



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(CONVÊNIO UFAM/UFSCAR)

Estrutura de Platô na Magnetização em Modelos de Spins Frustrados

por

Rosana Aparecida dos Anjos

Outubro/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(CONVÊNIO UFAM/UFSCAR)

Estrutura de Platô na Magnetização em Modelos de Spins Frustrados

por

Rosana Aparecida dos Anjos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de doutor em Física

Orientador:

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa

Apoio Financeiro: CAPES e FAPEAM

Outubro/2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A599ep Anjos, Rosana Aparecida dos.
Estrutura de platô na magnetização em modelos de spins frustrados / Rosana Aparecida dos Anjos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
113 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Física da matéria condensada. 2. Spin. 3. Platô. 4. Magnetização I. Título.

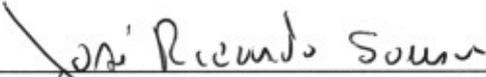
CDD: 530.41 (20^a)

ROSANA APARECIDA DOS ANJOS

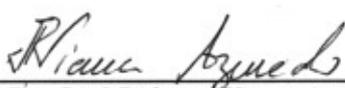
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 26 DE OUTUBRO DE 2012

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Ricardo de Sousa (Orientador)
Universidade Federal do Amazonas – DF



Prof. Dr. José Roberto Viana Azevedo
Universidade Federal do Amazonas – DF



Prof. Dr. Wagner Antônio da Silva Nunes
Instituto Federal do Amazonas



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Mauricio Godoy
Universidade Federal de Mato Grosso – UF

RESUMO

Nesta tese estudaremos a transição de fase, nas formas clássica e quântica, de modelos de spins frustrados. O modelo de Heisenberg de spin $1/2$ com anisotropia de *exchange* com interações competitivas entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos, denominado modelo $J_1 - J_2$, será analisado através de diagramas de fases, onde consideramos vários parâmetros, dentre eles a frustração (α) e Δ que é o delimitador entre os modelos de Ising e Heisenberg. O modelo de Ising também será estudado neste trabalho. Aplicamos a teoria de campo efetivo (EFT) em aglomerados finitos via técnica do operador diferencial (TOD). Nos diagramas de fases determinados a partir destes modelos, nos possibilitou observar os estados antiferromagnéticos (AF) e superantiferromagnético denominado de colinear (CAF), formado por linhas horizontais (verticais) orientadas ferromagneticamente e ao longo da direção vertical (horizontal) as cadeias se orientam antiparalelamente e ainda uma segunda fase denominada de superantiferromagnética-1 ou (CAF-1) que possui linhas alternadas em ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Um parêntese especial se faz, para uma fase denominada superantiferromagnética-2 ou CAF-2, composta de duas colunas ferromagnéticas consecutivas e a seguinte antiferromagnética e assim sucessivamente, construindo com isso uma nova fase.

Com a aplicação do campo externo tivemos um fenômeno capaz de gerar estruturas de platô na magnetização. O fenômeno de platô é influenciado pelo parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$, os platôs foram estudados para os modelos de Ising e Heisenberg gerando diversos resultados com satisfatória conclusão. Os métodos e modelos foram aplicados para redes em duas e três dimensões.

ABSTRACT

This thesis study the phase transition, forms classical and quantum models of spin frustration. The Heisenberg model of spin 1/2 with exchange anisotropy with competitive interactions between first (J_1) and second (J_2) neighbors, called Model $J_1 - J_2$, will be analyzed through phase diagrams where we consider several parameters, including the frustration J_2 and J_1 what is the delimiter between the Ising and Heisenberg models. The Ising model is also studied in this work. We apply effective field theory (EFT) in finite clusters via differential operator technique (TOD). In particular starting phase diagrams of these models allowed us to observe the state antiferromagnetic (AF) and SAF called collinear (CAF), formed by horizontal lines (vertical) and ferromagnetic oriented along the vertical direction (horizontal) chains are oriented antiparalelo and a second stage still called SAF or (CAF-1) having alternate rows in ferromagnetic and antiferromagnetic. A special brackets is made for one phase called SAF-2 or CAF-2, comprised two consecutive columns ferromagnetic and antiferromagnetic next and so on, thereby constructing a new phase. With the application of the external field we had a phenomenon capable of generating structures in plateau magnetization. The plateau phenomenon is influenced by the frustration parameter $\alpha = J_2/J_1$, the plateau were studied for the Ising and Heisenberg models generate different results with satisfactory conclusion. The methods and models were applied to networks in two and three dimensions.

Agradecimentos

À minha família, que jamais mediu esforços para que eu pudesse seguir nesta caminhada.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. José Ricardo de Sousa, pela instrução acadêmica, pela amizade, pelo apoio que sempre pude contar durante esta caminhada acadêmica, pelos seus ensinamentos e por estar sempre presente me apoiando em todos os momentos difíceis que precisei contar com sua amizade em minha vida, sem a sua força e compreensão nada disso seria possível.

Ao prof. Dr. José Roberto Viana, pelos seus ensinamentos e atenção sempre presentes quando precisei, pela sua amizade que estará sempre comigo e pelo seu companheirismo.

À todos os meus amigos e colegas do departamento de física da Ufam, que direta ou indiretamente estiveram ao meu lado nessa caminhada.

Ao programa de Pósgraduação de Física da UFSCar, por proporcionar a minha formação acadêmica e orientando sobre qualquer dúvida e esclarecimentos.

Sumário

1	Introdução	9
1.1	Considerações Gerais	9
1.2	Modelagem Magnética	19
1.2.1	Interação de Troca	19
1.2.2	Modelo de Ising	23
1.2.3	Modelo XY	24
1.2.4	Transição de Fase e Fenômenos Críticos	25
1.3	Organização da Tese	28
2	Teoria de Campo Efetivo	30
2.1	Introdução	30
2.2	Técnica do Operador Diferencial-TOD	31
2.3	Teoria do campo efetivo via técnica do operador diferencial	33
2.3.1	Energia Livre	40
2.4	Aplicações em modelos com frustração magnética	42
3	Transição de fase induzida por campo externo em modelos de spins frustrados	49
3.1	Introdução	49
3.2	Modelo de Heisenberg frustrado anisotrópico com campo externo	58
3.2.1	Efeito de anisotropia	60
3.3	Novos ordenamentos magnéticos induzidos por campo externo	68
3.4	Teoria de campo efetivo em aglomerado com $N=4$ spins (EFT-4)	70
3.5	Discussões e resultados	79
4	Platô na Magnetização	83
4.1	Considerações Gerais	83

4.2	Platores no Modelo $J_1 - J_2$ Ising	90
4.3	Platores no modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg	91
4.3.1	Rede quadrada	91
4.3.2	Rede cúbica simples	94
4.3.3	Fase Desordenada	99
5	Conclusões e perspectivas futuras	101
A	Procedimentos Numericos	103
A.0.4	Diagonalização Numérica e Métodos Numéricos	103
	Referências Bibliográficas	108

Lista de Figuras

1.1	Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por Ferro, Níquel e Cobalto, onde as curva teóricas são baseadas na teoria de Weiss [2]	12
1.2	A figura a esquerda representa a estrutura do cristal [001] de Óxido de Vanádio ($Li_2VO_2SiO_4$), mostrando os grupos de estados não lineares compatíveis com os dados através de difração de nêutron. A figura a direita traz a estrutura colinear magnética de ($Li_2VO_2SiO_4$), possibilitada através de refinamento da estrutura de ($Li_2VO_2SiO_4$), isto é, compatível com ambas as difrações de pó de nêutron e difusão magnética de ressonância de raio-X em um único cristal . . .	15
1.3	A figura do lado esquerdo traz a estrutura do composto isolante antiferromagnético La_2CuO_4 na sua composição pura e o diagrama de fase do composto supercondutor $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ do lado direito conforme dopagem [7].	17
1.4	Estados de Spin líquido numa rede quadrada formado por estados singletos de dímeros	17
1.5	(a) Esquema de spin na rede quadrada; (b) Rede triangular com frustração magnética	18
1.6	comportamento de $\ln M_o$ versus $\ln(-t)$, $\ln \chi_o^{-1}$ versus $\ln t$ e $\ln M$ versus $\ln H$ para a liga metálica $Fe_{1-x}Al_x$ com concentração $x = 0.10$. As inclinações das curvas determinam os expoentes críticos β , γ e δ , respectivamente [38]	27
2.1	Esquema da divisão de um sistema com infinitos sítios em dois subsistemas Ω (do aglomerado) e Ω' (da vizinhança).	31
2.2	Esquema de um aglomerado contendo um sítio central para sistema ferromagnético numa rede quadrada	34
2.3	Estruturas topológicas de redes (a) Kagomé, (b) quadrada, (c) triangular, (d) cúbica simples	39

2.4	Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida via simulação de Monte Carlo [59, 60]. Na região $0.5 < \alpha < 1.144$ a transição de fase é de primeira ordem	44
2.5	Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede cúbica simples obtida via método variacional [62]. As linhas contínuas e tracejadas correspondem, respectivamente a transição de fase de primeira e segunda ordem. O ponto tricrítico está marcado por um círculo preto. O gráfico da esquerda corresponde ao caso de interação de quatro spins, é nula $J_3 = 0$ e o da direita com $J_3 = 1/3$	45
2.6	Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede cúbica simples obtida por EFT-1. O ponto tricrítico entre as fases F e P está marcado por um ponto em negrito. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente [68].	46
2.7	Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida por EFT-4. Na região $0.5 < \alpha < 0.95$ a transição de fase é de primeira ordem, e o ponto tricrítico está marcada por um ponto negrito. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente [69].	47
2.8	Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida por EFT-1. Na região $0.5 < \alpha < 0.68$ a transição de fase é de primeira ordem, e o ponto tricrítico está marcada por um ponto negrito. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente. A transição de fase F-P apresenta erroneamente um ponto tricrítico [70].	47
3.1	Rede quadrada com ligações de sinais aleatórios para os vizinhos mais próximos. No caso (a) não temos frustração magnética, no caso (b) existe frustração magnética, (c) uma ilustração de um estado fundamental para o sistema frustrado.	50

3.2	Estrutura de Vanádio. As esferas cinzas representam os cátions de <i>Li</i> . (a) Visão das camadas de $VOPO_4$ (b) Estrutura com características de modelos teóricos, com interações que representam primeiros e segundos vizinhos, J_1 e J_2 , respectivamente [5].	51
3.3	Diagrama de fase no estado fundamental como uma função do parâmetro de frustração α para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada.	53
3.4	Visão da estrutura do composto $PO_2VO(PO_4)_2$ ao longo de \hat{a} , \hat{b} e a direção perpendicular às camadas (\hat{a} , \hat{b} e \hat{c} respectivamente). O quadrado tracejado na figura (c) indica a sub-estrutura da base composta por segundos vizinhos na pirâmide [5].	54
3.5	O fenômeno frustração numa rede quadrada com interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos	56
3.6	Dependência da magnetização normalizada com a temperatura reduzida T/T_c para uma comparação dos compostos $VOMoO_4$, Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 , com $T_N = 2.86K$ para Li_2VOSiO_4 e $T_N = 2.1K$ para Li_2VOGeO_4 , onde a curva contínua demonstra um comportamento da magnetização para um expoente crítico $\beta = 0.235$ do modelo $J_1 - J_2$ quase-2d [84, 85].	58
3.7	Diagrama de fase no plano T-H para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86].	58
3.8	Diagrama de fase no plano T-H para o composto $Na_{1.5}VOPO_4F_{0.5}$ com a presença do fenômeno da frustração através do parâmetro α e sua estrutura, demonstrando o modelo $J_1 - J_2$ [87].	59
3.9	Estrutura da rede quadrada no estado CAF em aglomerado com $N = 2$ spins	60
3.10	Estrutura da rede superantiferromagnética (CAF) com 2 spins centrais, representados por ξ_1 e ξ_2 , os círculos azuis representam os spins na subrede A, enquanto os círculos laranja representam a subrede B, os spins vizinhos aos sítios centrais são representados por σ_i	65
3.11	Estruturas de redes para as ordens colinear antiferromagnética (CAF) e colinear antiferromagnética-1 (CAF1), figuras a e b respectivamente [94].	68
3.12	Diagrama de fase no plano $T-H$ do modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos, com campo (H) e frustração com $\alpha=1$ [94].	69
3.13	Esquema dos campos críticos, H_{1c} , H_{2c} , H_{3c} e H_{4c} para as fases CAF, CAF1 e CAF2	70

3.14	Estrutura CAF na rede quadrada com $N = 4$ spins	71
3.15	Estrutura da rede quadrada para CAF1, com $N = 4$ spins centrais.	71
3.16	Rede quadrada com ordenamento CAF2, com $N = 4$ sítios centrais.	77
3.17	Comportamento da linha de transição de fase no plano HxT para o modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ para uma rede quadrada obtida a partir da EFT-2, obtidas neste presente trabalho, para uma faixa de valores do parâmetro Δ . São comparadas as linhas teóricas com pontos experimentais do compostos $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86].	80
3.18	Diagrama de fase referente ao plano HxT no modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$, para uma rede cúbica simples com interação entre planos somente entre primeiros vizinhos, temos aqui o caso em $\lambda = 0.01$ (quase 2d) para anisotropia $\Delta = 0.0$. A linha corresponde a uma transição a uma transição de segunda ordem enquanto que os pontos são experimentais [[86].	81
3.19	Comportamento da criticalidade no plano $h = H/J$ versus $t = k_B T/J$ do modelo de Ising 2d. As fases CAF, CAF1 e CAF2 foram encontradas pela teoria de campo efetivo via técnica do operador diferencial, com campos críticos delimitados em $H = 0, 4, 6$ e 8	82
4.1	Perovskite- cálcio de titânio do mineral composto por espécies de titanato de cálcio ($CaTiO_3$), utilizada na obtenção de um platô de magnetização quantizada por meio de uma reação de troca-iônica [97, 5].	84
4.2	Estrutura de platôres na magnetização do composto $(CuBr) A_2B_2O_{10}$ [97].	86
4.3	Estrutura do Composto $(CuBr)A_2B_3O_{10}$ [A=Ca, Sr, Pb e Ba] [97]	87
4.4	Estrutura de platô em $m = 1/2$ para a magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg na região desordenada, onde foram usados os valores $J_2 = 0.5J_1$ e $J_2 \approx 0.6J_1$, para a obtenção do resultado [98].	88
4.5	Curvas da magnetização para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg calculado pela teoria Chern-Simons (CS) [101]. As curvas da esquerda para a direita são, respectivamente para valores de $J_2/J_1 = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ e 0.7	89

4.6	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Ising numa rede quadrada em $k_B T/J_1 = 0.07$ obtida via teoria de campo efetivo em aglomerado com $N = 4$ spins (EFT-4). Na fase CAF1 temos um platô em $m = 1/2$, na fase CAF2 em $m \simeq 0.9$ e, finalmente, $m = 1$ a saturação na fase PMI. Usamos $\alpha \simeq 1.1$	91
4.7	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $k_B T/J_1 = 0.09$ obtida via teoria de Campo Efetivo em aglomerado com $N = 2$ spins (EFT-2) para diversos valores de $\alpha = 1.2, 1.6, 1.9$ e 2.5 em ordem crescente da esquerda para a direita, respectivamente e $\Delta = 0$.	92
4.8	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $\alpha = 1.9$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $k_B T/J_1 = 0.09, 0.15, 0.2$ e 0.3 em ordem crescente da direita para a esquerda, respectivamente.	93
4.9	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $\alpha = 1.9$ e 4.29 para as fases CAF e CAF1, respectivamente, obtida via EFT-2 para $k_B T/J_1 = 0.09$	94
4.10	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples anisotrópica com $k_B T/J_1 = 0.09$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $\alpha = 1.2, 1.4, 1.6, 1.9, 2.2$ e 2.5 em ordem crescente da esquerda para a direita em cada curva para (a) $\lambda = 0.001$, (b) $\lambda = 0.1$, (c) $\lambda = 0.5$ e (d) $\lambda = 1.0$	95
4.11	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples anisotrópica com $\alpha = 1.3$ e $k_B T/J_1 = 0.09$ obtida via EFT-2 para anisotropia $\lambda = 0.001, 0.1, 0.5$ e 1.0 em ordem crescente da esquerda para direita, respectivamente.	96
4.12	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples com $\alpha = 1.9$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $k_B T/J_1 = 0.09, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$ e 0.8 em ordem crescente da direita para esquerda, respectivamente, para quatro valores de λ , (a) $\lambda = 0.001$, (b) $\lambda = 0.1$, (c) $\lambda = 0.5$ e (d) $\lambda = 1.0$	97
4.13	Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples com $\lambda = 1.0$ obtida via EFT-2.	98

- 4.14 Estrutura de platôres na magnetização para o valor de $\lambda=0.001$ com $m/m_{sat} = 1/3$ para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg. 98
- 4.15 Estrutura de platô na magnetização para a fase desordenada com $\alpha \simeq 0.51$. . . 100

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

Inúmeras são as motivações que levam os pesquisadores à busca de novas respostas voltadas às propriedades magnéticas de materiais. Teóricos e experimentais têm traçado, desde a antiguidade, caminhos que levam a um leque de aplicabilidades referentes a esse tema. Ramificações do meio científico, em especial do ponto de vista teórico, têm buscado resultados, motivados pela riqueza de dados quantitativos que se possam ter e também por trabalhos que já surgiram e que podem ser ampliados, visto que existiu e continua existindo um caráter científico.

Com a mecânica estatística enquadrada num caráter probabilístico, para uma determinada grandeza física, no laboratório deverá existir uma correspondente distribuição de probabilidade que servirá para o cálculo do valor médio desta grandeza. Enfim, a pergunta que se deve indagar após detectado esse fato é como calcular então esta distribuição de probabilidade? Experimentalmente falando, o valor médio de uma grandeza é feito pela média temporal, ou seja,

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} A(t) dt \right\}, \quad (1.1)$$

onde $A(t)$ é o valor de uma grandeza no instante t . Um dos objetivos da mecânica estatística é apresentar uma forma matemática para calcular o valor médio da grandeza A com uma dada distribuição de probabilidade e que deve ser igual ao valor experimental observado (hipótese da ergodicidade). Este é um dos fatos motivadores que envolvem a parceria teoria - experimento, onde a teoria tem dado a sua contribuição, aperfeiçoando métodos e modelos para obter resultados no âmbito qualitativo a fim de comparação com resultados experimentais e ainda resultados quantitativos podendo assim melhorar ainda mais os resultados experimentais, onde isso só vem

a somar para uma melhora no campo da pesquisa científica.

A presença dos materiais magnéticos em nossas vidas é observada desde um pequeno ímã que colocamos na geladeira até memória de HD do computador. O estudo dos fenômenos magnéticos cria interface entre a Física e outras ciências, por exemplo, a medicina. Medir os campos magnéticos produzidos por organismos vivos pode ser útil no entendimento de sistemas biofísicos, diagnósticos e terapia de humanos, tais campos têm origem nas correntes que são produzidos pela atividade de despolarização das células (cérebro, coração, nervos).

Poderíamos ter páginas e mais páginas abordando a história do magnetismo e suas aplicações no cotidiano, poderíamos citar desde a lendária história de sua origem, com seu nome derivado do nome de um Pastor de ovelhas, o grego Magnes, que se localizava na Tessália, que mais tarde passou a se chamar de Magnésia. Conta-se que a ponta de ferro dos cajados eram atraídos por certas pedras que encontravam pelo seu percurso, de pastoreiro, essas pedras passaram a ser conhecidas como magnetita ou ímãs naturais que são hoje conhecidas quimicamente como Fe_3O_4 (óxido ferroso-férrico). Fato ou não o que importa é que o mundo do magnetismo está repleto de riquezas de conhecimento sobre si, já descobertas, e ainda assim um vasto caminho à percorrer.

Várias teorias têm tido seu percentual de importância, significativa, no campo da ciência do magnetismo. A teoria de Weiss [1], mesmo sendo introduzida antes do modelo atômico de Bohr ainda vem sendo o ponto de partida para investigações teóricas de sistemas magnéticos interagentes. Pierre Weiss foi o primeiro a tentar explicar qualitativamente as propriedades dos materiais ferromagnéticos que tem a propriedade de apresentar magnetização espontânea. O comportamento qualitativo destes materiais ferromagnéticos foi explicada levando em conta os aspectos microscópicos da matéria, porém, sua teoria não se baseia na mecânica quântica que se originou somente a partir dos estudos de Bohr, daí algumas limitações físicas, ou seja, inconsistências, que vieram a público depois de Bohr. Sua teoria fenomenológica veio no início do século XX, mais precisamente no ano de 1907.

Mesmo constatado a veracidade de que algumas substâncias apresentavam já propriedades magnéticas desde a antiguidade, foi depois de Weiss que ela começou a ter tratamento de caráter quantitativo. Ainda é possível, sem o campo externo, se ter uma magnetização nesses materiais ferromagnéticos, é o que chamamos de magnetização espontânea, que existe abaixo de uma temperatura crítica T_c (temperatura de Curie) e acima dessa temperatura crítica ($T > T_c$) a magnetização é nula, tornando-se materiais paramagnéticos, onde esse ordenamento ferro-

magnético foi destruído devido essa mudança de temperatura (aumento).

A teoria de Weiss do Campo Molecular, tem como idéia básica de que um único momento magnético, associado a um dado íon do material, interage com o restante do cristal através de um campo, que claramente chamado por ele de campo molecular, onde este é proporcional a magnetização (média dos momentos magnéticos) do material. Ainda que a teoria de Weiss seja capaz de reproduzir qualitativamente várias propriedades magnéticas dos compostos ferromagnéticos, tais como $MnSb$, $CrTe$, CrO_2 , $CrBr_3$, EuO , EuS , esta teoria não está isenta de inconsistências no âmbito quantitativo. Antes da justificativa desta afirmação vejamos primeiro um comparativo com o experimento, mostrado na figura (1.1). Nesta figura é apresentado os comportamentos das magnetizações em função da temperatura reduzida T/T_c para os compostos ferromagnéticos constituídos pelo ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co), onde foram comparados os resultados experimentais com os teóricos obtidos via teoria de Weiss [2]. De acordo com os exemplos de compostos ferromagnéticos, as temperaturas de Curie correspondentes são $T_c(Fe) = 770^\circ C$, $T_c(Ni) = 358^\circ C$, $T_c(Co) = 1122^\circ C$. Quando atingimos a temperatura de Curie dizemos que o sistema sofreu uma transição de fase, onde para $T < T_c$ há uma fase ordenada com menos simetria, daí a fase ferromagnética, e $T > T_c$ temos a fase desordenada com mais simetria, logo a fase paramagnética. Numa linguagem mais moderna, quando atingimos $T = T_c$ ocorre uma quebra espontânea de simetria.

