocorrência de dois picos no calor específico, cujas alturas parecem independem do valor de t/J . Além disso, apenas a posição do pico em alta temperatura parece variar quando t/J cresce. Neste caso, a diferença de energia entre o

Figura 6.18: Dependência térmica do calor específico para $\varphi/J = 0,5$ e $H/J = 0$. Foram considerados diferentes valores da amplitude de *hopping*, correspondentes ao estado frustrado: $t/J = 3,8$ (linhas preta sólida), $t/J = 4,5$ (linha vermelha tracejada) e $t/J = 5,0$ (linha azul tracejada-pontilhada).



Fonte: Autora, 2016.

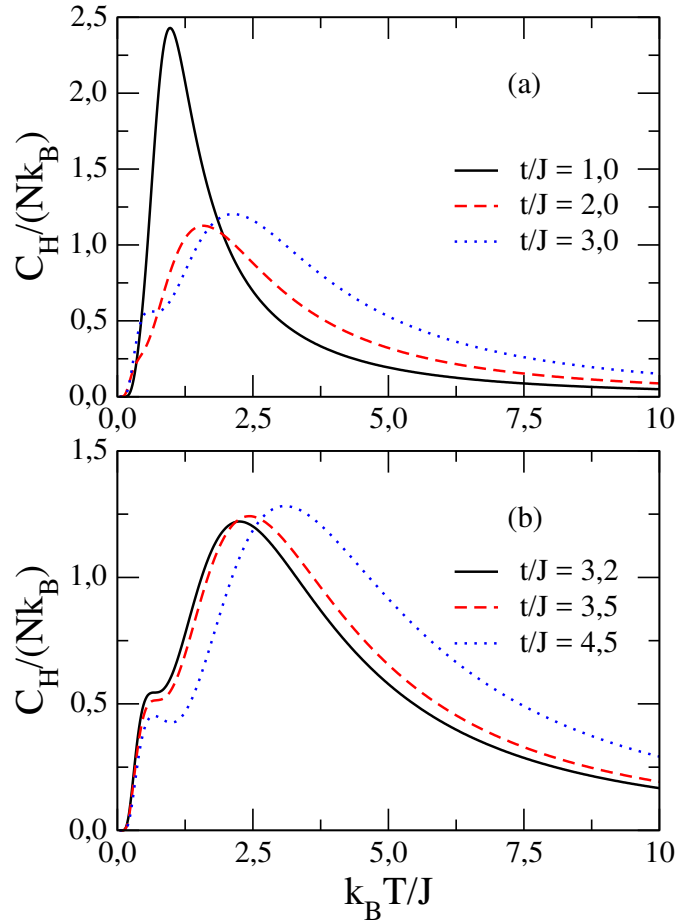
estado fundamental e o primeiro estado não parece ser afetada de forma significativa pela amplitude de *hopping* quando a fase é frustrada.

O calor específico em função da temperatura para o valor de acoplamento ferromagnético entre as cadeias de $\varphi/J = 1,0$ e diferentes valores da amplitude de *hopping* pode ser visto na figura 6.19. Em 6.19(a), os parâmetros correspondem à fase ferromagnética, de acordo com o diagrama de frustração da figura 5.13. Neste caso, há a ocorrência de um pico no calor específico em um valor de temperatura que aumenta quando t/J cresce. Desta forma, há um aumento na diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Este comportamento é oposto ao observado para a fase ferromagnética da figura 6.16. Este mesmo comportamento é observado na figura 6.19(b), onde valores da amplitude de *hopping* correspondem ao estado fundamental frustrado.

6.3.1 Efeitos do campo magnético

Vamos agora analisar os efeitos do campo magnético sobre o calor específico da cadeia dupla formada por spin híbridos. Aqui, vamos considerar apenas o caso em que $\varphi/J =$

Figura 6.19: Calor específico em função da temperatura para $\varphi/J = 1,0$ e $H/J = 0$. Foram usados diferentes valores de amplitude de *hopping* que correspondem às fases distintas: (a) Fase ferromagnética - $t/J = 1,0$, $t/J = 2,0$ e $t/J = 3,0$; (b) Fase frustrada - $t/J = 3,2$, $t/J = 3,5$ e $t/J = 4,5$.

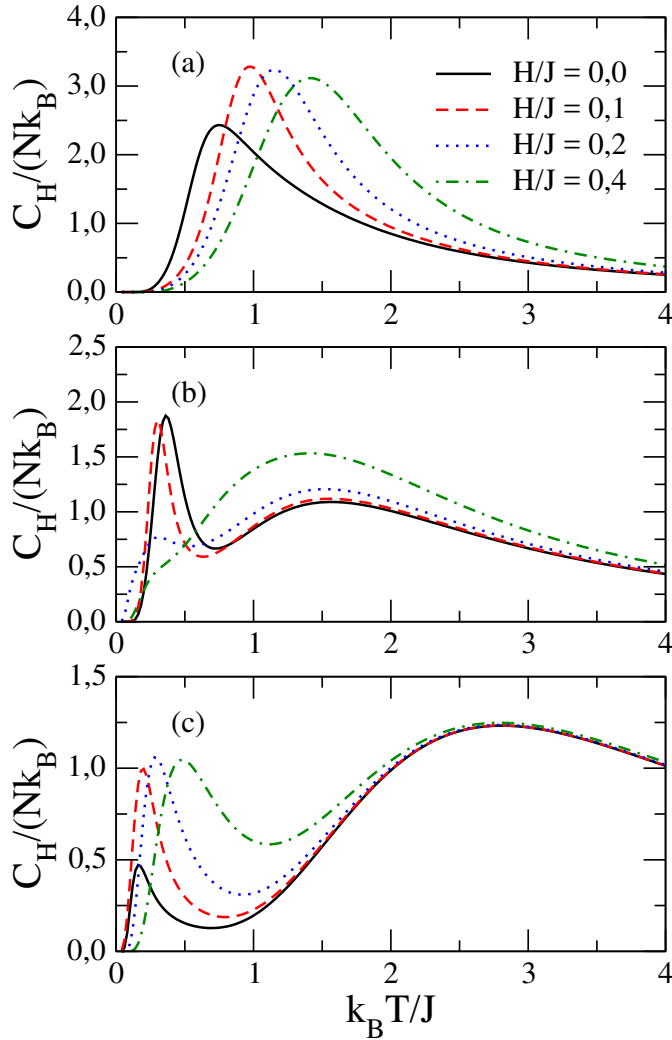


Fonte: Autora, 2016.

0,5, uma vez que todas as configurações possíveis para o estado fundamental podem ser observadas, a depender dos valores da amplitude de *hopping* e do campo magnético aplicado.

Na figura 6.20(a) é apresentado o calor específico como função da temperatura para diferentes valores do campo magnético, com $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 1,0$. Para este conjunto de parâmetros, o estado do sistema é sempre ferromagnético, independente do valor do campo aplicado. Aqui vemos que a presença do campo afeta tanto a posição, como a magnitude do pico do calor específico associado à anomalia de Schottky [116]. Quando o valor do campo magnético cresce, há uma elevação na temperatura no qual o pico ocorre, resultado do aumento na diferença de energia entre o estado fundamental

Figura 6.20: Calor específico em função da temperatura para diferentes valores do campo aplicado, com $\varphi/J = 0,5$. Foram considerados diferentes valores para a amplitude de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$ e (c) $t/J = 4,0$.



Fonte: Autora, 2016.

e o primeiro estado excitado. Além disso, há um acréscimo no valor máximo do calor específico quando um pequeno valor de campo é aplicado, em decorrência da quebra de degenerescência do estado fundamental. À medida que o campo é aumentado, o valor máximo do calor específico diminui ligeiramente, indicando não haver mais nenhuma mudança significativa na degenerescência dos estados de energia.

Um comportamento distinto é observado para o calor específico na presença de um campo magnético quando o estado fundamental é antiferromagnético, como mostra a figura 6.20(b). Para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 2,0$, vemos que a dependência térmica do

calor específico permanece praticamente inalterada quando o campo magnético aplicado é inferior ao valor necessário para promover a transição do estado antiferromagnético para o ferromagnético ($H/J = 0,165$). Para valores acima do campo de transição, há uma mudança significativa na dependência do térmica do calor específico, refletindo as variações tanto na diferença entre os níveis de energia, bem como nas degenerescências dos estados.

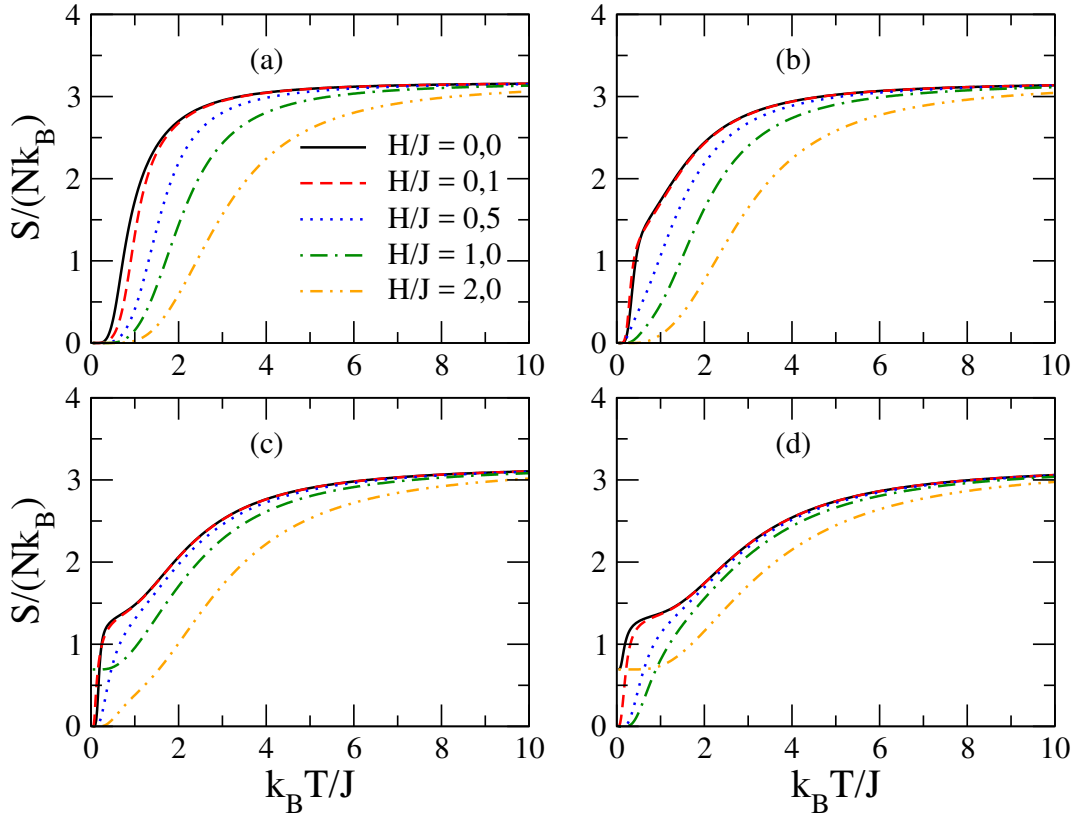
Na figura 6.20(c), é apresentada a dependência térmica do calor específico para diferentes valores de campo, $\varphi/J = 0,5$ e com $t/J = 4,0$. Neste caso, o estado fundamental é paramagnético não saturado. A não ser pela ocorrência de um pico na região de altas temperaturas, vemos que o comportamento do calor específico é similar àquele observado para o caso em que o estado fundamental é ferromagnético. Para o pico de baixas temperaturas, observa-se que o aumento do campo aplicado induz a um crescimento do pico, que é acompanhado por uma elevação na temperatura em que o valor máximo ocorre. Já o pico do calor específico observado em altas temperaturas parece independender do valor do campo aplicado.

6.4 Entropia magnética e efeito magnetocalórico

Nesta seção iremos abordar os efeitos do campo magnético aplicado sobre a dependência térmica da entropia. Esta análise é particularmente importante para o estudo do efeito magnetocalórico, uma vez que este efeito consiste numa transformação isotérmica seguida de uma transformação adiabática entre estados de entropia sob a ação de campos distintos. Mais uma vez, vamos restringir nossa análise ao caso em que $\varphi/J = 0,5$, já que todas as possíveis configurações para o estado fundamental podem ser obtidos variando os valores da amplitude de *hopping* e do campo magnético aplicado.

Na figura 6.21, temos as curvas de entropia em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, utilizando valores distintos para as amplitudes de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Em todos os casos, foram considerados diferentes valores para o campo magnético aplicado. Na figura 6.21(a), o estado fundamental é ferromagnético para todos os valores de campo magnético, pois $t/J = 1,0$. As curvas de

Figura 6.21: Curvas de entropia em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, utilizando valores distintos para as amplitudes de *hopping*: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Em todos os casos, foram considerados diferentes valores para o campo magnético aplicado.



Fonte: Autora, 2016.

entropia partem de zero em baixas temperaturas, já que há apenas um nível de energia ocupado, correspondente à configuração em que todos os spin estão alinhados na mesma direção. À medida que a temperatura aumenta, vemos que entropia cresce até atingir um valor máximo, com a taxa de variação da entropia dependendo do campo aplicado. À medida que o valor do campo magnético aumenta, há uma elevação na temperatura na qual a entropia satura. Isto ocorre porque o campo magnético tende a orientar os spins em sua direção, sendo necessário uma maior energia térmica para desordená-los. Em todos os casos, vemos que o valor de saturação da entropia é $S_{max}/(Nk_B) = \ln 24$, uma vez que há 24 configurações possíveis para uma plaqueta formada por dois spins de Ising e dois spins itinerantes.

Na figura 6.21(b), são analisadas as curvas de entropia calculadas em diferentes campos

magnéticos, com $t/J = 2,0$. Para $H/J < 0,165$, o estado fundamental do sistema é antiferromagnético. Acima deste valor de campo, o estado fundamental do sistema passa a ser ferromagnético. Mais uma vez, vemos que a entropia é nula em $k_B T/J \rightarrow 0$ para todos os valores de campo magnéticos, uma vez que apenas um nível de energia é ocupado para $H/J < 0,165$ (antiferromagnético) e $H/J > 0,165$ (ferromagnético). Para $H/J < 0,165$, é possível observar a presença de três inflexões nas curvas de entropia, enquanto apenas uma inflexão é observada para $H/J > 0,165$. Desta maneira, vemos que a forma funcional da entropia com a temperatura é diferente para os estados ferromagnético e antiferromagnético.

Um cenário um pouco diferente é observado quando $t/J = 3,0$, como mostra a figura 6.21(c). Para este valor de amplitude de *hopping*, há duas transições de fases: (i) do estado antiferromagnético para o estado paramagnético não saturado em $H/J = 0,105$; e (ii) do estado paramagnético não saturado para o ferromagnético em $H/J = 1,0$. Para $H/J < 0,105$, as curvas de entropia como função da temperatura apresentam o comportamento do estado antiferromagnético, com a presença de três mudanças de curvatura da entropia. Para $0,105 < H/J < 1,0$, vemos que a curva de entropia para o estado paramagnético não saturado apresenta um comportamento próximo ao observado para o estado ferromagnético. No caso em que $H/J = 1,0$, percebemos uma entropia não nula em $k_B T \rightarrow 0$. Este valor não nulo deve-se à entropia residual existente por causa da degenerescência entre os estados paramagnético não saturado e ferromagnético, neste valor de campo magnético. Esta entropia residual então equivale a $S_{res}/(Nk_B) = \ln 2$, associado com os dois estados degenerados dos spins intersticiais. Quando $H/J > 1,0$, a dependência térmica da entropia exibe o comportamento típico para o estado ferromagnético. Quando $t/J = 4,0$, a entropia residual pode ser vista em dois valores distintos de campo magnético, $H/J = 0$ e $H/J = 2,0$, como apresentado na figura 6.21(d). Em campo nulo, a entropia residual está associada à degenerescência de grau 2 para o estado de dímeros desacoplados em $k_B T/J \rightarrow 0$. Já para $H/J = 2,0$, a entropia residual corresponde à transição da fase paramagnética não saturada para a fase ferromagnética.