Com o fato de que a teoria de Weiss traz consigo algumas inconsistências com um considerável grau de seriedade, quantitativamente falando, Weiss imaginava que os momentos magnéticos interagem no interior de alguns materiais como $MnSb$, $CrTe$, CrO_2 , $CrBr_3$, EuO , EuS , dando um ordenamento ferromagnético, cuja energia de interação era do tipo dipolo-dipolo. Porém esta energia dipolar $\Delta E_d \simeq \mu^2/a^3$ não é capaz de explicar fisicamente os altos valores de T_c , onde μ é o momento magnético do íon e a é o parâmetro da rede cristalina. Do ponto de vista qualitativo, supondo que nos compostos ferromagnéticos o ordenamento dos momentos magnéticos ocorre porque a energia de interação, representada por ΔE_d , é suficientemente maior do que a energia térmica $k_B T$, ou seja, $\Delta E_d \gg k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann. Na figura (1.1) podemos ver claramente o comportamento da temperatura, onde a medida que esta aumenta a magnetização decresce e quando atingimos T_c a ordem é destruída, sendo a energia térmica da mesma magnitude de ΔE_d , isto é, $\Delta E_d \simeq k_B T_c$. Então, usando $\mu \simeq \mu_B$ (magneton de Bohr), $a \simeq 1\text{\AA}$ e o valor da constante k_B , estimamos $T_c \simeq 10^{-1} K$ muito aquém dos resultados experimentais $T_c \simeq 10^3 K$. Portanto, é conclusivo que a origem

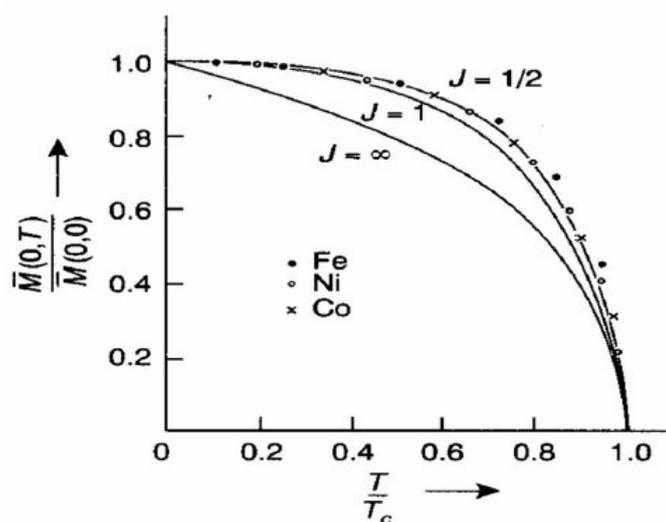


Figura 1.1: Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por Ferro, Níquel e Cobalto, onde as curva teóricas são baseadas na teoria de Weiss [2]

microscópica do forte magnetismo não deve-se a interação magnética entre os íons nos compostos ferromagnéticos, no entanto, aqui devemos abrir um parêntese frisando que nos compostos magnéticos a interação dipolar sempre está presente, porém por ser de natureza extremamente fraca ela sozinha não é capaz de explicar o forte magnetismo, por outro lado, materiais orgânicos apresentam baixos valores de T_c o que torna a interação dipolar indispensável para descrever as propriedades magnéticas destes compostos.

A mecânica quântica juntamente com modernas técnicas experimentais permitiram novas descobertas, como o spin (propriedade quântica e intrínseca dos elétrons), ou seja, atualmente, as propriedades magnéticas estão associadas aos momentos magnéticos localizados nos íons, onde o elétron é o responsável pelo magnetismo, com o seu momento angular intrínseco, o spin. A existência de um momento magnético permanente tem sua origem nas camadas eletrônicas internas d ou f quando estas se encontram incompletas [3]. Podemos após esse apanhado sobre o magnetismo resumir que o magnetismo na matéria pode ter origem devido aos spins localizados (magnetismo localizado- isolante) ou devido aos spins dos elétrons em movimento (magnetismo itinerante - metal). Ao contrário da interação entre os íons, como acabamos de ver, que dá origem a uma energia não compatível com valores altos de temperatura crítica, ou

seja, não a explica, a interação entre os spins produz uma energia suficientemente forte capaz de explicar valores altos de T_c , essa energia será representada pela letra (J) que é conhecida como energia de troca, ou energia de interação entre os spins, ou ainda do inglês *exchange*, com isso essa interação microscópica é a fundamental responsável pelo forte magnetismo da matéria, temos então que $J \approx \frac{e^2}{a}$ que nos leva a uma comparação razoável com o experimento, quando comparada com a energia térmica $k_B T_c$, obtemos $T_c \simeq 10^3 K$.

A divergência na grandeza susceptibilidade magnética à campo nulo é uma outra característica importante nos materiais ferromagnéticos, quando a temperatura crítica T_c é atingida. Mas existem também materiais que apresentam divergência de χ_o em $T = T_c$ porém, estes não são ferromagnéticos, são classificados como ferrimagnéticos. Apesar de apresentarem uma magnetização espontânea à temperatura ambiente, temos, como exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) que é um mineral conhecido desde a antiguidade e os óxidos de ferro como $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$, estes compostos possuem spins ordenados antiparalelamente com valores distintos. Existem ainda outros materiais que na ausência de campo externo apresentam magnetização total zero e não são propriamente paramagnéticos, como, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3) e os óxidos CoO e Cr_2O_3 , estes materiais são denominados antiferromagnéticos (AF).

Abaixo de uma dada temperatura característica, conhecida como temperatura de Néel (T_N), o sistema apresenta uma ordem de longo-alcance AF e quando sob temperatura altas, $T > T_c$, os dipolos apontam em direções aleatórias destruindo assim a ordem antiferromagnética. No estado AF os dipolos magnéticos na rede cristalina interagem de tal maneira a orientarem em cada sítio da rede (mínimo de energia) antiparalelamente. Os compostos antiferromagnéticos mais simples que podemos citar são os fluoretos FeF_2 , com $T_N = 90K$ e MnF_2 , com $T_N = 75K$, que apresentam uma estrutura cristalina de corpo centrado, e os $KMnF_3$, com $T_N = 95K$, $KNiF_3$, com $T_N = 275K$ e por fim o $RbMnF_3$, com $T_N = 82K$ com estrutura de perovskite numa rede cúbica simples. A estrutura cristalina desses materiais é constituída por uma rede magnética que se divide em apenas duas subredes equivalentes (A e B) e interpenetrantes. Por possuir a interação de *exchange* negativa ($J < 0$), os momentos magnéticos são orientados antiparalelamente sobre toda a rede cristalina, e na ausência de campo externo temos $m_B = -m_A$, onde m_A -up e m_B -down são as magnetizações das subredes.

Alguns materiais antiferromagnéticos possuem estrutura cristalinas bem complexas, pois constituem várias subredes magnéticas como, por exemplo, os compostos magnéticos de face

centrada, MnO ($T_N = 120K$), FeO ($T_N = 198K$), CoO ($T_N = 291K$) e NiO ($T_N = 530K$) com as magnetizações das subredes todas colineares. Diferentemente dos compostos ferromagnéticos, que na presença de campo magnético externo na direção do eixo de fácil magnetização a transição de fase é destruída, nos antiferromagnéticos a presença do campo externo pode exibir vários tipos de ordenamento magnético no diagrama de fase no plano $T-H$. Os primeiros estudos das propriedades magnéticas em compostos antiferromagnéticos foram desenvolvidos por Néel [4] que corresponde à aplicação da teoria do campo molecular de Weiss, onde dividimos o sistema antiferromagnético em duas ou mais subredes. Como visto, a interação que cria ordenamentos magnéticos AF e F têm origem na energia de troca J entre seus momentos de spins.

Com relação ao modelamento teórico desses compostos magnéticos, estes são descritos através do Hamiltoniano de Heisenberg dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (1.2)$$

Na literatura, a Eq. (1.2) é conhecida como modelo de Dirac-Heisenberg, onde para $J_{ij} > 0$ ($J_{ij} < 0$) dizemos ser o Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético (antiferromagnético), $\langle i, j \rangle$ representa o somatório sobre todos os pares de spins i e j (primeiro, segundo, etc vizinhos), e $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ indica o operador de spin no sítio i .

O modelo (1.2), em particular o caso antiferromagnético apresenta propriedades interessantes causados sobretudo por causa das fortes flutuações quânticas presentes em baixas temperaturas e baixa dimensionalidade ($d \leq 2$).

Acredita-se que o modelo J_1 - J_2 representado pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (1.3)$$

de spin 1/2 numa rede quadrada, com J_1 e J_2 sendo os primeiros e segundo vizinhos respectivamente, escreva bem as propriedades termodinâmicas e magnéticas de duas classes de compostos de Vanádio $S = 1/2$ em uma rede quase-bidimensional, isto é, Li_2VOXO_4 ($X = Si, Ge$) e $(CuBr)A_2B_3O_{10}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Nb, Ta$). A figura (1.2) retrata essas combinações que estimularam interesse adicional no modelo J_1 - J_2 , por apresentar fases ordenadas que se adequam a estrutura dos modelos teóricos que será estudado neste trabalho. Esses compostos trouxeram resultados experimentais através de medidas por ressonância magnética nuclear (RMN) (difusão magnética de ressonância de raio-X), pode-se assim observar que a estrutura

para esse compostos apresenta um ordenamento colinear como pode ser observado na figura (1.2).

Vários compostos formados por Óxidos de Vanádio [5] podem ser descritos de forma teórica pelo modelo J_1 - J_2 onde o seu estado fundamental é colinear. São alguns exemplos os $VOMoO_4$ e $BaCdVO(PO_4)_2$. Além de descrever muito bem esses compostos de vanádio, o modelo de

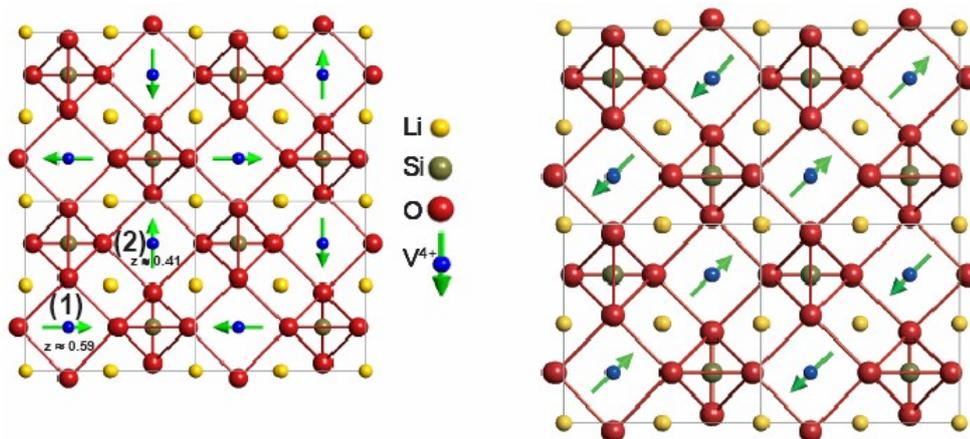


Figura 1.2: A figura a esquerda representa a estrutura do cristal [001] de Óxido de Vanádio (Li_2VOSiO_4), mostrando os grupos de estados não lineares compatíveis com os dados através de difração de nêutron. A figura a direita traz a estrutura colinear magnética de (Li_2VOSiO_4), possibilitada através de refinamento da estrutura de (Li_2VOSiO_4), isto é, compatível com ambas as difrações de pó de nêutron e difusão magnética de ressonância de raio-X em um único cristal

Heisenberg antiferromagnético, vem sendo um amplo motivador para pesquisa, pelos estudos de supercondutores. Essa expansão literária [6] é devido a possibilidade deste ser usado no desenvolvimento e tratamento de compostos supercondutores em altas temperaturas, como por exemplo $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$, onde Sr e Ba são os elementos alcalinos responsáveis por essa dopagem. Quando este composto se encontra no seu estado puro, por exemplo, é um isolante quase bidimensional descrito pelo modelo Heisenberg antiferromagnético. A figura 1.3 vem mostrando a estrutura deste composto na sua forma pura ($x = 0$, logo o composto tem a forma estrutural La_2CuO_4) e o diagrama que retrata este mesmo composto de acordo com a dopagem. Após o processo de dopagem formam-se buracos no átomo de oxigênio que criam um spin $S = 1/2$ entre dois átomos de Cu (cobre) no plano de CuO_2 . Com esse efeito de

dopagem ocorre um outro fenômeno, a frustração, por ocorrência da distribuição aleatória dos buracos que foram criados e que por sua vez estes buracos interagem ferromagneticamente com os dois átomos vizinhos, surgindo assim a frustração magnética que faz com que a ordem antiferromagnética seja destruída para um determinado valor de x crítico, e ainda com a destruição da ordem antiferromagnética, que é a fase isolante do sistema, ocorre a fase supercondutora em temperaturas inferiores a $36K$.

Com a discussão desses compostos e de seu diagrama [7] devemos mencionar o pseudogap que mantém as duas fases distintas (antiferromagnetismo e supercondutividade). Nos últimos anos, têm sido conjecturado que este regime de pseudogap está conectado através de um ponto crítico quântico não usual. Em particular, a ordem AF pode ser destruída dando origem a um estado líquido de spin (LS) sem ordem de longo-alcance e que podem ser a responsável pelo acoplamento dos pares de Cooper. Com isso, os pontos críticos quânticos, presentes no estado líquido de spin tem sido muito explorado na literatura [7]. Essa conjectura ganhou ampla discussão porque em particular, este estado LS é caracterizado pela existência de estados singletos que podem ser formados por dímeros ou plaquetas distribuídos aleatoriamente sobre uma rede cristalina. A figura 1.4 esquematiza este estado LS para o caso de dímeros. Os primeiros estudos sobre este tipo de ordenamento foram feitos na década de oitenta por Shastry e Sutherland [8].

O parâmetro de frustração magnética, figura (1.5), representado aqui pela letra α , representa a relação de J_2 e J_1 , ou seja, $\alpha = J_2/J_1$. Esta interação entre os primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos causa um conflito (conhecido também como competição) entre os spins do sistema, esta orientação entre os spins recebe a denominação de frustração α . Existem dois tipos de frustrações, um dado pela topologia da rede, que foi o pioneiro na investigação desse fenômeno, com esse conceito de frustração introduzido por Thoulouse [9], para averiguar e descrever o conflito na configuração de uma rede triangular no modelo de Ising AF, com isso dizemos que neste caso a frustração se dá devido a topologia da rede, e por exemplo no caso que será também proposto neste trabalho, a frustração também é induzida pela competição entre as interações. Na figura 1.5 (a), podemos verificar que em qualquer lado da rede se tem um ordenamento antiferromagnético o que já não ocorre na figura 1.5 (b), pois nesta podem ocorrer os ordenamentos ferromagnético ou antiferromagnético. Este fenômeno é um dos responsáveis pela transição do sistema para outros estados magnéticos, como exemplo, o heliomagnetismo e o vidro de spin, dentre outros.

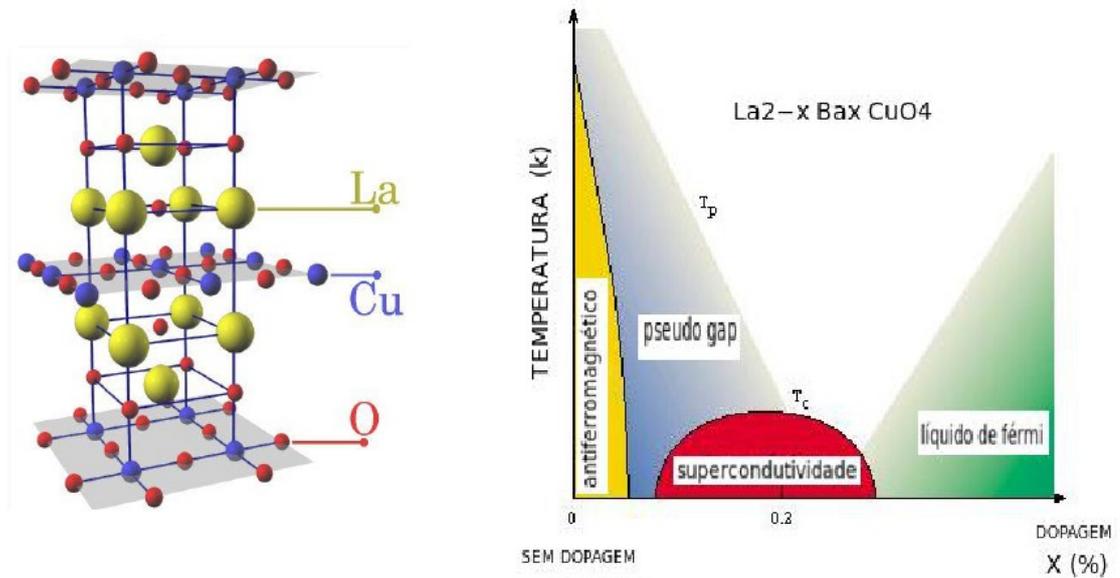


Figura 1.3: A figura do lado esquerdo traz a estrutura do composto isolante antiferromagnético La_2CuO_4 na sua composição pura e o diagrama de fase do composto supercondutor $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ do lado direito conforme dopagem [7].

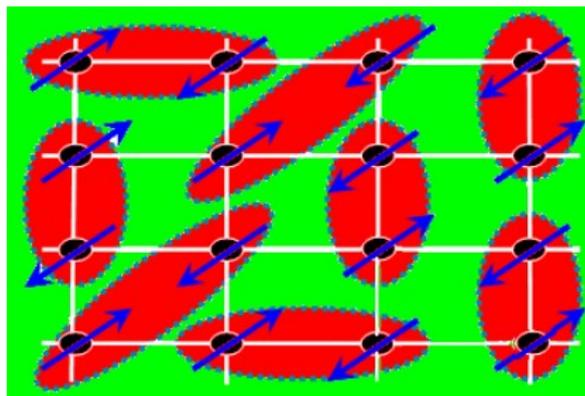


Figura 1.4: Estados de Spin líquido numa rede quadrada formado por estados singletos de dímeros

De acordo com dados experimentais, e com base em resultados teóricos constatados também neste trabalho, nos capítulos seguintes, observamos dados onde o parâmetro frustração α segue

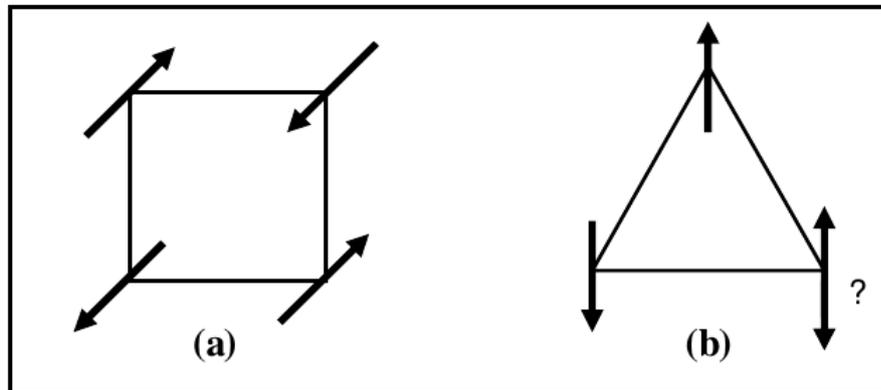


Figura 1.5: (a) Esquema de spin na rede quadrada; (b) Rede triangular com frustração magnética

de acordo com a fase de ordenamento do sistema, como, por exemplo, para valores pequenos da frustração, ou seja, $\alpha \ll 1$, o estado fundamental é antiferromagnético (AF) e já para α além de um valor crítico definido para este estado antiferromagnético temos caracterizado um outro ordenamento, a fase colinear com linhas horizontais (verticais) orientadas ferromagneticamente e ao longo da direção vertical (horizontal) as cadeias se orientando antiparalelamente. Essas delimitações são chamadas de α críticos, ou seja, $\alpha_c = 1/2$, onde acima ou abaixo desse valor crítico têm-se a fase AF ou a Colinear respectivamente, ou ainda de outra forma, se $\alpha < \alpha_c$ ou se $\alpha > \alpha_c$ temos caracterizado respectivamente, as fases AF e Colinear (ou SAF). Porém indo mais além desse único ponto crítico, é possível se ter uma outra fase ainda neste diagrama cujo o parâmetro de frustração é o responsável pela indução de uma fase à outra, contudo neste caso teremos agora um segundo ponto crítico o α_{2c} , onde agora os α_{1c} e α_{2c} delimitam uma fase intermediária, o estado desordenado líquido de spin, enfim esta fase que traz consigo muitas indagações ainda, é responsável pela nova delimitação dos pontos críticos do parâmetro de frustração, com este estado desordenado agora temos $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$.

1.2 Modelagem Magnética

1.2.1 Interação de Troca

Vimos, na seção anterior, que devido aos arranjos dos momentos magnéticos numa rede cristalina, onde leva-se em consideração os valores de spins, anisotropias, topologia da rede dentre outros, podemos ter diversos tipos de ordenamentos magnéticos [10]. No que diz respeito ao forte magnetismo, uma explicação vinda de Heisenberg [11], dizia que o alinhamento dos spins decorria de seus vizinhos mais próximos. Interações eletrostáticas entre elétrons das camadas externas de íons adjacentes, tratada quanticamente pela teoria da perturbação, produz uma separação dos níveis de energia eletrônicos, que pode ser entendida como a quantidade de energia necessária para trocar os elétrons do átomo. Por exemplo, para um sistema de dois elétrons [10, 12], o princípio de exclusão de Pauli obriga que as auto-funções de onda dos dois elétrons (férmions) sejam antissimétricas, e usando teoria de perturbação obtêm-se as auto-energias dadas por

$$E_{\pm} = E_o \pm J_{12}, \quad (1.4)$$

sendo J_{12} dado por

$$J_{12} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(\vec{r}_2) \phi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2), \quad (1.5)$$

onde a auto energia é aqui representada por E_o na ausência da perturbação coulombiana, $\phi_i(\vec{r}_i)$ é a auto-função da partícula $i=1,2$ no estado e do sistema não perturbado.

A energia de troca introduzida por Frenkel [13] e Dorfman [14] corresponde a diferença de energia entre os ordenamentos de spins paralelos e antiparalelos, ou seja, $J_{12} = E_{\uparrow\downarrow}(S = 0) - E_{\uparrow\uparrow}(S = 1)$ com as auto-energias dos estados tripletos [$E_{\uparrow\uparrow}(S = 1)$] e singletos [$E_{\uparrow\downarrow}(S = 0)$]. Quando $J_{12} > 0$, o estado de menor energia é o tripleto, prevalecendo assim a orientação dos spins paralelos (estado ferromagnético) e $J_{12} < 0$, o estado de menor energia é o singleto, prevalecendo a orientação dos spins antiparalelos (estado antiferromagnético). A energia de troca J_{12} tem a propriedade de decrescer rapidamente com a distância entre os íons (decaimento exponencial), em contraste com a interação coulombiana que decresce mais lentamente ($\sim \frac{1}{r}$). A razão é que J_{12} , Eq. (1.5), contém o produto de funções de onda de elétrons ligados em diferentes núcleos, portanto, J_{12} dependerá do envolvimento (*overlap*) das funções de onda, e este *overlap* descrece exponencialmente com a distância. Desta maneira, a interação de troca corresponde a uma interação de curto-alcance, diferindo da interação dipolar que é de natureza

de interação de longo alcance ($\sim \frac{1}{r^3}$).