6.4.1 Variação isotérmica da entropia

Conforme foi discutido no capítulo 2, o efeito magnetocalórico consiste em duas transformações consecutivas: (i) uma transformação isotérmica com o aumento do campo magnético e (ii) uma transformação adiabática com uma redução quase estática do campo magnético. A primeira transformação nos dá uma variação negativa da entropia magnética, já que o campo magnético reduz a desordem magnética do sistema. Nesta seção, vamos analisar a dependência térmica da variação isotérmica da entropia quando o campo magnético é variado, $-\Delta S$, definida como:

$$-\Delta S = S(T, 0) - S(T, H) \quad , \quad (6.3)$$

ou ainda

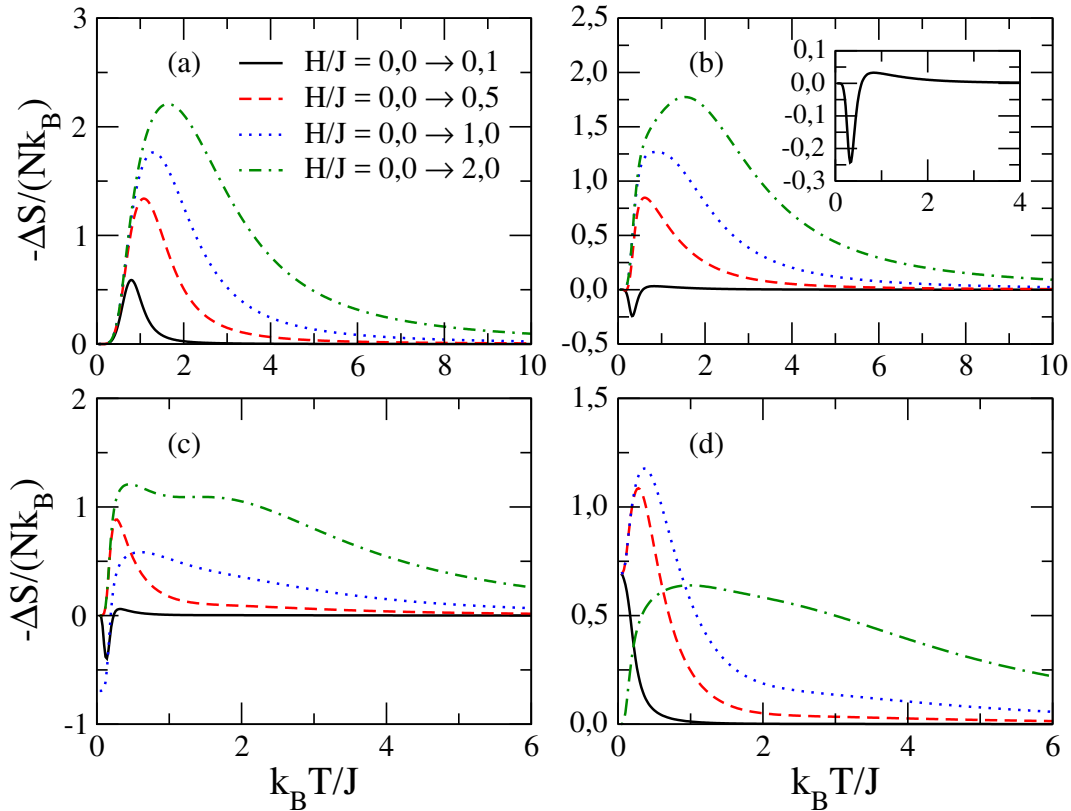
$$-\Delta S = - \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad . \quad (6.4)$$

Aqui o sinal negativo é acrescentado para que apenas a magnitude da variação isotérmica da entropia possa ser analisada.

Analisaremos a seguir a dependência térmica da variação da entropia quando o campo magnético sobre o sistema é modificado. Vamos nos restringir mais uma vez ao caso em que $\varphi/J = 0,5$, já que todas as possíveis transições de fase no sistema podem ser observadas variando a amplitude de *hopping* e o campo magnético. A medida da variação isotérmica da entropia é usualmente realizada em trabalhos experimentais, de forma que a análise teórica pode ser comparada com os resultados experimentais existentes na literatura especializada.

Na figura 6.22, temos a variação isotérmica da entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, para $\varphi/J = 0,5$. Foram utilizados valores distintos para as amplitudes de *hopping*, de forma a considerar as diferentes fases apresentadas pelo estado fundamental. Para $t/J = 1,0$, vemos que $-\Delta S$ é nula em $k_B T \rightarrow 0$, passando por um máximo numa temperatura finita, como mostra a figura 6.22(a). A amplitude e a temperatura de ocorrência do máximo dependem da diferença entre os campos em questão. Quanto maior a diferença

Figura 6.22: Variação isotérmica da entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$, utilizando valores distintos para as amplitudes de hopping: (a) $t/J = 1,0$, (b) $t/J = 2,0$, (c) $t/J = 3,0$ e (d) $t/J = 4,0$. Em todos os casos, foram consideradas as seguintes variações do campo magnético aplicado: $H/J = 0,0 \rightarrow 0,1$ (linha preta sólida), $H/J = 0,0 \rightarrow 0,5$ (linha vermelha tracejada), $H/J = 0,0 \rightarrow 1,0$ (linha azul pontilhada) e $H/J = 0,0 \rightarrow 2,0$ (linha verde tracejada-pontilhada).



Fonte: Autora, 2016.

entre os campos, maior será a máxima variação da entropia, bem como a temperatura na qual ela ocorre. Isto se deve ao fato saturação da entropia dar-se em temperaturas cada vez mais elevadas quando o campo magnético cresce, resultando numa diferença entre as entropias cada vez maior.

A variação isotérmica da entropia em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 2,0$ é exibida na figura 6.22(b). Para este conjunto de parâmetros, há uma transição de estado antiferromagnético para o estado ferromagnético em $H/J = 0,165$. Uma vez que o estado do sistema é antiferromagnético para $H/J < 0,165$, a curva da variação de entropia assume valores negativos quando o campo varia de $H/J = 0,0$ para $H/J = 0,1$. Neste caso, temos o efeito magnetocalórico inverso, no qual há um resfriamento da amostra

quando o campo magnético externo é aplicado adiabaticamente. Este efeito pode ser observado em diversos compostos e foi visto pela primeira vez por Kurti [118] e Garrett [119]. Em especial, nos compostos antiferromagnéticos, ele está associado à desordem antiparalela das subredes magnéticas [120]. A curva da variação da entropia assume valores negativos até a temperatura atingir a temperatura de Néel, valor no qual a derivada da magnetização em função da temperatura troca de sinal, conforme foi visto na figura 6.6. Para $H/J > 0,165$, o estado de menor energia é ferromagnético, assim, voltamos a ter um comportamento como o da figura 6.22(a), com as curvas de variação de entropia exibindo um máximo em uma temperatura finita.