Com as relações dos operadores de spin \vec{S}^2 e \vec{S}_i^2 ($i=1,2$), onde $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ ($S=0,1$), e com base nas auto-funções correspondentes a Eq. (1.4), foi proposta por Dirac [15] o seguinte Hamiltoniano efetivo de spins [12],

$$\mathcal{H}_{12} = E_o - \frac{J_{12}}{2}(1 + 4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2), \quad (1.6)$$

sendo

$$\mathcal{H}_{12}|\phi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\phi_{\pm}\rangle, \quad (1.7)$$

onde $|\phi_{+}\rangle$ e $|\phi_{-}\rangle$ correspondem os auto-estados associados aos estados singlete e tripleto, respectivamente. Generalizando para uma rede cristalina de N spins localizados, o Hamiltoniano efetivo entre spin-spin predominante (*exchange*) é descrito por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (1.8)$$

onde $\langle i, j \rangle$ representa o somatório sobre todos os pares de spins i e j (primeiro, segundo, e etc vizinhos), $\vec{S}_i = (S_i^x S_i^y S_i^z)$ indica o operador de spin no sítio i . A Eq. (1.8) é conhecida na literatura como modelo de Dirac-Heisenberg. Para $J_{ij} > 0$ ($J_{ij} < 0$) dizemos ser o Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético (antiferromagnético).

Os materiais magnéticos isolantes encontrados na natureza são, com raras exceções, antiferromagnéticos [16, 17]. O estado fundamental do Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético corresponde todos os spins alinhados paralelamente. Por outro lado, o estado fundamental deste mesmo Hamiltoniano antiferromagnético não corresponde a todos os spins orientados antiparalelamente (estado Néel), pois este não é auto-estado do Hamiltoniano. Existe uma infinidade de estados de spin total nulo ($S^z = 0$), que deve ser combinados para formar o estado fundamental do sistema [18]. A diferença em estabelecer um estado fundamental é o maior problema teórico que surge no estudo do antiferromagnetismo do modelo de Heisenberg.

A interação de troca se caracteriza pelo fato de ser independente da origem dos spins, ou seja, o Hamiltoniano de Heisenberg, Eq. (1.8), apresenta simetria de rotação dos spins. Esta transformação implica que o Hamiltoniano de Heisenberg deve conter apenas pares de operadores S_i^{μ} , onde a forma aproximada dada pela Eq. (1.8) representa o Hamiltoniano bilinear [12]. Vários outros termos de interações (origem de interação coulombiana) podem ser deduzidas via teoria de perturbação de ordem superior como, por exemplo, o termo biquadrático

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (1.9)$$

podemos também ter pares entre quatro spins essa interação conforme a expressão

$$\mathcal{H}_2 = - \sum_{\langle i,j,l,k \rangle} J''_{ijkl} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_l \cdot \vec{S}_k), \quad (1.10)$$

e assim sucessivamente, onde estes e outros termos na sua grande maioria são desprezadas para boa parte dos materiais.

A interação de troca que é de origem eletrostática responsável pelo ordenamento magnético na matéria, é de natureza isotrópica, não sendo capaz de definir alguma orientação dos momentos magnéticos com respeito aos eixos cristalográficos, mas ela produz um ordenamento mútuo dos spins em vários sítios da rede. O fato de que a distribuição de spins ordenados é sempre orientada numa dada direção (eixo de fácil magnetização), definida com respeito ao eixo cristalino, devemos, assim, ter algum outro tipo de interação que torne o Hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico. Fisicamente, as interações magnéticas (dipolar, quadrupolar, etc) são responsáveis pela existência da anisotropia magnetocristalina, que se manifesta com a dependência da energia do cristal nas orientações dos momentos magnéticos dos íons com relação ao eixo cristalino. Podemos dizer que num cristal existem campos magnéticos efetivos internos que tendem a orientar os momentos magnéticos em uma dada direção privilegiada. Este campo pode alterar algumas vezes as orientações mútuas dos momentos magnéticos dos átomos, desta forma distorcendo, assim, a estrutura magnetocristalina.

O Hamiltoniano a seguir representa uma anisotropia adicional na Eq. (1.8), que é a interação dipolar

$$\mathcal{H}_{dipolar} = -4\mu_B^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j)}{r_{ij}^3} \right\}, \quad (1.11)$$

sendo $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ o vetor posição que separa os íons i e j e μ_B o magneton de Bohr. O somatório é feito sobre todos os pares i e j de spins sobre a rede cristalina, e representa uma interação de longo alcance. Devido a simetria rotacional do Hamiltoniano de Heisenberg, Eq. (1.8), foi provado, teorema de Mermim e Wagner [19], que numa rede bidimensional com interações bilineares entre primeiros vizinhos não são capazes de ordenar os momentos magnéticos em temperatura finita, ou seja, a magnetização espontânea é nula. A presença da interação de longo alcance, por exemplo a interação no Hamiltoniano de Heisenberg, Eq. (1.8) pode induzir ordenamento magnético em $T > 0$ numa rede 2d [20].

O magnetismo dos elementos de transição do grupo do ferro é sempre associado ao momento magnético dos spins. Isto ocorre porque nos cristais, formados por estes elementos, o campo cristalino geralmente remove a degenerescência orbital do estado eletrônico responsável

pelo magnetismo. Como o valor esperado do momento orbital de um estado não degenerado é zero, verifica-se que se convencionou chamar *queching* do momento orbital, isto é, numa primeira aproximação a susceptibilidade estática não recebe contribuição do momento orbital. Esta contribuição apenas aparece se levarmos em conta a interação spin-órbita, que é descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (1.12)$$

onde $\xi(\vec{r}_i) = \frac{1}{2m^2 r_i} \frac{dV}{dr_i}$, $V(r_i)$ é a energia potencial elétrica (núcleo-elétron), \vec{L}_i e \vec{S}_i são operadores de momento angular orbital e spin, respectivamente no sítio i . Usando a teoria de perturbação de 2ª ordem para o Hamiltoniano (1.12) fica reescrita da seguinte forma

$$\mathcal{H}_{\vec{S}, \vec{L}} = \sum_i \sum_{\alpha, \beta} \Lambda_i^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_i^\beta, \quad (1.13)$$

sendo Λ representa

$$\Lambda_i^{\alpha\beta} = 2\xi^2 \sum_{l \neq p} \frac{\langle p | L_i^\alpha | l \rangle \langle l | L_i^\beta | p \rangle}{E_p^o - E_l^o}, \quad (1.14)$$

o tensor de anisotropia spin-órbita, $\xi^2 = \langle \xi^2(\vec{r}_i) \rangle$ e E_n^o é a auto-energia do Hamiltoniano não perturbado.

O Hamiltoniano usado habitualmente para descrever anisotropia ortorrômbicas leva em conta apenas os termos diagonais, assim sendo, a Eq. (1.13) ficará reduzido a forma

$$\mathcal{H}_o = -D \sum_i (S_i^z)^2 + E \sum_i [(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2], \quad (1.15)$$

onde $E = 0$ reduz-se ao caso da anisotropia uniaxial. O Hamiltoniano da Eq. (1.15), representa a ‘interação’ do sítio i com ele mesmo (auto-interação), que é uma denominada de anisotropia de íon-único. A Eq. (1.15) só é relevante para sistemas com spin $S > 1/2$, pois o caso particular de spin $S = 1/2$ temos $(S_i^\nu)^2 = 1/4$ ($\hbar \equiv 1$) para qualquer componente ($\nu = x, y, z$) e, consequentemente, este termo reduzirá a uma constante não sendo relevante nos cálculos das propriedades magnéticas.

A Eq. (1.8) também pode ter influência dessa interação spin-órbita, onde esta pode induzir uma anisotropia no *exchange* do Hamiltoniano (1.8). Conforme van Vleck [21], a anisotropia uniaxial deste tipo tem origem no acoplamento dos momentos orbitais dos átomos adjacentes, que depende não só da orientação relativa dos dois momentos, como também da orientação destes com relação ao eixo que une os dois átomos. Em termos dos spins, esse acoplamento

pode ser simulado por uma interação dipolar, cujo coeficiente é inteiramente disposto do coeficiente da interação magnética real dada pela Eq. (1.11). Neste caso, a perturbação é dada por $W_{ij} = \xi(\vec{r}_i)\vec{L}_i \cdot \vec{S}_j + \lambda\vec{L}_i \cdot \vec{S}_j$, então o Hamiltoniano efetivo será escrito por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (1.16)$$

onde $J_{ij}^{\alpha\beta}$ é a interação entre os sítios i e j associada as direções α e β dos spins. O Hamiltoniano generalizado dado pela Eq. (1.16) contém a parte simétrica $J_{ij}^{\alpha\beta}(\alpha = \beta) = J_{ji}^{\alpha\beta}$ e anti-simétrica ($\alpha \neq \beta, J_{ij}^{\alpha\beta} \neq J_{ji}^{\alpha\beta}$). O termo anti-simétrico surge em redes com baixa simetria [22]. Enfim, de uma maneira mais concisa, o Hamiltoniano de Heisenberg Eq. (1.8) é independente da orientação dos spins e com isso é invariante sob rotação desses spins. Porém, quando é considerado outros tipos de interação no modelo, é introduzido uma anisotropia, onde o efeito dessa anisotropia se manifesta através da dependência da energia de troca (J) com a direção, ou seja, o Hamiltoniano generalizado definido pela Eq. (1.16) e conhecido como modelo de Heisenberg Anisotrópico.

Apesar de não se conhecer a solução exata do modelo (1.16) alguns resultados rigorosos são conhecidos na literatura, como, por exemplo, algumas propriedades do estado fundamental, o teorema de Mermim e Wagner, etc. Em particular, o estado fundamental ($T = 0$) e algumas excitações elementares do Hamiltoniano (1.16) no limite isotrópico numa rede unidimensional com spin $S = 1/2$ foi resolvido exatamente por Bethe [23] e Hulthín [24]. A generalização para incluir anisotropia do tipo $J_{ji}^x = J_{ji}^y = \eta J$ e $J_{ji}^z = J$ foi feita anos depois por Walker [25], onde a energia por partículas é dada por,

$$E_o(\eta) = \frac{J}{2} \left\{ \frac{1}{2} - \tanh(a) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{1 + e^{2\eta a}} \right] \right\}, \quad (1.17)$$

onde $\text{sech}(a) = \eta$.

1.2.2 Modelo de Ising

Do Hamiltoniano generalizado, Eq. (1.16), podemos ter além do limite do modelo Heisenberg isotrópico, outros limites importantes dependendo das interações J_{ij}^α , por exemplo, quando a interação satisfaz $J_{ij}^z \gg J_{ij}^{x,y}$, isto é, aproximamos a Eq. (1.16) com apenas interação entre as componentes dos spins na direção z, portanto, teremos o caso do Hamiltoniano de Ising definido por,

$$\mathcal{H}_{Ising} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (1.18)$$

Adentrando um pouco na história deste modelo, podemos salientar alguns pontos importantes, primeiro ele foi um modelo proposto por Wilhelm Lenz como trabalho de doutorado para um de seus alunos em 1920, o Ernest Ising. Este trabalho tinha como objetivo estudar as propriedades termodinâmicas de uma rede unidimensional. Porém, para a enorme frustração de Ising, com base nos cálculos nessas grandezas termodinâmicas, verificou-se a ausência de ordem de longo-alcance, isto é Ising obteve uma magnetização espontânea nula $M(T, H = 0) = 0$. Passado anos, mais precisamente em 1936 surge Peierls com novos estudos, estudos esses que baseiavam-se em idéias totalmente fenomenológicas provando que o modelo de Ising em duas dimensões apresenta ordem de longo-alcance para $T < T_c$. Uma nova porta foi então aberta para interesses direcionados a esse modelo de Ising. Por volta dos anos 40, a forma exata da equação que expressa a dependência da magnetização espontânea com a temperatura foi obtida, o que fez com que o modelo de Ising numa quadrada fosse resolvido exatamente por Lars Onsager [26].

Com o desenvolvimento de técnicas experimentais foi possível a redução da dimensionalidade de um cristal magnético tornando-o bidimensional, ou seja, filme com uma única camada. A transição de fase ferromagnética-paramagnética de muitos compostos ultrafinos ($L = 1, 2$), onde L é o tamanho do filme, tais como: Fe/Pd(100) [29], Fe/Ag(100) [30] ou Cr/Ag(001) [31], são bem descritos pelo modelo de Ising 2d. Próximo da temperatura crítica a magnetização espontânea apresenta o seguinte comportamento, lei de potência $M(T) \simeq (T_c - T)^\beta$, onde $\beta = 1/8$ foi encontrado nestes compostos anisotrópicos ultrafinos em concordância com o resultado exato do modelo de Ising numa rede quadrada [26].

1.2.3 Modelo XY

Outro limite interessante do Hamiltoniano (1.16) consiste em considerar as interações de troca satisfazendo a desigualdade $J_{ij}^{x,y} \gg J_{ij}^z$, neste caso, consideramos apenas os termos das interações XY, e por isto ficou conhecido na literatura como modelo Planar ou XY [32] que é descrito pelo Hamiltoniano,

$$\mathcal{H}_{xy} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y). \quad (1.19)$$

Esse modelo possui solução exata em uma dimensão [33], porém em duas dimensões não apresenta ordem magnética, magnetização espontânea em temperatura finita ($T > 0$).

Um tipo diferente de transição de fase foi proposto por Kosterlitz e Thouless [34], onde foi

definido uma ordem topológica, caracterizada por uma súbita mudança na resposta do sistema a perturbações externas. Foi definido por eles uma temperatura de transição T_{KT} , no qual para $T > T_{KT}$ a função de correlação spin-spin decai exponencialmente com a distância entre os pares e $T < T_{KT}$ a função de correlação tem um decaimento segundo uma lei de potência da distância. A indícios de que esta transição de fase seja causada por um mecanismo de desligamento de pares de vórtice-antivórtice, onde um vórtice é uma excitação topológica na qual os spins em um caminho fechado ao redor do centro da excitação gira por $2\pi(-2\pi)$ no mesmo sentido. O modelo XY 3d do ponto de vista experimental tem sido usado, por exemplo, para descrever as propriedades magnéticas dos compostos $CoBr_2$ e $CoCl_2$ [35] bem como para explicar as configurações de vórtices na fase superfluida no filme de He^4 [36].

1.2.4 Transição de Fase e Fenômenos Críticos

Desejando caracterizar de uma maneira geral uma transição de fase de um sistema do ponto de vista teórico, se faz necessário a verificação de existências de singularidades nos potenciais termodinâmicos e suas derivadas. Idéias sobre temas como invariância de escala e criticidade para as funções termodinâmicas começaram a surgir na década de 60. A idéia de fenômenos críticos vêm do fato de sua criação ser basicamente para estudar fenômenos que ocorrem em sistemas fora do equilíbrio. Dando uma idéia geral sobre transição de fase podemos dizer que as transições de fase se dão através das descontinuidades das derivadas parciais da energia livre $g(T, H)$, onde são classificadas em transição de fase de primeira e segunda ordem. Nas transições de primeira ordem acontece uma descontinuidade na primeira derivada da energia (entropia $S = \frac{-\partial g}{\partial T}$ e magnetização $M = \frac{-\partial g}{\partial H}$), já nas transições de segunda ordem temos uma descontinuidade da segunda derivada (calor específico $c \sim \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}$ e susceptibilidade $\chi \approx -\frac{\partial^2 g}{\partial H^2}$) da energia livre, onde também neste último caso conhecida como contínua. No sistema ferromagnético, a magnetização é o parâmetro de ordem, no antiferromagnetismo o parâmetro de ordem é a diferença das magnetizações das sub-redes A e B, ou seja, $m_S = \frac{(m_A - m_B)}{2}$. Para um ferromagneto canônico que sofre transição de segunda ordem, ao redor do ponto crítico ($H = 0, T = T_c$) as grandezas termodinâmicas apresentam comportamentos assintóticos lei de potência como o da magnetização, a susceptibilidade, o calor específico e a função de correlação, ou seja

(a) Magnetização: $M(T, H) = -\frac{\partial g}{\partial H},$

$$M(t, H = 0) \simeq (-t)^\beta (t \rightarrow 0^-),$$

$$M(t = 0, H) \simeq H^{\frac{1}{\delta}} (H \rightarrow 0^+). \text{ onde } t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

$$\text{(b) Susceptibilidade: } \chi_o(t) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2} \right)_{H=0} \simeq |t|^{-\gamma}.$$

$$\text{(c) Calor específico: } C_o(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right) \simeq |t|^{-\alpha}.$$

(d) Função de correlação:

$$G_c(r) = \langle \vec{\sigma}(0) \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle - \langle \vec{\sigma}(0) \rangle \langle \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle.$$

$G_c(r) \simeq \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r^{d-2+\eta}}$, sendo $\xi \simeq |t|^{-\nu}$ o comprimento de correlação que mede o tamanho médio dos aglomerados correlacionados.

O comportamento singular na região crítica, próxima da transição de fase contínua, apresentados por várias grandezas termodinâmicas como o calor específico e a susceptibilidade é verificado por meio de divergências assintóticas denominadas por expoentes críticos. Devemos ressaltar que esse comportamento das grandezas termodinâmicas próximas a um ponto crítico é de caráter universal.

A determinação experimental dos expoentes críticos $\beta, \delta, \gamma, \alpha, \eta, \nu$ depende da escolha do intervalo para a variável t , que deve ser considerado pequeno e é uma escolha que tem grande influência do tipo de material. Das relações de estabilidade termodinâmica, pode-se mostrar algumas relações de desigualdade entre os expoentes críticos [37], como, por exemplo, as desigualdades de Rushbrooke $\{\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2\}$, Griffiths $\{\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2\}$, Josephson $\{\nu d \geq 2 - \alpha\}$, Fisher $\{(2 - \eta)\nu \geq \gamma\}$. Medidas experimentais, por exemplo, o composto $Fe_{1-x}Al_x$ como apresentado na figura (1.1), têm verificado na realidade um igualdade nestas relações, e cálculos teóricos em modelos de spins confirma esta realidade.

Da relação do calor específico, ou seja, do comportamento assintótico $C_o(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right) \simeq |t|^{-\alpha}$, temos $\alpha > 0$, e o calor específico diverge na temperatura crítica $T = T_c (t = 0)$, como exemplo temos o metamagneto FeF_2 que tem $\alpha \simeq 0.14$, enquanto mais o metamagneto fracamente anisotrópico $RbMnF_3$ tem $\alpha \simeq -0.14$. Enfim quando $\alpha < 0$, o calor específico $C_{H=0}$ não diverge em $T = T_c$, contudo continua com seu comportamento singular. Então com isso vale para a sua singularidade a relação

$$C_{H=0} \simeq \Delta C_o + A_{\pm} |t|^{-\alpha}, \quad (1.20)$$

onde ΔC_o representa a descontinuidade da derivada do calor específico em $T = T_c$. A figura (1.6) demonstra os comportamentos assintóticos das grandezas, magnetização espontânea e susceptibilidade magnética para determinar os expoentes críticos β, δ e γ , respectivamente, da liga

metálica $Fe_{1-x}Al_x$ obtido experimentalmente por Salazar [38]. Temos que para a concentração $x = 0.10$ encontra-se $\beta = 0.409$, $\gamma = 1.325$ e $\delta = 4.280$, variando pouco com a concentração que indica que esta liga é descrita por um Hamiltoniano do tipo Heisenberg.

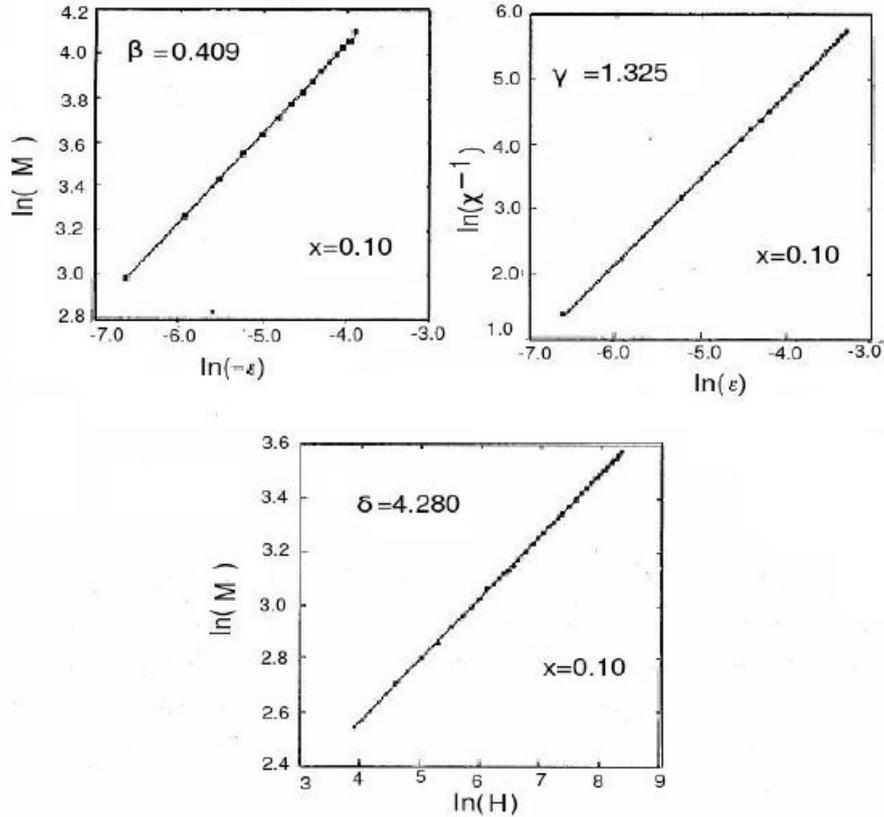


Figura 1.6: comportamento de $\ln M_o$ versus $\ln(-t)$, $\ln \chi_o^{-1}$ versus $\ln t$ e $\ln M$ versus $\ln H$ para a liga metálica $Fe_{1-x}Al_x$ com concentração $x = 0.10$. As inclinações das curvas determinam os expoentes críticos β , γ e δ , respectivamente [38]

A fim de comparação dos valores dos expoentes críticos de modelos teóricos que apresentam transição de fase de segunda ordem, e alguns valores experimentais, na tabela (1.1) apresentamos diversos valores.