Na figura 6.22(c), apresentamos a variação isotérmica da entropia em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 3,0$. Para este valor de amplitude de *hopping*, temos duas transições de fase: (i) antiferromagnética para paramagnética não saturada em $H/J = 0,105$ e (ii) paramagnética não saturada para ferromagnética em $H/J = 1,0$. Nos parâmetros correspondentes à fase antiferromagnética, temos novamente o efeito magnetocalórico inverso, que pode ser visto pela curva de variação de entropia negativa ($H/J = 0,0 \rightarrow 0,1$), até que a temperatura atinja o valor da temperatura de Néel. Na fase paramagnética, temos um comportamento da curva da variação da entropia semelhante ao comportamento da fase ferromagnética. No campo da transição de fase entre os estados paramagnético não saturado e ferromagnético ($H/J = 1,0$), a curva da variação da entropia parte de $-\ln 2$, por conta da entropia residual devido à degenerescência entre esses dois estados. A curva para $H/J = 0,0 \rightarrow 2,0$ apresenta dois pontos de máximo, que podem estar associados às múltiplas transições que ocorrem quando há a variação nesta faixa de campo.

A variação isotérmica da entropia em função da temperatura para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 4,0$ é apresentada na figura 6.22(d). Para este conjunto de parâmetros, há apenas uma transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética em $H/J = 2,0$. Quando $H/J = 0,0 \rightarrow 0,1$, percebemos que a curva da variação de entropia decresce a partir do valor da entropia residual existente para $H/J = 0,0$, até atingir o valor nulo. Isto ocorre porque a entropia é nula em $k_B T \rightarrow 0$, quando $H/J = 0,1$. Quando a temperatura

aumenta, a entropia assume o mesmo valor para $H/J = 0,0$ e $H/J = 0,1$ em uma temperatura muito inferior àquela onde há a saturação da entropia. Como resultado, $-\Delta S$ vai rapidamente a zero quando $H/J = 0,0 \rightarrow 0,1$. Nos caso em que $H/J = 0,0 \rightarrow 0,5$ e $H/J = 0,0 \rightarrow 1,0$, a variação isotérmica da entropia apresenta o comportamento usual para a fase paramagnética, partindo do valor da entropia residual em $k_B T \rightarrow 0$, com um máximo numa temperatura finita. Para o caso em que $H/J = 0,0 \rightarrow 2,0$, observa-se o comportamento usual para a variação isotérmica da entropia para o estado ferromagnético, partindo do valor nulo em $k_B T \rightarrow 0$ e exibindo um máximo numa temperatura finita.

6.4.2 Taxa Magnetocalórica

Nesta seção, voltaremos nossa atenção para a investigação do efeito magnetocalórico na cadeia dupla de spin híbridos, por meio da análise das variações de temperatura durante as transformações adiabáticas. Estas variações na temperatura são chamadas de taxas magnetoclóricas adiabáticas e nos dão uma descrição quantitativa da eficiência da variação da temperatura na vizinhança dos campos críticos, mantendo-se constante a entropia. Para um processo adiabático e isobárico, a taxa magnetocalórica é definida como

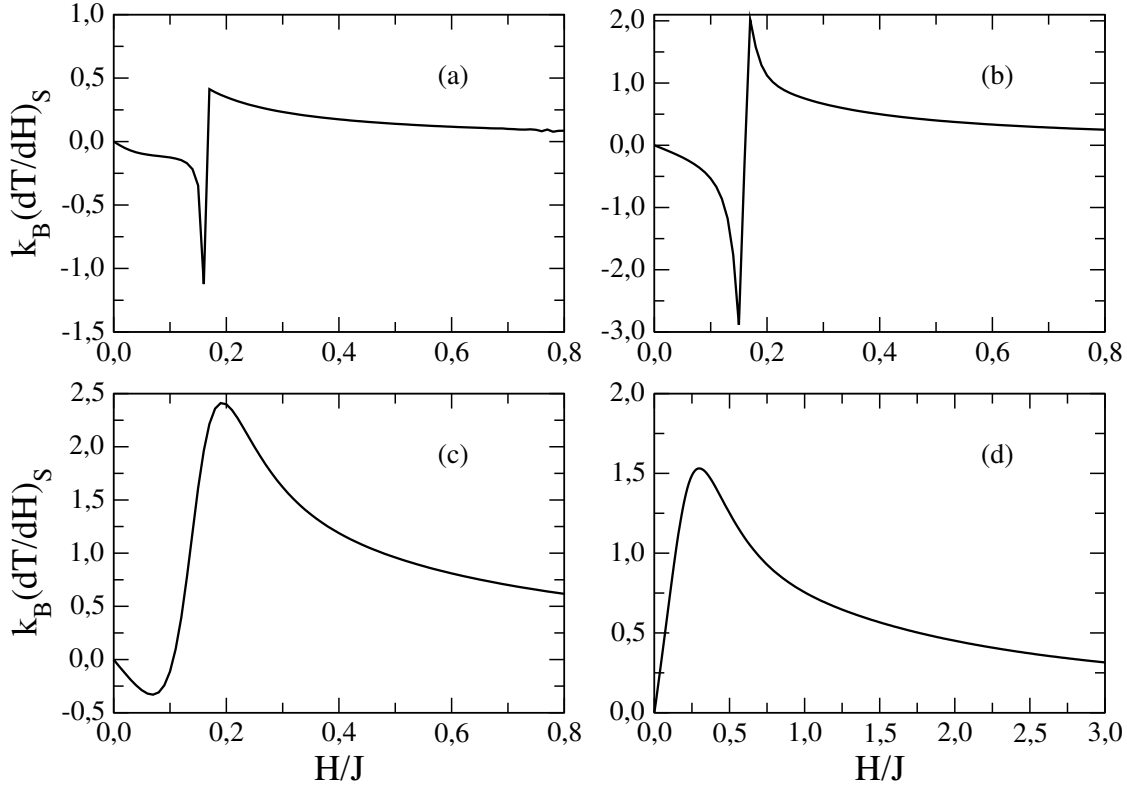
$$\left(\frac{dT}{dH}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (6.5)$$

onde M é a magnetização total do sistema.

Em nossas análises, vamos nos restringir ao caso em que $\varphi/J = 0,5$, pois é possível estudar todos os tipos de transições observadas para o modelo na presença de campo. Além disso, vamos considerar apenas os valores para amplitude de *hopping* em que é possível induzir uma transição de fase a partir da aplicação do campo magnético: (i) $t/J = 2,0$ - transição $AF \rightarrow F$ em $H/J = 0,165$; (ii) $t/J = 3,0$ - transição $AF \rightarrow P$ em $H/J = 0,105$ e transição $P \rightarrow F$ em $H/J = 1,0$; e $t/J = 4,0$ - transição $P \rightarrow F$ em $H/J = 2,0$.

Para $t/J = 2,0$, observa-se que a taxa magnetocalórica apresenta uma estrutura do tipo vale-pico em baixa temperatura ($k_B T/J = 0,07$), quando o valor de campo magnético é igual ao necessário para promover a transição entre os estados antiferromagnético

Figura 6.23: Taxa magnetocalórica em função do campo magnético aplicado em uma cadeia dupla de spins híbridos, com $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 2,0$. A taxa magnetocalórica foi calculada para diferentes temperaturas do sistema: (a) $k_B T/J = 0,07$, (b) $k_B T/J = 0,2$, (c) $k_B T/J = 0,5$ e (d) $k_B T/J = 1,0$.