Podemos observar nessa tabela que com relação ao modelo de Ising 2 e 3 dimensões, os expoentes críticos são distintos para a simetria Ising. Contudo o uso de topologias diferentes numa mesma dimensão estes expoentes são únicos. A aproximação de campo médio despreza

Modelo	β	γ	δ	α	ν	η
Ising 2D	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	15	0(log)	1	$\frac{1}{4}$
Ising 3D	0.33	1.24	4.8	0.10	0.63	0.04
XY 3D	0.34	1.30	4.8	0.01	0.66	0.04
Heisenberg 3D	0.36	1.39	4.8	-0.12	0.71	0.04
Campo Médio	$\frac{1}{2}$	1	3	0(disc)	$\frac{1}{2}$	0
Materiais	β	γ	δ	α	ν	η
Fe	0.39	1.33	4.35	-0.11	-	-
Co	0.44	1.23	3.35	-0.095	-	-
Ni	0.38	1.34	4.58	-0.10	-	-
$Fe_{0.90}Al_{0.10}$	0.41	1.33	4.28	-0.16	-	-
$Fe_{0.80}Al_{0.20}$	0.42	1.35	4.26	-0.20	-	-
$Gd_{67}Co_{33}$	0.41	1.16	3.60	0.02	-	-
$Gd_{80}Au_{20}$	0.44	1.29	3.96	-0.17	-	-

Tabela 1.1: Valores teóricos e experimentais dos expoentes críticos, $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \nu, \eta$

as flutuações térmicas, que são relevantes na criticalidade, sendo argumentado por Ginzburg [39] onde diz que para $d > 4$ os expoentes críticos são universais, ou seja, independem do tipo de modelo analisado e que os valores de campo médio são considerados exatos, uma vez que para altas dimensões as flutuações são irrelevantes. Podemos ainda observar que δ e η estão dentro de um caráter universal para os três modelos observados.

1.3 Organização da Tese

Neste trabalho estudaremos a transição de fase (clássica e quântica) e estruturas de platô na magnetização em modelos de spins frustrados na presença de um campo externo. Em particular, o modelo de spin frustrado consiste de um Hamiltoniano de Heisenberg quântico de spin 1/2 com anisotropia de *exchange*, na presença de interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos em redes 2d e 3d, onde usaremos a técnica do operador diferencial aliada a teoria de campo efetivo em aglomerados finitos.

Os métodos e modelos serão apresentados no capítulo 2, descreveremos detalhadamente a

técnica do operador diferencial (TOD) mostrando sua potencialidade quando acrescido a uma aproximação adequada, neste trabalho a usaremos em conjunto com a Teoria do Campo Efetivo. Apresentaremos ainda neste capítulo algumas outras teorias somente com o intuito de uma comparação com a teoria que iremos trabalhar, visando às suas vantagens e desvantagens em termos de resultados qualitativos quando comparados com resultados experimentais e ou outros teóricos. Estaremos ainda neste capítulo desenvolvendo a técnica do operador diferencial para os Modelos de Ising e Heisenberg em 2 e 3 dimensões sem a aplicação do campo externo.

No capítulo 3, apresentaremos o Modelo de Heisenberg anisotrópico com campo externo aplicado, e o modelo de Ising quando ($\Delta = 1$).

Uma ordem com merecida atenção (nova ordem) será discutida no capítulo 3, onde serão apresentados resultados satisfatórios.

A aplicação do campo externo é capaz de gerar um fenômeno interessante caracterizado por platoes na magnetização, estes platoes são temas de discussão do capítulo 4. Ressaltando que trataremos o fenômeno da frustração nesse capítulo com uma maior amplitude, visto que a priori esse fenômeno também é considerado um forte candidato à geração de platoes na magnetização, enfim os resultados que mostraremos trazem muitas considerações e diversos resultados sobre os platoes na magnetização.

Capítulo 2

Teoria de Campo Efetivo

2.1 Introdução

A confiabilidade de técnicas do tipo aproximativas ou de simulações, usada para solucionar um modelo físico teórico, é medida a partir da comparação de resultados obtidos por soluções exatas. No caso de modelos de spins para estudar, por exemplo, a física de sistemas magnéticos surgem diversos obstáculos para resolução deste tipo de modelo, desde a construção de operadores matriciais, se o sistema for quântico, o tamanho das equações de estado do sistema estudado, os procedimentos e métodos computacionais aplicados para solucionar o modelo, além do tempo de espera pelos resultados para poder fazer as devidas análises do sistema físico estudado. Neste contexto a Teoria de Campo Efetivo (EFT) [41] tem se mostrado como uma técnica aproximativa eficiente, para resolução dos mais variados tipos de modelo de sistemas físicos.

Este capítulo se propõem discutir a respeito da Teoria de Campo Efetivo e suas aplicações, que é a técnica a ser usada nos modelos que tratam esta tese. A aproximação de campo médio (MFA), nas suas diversas formas (campo molecular, desigualdade de Bogoliubov, interação de longo-alcance, Bragg-Williams), é a primeira e mais simples metodologia utilizada para estudar fenômenos críticos, onde o conceito de campo molecular introduzido inicialmente por Weiss [1] para o ferromagnetismo e posteriormente por Néel [4] para o antiferromagnetismo, constitui ainda se uma técnica muito utilizada na literatura [42].

Um dos problemas da MFA para modelos de spins, é que no tratamento da mesma não é considerada as propriedades de spins e nem as flutuações de correlações para sistemas de spins interagentes, fatores que influenciam em muitos resultados obtidos. Por exemplo, para o modelo

de Ising em uma dimensão (1d) usando MFA é obtida, erroneamente, uma transição de fase com temperatura finita ($T_c \neq 0$).

Várias outras técnicas têm sido usada para estudar modelos de spins, entre essas técnicas podemos citar a Teoria de Campo Efetivo (*Effective-Field Theory* - EFT). Esta teoria é baseada em aglomerados finitos com N sítios centrais, com uma quantidade de z vizinhos que indica a topologia da rede e também a dimensão d espacial. Normalmente, é usada para esta técnica uma orientação espacial privilegiada para os spins da vizinhança dos sítios centrais, denominada de aproximação axial, enquanto que as variáveis de spins dos sítios centrais têm a liberdade de usar todas as suas componentes espaciais.

2.2 Técnica do Operador Diferencial-TOD

A princípio para tratarmos esta técnica do operador diferencial, consideraremos o nosso *ensemble* canônico. Na figura (2.1) temos um esquema ilustrativo para um sistema de infinitos spins dividido em dois subsistemas, sendo que o subsistema Ω corresponde ao aglomerado (*cluster*) que contém N sítios centrais, enquanto que o subsistema Ω' corresponde a vizinhança do aglomerado.

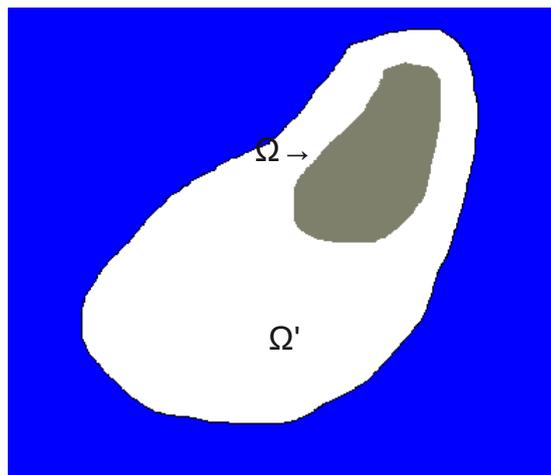


Figura 2.1: Esquema da divisão de um sistema com infinitos sítios em dois subsistemas Ω (do aglomerado) e Ω' (da vizinhança).

Dado o Hamiltoniano \mathcal{H} de um sistema infinito de N spins é sempre possível separar o

sistema em duas partes: uma representando o aglomerado (*cluster*) finito Ω com $N_c < N$ spins, que descreve as interações dentro do aglomerado e sua vizinhança, e a parte restante Ω' que não possui spins deste aglomerado. Assim sendo, podemos reescrever o Hamiltoniano \mathcal{H} na seguinte forma fatorada:

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_\Omega + \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}, \quad (2.1)$$

onde \mathcal{H}_Ω representa o Hamiltoniano do aglomerado Ω e $\mathcal{H}'_{\Omega'}$ representa a parte do Hamiltoniano restante (Ω').

Portanto o Hamiltoniano de um sistema composto por N partículas interagentes é representado pelo Hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}_\Omega + \mathcal{H}'_{\Omega'}$, que por sua vez pertence a função de partição ($Z = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}}$).

A mecânica estatística de equilíbrio é baseada no cálculo da média dos observáveis em um *ensemble* qualquer que o sistema exija. Trataremos o valor médio de uma grandeza representado pelo operador \hat{A} que é definido no *ensemble* canônico como

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}[\hat{A}e^{\beta\widehat{\mathcal{H}}}]}{\text{Tr}[e^{\beta\widehat{\mathcal{H}}}]}, \quad (2.2)$$

onde Tr representa o traço da matriz e $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Seja o $O(\Omega)$ um operador dependente das variáveis de spin que estão contidas no aglomerado Ω , teremos que a média desse observador no *ensemble* canônico é obtida através da Eq.(2.2), então ela ficará reescrita da seguinte maneira

$$\langle O(\Omega) \rangle = \frac{\text{Tr}\{\widehat{O}(\Omega)e^{-\beta(\widehat{\mathcal{H}}_\Omega + \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'})}\}}{\text{Tr}\{e^{-\beta(\widehat{\mathcal{H}}_\Omega + \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'})}\}}, \quad (2.3)$$

Caso \mathcal{H}_Ω e $\mathcal{H}'_{\Omega'}$ comutem, isto é, $[\widehat{\mathcal{H}}_\Omega, \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}] = 0$, o traço da Eq. (2.3) pode ser efetuado em dois passos: primeiramente o traço sobre o aglomerado finito Tr_Ω e em seguida sobre os spins da vizinhança não pertencentes ao aglomerado $\text{Tr}'_{\Omega'}$, acompanhado da fatoração

$$\exp[-\beta(\widehat{\mathcal{H}}_\Omega + \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'})] = \exp[-\beta\widehat{\mathcal{H}}_\Omega]\exp[-\beta\widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}], \quad (2.4)$$

desta maneira vamos obter a seguinte expressão:

$$\langle O(\Omega) \rangle = \frac{\text{Tr}'_{\Omega'} \exp(-\beta\widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}) \text{Tr}_\Omega [\widehat{O}(\Omega) \exp(-\beta\widehat{\mathcal{H}}_\Omega)]}{Z}. \quad (2.5)$$

E somente reescrevendo a equação acima de outra forma teremos

$$\langle O(\Omega) \rangle = \frac{Tr_{\Omega'} e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}} Tr_{\Omega} \widehat{O}(\Omega) e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega}}}{Tr_{\Omega'} e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}} Tr_{\Omega}(\widehat{O}) e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega}}}, \quad (2.6)$$

onde separamos os traços por termos. Multiplicando o numerador da Eq. (2.6) por um fator unidade do tipo

$$1 \equiv \frac{Tr_{\Omega} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}})}{Tr_{\Omega'} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}) Tr_{\Omega} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega})} \quad (2.7)$$

portanto obtemos

$$\langle O(\Omega) \rangle = \frac{1}{Z} \frac{Tr_{\Omega} [\widehat{O}(\Omega) \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega})] Tr_{\Omega} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega})}{Tr_{\Omega} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega})} \quad (2.8)$$

Dada esta última equação se a compararmos com a primeira desta seção, Eq. (2.2), teremos o valor médio de $\widehat{O}(\Omega)$ reduzido ao cálculo do traço parcial no aglomerado finito, ou seja, sob o aspecto matemático temos que

$$\langle O(\Omega) \rangle = \left\langle \frac{Tr_{\Omega} \{ O(\Omega) e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega}} \}}{Tr_{\Omega} \{ e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}_{\Omega}} \}} \right\rangle \quad (2.9)$$

O resultado expresso na equação (2.9) é sempre válido para sistema de spins clássicos, porém para sistemas quânticos em que $[\widehat{\mathcal{H}}_{\Omega}, \widehat{\mathcal{H}}'_{\Omega'}] \neq 0$ essa equação (2.9) não é uma expressão exata. Sá Barreto e Fittipald [47] têm usado essa equação de forma exata para estudar o modelo de Ising $\frac{1}{2}$ com campo transversal, e têm obtido resultados que se mostram satisfatórios quando comparados com métodos mais elaborados, por exemplo expansão em série.

2.3 Teoria do campo efetivo via técnica do operador diferencial

Com o objetivo de apresentar o processo de resolução de modelos a partir da EFT usando a técnica do operador diferencial, então vamos considerar como protótipo de estudo o modelo de Ising descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_N = -J \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.10)$$

onde J é a interação de troca ($J > 0$ e $J < 0$ correspondem aos sistemas ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente), $\sigma_i = \pm 1$ para um sistema de spins $S = 1/2$ denota as variáveis de spin e a notação $\langle i \neq j \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos (z) numa rede cristalina.

A fim de ilustração usaremos um aglomerado com um spin central, figura (2.2), onde da Eq. (2.10) reescrevemos o Hamiltoniano para este aglomerado na forma

$$\mathcal{H}_1 = -J\sigma_1 \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \quad (2.11)$$

onde $\vec{\delta}$ representa o vetor primeiros vizinhos ao redor do spin σ_1 . Para o sistema ferromagnético, a magnetização por spin $m = \langle \sigma_1 \rangle$ é obtida a partir da Eq. (2.9), usando $O = \sigma_1$, ou seja,

$$m = \langle \sigma_1 \rangle \left\langle \tanh \left(K \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right) \right\rangle, \quad (2.12)$$

sendo que $K = \beta J$.

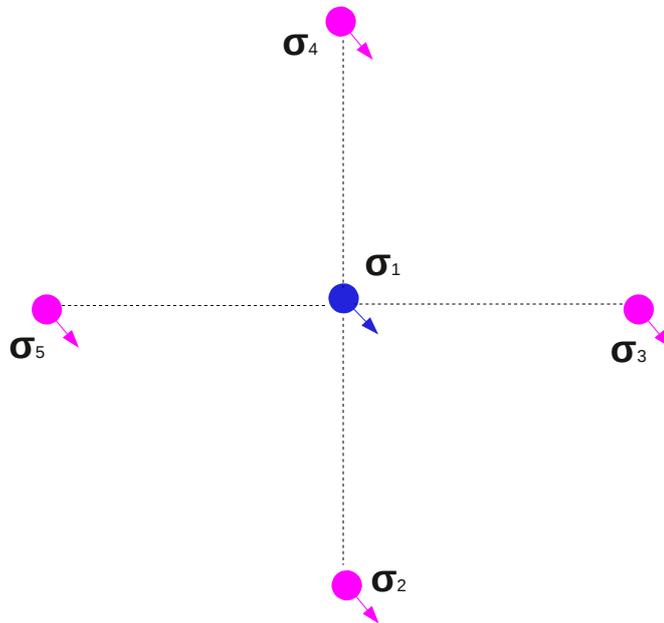


Figura 2.2: Esquema de um aglomerado contendo um sítio central para sistema ferromagnético numa rede quadrada

Esta identidade ficou sendo conhecida como identidade de Callen e Suzuki [49, 51], onde temos no lado direito uma média estatística de variáveis de spins (vizinhos ao sítio σ_1) do argumento da função tangente hiperbólica. A aproximação de campo médio (MFA) equivale a reescrever a Eq. (2.12) como uma média no argumento, obtendo assim uma expressão auto-consistente para a magnetização tipo Curie-Weiss. A identidade de Callen-Suzuki foi, primeiramente, usada para se obter funções de correlações e temperatura crítica do modelo de Ising 2D usando o método da expansão em série de altas temperaturas. Diversos autores, tais como: Matsudaira [50], Frank e Mitran [52], Tanaka e Uryû [53], Zhang [54], têm usado a identidade de Callen-Suzuki para se obter as propriedades críticas do modelo de Ising de spin $S = 1/2$.

A técnica do operador diferencial desenvolvida por Honmura e Kaneyoshi [55], tem como ponto de partida o uso a identidade,

$$\exp(\alpha D_x)F(x) = F(x + \alpha), \quad (2.13)$$

onde $D_x = \frac{\partial}{\partial x}$ é denominada de operador diferencial em relação a variável x e $F(x)$ é uma função analítica.

Definindo $F(x) = \tanh(x)$, a Eq. (2.12) ficará reescrita na forma,

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}}^z \exp(K \hat{D}_x \sigma_{1+\vec{\delta}}) \right\rangle F(x) |_{x=0}. \quad (2.14)$$

Usando a identidade de van der Waerden para a variável de spin $\sigma_i = \pm 1$, dada por

$$e^{\varphi \sigma_i} = \cosh(\varphi) + \sigma_i \sinh(\varphi), \quad (2.15)$$

a Eq. (2.14) ficará

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}}^z [\cosh(K D_x) + \sigma_{1+\vec{\delta}} \sinh(K D_x)] \right\rangle F(x) |_{x=0}. \quad (2.16)$$

Vamos desenvolver a Eq. (2.16) para uma rede quadrada ($z = 4$) e denotaremos por $\sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ os spins vizinhos ao sítio σ_1 , assim sendo ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização:

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}}^4 (\hat{\alpha}_x + \sigma_{1+\vec{\delta}} \hat{\beta}_x) \right\rangle F(x) |_{x=0} \quad (2.17)$$

onde $\hat{\alpha}_x = \cosh(K D_x)$ e $\hat{\beta}_x = \sinh(K D_x)$. Sendo $F(x)$ uma função ímpar, ou seja, $F(-x) = -F(x)$, a aplicação de qualquer operador \hat{O}_{par} na função $F(x)$ no ponto $x = 0$ o resultado é

nulo, ou seja, $\widehat{O}_{par} F(x)|_{x=0} = 0$. Desta maneira, a Eq. (2.17) ficará reduzida a forma,

$$m = A_1(K) \left\langle \frac{1}{4}(\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5) \right\rangle + A_3(K) \left\langle \frac{1}{4}(\sigma_2\sigma_3\sigma_4 + \sigma_2\sigma_3\sigma_5) + \sigma_3\sigma_4\sigma_5 + \sigma_2\sigma_4\sigma_5 \right\rangle, \quad (2.18)$$

sendo

$$A_1(K) = 4\widehat{\alpha}_x^3 \beta_x F(x) |_{x=0} = \frac{1}{2}[t_4 + 2t_2], \quad (2.19)$$

e

$$A_3(K) = 4\widehat{\alpha}_x \beta_x^3 F(x) |_{x=0} = \frac{1}{2}[t_4 - 2t_2], \quad (2.20)$$

onde $t_n \equiv \tanh(nK)$. Para obter as expressões de $A_1(K)$ e $A_3(K)$ usamos a identidade do operador diferencial dado pela Eq. (2.13). Aplicando a propriedade da simetria translacional, a Eq. (2.18) ficará sendo dada por

$$m = A_1(K)m + A_3(K)\Gamma, \quad (2.21)$$

onde Γ é a função de correlação de três spins dada portanto

$$\Gamma = \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_l \rangle, \quad (2.22)$$

com $i \neq j \neq l = 2, 3, 4, 5$.

A Eq. (2.21) é exata, mas de difícil manipulação, pois envolve no segundo membro o cálculo da função de correlação, gerando assim um sistema infinito de equações acopladas, de várias funções de correlações. Este fato é semelhante ao que acontece no formalismo da função de Green Zubarev. Assim sendo, algum tipo de aproximação (para o desacoplamento das funções de correlações) deve ser usada. A aproximação mais simples consiste em desprezar as correlações entre os spins (RPA - *random phase approximation*), ou seja,

$$\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_l \rangle \simeq \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \dots \langle \sigma_l \rangle, \quad (2.23)$$

sendo $i \neq j \neq l$.

Usando a aproximação dada na Eq. (2.23) em Eq. (2.21) ficaremos com o seguinte resultado para a magnetização,

$$m = \sqrt{\frac{1 - A_1(K)}{A_3(K)}}. \quad (2.24)$$

A temperatura crítica é obtida da Eq. (2.24) fazendo $m \rightarrow 0$, resultando na expressão dada por,

$$A_1(K_c) = 1, \quad (2.25)$$

da qual encontramos, a partir de um processo numérico, o seguinte resultado $T_c = K_c^{-1} \simeq 3.09$ que pode ser comparada com a solução exata $T_c = 2.27$.

Para uma rede com número de coordenação arbitrário z , podemos aplicar a aproximação dada pela Eq. (2.23) e obter a equação de estado dado por

$$m = [\alpha_x + m\beta_x]^z F(x) |_{x=0}. \quad (2.26)$$

No limite $m \rightarrow 0$, da Eq. (2.26) encontramos T_c resolvendo numericamente a expressão dada por

$$A_1 = z\alpha_x^{z-1}\beta_x F(x) |_{x=0} = 1. \quad (2.27)$$

Para a rede cúbica simples ($z = 6$) obtemos da Eq. (2.27) a temperatura crítica $T_c \simeq 5.07$, que podemos comparar com os resultados de simulação de Monte Carlo $T_c \simeq 4.51$. Devido o uso da propriedade de cinemática de spin $\sigma_i^2 = 1$, na teoria de campo efetivo são superiores aos obtidos por campo médio (MFA). Em particular, o valor exato $T_c = 0$ para a rede unidimensional ($z = 2$) obtida pela Eq. (2.27) representa um grande avanço em relação MFA. A medida que o número de coordenação z cresce, temos um aumento gradual no valor de T_c , como é esperado fisicamente por tornar os spins mais correlacionados. No limite $z \rightarrow \infty$ temos que $t_c = \frac{T_c}{z}$ converge para o resultado de campo médio $t_c = 1$, onde agora em dimensão infinita ($z \rightarrow \infty$) MFA representa a solução exata.