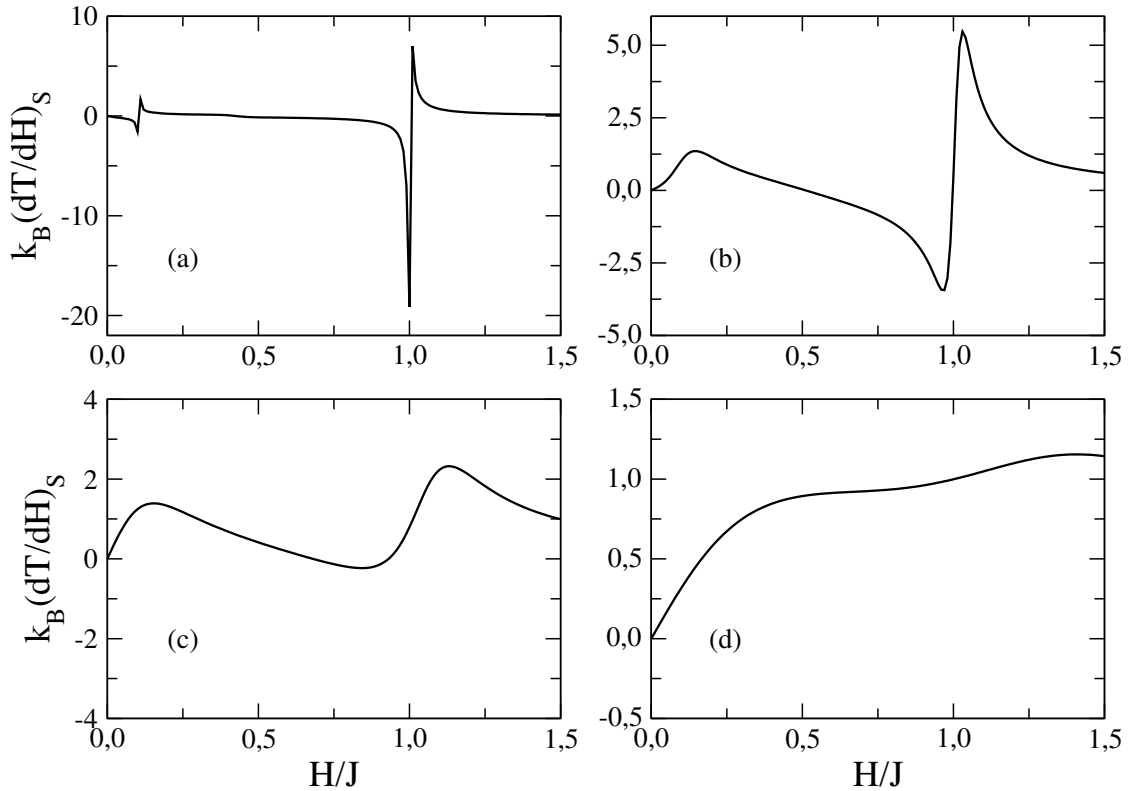


Fonte: Autora, 2016.

e ferromagnético, como mostra a figura 6.23(a). Para $H/J < 0,165$, vemos que a taxa magnetocalórica é negativa em $k_B T/J = 0,07$, o que implica em um resfriamento (aquecimento) do material com o aumento (diminuição) do campo magnético externo. À medida que a temperatura é aumentada para $k_B T/J = 0,2$, vemos que a variação na taxa magnetocalórica torna-se mais abrupta, com um aumento das magnitudes do vale e do pico, como visto na figura 6.23(b). Isto se deve ao rápido aumento da magnetização total do sistema quando a temperatura é aumentada, mas sendo ainda inferior à temperatura de Néel. Quando a temperatura se aproxima da temperatura de Néel ($k_B T_N/J = 0,6$), há um aumento na magnetização do sistema, mas a variação da taxa magnetocalórica deixa de ser abrupta em $H/J = 0,165$, como mostra a figura 6.23(c). Acima da temperatura de Néel, vemos na figura 6.23(d) que a taxa magnetocalórica deixa de apresentar um comportamento do tipo vale-pico, uma vez que o estado sistema passa a se comportar como

um material paramagnético.

Figura 6.24: Taxa magnetocalórica em função do campo magnético aplicado em uma cadeia dupla de spins híbridos, com $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 3,0$. A taxa magnetocalórica foi calculada para diferentes temperaturas do sistema: (a) $k_B T/J = 0,07$, (b) $k_B T/J = 0,3$, (c) $k_B T/J = 0,5$ e (d) $k_B T/J = 1,0$.

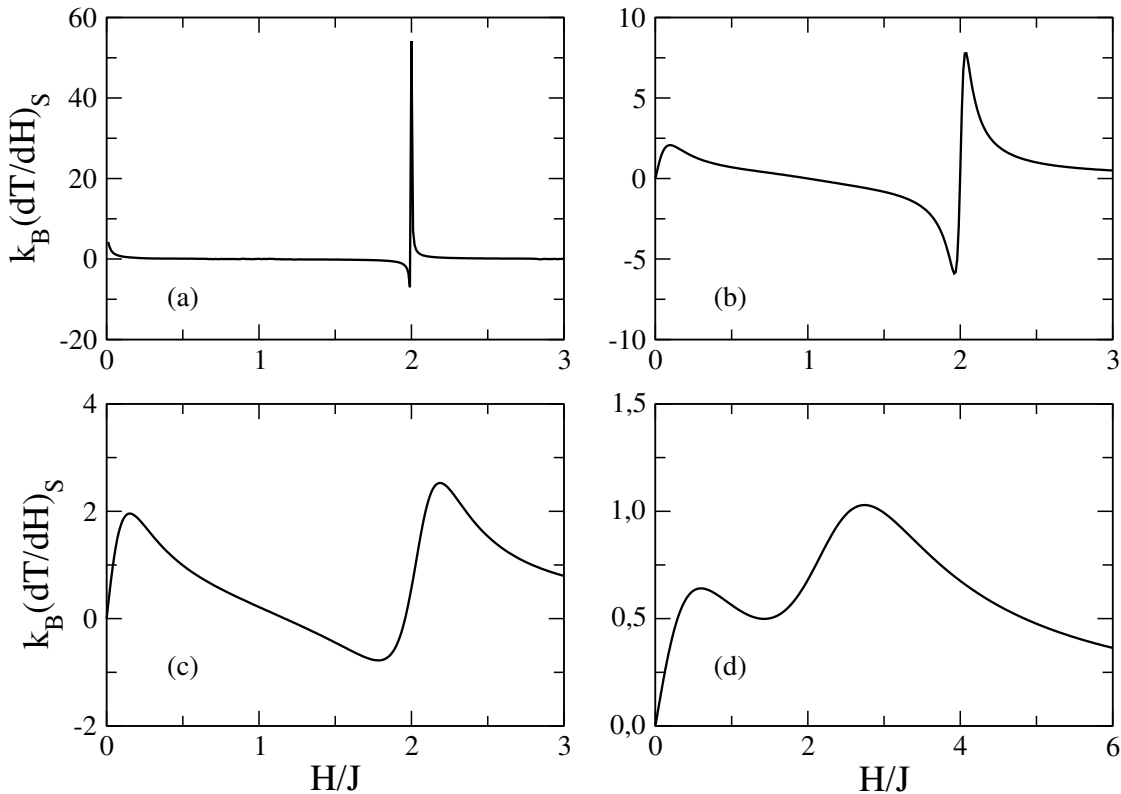


Fonte: Autora, 2016.

Vamos agora analisar o caso em que $\varphi = 0,5$ e $t/J = 3,0$, exibido na figura 6.24. Neste caso, podem ser observadas duas transições de fase para este conjunto de parâmetros com o aumento do campo magnético aplicado: a primeira transição ocorre da fase antiferromagnética para a fase paramagnética não saturada num campo próximo de $H/J = 0,105$, enquanto a segunda transição ocorre da fase paramagnética não saturada para a fase ferromagnética em $H/J = 1,0$. Na figura 6.24(a), podemos notar a formação de duas estruturas do tipo vale-pico para valores do campo aplicado em torno dos campos de transição, quando $k_B T/J = 0,07$. Nesta temperatura, vemos que a variação abrupta da taxa magnetocalórica em $H/J = 1,0$ apresenta magnitudes de vale-pico muito superiores do que aquelas observadas em $H/J = 0,105$. Desta forma, vemos que uma melhor resposta magnetocalórica é observada na transição da fase paramagnética não

saturada para a fase ferromagnética no nosso modelo. Quando a temperatura é elevada para $k_B T/J = 0,3$, vemos na figura 6.24(b) que apenas uma estrutura de vale-pico persiste em torno de $H/J = 1,0$, uma vez que esta temperatura é superior à temperatura de Néel para $t/J = 3,0$ ($k_B T_N/J = 0,23$). Além disso, há uma drástica redução nas magnitudes do vale e do pico nesta temperatura, refletindo a redução na magnetização com a temperatura nas fases paramagnética não saturada e ferromagnética. Em altas temperaturas, a variação abrupta desaparece em torno do campo de transição em decorrência das flutuações térmicas do sistema, como é possível observar nas figuras 6.24(c) e 6.24(d).