Outros tipos de desacoplamentos têm sido aplicados na Eq. (2.22). Por exemplo, Kaneyoshi e colaboradores [56] propuseram um desacoplamento, em que se leva em consideração as flutuações dos spins ao redor do spins σ_1 na forma dada por

$$\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + \lambda \langle (\sigma_1 - \langle \sigma_i \rangle) \rangle, \quad (2.28)$$

onde λ representa uma reação (denominada de campo de Onsager) de um spin devido a presença dos vizinhos. Usando esta nova aproximação, Kaneyoshi e colaboradores obtiveram uma temperatura crítica igual a da aproximação de Bethe-Peierls, ou seja,

$$T_c = \frac{2}{\ln \frac{z}{z-2}} \quad (2.29)$$

Desejando obter melhores valores de T_c , mas mantendo a simplicidade de desacoplamento da aproximação de RPA, vamos aumentar o tamanho do aglomerado para dois spins, desta maneira teremos o seguinte Hamiltoniano para o caso Ising

$$\mathcal{H}_N = -J\sigma_1\sigma_2 - J\sigma_1 \sum_{\vec{\delta}_1}^{z-1} \sigma_{1+\vec{\delta}_1} - J\sigma_2 \sum_{\vec{\delta}_2}^{z-1} \sigma_{2+\vec{\delta}_2} \quad (2.30)$$

logo a magnetização definida por $m = \frac{1}{2}\langle\sigma_1 + \sigma_2\rangle$ será dada por,

$$m = \left\langle \frac{\sinh(C_1 + C_2)}{\cosh(C_1 + C_2) + \exp(-2K)\cosh(C_1 + C_2)} \right\rangle, \quad (2.31)$$

sendo

$$C_p = K \sum_{\vec{\delta}_p}^{z-1} \sigma_{p+\vec{\delta}_p}, \quad (2.32)$$

com $p = 1, 2$. Definindo a função,

$$G(x_1, x_2) = \left\langle \frac{\sinh(x_1 + x_2)}{\cosh(x_1 + x_2) + \exp(-2K)\cosh(x_1 + x_2)} \right\rangle, \quad (2.33)$$

generalizamos a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$\exp(a_1 D_{x_1} + a_2 D_{x_2})G(x_1, x_2) = G(x_1 + a_1, x_2 + a_2), \quad (2.34)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = x_1, x_2$) é o operador diferencial. Aplicando a Eq. (2.34) na Eq. (2.31) ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização,

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1}^{z-1} \exp(K \widehat{D}_{x_1} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}) \prod_{\vec{\delta}_2}^{z-1} \exp(K \widehat{D}_{x_2} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}) \right\rangle G(x_1, x_2) |_{x_1, x_2=0}. \quad (2.35)$$

Uma análise mais cuidadosa na Eq. (2.35) evidencia logo a presença de dois tipos de vizinhos, expresso através dos produtórios $\prod_{\vec{\delta}_1}^{z-1}$ e $\prod_{\vec{\delta}_2}^{z-1}$. Dependendo da topologia da rede os spins centrais σ_1 e σ_2 podem admitir vizinhos comuns z' desta maneira podemos expandir a Eq. (2.35) resultando em,

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1}^{z-z'-1} \exp(K D_{x_1} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}) \prod_{\vec{\delta}_2}^{z-z'-1} \exp(K D_{x_2} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}) \prod_{\vec{\delta}_2}^{z'} \exp[K(D_{x_1} + D_{x_2})\sigma_{\vec{\delta}}] \right\rangle G(x_1, x_2) |_{x_1, x_2=0}. \quad (2.36)$$

Claramente, na forma explícita de vizinhos, comuns ou não comuns aos sítios 1 e 2, no aglomerado com dois spins centrais assegura a distinção da topologia da rede. Para ilustrar a topologia da rede no aglomerado com dois spins, na figura (2.3) apresentamos a rede *Kagomé* ($z = 4$ e $z' = 1$), quadrada ($z = 4$ e $z' = 0$), triangular ($z = 6$ e $z' = 2$) e cúbica simples ($z = 6$ e $z' = 0$).

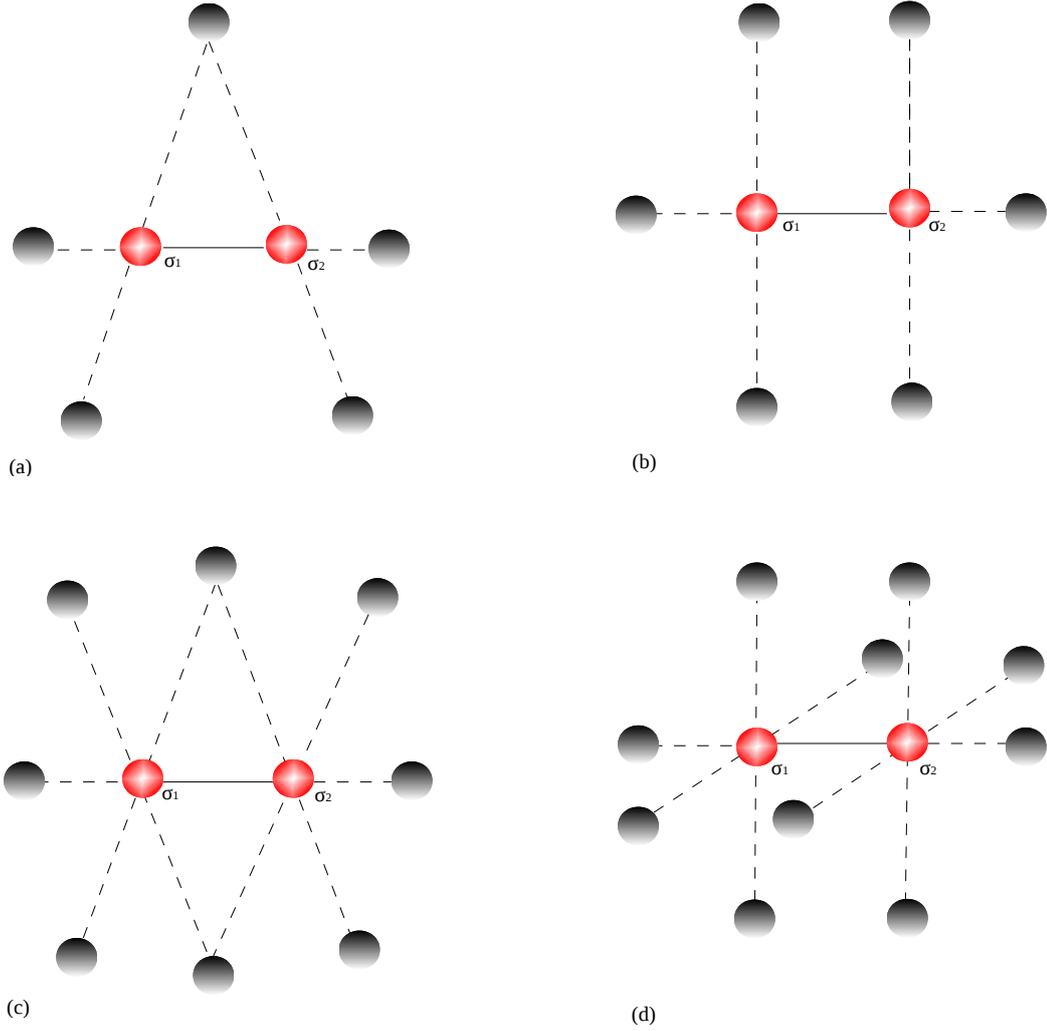


Figura 2.3: Estruturas topológicas de redes (a) *Kagomé*, (b) quadrada, (c) triangular, (d) cúbica simples

Usando a identidade de van der Waerden e aproximação linear na Eq. (2.37) obtemos a expressão,

$$m = (\alpha_{x_1} + m\beta_{x_1})^{z-z'-1}(\alpha_{x_2} + m\beta_{x_2})^{z-z'-1}(\alpha_{x_1x_2} + m\beta_{x_1x_2})^{z'}G(x_1, x_2)|_{x_1, x_2=0}, \quad (2.37)$$

onde $\alpha_\nu = \cosh(KD_\nu)$, $\beta_\nu = \sinh(KD_\nu)$, $\alpha_{x_1x_2} = \cosh(K(D_{x_1}+D_{x_2}))$ e $\beta_{x_1x_2} = \sinh(K(D_{x_1}+$

$D_{x_2})$).

No limite $m \rightarrow 0$, podemos determinar a temperatura crítica a partir da Eq. (2.37), na teoria de campo efetivo com aglomerado de dois spins (EFT-2), resolvendo numericamente a seguinte expressão

$$A_1^{z,z'}(K_c) = 1, \quad (2.38)$$

sendo

$$A_1^{z,z'}(K_c) = [2(z - z' - 1)\alpha_{x_1}^{z-z'-2}\alpha_{x_2}^{z-z'-1}\beta_{x_1} + z'\alpha_{x_2}^{z-z'-1}\alpha_{x_1}^{z-z'-1}\alpha_{x_1x_2}^{z'-1}\beta_{x_1x_2}]G(x_1, x_2)|_{x_1, x_2=0} \quad (2.39)$$

Redes	z	z'	EFT-1	EFT-2	Monte Carlo
Kagomé	4	1	3.089	2.923	2.143
Quadrada	4	0	3.089	3.025	2.269
Triangular	6	2	5.073	4.950	3.641
Cúbica Simples	6	0	5.073	5.039	4.511

Tabela 2.1: Valores de T_c com topologias de rede definidas, por Kagomé, quadrada, triangular e cúbica simples levando em consideração seu número de coordenação z

2.3.1 Energia Livre

Sabemos que há uma ligação da termodinâmica com a mecânica estatística, no entanto, no ensemble canônico, para fazermos essa conexão da termodinâmica com a mecânica estatística utilizamos a energia livre de Helmholtz, onde a partir da energia livre conseguimos obter todas as grandezas magnéticas do sistema, onde essa energia livre por spin é dada por $f = -\frac{1}{\beta N} \ln Z$.

A importância da energia livre se dá ao fato de que a construção das informações sobre o tipo de transição de fase dos sistemas requer um refinamento maior em sua análise. A equação de Maxwell, sinônimo da igualdade entre as energias livres das fases que constam em uma transição de fase de um determinado sistema termodinâmico, é ela que nos possibilita prosseguir, a partir das equações de estados, com desenvolvimento de diagramas de fase. As equações de estados do sistema são obtidas a partir de processos de minimização de uma determinada energia livre Ψ_{m_γ} , isto é, $\frac{d\Psi}{dm} = 0$.

Vamos usar como exemplo o caso ferromagnético para uma rede quadrada, para a aplicabilidade dessa ferramenta. Com uma equação de estado encontrada para um certo sistema dada por,

$$m = \sum_{p=0}^3 A_{2p+1} m^{2p+1}, \quad (2.40)$$

os coeficientes $A_p(T)$ são obtidos analiticamente usando algumas identidades (que veremos mais adiante). Enfim, a equação acima corresponde a equação de estado obtida através da minimização de uma certa energia livre Ψ_{m_γ} . Dentro desse contexto é possível propor um funcional para a energia livre, que tem sua funcionalidade voltada à obtenção da equação de estado através da minimização de uma certa energia livre $\Psi(m)$ desconhecida. O funcional de energia livre proposto então é o seguinte

$$\Psi(m) = \lambda_1(T) + \lambda_2(T) \left[\frac{m_2}{2} - \sum_{p=0}^3 A_{2p+1}(T) \frac{m^{2p+2}}{2p+2} \right]. \quad (2.41)$$

De forma sucinta pode-se dizer que com o funcional da energia livre (2.41) podemos obter a Eq. (2.40) onde $\lambda_{1,2}(T)$ é um parâmetro arbitrário irrelevante na determinação do diagrama de fase, que será obtida usando a construção de Maxwell (igualdade entre as energias livres das fases ferromagnética e paramagnética) $\Psi_F(m_F) = \Psi_P(m_P = 0)$.

A resolução simultânea das equações de estado e da igualdade de energias livres do sistema, sistema de equações polinomiais, serão essenciais na identificação do tipo de transição de fase, se é de primeira ou de segunda ordem e evidentemente para a construção de diagramas de fase. Se a transição de fase for constatada ser de segunda ordem ou contínua, o parâmetro de ordem é nulo ($m = 0$), no entanto se m for diferente de zero ($m \neq 0$) a transição de fase é dita de primeira ordem, correspondendo a descontinuidade da magnetização, onde após essas resoluções do sistema polinomial ficamos com a seguinte expressão

$$\sum_{p=0}^3 \frac{A_{2p+1}(T)}{p+1} m^{2p} = 1, \quad (2.42)$$

o que nos possibilitará a determinação de T_c (temperatura de transição de fase) e a magnetização m em $T = T_c$.

2.4 Aplicações em modelos com frustração magnética

O tema desta tese é referente a sistemas magnéticos que apresentam frustração de spins submetidos a campo magnético externo. Desta forma neste capítulo introdutório vamos fazer uma breve revisão sobre alguns trabalhos, já desenvolvidos por outros pesquisadores, relacionados a este tipo de sistema físico.

Um dos modelos de spins que apresenta frustração de spins é o modelo $J_1 - J_2$ que é caracterizado pela presença de interações entre a primeira e segunda vizinhança dos sítios que compõem o sistema de spins. O hamiltoniano para este tipo de sistema é caracterizado pela seguinte expressão:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.43)$$

onde $\sigma_i \pm 1$, e com J_1 e J_2 representando as interações de *exchange*, ou interação de troca, entre os primeiros e segundos vizinhos, onde a primeira soma é sobre os z_1 primeiros vizinhos e a segunda soma é sobre os z_2 segundos vizinhos. A rede quadrada possui quantidade de primeiros vizinhos iguais a de segundos vizinhos, isto é, $z_1 = z_2 = 4$, porém com relação a rede cúbica simples os primeiros vizinhos e segundos vizinhos divergem em quantidade, ou seja, $z_1 = 6$ e $z_2 = 12$. Tendo uma segunda interação na rede d-dimensional maior que zero ($J > 0$) surge o fenômeno frustração, ou seja uma disputa entre os spins, e os casos ferro ($J > 0$) e antiferromagnético ($J < 0$) são equivalentes e corresponde a esse estado frustrado.

O Hamiltoniano de Ising tem sido um dos modelos mais ativamente estudados na mecânica estatística nos últimos anos. Soluções exatas têm sido obtidas para modelos unidimensionais e certas classes de redes bidimensionais, bem como soluções rigorosas de simulação de Monte Carlo [57] foram obtidas em redes 3d. Embora as propriedades de spin 1/2 do modelo de Ising numa rede quadrada com interação entre primeiros vizinhos J_1 são obtidas exatamente, este modelo simples ainda é incapaz de explicar diversos fenômenos reais, ocorrido sobretudo em sistemas 2d e quase-2d [58]. O oxigênio disposto na base do plano $XBa_2Cu_3O_\delta$, onde X é um átomo de terra rara e $0 \leq \delta \leq 1$, é um bom e interessante contra-exemplo da inaplicabilidade do uso do Hamiltoniano de Ising na sua forma simplificada com interação apenas entre primeiros vizinhos.

Para explicar algumas propriedades físicas desse sistema, será necessário considerar interações de longo alcance. Contudo, quando interações mais distantes são incluídas, e quando um campo magnético é aplicado no sistema, o Hamiltoniano é de difícil solução e só será possível com al-

um tipo de aproximação. Em particular, o diagrama de fase no estado fundamental ($T = 0$) do modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada d -dimensional é bem conhecido.

Várias fases podem ser encontradas numa rede quadrada, algumas dessas possíveis fases são: ferromagnética (F), antiferromagnético (AF) e superantiferromagnético (SAF) ou Colinear (CAF). A fase F corresponde a todos os spins orientados na mesma direção, a fase AF spins orientados antiparalelamente e, finalmente a fase SAF tem spins orientados paralelamente ao longo de uma dada direção da rede e com spins alternados ao longo da direção perpendicular. Estas fases são dependentes fortemente da razão entre as interações entre segundo e primeiros vizinhos, que denominamos de parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$. Além disso, uma vez que sob transformações apropriadas, o sistema ferromagnético e o antiferromagnético são equivalentes, e os resultados são independentes do valor da interação J_1 , e, portanto, restringiremos apenas para o caso de $J_1 < 0$ (acoplamento antiferromagnético). Para um modelo de Heisenberg com interações J_1 e J_2 (spin quântico) este mapeamento não é mais possível, isto por causa das relações de comutações existentes entre os spins.

A presença da interação de segundos vizinhos induz o fenômeno da frustração, que corresponde ao conflito de mais de um tipo de configurações microscópicas. Este ingrediente é um fator necessário (porém não suficiente) para a existência de um novo estado magnético na matéria, que é a fase vidro de spin. Comparando a energia do estado fundamental na fase F ou (AF) com energia da fase CAF, mostramos que existe um valor crítico (transição de primeira ordem) $\alpha = \frac{z_1}{2z_2} = \frac{1}{2}$, onde z_1 e z_2 são os números de coordenação de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente, para o qual $\alpha > 1/2$ e $\alpha < 1/2$ as fases CAF e F (ou AF) são estáveis, respectivamente. O ponto $\alpha > 0.5$ é de interesse particular, uma vez que é um estado altamente degenerado, sendo que não é ordenada. Na fase CAF, os expoentes críticos variam continuamente com o parâmetro α (quebra de universalidade).

Em temperatura finita este modelo não é resolvido exatamente. Resultados de simulação de Monte Carlo [59, 60], têm indicado alguns pontos importantes: i) na região de $\alpha < 0.5$, os expoentes críticos são os mesmos do modelo de Ising 2d (mesma classe de universalidade); ii) na região $\alpha > 0.5$, os expoentes críticos são funções do parâmetro α , indicando uma quebra da classe de universalidade; iii) na fase AF (ou AF) a temperatura de Néel $T_N(\alpha)$ decresce com o aumento do parâmetro α , e a transição de fase é contínua para todo valor de $\alpha \in (-\infty, 0.5)$, enquanto na fase CAF temos $T_N(\alpha)$ crescendo com o parâmetro α , sendo que pra $0.5 \leq \alpha < \alpha_t$

e $\alpha > \alpha_t$ a transição de fase é de primeira e segunda ordem, respectivamente, onde (α_t, T_t) corresponde ao ponto tricrítico (PTC).

O comportamento crítico no modelo de Ising com interação J_1 e J_2 na rede quadrada, estudado há anos atrás, está bem definido, porém para o caso tridimensional pouco se tem sido feito. Cálculos de campo médio mostraram que o modelo exibe um rico diagrama de fase [61], com presença de fase laminar e ordenadas bicontínuas, estrutura desordenada e regiões não estruturada, e ainda coexistindo as fases ferromagnética e paramagnética com transição de primeira ordem. Estes resultados, e poucos conhecemos na literatura, nos propõe a uma investigação mais profunda das propriedades críticas do modelo além do esquema de campo médio, focando principalmente atenção aos pontos multicríticos, bem como os pontos de transição de fases, ferromagnética, laminar e paramagnética. A fase laminar é caracterizada por apresentar planos ferromagnéticos orientados antiparalelamente na direção perpendicular, ou seja, são planos com magnetizações alternadas em sinais.

Usando pequenos *cluster* em conjunto com o método variacional em cubos (CVPAM) [62], este modelo com a inclusão de uma interação de quatro spins tem sido estudado. Conforme mostra a figura (2.4), os modelos obtidos para o diagrama de fase $k_B T/J_1$ ou (J_1^{-1}) versus $\alpha = -J_2/J_1$ foi obtido para uma rede cúbica simples usando dois valores particulares de $\omega = J_3/J_1$. Na ausência da interação de quatro spins (i.e., $\omega = 0$), observa-se uma transição de

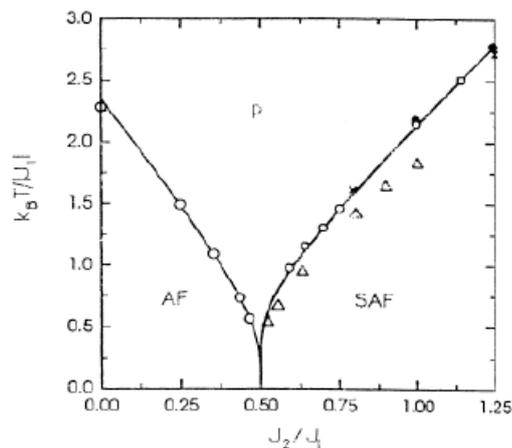


Figura 2.4: Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida via simulação de Monte Carlo [59, 60]. Na região $0.5 < \alpha < 1.144$ a transição de fase é de primeira ordem

fase contínua entre as fases F (ou AF) e paramagnética, mas agora a transição de fase é de primeira ordem para qualquer valor de $\alpha > 0.25$ entre as fases laminar (semelhante a fase CAF

na rede quadrada, sendo que agora temos planos e não linhas alternadas) e paramagnética. A transição de fase é de primeira ordem entre as fases laminar e F. Para $\omega > 0$, teremos uma decomposição de linha de primeira ordem entre as fases laminar e paramagnética em linhas de primeira e segunda ordem, separadas por um ponto tricrítico. Em particular, na figura (2.5) está apresentado (curva a direita) o diagrama de fase $\omega = 1/3$. Devemos salientar que o presente

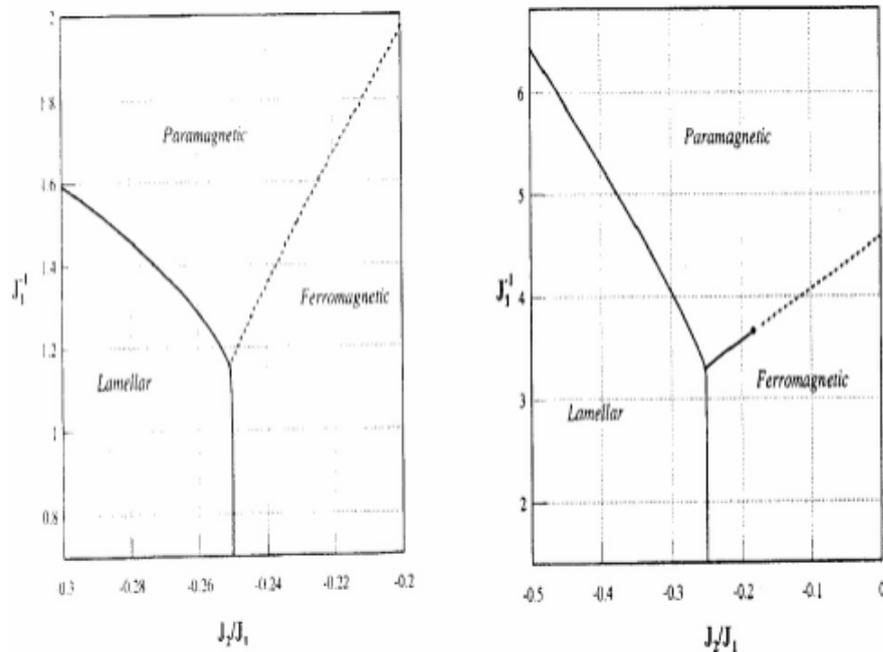


Figura 2.5: Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede cúbica simples obtida via método variacional [62]. As linhas contínuas e tracejadas correspondem, respectivamente a transição de fase de primeira e segunda ordem. O ponto tricrítico está marcado por um círculo preto. O gráfico da esquerda corresponde ao caso de interação de quatro spins, é nula $J_3 = 0$ e o da direita com $J_3 = 1/3$

diagrama de fase não é conclusivo, por isto a maior motivação de se aplicar um formalismo alternativo para estudar o comportamento multicrítico deste modelo em três dimensões.

Diversos trabalhos teóricos têm trazido resultados satisfatórios para modelos magnéticos frustrados. Resultados para o modelo $J_1 - J_2$ de Ising e Heisenberg para $N = 2$ e 4 spins se mostram muito presentes.

Recentemente teóricos utilizando-se de alguns desses sistemas acima têm desenvolvido trabalhos com vários resultados muito satisfatórios. Anjos e colaboradores [68] estudaram a criticalidade do modelo Ising ($J_1 - J_2$) numa rede cúbica simples pela teoria do campo efetivo, onde foi previsto para esse caso uma transição de fase de segunda ordem para $\alpha = 1$, a fi-

gura (2.6) mostra esse resultado. O resultado da linha de transição fase de primeira ordem para

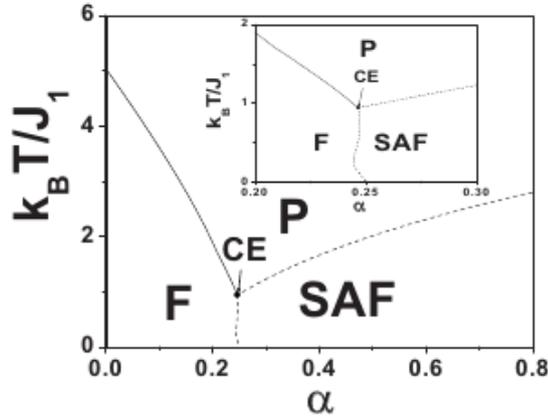


Figura 2.6: Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede cúbica simples obtida por EFT-1. O ponto tricrítico entre as fases F e P está marcado por um ponto em negrito. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente [68].