Figura 6.25: Taxa magnetocalórica em função do campo magnético aplicado em uma cadeia dupla de spins híbridos, com $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 4,0$. A taxa magnetocalórica foi calculada para diferentes temperaturas do sistema: (a) $k_B T/J = 0,07$, (b) $k_B T/J = 0,5$, (c) $k_B T/J = 0,8$ e (d) $k_B T/J = 1,5$.



Fonte: Autora, 2016.

Por fim, vamos estudar a dependência da taxa magnetocalórica com o campo magnético, para $\varphi/J = 0,5$ e $t/J = 4,0$. Para este conjunto de parâmetros, há uma transição do estado paramagnético não saturado para o estado ferromagnético em $H/J = 2,0$. Assim

como foi observado na figura anterior, há uma abrupta variação da taxa magnetocalórica em torno de $H/J = 2,0$, quando $k_B T/J \rightarrow 0$, como mostrado na figura 6.25. Além disso, note que as magnitudes do vale e do pico são bastante acentuadas para estes valores do acoplamento ferromagnético entre cadeias e da amplitude de *hopping*. Quando a temperatura do sistema é aumentada, vemos que a curva da taxa magnetocalórica é suavizada, com a estrutura de vale-pico desaparecendo no regime de altas temperaturas.

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que sistemas formados por estruturas de cadeia duplas de spins híbridos podem ser explorados em aplicações que usam o efeito magnetocalórico como princípio básico. É possível estimar os campos críticos obtidos, com base nos valores experimentais encontrados na literatura para este tipo de estrutura. Considerando $t/J = 3,0$, os valores reais do campos em que ocorrem as transições $AF \rightarrow P$ e $P \rightarrow F$ podem ser estimados a partir das seguintes relações:

$$H_{AF \rightarrow P} = 0,105 \left(\frac{J}{k_B} \right) \left(\frac{k_B}{\mu_B g} \right) \quad , \quad (6.6)$$

e

$$H_{P \rightarrow F} = 1,0 \left(\frac{J}{k_B} \right) \left(\frac{k_B}{\mu_B g} \right) \quad . \quad (6.7)$$

Aqui μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator de Landé. Usando os valores típicos observados para a razão J/k_B nos materiais orgânicos com estrutura do tipo escada de spins, onde $J/k_B \sim 10\text{K}$ [108, 109, 110, 111], obtemos que $H_{AF \rightarrow P} \sim 0,8 \text{ T}$ e $H_{P \rightarrow F} \sim 7,4 \text{ T}$. Estes valores de campo magnético para os efeitos magnetocalóricos inverso e convencional são compatíveis com alguns resultados experimentais obtidos em cadeias de spins [121, 122].

Conclusões

Cadeias duplas acopladas formando uma escada de spins têm atraído enorme interesse da comunidade acadêmica, pela rica fenomenologia que este tipo de sistema apresenta e pela possibilidade de utilização em diferentes aplicações tecnológicas, tais como gravação magnética, armazenamento de dados, tecnologias sem fio e fabricação de eletrônicos. Dentro deste contexto, este trabalho é dedicado ao estudo das propriedades magnéticas e termodinâmicas de um modelo de cadeia dupla de spins do tipo escada, constituída por spins híbridos.

Neste modelo, os spins que formam a cadeia são do tipo Ising (localizados ou nodais) intercalados por spins do tipo itinerante (móveis). A interação entre um spin localizado de uma cadeia e seu vizinho mais próximo da cadeia oposta foi caracterizado por meio de um acoplamento ferromagnético φ . Por outro lado, a interação entre dois spins de Ising vizinhos na mesma cadeia foi mediada pelo par de elétrons intersticiais que podiam saltar entre as cadeias com energia cinética representada pela amplitude de *hopping*, t , obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli. A interação entre os spins localizados e os spins itinerantes foi representada por uma interação de troca J . No nosso estudo, a interação Coulombiana foi desprezada, pois esta favorece a localização dos spins intersticiais. A possibilidade de salto dos spins intersticiais antiparalelos dá um caráter semiquântico ao modelo, uma vez que a interação entre os spins nodais permanece clássica.

A partir da diagonalização exata do Hamiltoniano, o diagrama de fases na ausência de campo foi calculado por meio dos autovalores para as diferentes configurações dos spins do sistema. Nossos resultados mostraram que, quando o acoplamento de *hopping* é suficientemente grande, há a formação de uma fase de dímeros desacoplados no zero absoluto, que independe do acoplamento ferromagnético entre as cadeias. Em uma dada

faixa de amplitude de *hopping*, é possível observar uma fase antiferromagnética para o estado fundamental em temperatura nula, quando o acoplamento ferromagnético entre as cadeias é pequeno. Para pequenos valores de amplitude de *hopping*, foi observado que o acoplamento ferromagnético entre as cadeias dá origem a uma fase ferromagnética.

Utilizando o formalismo da matriz de transferência, o comportamento térmico das correlações entre os spins das cadeias foi determinado. Por meio das análises da dependência térmica destas correlações, foi possível encontrar as temperaturas nas quais um número ímpar de correlações mudava de sinal, indicando uma frustração do sistema. A partir das temperaturas nas quais um número ímpar de correlações mudava de sinal, foi possível determinar os diagramas de frustração para diferentes valores de acoplamento ferromagnético entre as cadeias. A análise do diagrama de frustração mostrou que a fase de dímeros desacoplados dá origem a duas fases distintas em temperaturas não nulas: uma fase ferromagnética, para pequenos valores de amplitude de *hopping*; e uma fase frustrada, para valores suficientemente grandes das amplitudes de *hopping*.

As propriedades do estado fundamental também foram estudadas na presença de um campo magnético. Fixando o parâmetro de acoplamento ferromagnético entre as camadas, foi determinado o diagrama de fases do campo versus amplitude de *hopping*, com a possibilidade de existência das fases ferromagnética, antiferromagnética e paramagnética não saturada. O estado antiferromagnético aparece apenas em uma pequena faixa de valores de amplitude de *hopping*, quando valores do campo magnético aplicado e do acoplamento ferromagnético entre as cadeias são pequenos. Com o aumento do acoplamento ferromagnético entre as cadeias, a fase antiferromagnética é suprimida até desaparecer completamente, restando apenas as fases ferromagnética e paramagnética não saturada. Nesta, a linha que delimita as fases ferromagnética e paramagnética não saturada segue uma relação linear do campo de transição com a amplitude de *hopping*. Neste caso, há tanto um valor mínimo para a amplitude de *hopping*, como valor máximo de campo magnético aplicado nos quais a fase paramagnética pode ser observada.

A partir da determinação do diagrama de fases na presença de campo, foi utilizada a transformação de decoração-iteração para calcular os acoplamentos e campos efetivos

como funções da temperatura e do campo magnético aplicado, considerando diferentes valores para os parâmetros que caracterizam o o modelo. Os resultados obtidos mostraram que há uma variação significativa no comportamento dos acoplamentos e campos efetivos com o campo magnético aplicado quando há mudança no estado do sistema. Usando mais uma vez o método da matriz de transferência, foi investigado como as correlações de dois e quatro spins são afetadas pela presença do campo externo. Em particular, foi observado que o campo magnético suprime as frustrações no sistema, dando origem a uma fase ferromagnética na região de altos valores da amplitude de *hopping*, mesmo quando o acoplamento ferromagnético entre a cadeia é muito baixo.

Uma vez realizada a análise do diagrama de fases magnéticas para o estado fundamental na ausência e presença de um campo magnético externo, voltamos nossa atenção ao estudo das propriedades termodinâmicas do sistema composto por uma cadeia dupla de spin híbridos. Como foi visto no diagrama de fases, a presença do termo cinético dos spins permitiu a existência do estado paramagnético não saturado em campos finitos. É este estado que há a observação de um platô de $1/2$ da magnetização de saturação. O papel dos spins itinerantes para existência do platô de $1/2$ na magnetização pôde ser confirmado a partir da análise das contribuições individuais dos spins de Ising e dos spins itinerantes para a curva de magnetização quando o campo magnético é variado. Os efeitos térmicos sobre a magnetização e sobre a susceptibilidade magnética também foram analisados, onde os comportamentos típicos para estas grandezas foram observados nas fases ferromagnética, antiferromagnética e paramagnética não saturada.

No que diz respeito as propriedades térmicas do modelo, foram investigados o calor específico a campo constante, a entropia, a variação isotérmica da entropia e taxa magnetocalórica, considerando diferentes conjunto de parâmetros do modelo. Na dependência térmica do calor específico em campo nulo, foi observada a existência de um ou mais picos no calor específico em decorrência de um espectro de energia discreto do sistema, num fenômeno conhecido como anomalia de Schottky. Foi observado que as temperaturas em que os picos ocorrem dependem significativamente do valor para amplitude de *hopping*, indicando a variação da diferença de energias entre os estados fundamental e excitado

quando este parâmetro é modificado. Além disso, vimos que a amplitude de *hopping* também afeta a magnitude do pico do calor específico, como resultado de uma mudança na razão entre as degenerescências dos estados fundamental e excitado. Os efeitos do campo magnético sobre o calor específico também foram estudados, sendo verificadas alterações tanto na temperatura de ocorrência dos picos, como em suas magnitudes. Os resultados para a entropia, variação isotérmica da entropia e taxa magnetocalórica mostraram que estas grandezas são sensíveis aos parâmetros do modelo, com a possibilidade de observação do efeito magneto-calórico inverso nas vizinhas da transição da fase antiferromagnética para a ferromagnética. Foram estimados os campo de transição onde ocorrem as mudanças na taxa magnetocalórica, com resultados compatíveis obtidos por alguns trabalhos experimentais.

De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho mostram que o sistema de cadeia dupla formada por spins híbridos apresenta uma rica fenomenologia associada aos diferentes elementos que compoem o modelo, tais como amplitude de *hopping* e acoplamento ferromagnético. Em trabalhos futuros, pretendemos explorar novas configurações neste tipo de sistema, tais como o efeito de um acoplamento antiferromagnético entre as cadeias, bem como calcular outras propriedades, tais como emaranhamento quântico entre os spins. Além disso, há a possibilidade de estudar outros tipos de estruturas quase unidimensionais que sejam formados por spins de Ising e spins itinerantes.

Bibliografia

- [1] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State*, 2nd Edition, Berlin, 2006. 229 p.
- [2] J. Mehra, *The Solway Conferences of Physics: aspects of the development of physics since 1911*, Hingham, 1975.
- [3] J. M. D. Coey, J. Magn. Magn. Matter. **226-230**, 2107 (2001).
- [4] E. V. Gomonaya, V. M. Loktev, Low Temp. Phys. **40**, 17 (2014).
- [5] F. Saurenbach, U. Walz, L. Hinchey, P. Grunberg, W. Zinn, J. Appl. Phys. **63**, 3473 (1988).
- [6] J. Li, Y. Qu, J. Ren, W. Yuan, D. Shi, Nanotechnology **23**, 505706 (2012).
- [7] E. Zatssepina, A. Tishin, P. W. Egolf, D. Vuarnoz, Third Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, USA (2009).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State*, 8th Edition, California, Wiley & Sons, 2004. 704 p.
- [9] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Nova Iorque, Kluwer Academic Publishers, 2003. 182 p.
- [10] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 6th Edition, Waveland Press, 2008.
- [11] R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, 2. ed., Londres, Academic Press Inc., 1982, 486 p.
- [12] J.H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587 (1928).

- [13] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, San Diego, Quantum Design, 1994. 34 p.
- [14] P. Weiss, *Comptes Rendus* **143**, 1136 (1906).
- [15] M. S. S. Pereira, *Platô na Magnetização e Efeito Magnetocalórico na Cadeia Diamante Cineticamente Frustrada*, 2008. 199 f. Dissertação (mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas
- [16] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, 3^a ed., Nova Iorque, IEEE Press, 2001, 680 p.
- [17] G. H. Jonker, J. H. van Saten, *Physica* **19**, 120 (1953).
- [18] I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1664 (1960).
- [19] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. van Vleck, *Phys. Rev. Letters* **7**, 160 (1961).
- [20] T. R. McGuire, M. W. Shafer, *J. Appl. Phys. Phys.*, **35**, 984 (1964).
- [21] W. Heisenberg, "Zur Theorie des Ferromagnetismus". *Z. Phys.* **49** (9-10): 619 (1928). Citado em N. Mott, R. Peierls, *Werner Heisenberg "Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* **23**, 213 (1977).
- [22] L. Néel, *C. R. Acad. Sc.* **203**, 304 (1936).
- [23] E. Warburg, *Ann. Phys.* **13**, 141 (1881).
- [24] A. Kitanovski, J. Tusek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ozbolt, A. Poredos, *Magneto-caloric Energy Conversion: From Theory to Applications*, ed. Springer (2015).
- [25] P. Debye, *Ann. Phys.* **81**, 1154 (1926).
- [26] W. F. Giaque, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1864 (1927).
- [27] W. F. Giaque, D. P. McDougall, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [28] V. K. Perchasky, V. K., K. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).

- [29] L. Morelon, C. Magen, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, C. Ritter, *App. Phys. Lett.* **79**, 1318 (2001).
- [30] A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **59**, 503 (1999).
- [31] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2432 (1997).
- [32] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [33] A. Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, *Nature Mater* **5**, 802 - 804 (2006).
- [34] H. T. Diep, *Frustrated Spin Systems*, ed. World Scientific (2004), 599p.
- [35] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, ed. Taylor and Francis, Londres, 1993.
- [36] A. P. Young, *Spin Glasses and Random Fields*, ed. World Scientific, 1998.
- [37] P. E. Jonsson, H. Yoshino, P. Norblad, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097201 (2002).
- [38] K. Binder, A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [39] J. L. van Hemmen, I. Morgenstern, *Lecture Notes in Physics 275*, Heidenberg Colloquium on Spin Glasses, ed. Springer 1983.
- [40] M. A. Moore, A. J. Bray, *J. Phys. C* **17** L613 (1984).
- [41] J. Zaanen, A. M. Oles, *Phys. Rev. B* **48**, 7197 (1993).
- [42] C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila, *Introduction to Frustrated Magnetism*, ed. Springer (2011), 479 p.
- [43] S. Menchetti, C. Sabelli, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie* 406 (1976).