$\alpha > 1/4 = 0.25$ (fase laminar ou CAF) está de acordo com o previsto na figura (2.5). Por outro lado, na fase F temos a presença de um ponto tricrítico que difere da figura (2.5). A princípio, podemos associar esta discrepância do diagrama de fase na fase F ao efeito de tamanho finito, assim como foi analisado na rede 2d, mas os resultados da figura (2.5) não são considerados conclusivos, e portanto, pode haver certa possibilidade do diagrama de fase a que se refere estar qualitativamente correto. Podemos atribuir esse bom resultado e ainda a segurança de estarem qualitativamente corretos, baseando no fato que para grande dimensionalidade o efeito de tamanho finito é pequeno.

Ainda para o caso Ising, um outro resultado no plano $(T - \alpha)$ exibindo uma transição de segunda ordem para $\alpha < 1/2$, com temperatura crítica $T_c(\alpha)$ e com $\alpha = 1/2$ sendo um ponto particular de interesse devido à degenerescência do estado fundamental, foi apresentado por Anjos e colaboradores [69], onde foi utilizado um aglomerado com 4 spins centrais no modelo de Ising, conforme figura (2.7). Em particular a região da ocorrência da transição de fase de primeira entre as fases CAF e P foi ampliada, mostrando claramente uma certa convergência lenta em direção a solução rigorosa de Monte Carlo, figura (2.7).

Nunes e colaboradores [70] realizaram estudos do modelo de Heisenberg frustrado e analisaram o comportamento crítico em função da frustração (α) e (λ) o parâmetro entre camadas. Obtiveram o diagrama de fase do modelo quântico de Heisenberg $(J_1 - J_2)$ de spin $1/2$ em

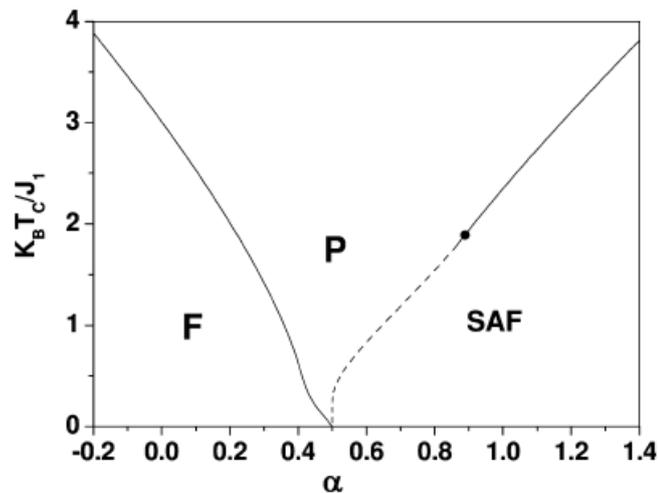


Figura 2.7: Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida por EFT-4. Na região $0.5 < \alpha < 0.95$ a transição de fase é de primeira ordem, e o ponto tricrítico está marcada por um ponto negro. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente [69].

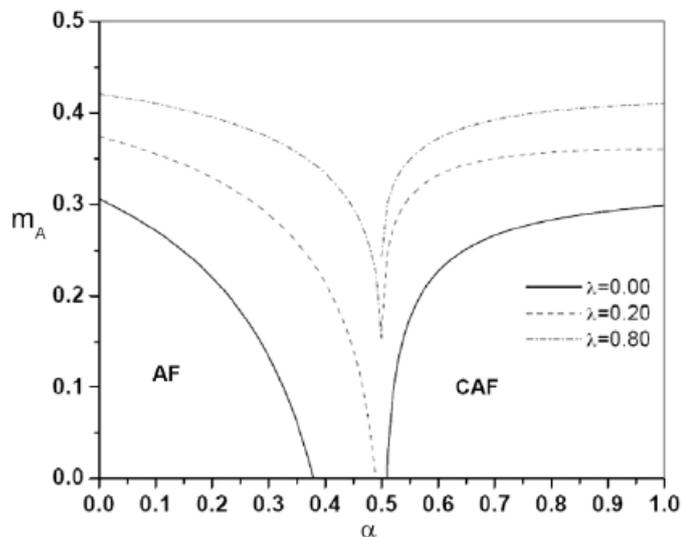


Figura 2.8: Diagrama de fase T versus α para o modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos numa rede quadrada obtida por EFT-1. Na região $0.5 < \alpha < 0.68$ a transição de fase é de primeira ordem, e o ponto tricrítico está marcada por um ponto negro. As linhas de transições de fases de primeira e segunda ordem estão representadas por linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente. A transição de fase F-P apresenta erroneamente um ponto tricrítico [70].

uma rede quadrada usando a teoria de onda de spin. Esses resultados do modelo de Heisenberg frustrado mostram para a fase CAF ($m_A = 0.316$) o que prova que foi encontrada uma boa concordância com a medição de dispersão de nêutrons ($m_A = 0.31$), para o composto Li_2VO_4 , que se acredita ser um spin quântico 1/2 Heisenberg frustrado antiferromagnético em uma rede quadrada com $\alpha = 1$ e $\lambda = 10^{-3}$, essa concordância pode ser vista na figura (2.8).

Capítulo 3

Transição de fase induzida por campo externo em modelos de spins frustrados

3.1 Introdução

O conceito de frustração do ordenamento de spins magnéticos numa rede cristalina, foi introduzida inicialmente por Thoulosse [9], e está associada a competição das interações de pares entre os sítios que compõem a rede cristalina.

Para ilustrar a idéia de frustração magnética vamos usar o caso do modelo de Ising numa rede quadrada, ver figura (3.1), onde temos sistema de spins com ligações de sinais aleatórios ferromagnético (+) e antiferromagnético (-) para os vizinhos mais próximos. No caso (a), temos uma plaqueta não frustrada, nela podemos orientar os momentos magnéticos e todas as ligações são satisfeitas, sob o ponto de vista da termodinâmica temos neste caso que a entropia do sistema é nula; no caso (b) a plaqueta é frustrada, neste caso nem todas as ligações foram satisfeitas, existe um spin frustrado, desta forma teremos uma infinidade de estados $T = 0$ que satisfazem o mínimo de energia, e conseqüentemente teremos uma densidade de entropia ($s = S/N, N \rightarrow \infty$) não nula; no caso (c) temos uma ilustração de uma configuração de equilíbrio da plaqueta frustrada, onde os momentos podem se orientar ao longo de qualquer direção no plano da figura.

Neste capítulo vamos estudar o sistema magnético com interações competitivas entre a primeira (J_1) e segunda (J_2) vizinhança dos sítios que compõem o sistema em estudo. Este tipo de sistema será estudado no modelo de Heisenberg a fim de verificar a influência das flutuações quânticas nos ordenamentos magnéticos que se fazem presente para este de sistema físico. Nas seguintes seções daremos mais destaques ao tratamento do modelo de Heisenberg, e neste pri-

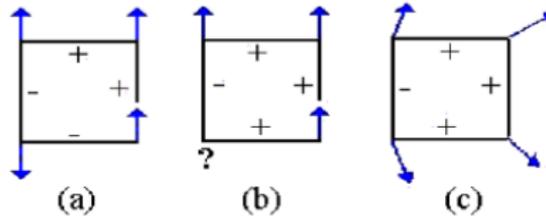


Figura 3.1: Rede quadrada com ligações de sinais aleatórios para os vizinhos mais próximos. No caso (a) não temos frustração magnética, no caso (b) existe frustração magnética, (c) uma ilustração de um estado fundamental para o sistema frustrado.

meiro momento vamos tratar da motivação deste trabalho teórico a partir dos estudos experimentais que investigaram materiais reais caracterizado por interações magnéticas competitivas do tipo $J_1 - J_2$.

Recentemente, o modelo de Heisenberg frustrado com spin 1/2 numa rede quadrada tem sido muito estudado, motivado experimentalmente na descrição das propriedades dos compostos de Vanádio, como, por exemplo, o $Li_2VOs_iO_4$ [5]. Este composto apresenta em sua estrutura (ver fig. 3.2) camadas que compõem uma estrutura tetragonal simétrica e que entre essas camadas se encontra uma outra constituídas por átomos de Li . Nos compostos de Vanádio do tipo $VOXO_4$, onde $X = P^{5+}$, S^{4+} ou Ge^{4+} , encontramos camadas de V^{4+} que por sua vez possui na sua proximidade mais oito íons de V^{4+} , onde desses oito, quatro estão ‘colocados’ de maneira a configurar uma interação de primeiros vizinhos J_1 (de acordo com estrutura de modelos teóricos) enquanto que os outros quatro V^{4+} configuram os segundos vizinhos (J_2), onde podemos visualizar esta configuração na fig. 3.2 (b). É mostrado ainda que os Li estão representados pelas esferas cinzas.

O modelo de Heisenberg que iremos tratar neste capítulo possui interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos numa rede quadrada na presença de um campo externo aplicado (H). Na ausência de campo externo em $T=0$, a transição de fase quântica deste modelo frustrado, denominado de modelo Heisenberg $J_1 - J_2$, tem sido estudado intensamente por uma variedades de técnicas aproximativas, como, por exemplo, teoria da perturbação [72], expansão em série [73], simulação de Monte Carlo [74], método da anomalia coerente (CAM) [75], grupo de renormalização [76] e também o método do cluster variacional (CVM) [77].

Em sistemas antiferromagnéticos a presença de frustração (geométrica ou competitiva) e de flutuações quânticas reduzem as correlações que estabilizam a fase AF, gerando novos estados magnéticos. Por exemplo, na rede quadrada, Kohmoto e Friedel [79] analisaram o estado

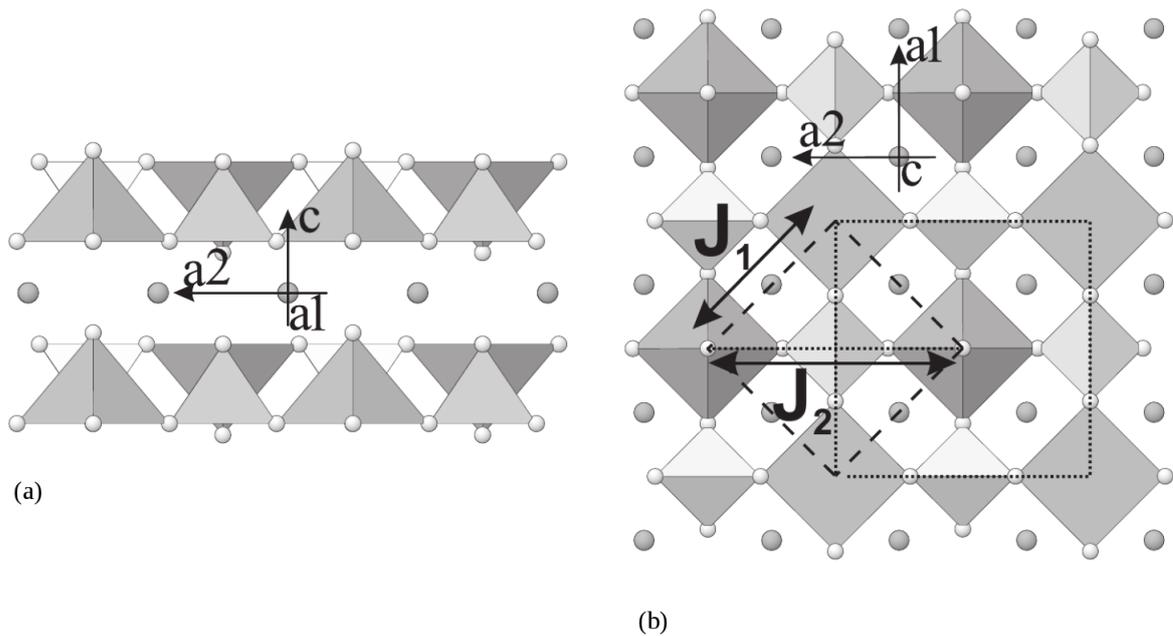


Figura 3.2: Estrutura de Vanádio. As esferas cinzas representam os cátions de *Li*. (a) Visão das camadas de $VOPO_4$ (b) Estrutura com características de modelos teóricos, com interações que representam primeiros e segundos vizinhos, J_1 e J_2 , respectivamente [5].

fundamental do modelo de Heisenberg de spin $S = 1/2$ com interações entre primeiros J_1 e segundos J_2 vizinhos modelo $(J_1 - J_2)$. Observaram que para $J_2 \ll J_1$, o estado fundamental é o antiferromagnético (AF), enquanto que para $J_2 \gg J_1$, o estado fundamental é caracterizado, classicamente, com uma configuração de spins ordenados paralelamente ao longo da direção horizontal (vertical) e alternados em sentidos opostos na direção perpendicular vertical (horizontal), denominado de estado colinear antiferromagnético (CAF).

Foi verificado que existem dois valores característicos do raio $\alpha = \alpha_{1c} \simeq 0.4$ e o segundo é $\alpha = \alpha_{2c} \simeq 0.6$, existindo, assim um estado intermediário na região $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$. Na figura (3.3) está esquematizado o diagrama de fases do estado fundamental do modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada. Existe ainda muita controvérsia sobre a ordem da transição de fase em $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$ e como é o estado desordenado. De uma maneira geral acredita-se que em $\alpha = \alpha_{1c}$ temos uma transição de fase de segunda ordem entre os estados AF e paramagnético quântico (QP), enquanto, que em $\alpha = \alpha_{2c}$ temos uma transição de primeira ordem entre as fases QP e CAF. Por outro lado, este estado desordenado tem característica diferente do paramagnético clássico que obedece a lei de potência tipo lei de Curie ($\chi_p \approx C/T$) onde T é a temperatura, uma vez que, o comportamento das propriedades termodinâmicas em baixa temperatura ($T \rightarrow 0$) é do tipo exponencial, manifestando, assim, o aspecto quântico do sistema, com a presença de *gap*

(diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental). Por exemplo, enquanto na maioria dos sistemas o comportamento do calor específico em baixa temperatura é do tipo $c_o \sim T^n$ (lei de potência), nesta fase paramagnética quântica temos um comportamento exponencial $c_o \approx e^{-\Delta E/T}$ (onde ΔE corresponde ao *gap*).

O estado intermediário (QP) não apresenta ordem global (longo alcance), mas sim local (curto alcance), que esquematicamente pode ser visualizado como sendo constituído de configurações de estado singletos (dois spins apontando em sentido opostos), arranjados aleatoriamente sob toda a rede quadrada, lembrando o arranjo dipolar das moléculas de água, com polarização resultante nula (ausência de ordem de longo alcance). No caso do estado QP, os dipolos podem ser visualizados através de diversos pares de spins numa configuração singlete $| + - \rangle$, gerando assim, uma idéia de um ‘líquido’. É comum chamar-se este estado paramagnético quântico de spin líquido - SL. Especula-se, que o estado SL esteja presente na fase supercondutora, que de alguma maneira, ainda não são compreendidas profundamente, seja responsável pelas propriedades dos compostos supercondutores de altas temperaturas (HTC), onde os pares de Cooper estariam acoplados através do *gap* ($\sim J$), diferindo da teoria BCS, onde os pares de Cooper são acoplados via interação fônon. A teoria BCS não é capaz de explicar todas as propriedades dos HTC, onde, certamente, o mecanismo, através deste estado SL, deve ser o mecanismo fundamental para entender estes novos compostos.

Recentemente, Viana e de Sousa [78] desenvolveram um novo formalismo da teoria de campo efetivo para estudar a transição de fase do modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada, que foi posteriormente generalizado para incluir anisotropias de rede e interações por dos Anjos e colaboradores [69], mostrando ser uma metodologia capaz de ser aplicada facilmente na descrição de modelos quânticos frustrados mais complexos. Este novo formalismo da teoria de campo efetivo é a ferramenta usada neste trabalho para resolução dos modelos estudados.

Os modelos teóricos possuem como meta simular as diversas propriedades dos compostos magnéticos. Na maioria das vezes esses compostos magnéticos trazem em sua forma estrutural características num molde que atrai muito os teóricos, pois é possível com isso, usar estas estruturas como referencial para buscar resultados qualitativos e quantitativos. Dentro desse contexto iremos abrir um parêntese neste capítulo para expandir um pouco mais a importância destes compostos magnéticos, em especial os compostos de vanádio, visto que se adequam aos modelos teóricos que propomos estudar neste trabalho, onde também foram usados como referenciais.

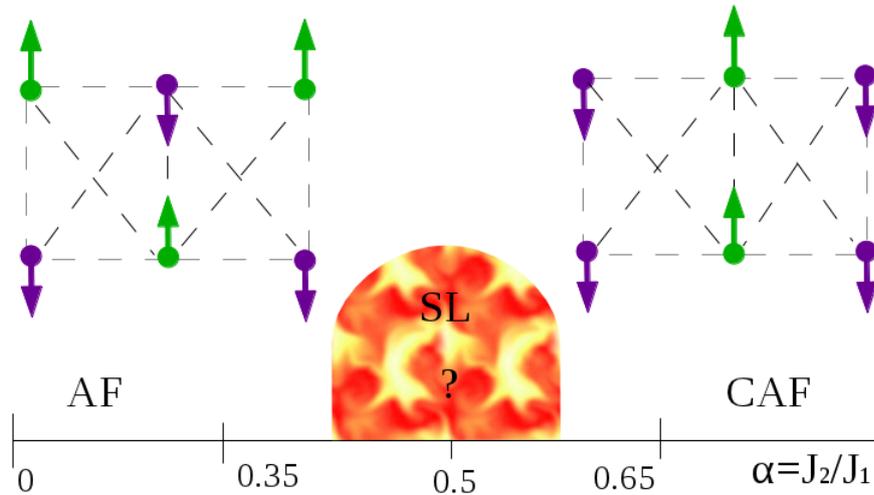


Figura 3.3: Diagrama de fase no estado fundamental como uma função do parâmetro de frustração α para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada.

Compostos de Vanádio do tipo $Pb_2VO(PO_4)_2$, $BaZnVO(PO_4)_2$, $SrZnVO(PO_4)_2$, e ainda Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 apresentam uma estrutura predominante bidimensional e também propriedades típicas de compostos quase-2d, com frustração descritos por um modelo $J_1 - J_2$ antiferromagnético de spin-1/2. Dentre estes se destaca por ser considerado ‘novo’, o $Pb_2VO(PO_4)_2$, fruto de resultados da busca de novos compostos por estudiosos do campo [5].

Uma das mais interessantes descobertas sobre esses compostos, experimentalmente falando, é que os fosfatos de vanádio são os primeiros casos a serem estudados em 2d (estrutura de rede quadrada), interagindo com vizinhos na diagonal, isto é, tendo frustração antiferromagnética. Contudo há uma controvérsia, no que diz respeito a esse assunto, pois, alguns anos atrás, compostos relacionados como, Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 foram reivindicados a serem os primeiros exemplos experimentais em sistemas de redes antiferromagnéticas em 2d. Portanto, esse impasse entre estes compostos ainda é persistente (pelo menos até aqui).

O composto $Sr_2VO(PO_4)_2$ é formado quando a substituição de P^{5+} pelo V^{5+} em $Sr_2V_3O_9$ é feita. Quando é realizada essa manipulação a estrutura se conserva, essa conservação é uma das motivações que levam a investigação de compostos com similaridades estruturais, como, por exemplo, o $Pb_2VO_3O_9$. Entretanto este composto possui uma estrutura um pouco mais distorcida, visto que Pb^{2+} induz uma coordenação anisotrópica de poliedros em torno do cátion, isso atinge a simetria da rede dos compostos ocasionando mudanças no aspecto considerado ideal, dos vanádios, o que seria crucial para as propriedades físicas. Enfim, as propriedades magnéticas de $Pb_2VO_3O_9$ diferem efetivamente das de $Sr_2V_3O_9$. A substituição de P^{5+} pelo

V^{5+} no sistema de Sr produziu uma mudança das forças de interação através deste poliedro. Essa investigação então aguçou-se pela relevância das propriedades magnéticas de P^{5+} e de V^{5+} , e na expectativa de boas informações se tal substituição, destes, dentro do tetraedros de transição na estrutura de $Pb_2VO_3O_9$, fossem realizadas.

Como a estrutura pôde ser claramente determinada, é também percebido que o chumbo é estruturalmente próximo dos compostos de Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 que foram identificados por Melzi e colaboradores [80, 81], como sendo os compostos para o primeiro protótipo (modelo referencial) do modelo de Heisenberg frustrado na rede quadrada (2d). Daí o fato de $Pb_2VO(PO_4)_2$ ser o mais ‘novo’ composto motivador em estudos detalhados de suas propriedades físicas e magnéticas, onde a estrutura desse composto ($Pb_2VO(PO_4)_2$) é mostrada na figura (3.4). Sem controvérsias, agora, conclusivamente os compostos de Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 são os primeiros exemplos a serem estudados numa rede quadrada.

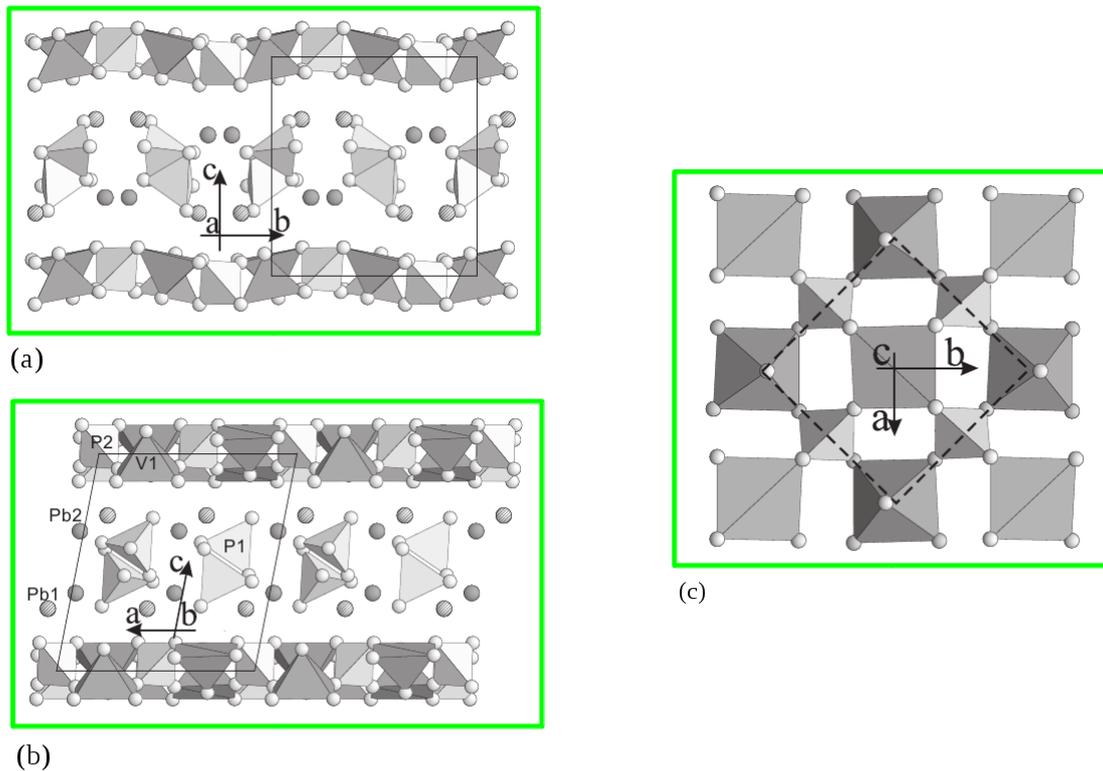


Figura 3.4: Visão da estrutura do composto $PO_2VO(PO_4)_2$ ao longo de \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} direção perpendicular às camadas (\hat{a} , \hat{b} e \hat{c} respectivamente). O quadrado tracejado na figura (c) indica a sub-estrutura da base composta por segundos vizinhos na pirâmide [5].