- [44] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [45] H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira, Y. Hinatsu, *Phys. Rev. B* **65**, 144421 (2002).
- [46] M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
- [47] H.D. Zhou, C.R. Wiebe, A. Harter, N.S. Dalal, J.S. Gardner, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 325210 (2008).
- [48] S. Kondo, C. Urano, Y. Kurihara, M. Nohara, H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, Suppl. B, 139 (2000).
- [49] H. Martinho, N.O. Moreno, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, A.J. García-Adeva, D.L. Huber, S.B. Oseroff, W. Ratcliff II, S.-W. Cheong, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, G.B. Martins, *Phys. Rev. B* **64**, 024408 (2001).
- [50] S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T.H. Kim, S.-W. Cheong, *Nature* **418**, 856 (2002).
- [51] S. Asbrink, A. Waskowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, E. Talik, *Phys. Rev. B* **60**, 12651 (1999).
- [52] S.T. Kshirsagar, A.B. Biswas, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1493 (1967).
- [53] R. Plumier, *C. R. Acad. Sci. Paris B* 267, 98 (1968).
- [54] M.T. Rovers, P.P. Kyriakou, H.A. Dabkowska, G.M. Luke, M.I. Larkin, A.T. Savici, *Phys. Rev. B* **66**, 174434 (2002).
- [55] L. Ortega-San Martín, A.J. Williams, C.D. Gordon, S. Klemme, J.P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 104238 (2008).
- [56] V. Vaks, A. Larkin and Y. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JEPT* **22**, 820 (1966).
- [57] P. Azaria, H. T. Diep and H. Giacomini, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1629 (1987).

- [58] M. E. Zhitomrsky, T. Nikuni, Phys. Rev. B **57**, 5013 (1998).
- [59] A. V. Chubukov, D. I. Golosov, J. Phys. Condens. Matter **3**, 69 (1991).
- [60] K. Hida, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2359 (1994).
- [61] D. C. Cabra, A. Honecker, P. Pujol, Phys. Rev. Lett. **79**, 5126 (1997).
- [62] M. Oshikawa, M. Yamanaka, I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **78**, 1984 (1997).
- [63] K. Totsuka, Phys. Rev. B **57**, 3453 (1998).
- [64] F. Mila, Eur. Phys. J. B **6**, 201 (1998).
- [65] V.R. Ohanyan, N.S. Ananikian, Phys. Lett. A **307**, 76 (2003).
- [66] J. Strecka, M. Jascur, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 4519 (2003).
- [67] C. Vitoriano, M.D. Coutinho-Filho, E.P. Raposo, J. Phys.: Condens. Matter **35**, 9049 (2002).
- [68] L. Canova, J. Strecka, M. Jascur, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 4967 (2006).
- [69] H.H. Fu, K.L. Yao, Z. L. Liu, J. Magn. Matter **305**, 253 (2006).
- [70] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Matsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, H. Otha, Phys. Rev. Lett. **94**, 227201 (2005).
- [71] A.I. Smirnov, H. Yashiro, S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, A. Kikkawa, K. Katsumata, A. Ya. Shapiro, L.N. Demianets, Phys. Rev. B **75**, 134412 (2007).
- [72] T. Inami, Y. Ajiro, T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2374 (1996).
- [73] H. Sakamatsu, K. Ohamatsu, K. Sugiyama, T. Sakaribara, M. Motokawa, M. Dact, Solid State Comum **40**, 241 (1981).
- [74] H. Nojiri, Y. Tokunaga, M. Motokawa, J. Phys. (Paris) **49**, Suppl. C8, 1459 (1998).
- [75] E. Ising, Z. Physik **31**, 253 (1925)

- [76] R. Pierls, Proc. Camb. Phil. Soc. **32**, 477 (1936)
- [77] R. Pierls, Proc. Roy. Soc. **A154**, 207 (1936)
- [78] H. A. Kramers, G. H. Wannier, Phys. Rev. **60**, 252 (1941)
- [79] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [80] L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 11, 592 (1941) [J. Phys. USSR, 5, 71 (1941)].
- [81] G. H. Wannier, Rev. Mod. Phys. **17**, 50 (1945).
- [82] J. Ashkin, E. Teller, Phys. Rev. **64**, 178 (1943).
- [83] C. Domb, M. S. Green, Phase transitions and critical phenomena, volume 1, Ed. 1, (1972). 506 p.
- [84] I. Syosi, Prog. Theor. Phys. **6**, 306 (1951).
- [85] S. Naya, Prog. Theor. Phys. **11**, 53 (1954).
- [86] M. E. Fisher, Phys. Rev. **113**, 969 (1959).
- [87] C. Domb, Adv. in Phys. **9**, 149 (1960).
- [88] R. J. V. dos Santos, M. L. Lyra, Physica A **182**, 133 (1992)
- [89] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, M. L. Lyra, Phys. Rev. B **77**, 024402 (2008).
- [90] K. Takano, K. Kubo, H. Sakamoto, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 6405 (1996).
- [91] K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi, M. Kaburagi, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 10485 (1999).
- [92] T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi, M. Kaburagi, J. Phys. Soc. Jpn **69**, 332 (2000).
- [93] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, M. L. Lyra, Phys. Rev. B **79**, 054427 (2009).

- [94] N. S. Ananikian, J. Strecka, V. V. Hovhanisyan, *J. Phys.: Condens. Matter* **194**, 48 (2014).
- [95] Y. Qi, A. Du, *Phys. Status Solidi B* **251**, 1096 (2014).
- [96] E. Dagotto, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [97] E. Dagotto, A. Moreo, *Phys. Rev. B* **38** 5087 (1988).
- [98] M. Azzouz, L. Chen, S. Moukouri, *Phys. Rev. B* **50** 6233 (1994).
- [99] B. Frischmuth, B. Ammon, M. Troyer, *Phys. Rev. B* **54** R3714 (1996).
- [100] M. T. Batchelor, X.-W. Guan, N. Oelkers, K. Sakai, Z. Tsuboi, A. Foerster, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 217202 (2003).
- [101] Y. Qi, A. Du, Y. Ma, *Phys. Lett. A* **377**, 27 (2012).
- [102] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **95**, 230 (1991).
- [103] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, T. Ivek, S. Tomić, B. Gorshunov, M. Dressel, J. Akimitsu, *Phys. Reports* **428**, 169 (2006).
- [104] W. Geertsma, D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **54** 3011 (1996).
- [105] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [106] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 2764 (1996).
- [107] M. Matsuda, K. Katsumata, *Phys. Rev. B* **53** 12201 (1996).
- [108] C. P. Landee, M. M. Turnbull, C. Galeriu, J. Giantsidis, F. M. Woodward, *Phys. Rev. B* **63**, 100402(R) (2001)
- [109] M. Hagiwara, H. A. Katori, U. Schollwöck, H.-J. Mikeska, *Phys. Rev. B* **62**, 1051 (2000).

- [110] B. Koteswararao, S. Salunke, A. V. Mahajan, I. Dasgupta, J. Bobroff, Phys. Rev. B **76**, 052402 (2007)
- [111] H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, Y. Hosokoshi, Phys. Rev. Lett. **110**, 157205 (2013).
- [112] A. Lavarélo, G. Roux, N. Laflorencie, Phys. Rev. B **84**, 144407 (2011).
- [113] O. Shlagman, E. Shimshoni, Phys. Rev. B **90**, 195143 (2014).
- [114] R. C. P. Carvalho, M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, O. Rojas, J. Strečka, Acta Physica Polonica. A **126** (12) (2014).
- [115] K. Karl'ová, J. Strečka, T. Madaras, Physica B **488**, 49 (2016).
- [116] E. S. R. Gopal, *Specific heats at low temperatures*, ed. Plenum, New York, 1966.
- [117] T. Verkholyak, J. Strečka, Physical Review B **88**, 134419 (2013).
- [118] N. Kurti, J. Phys. Radium **12**, 281 (1951)
- [119] C. G. B. Garrett, Proc. R. Soc. A **206**, 242 (1951)
- [120] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, B. P. Alho, E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, L. Caron, M. S. Reis, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 056004 (2009).
- [121] J. H. Schelleng, S. A. Friedberg, Phys. Rev. **185**, 728 (1969).
- [122] Ch. Rüegg, K. Kiefer, B. Thielemann, D. F. McMorrow, V. Zapf, B. Normand, M. B. Zvonarev, P. Bouillot, C. Kollath, T. Giamarchi, S. Capponi, D. Poilblanc, D. Biner, 10 and K. W. Krämer, Phys. Rev. Lett. **101**, 247202 (2008).