Os compostos de Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 por serem os identificados como o primeiro exemplo de uma rede quadrada com frustração, tornam-se também um dos mais requisitados como estudos referenciais teóricos e experimentais. Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 são isoestru-

turais ¹ com relação ao Ti^{4+} ($S = 0$) titanossilicates e titanogermanates que possui fórmula geral $A_2^{1+}TiOXO_4$ com ($A^{1+} = Li, Na; X = Si, Ge$). A estrutura de Li_2VOSiO_4 é mostrada na figura (3.2). Estes compostos têm uma estrutura altamente simétrica tetragonal na qual as camadas de $[VOSi(Ge)O_4]$ são separadas apenas por uma única camada de Li . A estrutura das camadas é a mesma descrita por $Pb_2VO(PO_4)_2$, com a diferença de que estas camadas são completamente planas e distorcidas, toda a coordenação poliedra são completamente regulares. Podemos ver essa diferença entre as estruturas dos compostos através das figuras (3.2) e (3.4), respectivamente para os compostos Li_2VOSiO_4 e $Pb_2VO(PO_4)_2$.

A topologia da rede tem um papel importantíssimo no tipo do ordenamento dos momentos magnéticos da estrutura cristalina do material. Esta influência da topologia também se faz presente no fenômeno da frustração. Por exemplo, no caso dos sistemas que são formados por interações competitivas do tipo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada, as interações de troca entre os segundos vizinhos J_2 são do tipo antiferromagnéticas e são responsáveis por introduzir um competição, efetivando com isso uma frustração, ou seja, existe um conflito de orientações dos spins dos sítios que compõem o sistema.

A figura (3.5) retrata o fenômeno da frustração numa rede quadrada, onde representamos um sítio denotado por S_A e seus primeiros e segundos vizinhos. Se a interação primeiros vizinhos é antiferromagnético, então os spins querem ficar orientados antiparalelamente, introduzindo uma interação ao longo das diagonais antiferromagneticamente, os spins ao longo destas diagonais querem ficar antiparalelos, desta maneira existirá um conflito de orientações devido a esta competição de interações, como está esquematizado através do spin σ_1 na fig. 3.5.

O estudo das frustrações quânticas no modelo de Heisenberg também foi estimulado pelo descobrimento de novos supercondutores [82]. Esperava-se que as frustrações quânticas nesses novos supercondutores formados por átomos de F_2 , sejam capazes de destruir a ordem de longo-alcance, criando uma ordem de curto-alcance responsável pela formação de pares de elétrons nos estados singletos (Pares de Cooper).

A frustração possui um fator importante, ela é um delimitador do sistema onde se encontram duas fases, a AF e a CAF. Em $T=0$ esses estados ordenados são afetados com a variação do parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$, conforme pode ser visualizado nos resultados teóricos na figura (3.3) para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada.

¹Relativo a quem tem uma estrutura cristalográfica semelhante à de outra substância, na qual se correspondem em posição e função, embora possa não ter afinidade química.

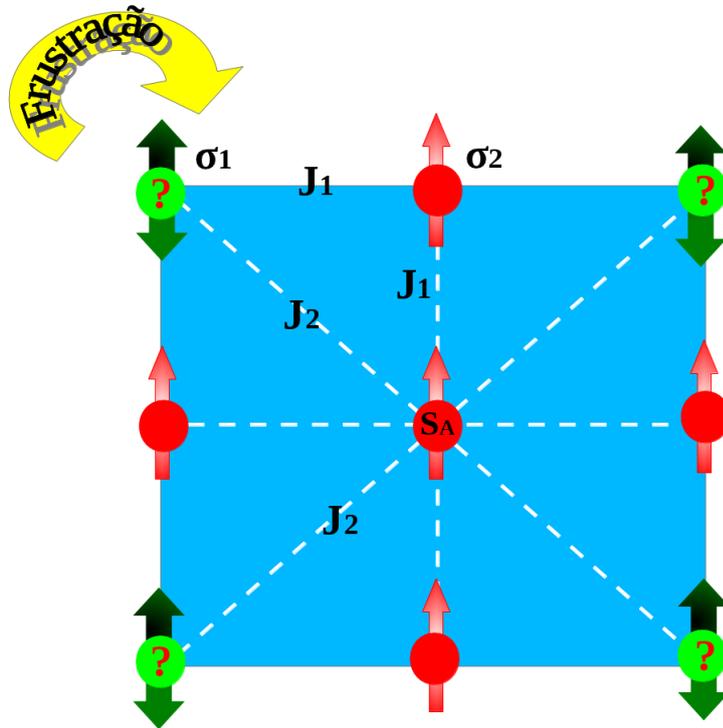


Figura 3.5: O fenômeno frustração numa rede quadrada com interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos

Do ponto de vista experimental, o parâmetro de frustração α pode sofrer variação no cristal de Li_2VOSiO_4 através da aplicação de alta pressão, que evidencia uma compressibilidade anisotrópica e uma contração das ligações de $Li-O$. Essa frustração (parâmetro) sob ação da pressão no composto Li_2VOSiO_4 tem redução de quase metade do seu valor original (sem pressão), quando a pressão varia de 0 até 7.6 GPa, conforme tem indicado o cálculo da estrutura eletrônica por método *ab initio* [83]. Contudo experiências mostraram que a redução do parâmetro α , sob pressão não é suficiente para destruir o estado colinear, fazendo com que o sistema sofra uma transição de fase para o estado LS, isto é, o diagrama de fase da figura (3.3) não pode ser simulado experimentalmente.

O modelo de Heisenberg antiferromagnético bidimensional possui diversas características que motivam o interesse de pesquisadores. Esse sistema com spin $S = 1/2$ é caracterizado por apresentar fortes flutuações quânticas, tendo em vista a dimensionalidade reduzida, com ordem de longo alcance apenas no estado fundamental ($T = 0$). As flutuações quânticas aumentam

ainda mais, devido a frustração gerada pela interação de troca competitiva (antiferromagnética). Esta situação é encontrada no modelo $J_1 - J_2$, numa rede quadrada [6]. Com o aumento de J_2 espera-se a princípio uma transição de fase quântica da ordem de Néel para um estado fundamental não magnético, e posteriormente outra transição para um estado colinear, onde esta fase pode ser formada por duas sub-redes interpenetrantes com orientação recíproca dos vetores de Néel que classicamente pode assumir qualquer orientação. No entanto, esta degeneração infinita é levantada por flutuações quânticas e apenas dois estados colineares podem ser realizados.

A descoberta de Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 , protótipos de compostos frustrados bidimensionais, propiciou algumas medidas experimentais de bastante importância como, por exemplo, estimaram o parâmetro de frustração $\alpha = \frac{J_2}{J_1} \simeq 1.0$, é esse o valor experimental correspondente que usaremos como uma das referências neste capítulo a fim de simular o diagrama de fase experimental no plano T-H. Investigamos vários outros valores de α que julgamos relevantes e que nos proporcionou importantes resultados qualitativos.

Resultados obtidos ([84], [85]) com base nesse valor de α são mostrados na figura (3.6), onde as temperaturas foram normalizadas por $T_N = 2.86K$ para Li_2VOSiO_4 e $T_N = 2.1K$ para Li_2VOGeO_4 . Observamos que a dependência da temperatura com campo para Li_2VOGeO_4 está muito próximo do observado para Li_2VOSiO_4 , o acréscimo de mais um composto ($VOMoO_4$) proporciona mais um comparativo, mostrando, a priori, ser este comportamento universal para a magnetização com expoente crítico $\beta = 0.235$.

Há alguns anos atrás também surgiram trabalhos relacionados com outros valores do parâmetro de frustração e [86], estimaram J_2/J_1 variando entre 1 a 4 no estado colinear para o modelo de Heisenberg na rede quadrada. A figura (3.7) referente a esses dados mostra o comportamento de HxT para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ dopado com $x = 0.05$, onde os círculos pretos representam esse composto, enquanto os círculos brancos são tidos pelo composto de Li_2VOSiO_4 , mais uma vez percebemos uma universalidade dos resultados com relação a variação da dopagem (x).

Recentemente [87], um resultado para o composto $Na_{1.5}VOPO_4F_{0.5}$, também num estado colinear frustrado, mostrou um comportamento da temperatura com relação ao campo (H), porém, neste caso foi observado um comportamento reentrante na região de baixos valores do campo conforme apresentado na figura (3.8).

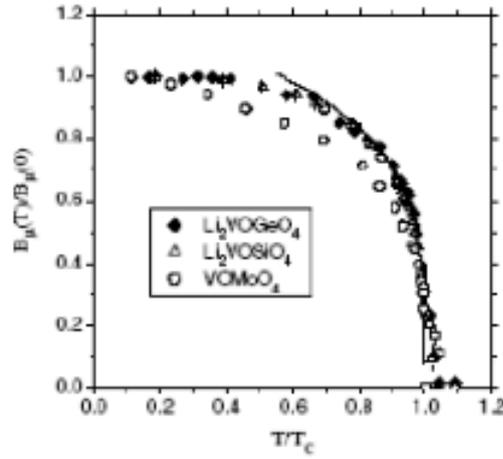


Figura 3.6: Dependência da magnetização normalizada com a temperatura reduzida T/T_c para uma comparação dos compostos $VOMoO_4$, Li_2VOSiO_4 e Li_2VOGeO_4 , com $T_N = 2.86K$ para Li_2VOSiO_4 e $T_N = 2.1K$ para Li_2VOGeO_4 , onde a curva contínua demonstra um comportamento da magnetização para um expoente crítico $\beta = 0.235$ do modelo $J_1 - J_2$ quase-2d [84, 85].

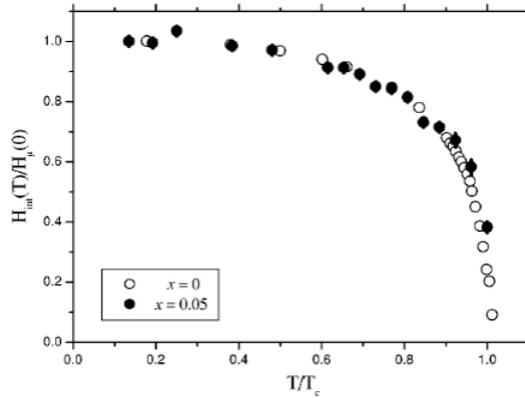


Figura 3.7: Diagrama de fase no plano T-H para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86].

3.2 Modelo de Heisenberg frustrado anisotrópico com campo externo

Um parâmetro interessante e de muita aplicabilidade é o parâmetro de anisotropia. Um Hamiltoniano que apresenta as três direções do espaço (x,y,z) com a mesma probabilidade de se orientarem, isto é, $\langle \zeta_i^x \rangle = \langle \zeta_i^y \rangle = \langle \zeta_i^z \rangle$, é dito como isotrópico (modelo de Heisenberg isotrópico). Por outro lado, a presença da anisotropia faz com que essas direções apresentem probabilidades diferentes $\langle \zeta_i^x \rangle \neq \langle \zeta_i^y \rangle \neq \langle \zeta_i^z \rangle$.

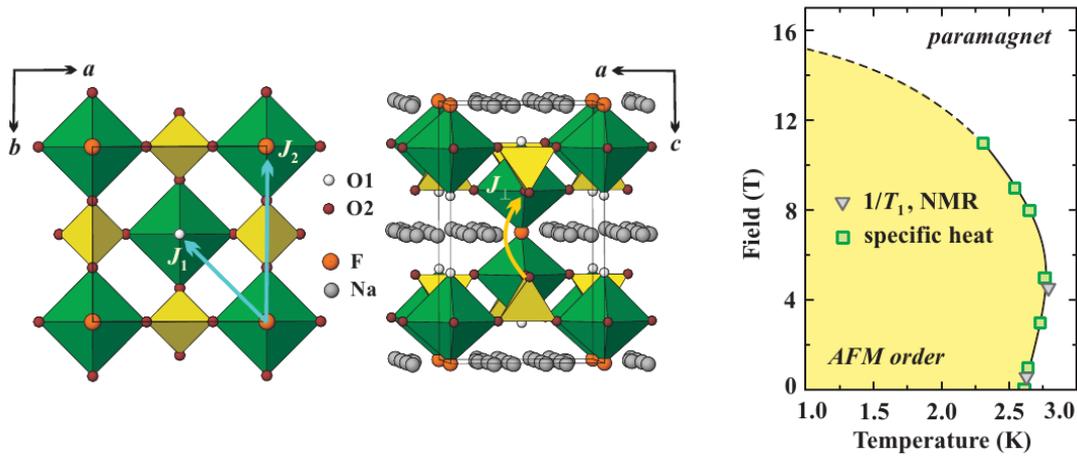


Figura 3.8: Diagrama de fase no plano T-H para o composto $Na_{a_{1.5}}VOPO_4F_{0.5}$ com a presença do fenômeno da frustração através do parâmetro α e sua estrutura, demonstrando o modelo $J_1 - J_2$ [87].

A anisotropia do sistema (Δ), aplicado ao Hamiltoniano que será discutido a seguir, nos possibilita analisar o efeito da anisotropia de *exchange* Δ , onde $\Delta = 1$ e $\Delta = 0$ corresponde aos limites de Ising e Heisenberg isotrópico, respectivamente. Ele foi estudado usando a técnica do operador diferencial aliada a teoria de campo efetivo em aglomerados finitos. Portanto a influência desse parâmetro da anisotropia no sistema contém um aparato de informações com relação ao efeito quântico que diminui com aumento de Δ e que nos remete à obtenção de diagramas de fases distintos, podendo assim destruir o estado LS.

O Hamiltoniano apresenta além do parâmetro de anisotropia (Δ), um termo Zeeman com campo externo (H), onde este campo fará com que o sistema sofra um rearranjo dando possibilidades a novos estados. A explicação para o comportamento do campo (H) diminuir a ordem magnética, gradativamente, com o aumento de sua intensidade, é pelo fato de que os spins do sistema magnético sentem fortemente a presença deste campo, de tal forma que os seus momentos magnéticos sofrem uma reorientação na direção deste campo. Os spins reorientados na direção deste campo H passam a configurar uma magnetização induzida, destruindo assim estados AF e CAF.

No capítulo anterior investigamos o caso de modelos sem campo (H), seguiremos praticamente na mesma linha, contudo algumas mudanças são necessárias quando da aplicação de um funcional da energia livre. Do ponto de vista computacional, resolver apenas uma equação linear, como por exemplo, $A_1(T_c, \alpha) = 1$, é muito mais simples, contudo essa metodologia seria apropriada se realmente o formalismo do sistema a ser tratado obtivesse a transição de fase de

segunda ordem. Esta suposição não pode ser dada de imediato, isto porque estamos tratando de um modelo complexo, através de métodos aproximativo (EFT), que poderá a princípio induzir erroneamente uma transição de fase de primeira ordem. A importância de se obter uma equação da energia livre $\phi(m_s)$ é para podermos fazer uma análise mais precisa do tipo de transição de fase existente entre os estados a serem estudados. Desta forma, para investigar a natureza da transição de fase necessitamos de uma expressão para a energia livre.

É nesse contexto que demonstraremos, já inicialmente, para compactarmos as expressões algébricas que seguirão neste trabalho, visto que os demais passos são semelhantes aos já efetuados até aqui. Vejamos então, para casos onde o campo (H) é aplicado levaremos em consideração todos os coeficientes encontrados para as magnetizações de subredes, pares e ímpares. O parâmetro de ordem que tomaremos será denominado de magnetização alternada (*'staggered'*) m_s , e também definiremos a magnetização total, pelas expressões

$$\begin{cases} m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B) \\ e \\ m = \frac{1}{2}(m_A + m_B) \end{cases} \quad (3.1)$$

3.2.1 Efeito de anisotropia

O esquema do estado fundamental da fase CAF para aglomerados constituídos de $N = 2$ sítios centrais está representado na figura (3.9).

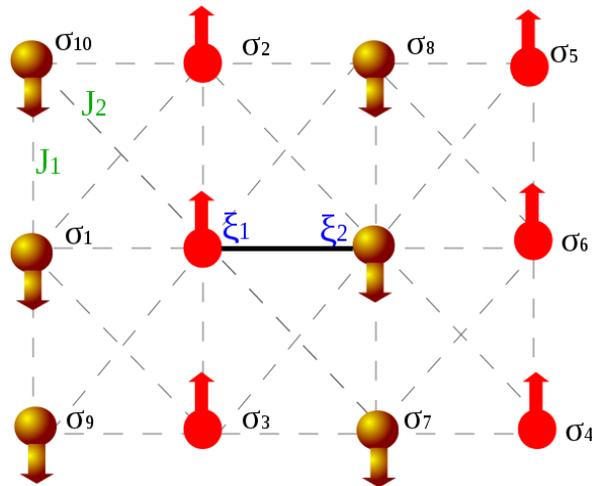


Figura 3.9: Estrutura da rede quadrada no estado CAF em aglomerado com $N = 2$ spins

O Hamiltoniano, que estudaremos neste trabalho é definido abaixo

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \{(1 - \Delta)[\xi_i^x \xi_j^x + \xi_i^y \xi_j^y] + \xi_i^z \xi_j^z\} + J_2 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j - H \sum_i \xi_i^z, \quad (3.2)$$

onde $\vec{\xi}_i$ é o operador de spin-1/2 de Pauli no sítio i , J_1 e J_2 são as interações entre os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente, Δ o parâmetro de anisotropia e H é o campo externo.

Teoria de campo efetivo em aglomerado com $N=2$ spins (EFT-2)

Os spins centrais deste aglomerado são representados por ξ_1 e ξ_2 , contudo dependendo da fase que será analisada usaremos condições de contorno adequada a elas. Em sistemas com aglomerados iguais ou maiores que dois spins centrais ($N \geq 2$) nos deparamos com o compartilhamento de vizinhos, devemos nos atentar então para esses vizinhos comuns às interações de primeiros e segundos vizinhos, para entender melhor como se dá esse detalhamento, é sugerida a figura (3.9), onde fica claro que os primeiros vizinhos de ξ_1 ora são primeiros vizinhos deste, ora são segundos vizinhos de outro sítio central ξ_2 . Fato este que quando aplicamos a técnica do operador diferencial aparecem termos do tipo σ_i^2 quando desenvolvemos os produtórios nas expressões das magnetizações, que correspondem a uma matriz identidade ($\sigma_i^2 = 1$), segundo as propriedades da matriz de Pauli.

Em aglomerados com $N = 1$ sítio central, devemos levar em consideração uma particularidade da magnetização para sua vizinhança. A magnetização em torno deste spin central será tomada numa única direção, aproximação axial (normalmente adotamos a direção z) diante disso, aglomerados com $N = 1$ só poderão ter tratamento para o caso Ising. E é dentro deste contexto que desenvolvemos o caso Heisenberg a partir de uma análise com $N = 2$.

Para o caso Heisenberg, surge mais um diferencial em relação ao modelo de Ising, devido a interação dos sítios centrais ser levado em consideração no Hamiltoniano, os resultados para os sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos não podem ser tratados como no caso Ising (podia-se tratar antiferromagnético como ferromagnético - isomorfismo), devemos tratar os dois casos para o modelo de Heisenberg que possuem diferentes resultados. As representações das redes ferromagnética e antiferromagnética em 2d foram apresentadas no capítulo anterior, neste capítulo apresentaremos apenas o estado CAF.

(A) Fase Colinear - CAF na rede quadrada

Usaremos para a fase colinear dois Hamiltonianos (\pm), visto que esta fase apresenta um estado estrutural colinear independentemente se ela é originada de um sistema F ou AF, no entanto seus resultados para o modelo de Heisenberg são diferentes logo, dependem do sistema de origem. De acordo com a figura (3.9) para a fase CAF com dois spins centrais, temos o Hamiltoniano

$$-\beta\mathcal{H}_2^{CAF} = \pm K\{(1 - \Delta)[\xi_1^x \xi_2^x + \xi_1^y \xi_2^y] + \xi_1^z \xi_2^z\} + C_1 \xi_1^z + C_2 \xi_2^z, \quad (3.3)$$

sendo $C_\nu = \pm C_{\nu x} - C_{\nu y} + h$, sendo ($\nu = 1, 2$) e

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{1x} = K \left(\sigma_1^B + \sum_{i=2}^3 \sigma_i^A \right), \\ C_{2x} = K \left(\sigma_6^A + \sum_{i=7}^8 \sigma_i^B \right), \\ C_{1y} = \alpha K \left(\sum_{i=7}^{10} \sigma_i^B \right), \\ C_{2y} = \alpha K \left(\sum_{i=2}^5 \sigma_i^A \right). \end{array} \right. \quad (3.4)$$

Diagonalizando o Hamiltoniano, e então de posse dos autovalores λ_i que encontramos com essa diagonalização da matriz (ver apêndice A), já vista no capítulo anterior, devemos nos lembrar que a função de partição é dado por $Z = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}}$, com isso podemos encontrar a magnetização da subrede A através da expressão

$$m_A = \langle \xi_1^A \rangle = \left\langle \frac{\partial \ln Z_2}{\partial C_1} \right\rangle, \quad (3.5)$$

com isso a $m_A = \langle \xi_1^z \rangle$ é dada por

$$m_A = \left\langle \frac{\sinh(C_1 + C_2) + e^{2K} \sinh(W) \frac{(C_1 - C_2)}{W}}{\cosh(C_1 + C_2) + e^{2K} \cosh(W)} \right\rangle = \langle f_{2A}^{CAF}(C_1, C_2) \rangle \quad (3.6)$$

onde $W = \sqrt{(C_1 - C_2)^2 + 4K^2}$.

As interações ferromagnética e antiferromagnética são representadas pelos sinais (+) e (-), com a aplicação da técnica do operador diferencial e a identidade de van der Waerden ($e^{\varphi\sigma_i} = \cosh\varphi + \sigma_i \sinh\varphi$) temos a nova expressão de m_A ,

$$\begin{aligned}
m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1})\widehat{a}_1^B + \exp(-KD_{x_1})\widehat{b}_1^B \right] \prod_{i=2}^3 \left[\exp(KD_{x_1})\widehat{a}_i^A + \exp(-KD_{x_1})\widehat{b}_i^A \right] \right. \\
& \prod_{i=7}^{10} \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_i^B + \exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_i^B \right] \prod_{i=7}^8 \left[\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_i^B + \exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \left. \left[\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_6^A + \exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_6^A \right] \prod_{i=2}^5 \left[\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_i^A + \exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_i^A \right] \right\rangle \\
& f_{2A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

onde $\vec{q} = (q_1, q_2)$. temos também que a dinâmica de spins também configurado para as duas subredes, definidas por

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{a}_i^{A,B} = \frac{1 + \sigma_i^{A,B}}{2} \\ e \\ \widehat{b}_i^{A,B} = \frac{1 - \sigma_i^{A,B}}{2}. \end{array} \right. \tag{3.8}$$

Como os sítios se repetem (vizinhos comuns), aplicamos a propriedade $\sigma_i^2 = 1$ para estes sítios. Fazendo algumas manipulações, em seguida desacoplando através da aproximação linear (RPA) teremos uma expressão onde levamos em consideração subredes A e B, com aplicação das condições de contorno teremos a expressão,

$$\begin{aligned}
m_A = & [\exp(KD_{x_1})a + \exp(-KD_{x_1})b] [\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-\alpha KD_{y_1})b]^2 \\
& [\exp(KD_{x_2})a + \exp(-KD_{x_2})b] [\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-\alpha KD_{y_2})b]^2 \\
& [\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})b]^2 \\
& [\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_1})b]^2 \\
& f_{2A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0},
\end{aligned} \tag{3.9}$$

onde $a = \frac{1 + m_A}{2}$ e $b = \frac{1 - m_B}{2}$.

De forma análoga podemos desenvolver EFT-2 e obter magnetização de subrede B, m_B , cuja expressão é dada por

$$m_B = \langle \xi_2^B \rangle = \left\langle \frac{\partial \ln Z_2}{\partial C_2} \right\rangle, \tag{3.10}$$

e

$$m_B = \left\langle \frac{\sinh(C_1 + C_2) - e^{2K} \sinh(W) \frac{(C_1 - C_2)}{W}}{\cosh(C_1 + C_2) + e^{2K} \cosh(W)} \right\rangle = \langle f_{2B}^{CAF}(C_1, C_2) \rangle, \tag{3.11}$$

Na ausência de campo externo ($H = 0$) temos que $m_A = -m_B$ e conseqüentemente $m = 0$ e $m_s = m_A$. A inclusão do campo magnético temos uma indução da magnetização $m(H) \neq 0$, o que nos indicará que a magnetização de subrede não caracteriza bem o nosso parâmetro de ordem, segundo definição de Landau (vai a zero quando atingimos a temperatura crítica). Desta maneira, no tratamento do estado CAF com campo (ou sem campo) é comum as definições das magnetizações total $m = \frac{1}{2}(m_A + m_B)$ e alternada $m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B)$ em substituições as magnetizações de subredes $m_A = m + m_s$ e $m_B = m - m_s$. Com estas substituições, usando as expressões acima para m_A e m_B , obtemos

$$m_s \equiv F_s(m_s, m) = \sum_{p=0}^4 A_{2p+1}(m, H, T, \alpha) m_s^{2p+1} \quad (3.12)$$

e

$$m = \sum_{p=0}^5 B_{2p}(m, H, T, \alpha) m_s^{2p}, \quad (3.13)$$

onde os coeficientes A_p e B_p são obtidos numericamente.

(B) Fase Colinear - CAF na rede cúbica simples

A topologia da rede é de suma importância no que diz respeito a propriedades de grandezas termodinâmicas de modelos de spins frustrados. Aplicaremos a mesma proposta desenvolvida nos casos anteriores nesta topologia de rede (cúbica). Temos encontrado resultados satisfatórios também para redes 3d. Faremos a verificação desse modelo na rede cúbica com 2 sítios centrais.

De acordo com a figura (3.10), podemos perceber que os planos desse sistema possui características nada convencionais ², porém interessantes, e que configuram os sistemas em três dimensões, devemos nos atentar ainda mais, ao fato de que a ordem do sistema se localiza nos planos. Nesta topologia de rede tridimensional, a ordem dos spins do estado CAF se dá devido a energia de troca, ou seja, há uma estabilidade entre o sítio central e sua vizinhança (primeiros e segundos vizinhos). Esta topologia de rede nos proporciona mais um diferencial, a interação entre planos, que representaremos por λ onde, ela ocorre quando o sítio central interage com os vizinhos de planos adjacentes, estaremos aqui convencendo-o à interação de primeiros vizinhos entre planos.

Usaremos como referência a figura (3.10). A expressão 3.14 configura o Hamiltoniano para o caso CAF em $N = 2$ tridimensional. Esta fase depende da interação entre os primeiros

²nos planos xy e xz possui comportamento característico de fase CAF em rede quadrada (2d), ou seja ordem colinear, entretanto no plano yz possui ordem ferromagnética

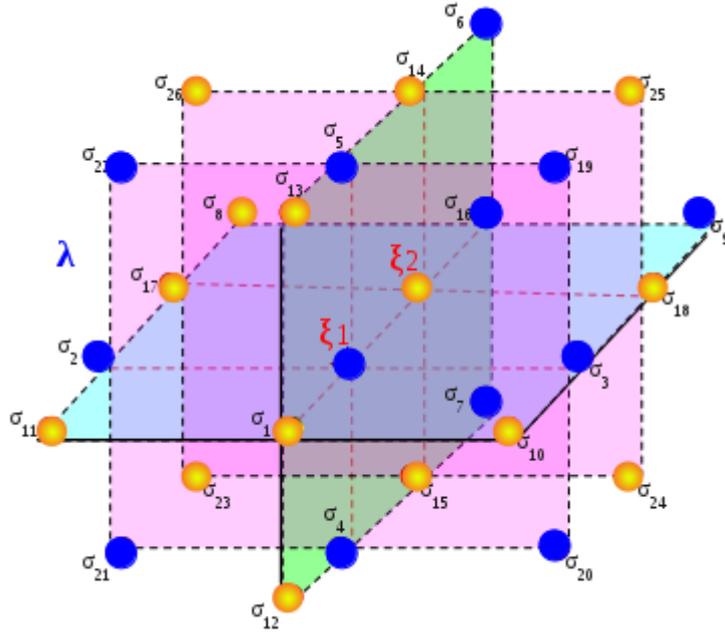


Figura 3.10: Estrutura da rede superantiferromagnética (CAF) com 2 spins centrais, representados por ξ_1 e ξ_2 , os círculos azuis representam os spins na subrede A, enquanto os círculos laranja representam a subrede B, os spins vizinhos aos sítios centrais são representados por σ_i vizinhos, isto é, se é do tipo ferromagnética (-) ou antiferromagnética (+), então são necessários dois Hamiltonianos para a fase superantiferromagnética que é dado pela expressão a seguir,

$$-\beta\mathcal{H}_2^{CAF} = \pm K \{ (1 - \Delta) [\xi_1^x \xi_2^x + \xi_1^y \xi_2^y] + \xi_1^z \xi_2^z \} + C_1 \xi_1^z + C_2 \xi_2^z \quad (3.14)$$

e mais uma vez definindo os C_n , teremos

$$C_\nu = -C_{\nu x} - C_{\nu y} + h \quad (3.15)$$

com $(\nu = 1, 2)$, e onde os termos de primeiros e segundos no mesmo plano e primeiros vizinhos entre planos são dados por

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{1x} = K \left[\left(\sigma_1^B + \sum_{i=2}^3 \sigma_i^A \right) + \lambda \left(\sum_{i=4}^5 \sigma_i^A \right) \right]; C_{1y} = \alpha K \left(\sum_{i=10,11,16,17} \sigma_i^B \right), \\ C_{2x} = K \left[\left(\sigma_{18}^A \sum_{i=16}^{17} \sigma_i^B \right) + \lambda \left(\sum_{i=15}^{14} \sigma_i^B \right) \right]; C_{2y} = \alpha K \left(\sum_{i=2,3,8,9} \sigma_i^A \right). \end{array} \right. \quad (3.16)$$

A equação do Hamiltoniano para o caso 3d (exceto pela interação entre planos λ) é semelhante a obtida para o caso CAF 2d, desta forma a função de partição traz os mesmos resultados. A

partir da magnetização da subrede A definida por $m_A = \langle \xi_1^z \rangle$ e aplicando a técnica do operador diferencial ficaremos com a seguinte expressão

$$\begin{aligned}
m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1})\widehat{a}_1^B + \exp(-KD_{x_1})\widehat{b}_1^B \right] \right. \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_{18}^A + \exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_{18}^A \right] \\
& \prod_{i=2}^3 \left[\exp(KD_{x_1})\widehat{a}_i^A + \exp(-KD_{x_1})\widehat{b}_i^A \right] \\
& \prod_{i=4}^5 \left[\exp(\lambda KD_{x_1})\widehat{a}_i^A + \exp(-\lambda KD_{x_1})\widehat{b}_i^A \right] \\
& \prod_{i=14}^{15} \left[\exp(\lambda KD_{x_2})\widehat{a}_i^B + \exp(-\lambda KD_{x_2})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=10,11,16,17} \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_i^B + \exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=16}^{17} \left[\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_i^B + \exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=2,3,8,9} \left[\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_i^A + \exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_i^A \right] \rangle \\
& f_{2A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0},
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$\widehat{a}_i^{A,B}$ e $\widehat{b}_i^{A,B}$ são definidos por $\frac{1 + \sigma_i^{A,B}}{2}$ e $\frac{1 - \sigma_i^{A,B}}{2}$, respectivamente como foi proposto na rede quadrada para o caso CAF e aplicando a cinemática dos spins nos termos em comum teremos,

$$\begin{aligned}
m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1})\widehat{a}_1^A + \exp(-KD_{x_1})\widehat{b}_1^A \right] \right. \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_{18}^A + \exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_{18}^A \right] \\
& \prod_{i=4}^5 \left[\exp(\lambda KD_{x_1})\widehat{a}_i^A + \exp(-\lambda KD_{x_1})\widehat{b}_i^A \right] \\
& \prod_{i=14}^{15} \left[\exp(\lambda KD_{x_2})\widehat{a}_i^B + \exp(-\lambda KD_{x_2})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=10}^{11} \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_i^B + \exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=8}^9 \left[\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_i^A + \exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_i^A \right] \\
& \prod_{i=16}^{17} \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\exp(KD_{x_2})\widehat{a}_i^B + \exp(-\alpha KD_{y_1})\exp(-KD_{x_2})\widehat{b}_i^B \right] \\
& \prod_{i=2}^3 \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_i^A + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_i^A \right] \left. \right\rangle \\
& f_{2A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0}, \tag{3.18}
\end{aligned}$$

e finalmente com os produtórios desenvolvidos e aplicando a aproximação de Zernike temos,

$$\begin{aligned}
m_A = & \left[\exp(KD_{x_1})a + \exp(-KD_{x_1})b \right] \left[\exp(KD_{x_2})a + \exp(-KD_{x_2})b \right] \\
& \left[\exp(\lambda KD_{x_1})a + \exp(-\lambda KD_{x_1})b \right]^2 \left[\exp(\lambda KD_{x_2})a + \exp(-\lambda KD_{x_2})b \right]^2 \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-\alpha KD_{y_1})b \right]^2 \left[\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-\alpha KD_{y_2})b \right]^2 \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\exp(KD_{x_2})a + \exp(-\alpha KD_{y_1})\exp(-KD_{x_2})b \right]^2 \\
& \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})b \right]^2 \\
& f_{2A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0}, \tag{3.19}
\end{aligned}$$

Analogamente, obtemos a magnetização m_B a partir da subrede B e usando a função f_B . Em seguida, usando as expressões $m = \frac{1}{2}(m_A + m_B)$ e $m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B)$ encontramos as equações de estado para este sistema estudado.

3.3 Novos ordenamentos magnéticos induzidos por campo externo

Um outro papel importante do campo externo quando aplicado em um sistema de spins com interações tipo $J_1 - J_2$, é a criação de novos ordenamentos magnéticos. Recentemente, Wang e Landau [93], Yin e Landau [94] desenvolveram trabalhos referentes a sistema de spins do tipo $J_1 - J_2$ em rede quadrada submetidos a campo magnéticos externos. Nestes trabalhos foi usada usada a técnica de Monte Carlo, e foram obtidos como resultados ordenamentos magnéticos apresentados na figura (3.11).

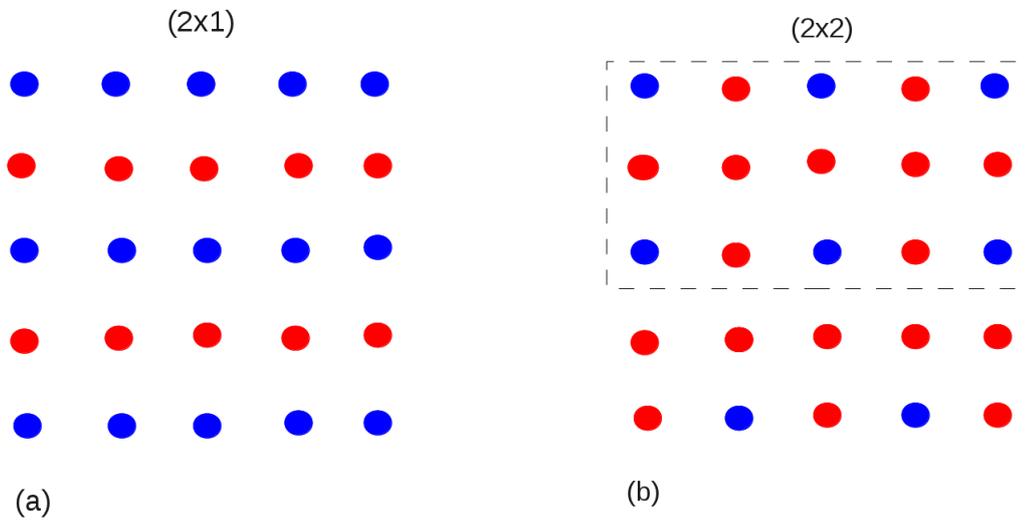


Figura 3.11: Estruturas de redes para as ordens colinear antiferromagnética (CAF) e colinear antiferromagnética-1 (CAF1), figuras a e b respectivamente [94].

Do tratamento desenvolvido a partir de $\alpha = J_2/J_1 = 1$ no modelo foi obtido por [94] com o diagrama de fase apresentado na figura (3.12), sendo que nesta figura as linhas de transição são todas de segunda ordem, para campo $H = 4$ existe uma transição de fase entre os estados 2x1 e 2x2 em baixa temperatura. Os estados 2x1 e 2x2 também podem ser denominados de estado colinear antiferromagnético e estado colinear antiferromagnético-1 (CAF e CAF1). A partir da análise do estado fundamental, com campo igual a zero ($H = 0$) ou baixo, o estado ordenado seria o CAF. Contudo, a medida que o campo externo aumenta, e no limite de $4 < H < 8$ a estrutura seria de ordem CAF1. Identificou-se também que em campos ainda mais altos, o sistema torna-se paramagnético. Estudamos nos capítulos anteriores ordens magnéticas com e sem a aplicação do campo. O campo externo (H) possui uma grande influência no sistema de spins ocasionando uma mudança na ordem magnética desses spins. Nos modelos

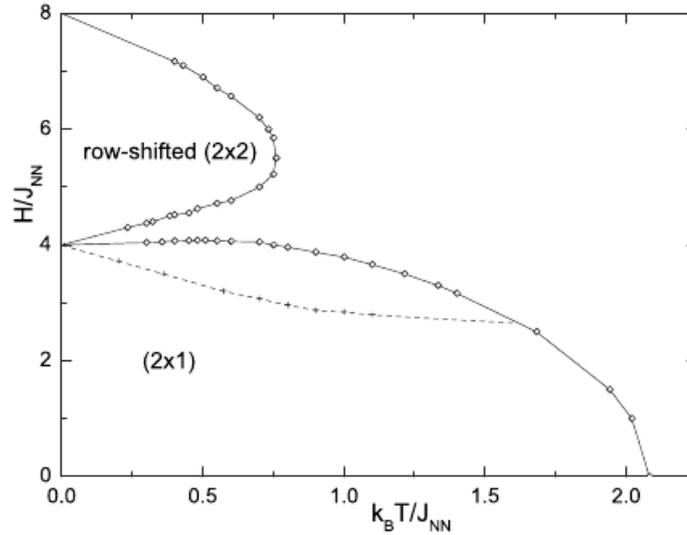


Figura 3.12: Diagrama de fase no plano T - H do modelo de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos, com campo (H) e frustração com $\alpha=1$ [94].

que desenvolvemos com campo aplicado foi possível observar o quão o sistema sofre essa influência. Nesta subseção iremos desenvolver primeiramente a teoria de campo efetivo para a ordem colinear antiferromagnética (CAF) para $N = 4$ spins e na sequência a ordem Colinear antiferromagnética-1 (CAF1), este estado caracterizada por apresentar linhas alternadas com spins ferromagneticamente e antiferromagneticamente e assim sucessivamente.

O tratamento da ordem CAF1, neste capítulo não configura o principal objetivo deste trabalho. Porém, foi através dessa fase CAF1 que começaram os questionamentos sobre o porquê do sistema não caminhar para a ordem de saturação após a fase CAF1, nos dando uma hipótese de que talvez esta fase CAF1 não seria a última do sistema. Quando trabalhávamos no desenvolvimento das fases que compunham o sistema que estávamos propondo para um dos temas desta tese, fomos surpreendidos por uma barreira que nos impedia de prosseguir com o desenvolvimento do processo, muitas investigações foram feitas que pudesse suprir o *gap* existente entre as fases principais que estávamos trabalhando (CAF e CAF1) e a fase de saturação do sistema (PMI-Paramagnético Induzido), onde $m = 1$.

Dentro desses questionamentos começamos a investigar a possibilidade de uma fase intermediária. É este o tema que trataremos com profundidade neste capítulo, onde demonstraremos uma nova ordem denominada Colinear antiferromagnética-2 (CAF2). Esta nova ordem compar-

tilharia o mesmo campo crítico (H_{3c}) com a fase CAF1 conforme mostrado no esquema (3.13). Investigamos essa nova ordem sob a influência do campo externo (H) bem como a presença do fenômeno da frustração.

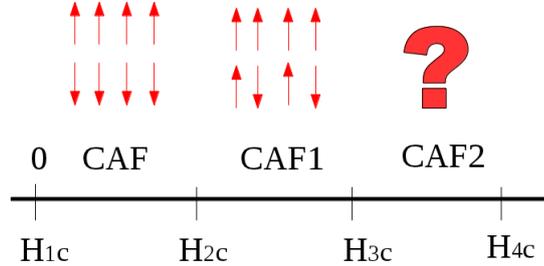


Figura 3.13: Esquema dos campos críticos, H_{1c} , H_{2c} , H_{3c} e H_{4c} para as fases CAF, CAF1 e CAF2

3.4 Teoria de campo efetivo em aglomerado com N=4 spins (EFT-4)

Trabalharemos também aglomerados com quatro spins centrais, com o intuito de melhorar os resultados, visto que em alguns casos encontramos soluções espúrias, que podem ser geradas por efeito de tamanho finito do aglomerado, ocasionando reentrâncias ou outra anomalia devido a transição de fase encontrada nos sistemas. Percebemos que em vários casos essas imperfeições foram suavizadas, e/ou, até corrigidas por completo. Os sítios centrais para $N = 4$ que são representados por $\xi_1^z, \xi_2^z, \xi_3^z, \xi_4^z$, será investigada apenas para o caso do limite Ising ($\Delta = 1$).

(A) Fase Colinear - CAF na rede quadrada

O Hamiltoniano para este estado CAF é descrito por

$$-\beta\mathcal{H}_4^{CAF} = K[\xi_1^z\xi_2^z + \xi_2^z\xi_3^z + \xi_3^z\xi_4^z + \xi_4^z\xi_1^z] - K\alpha[\xi_1^z\xi_3^z + \xi_2^z\xi_4^z] + (C_1\xi_1^z + C_2\xi_2^z + C_3\xi_3^z + C_4\xi_4^z), \quad (3.20)$$

onde

$$C_\nu = C_{\nu x} - C_{\nu y} + h, \quad (3.21)$$

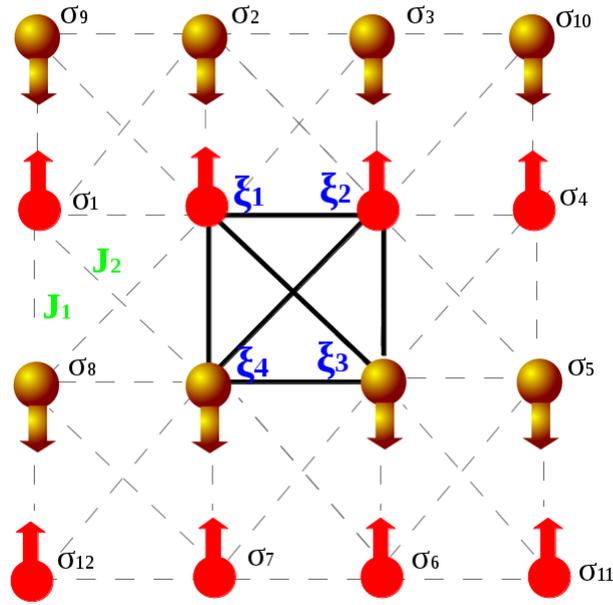


Figura 3.14: Estrutura CAF na rede quadrada com $N = 4$ spins

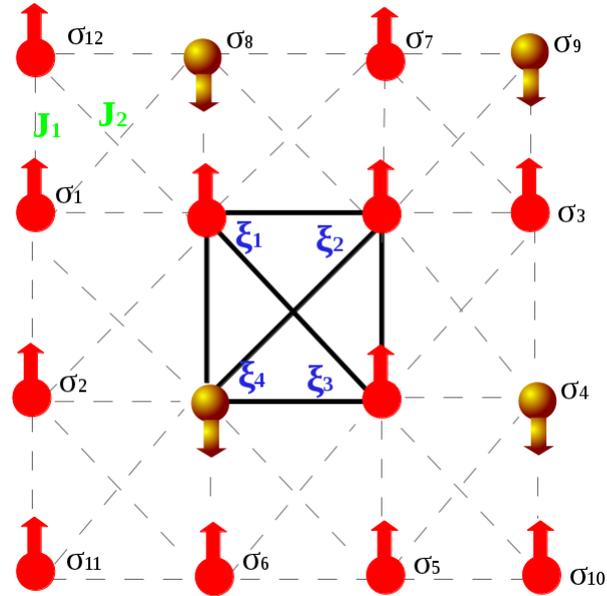


Figura 3.15: Estrutura da rede quadrada para CAF1, com $N = 4$ spins centrais.

sendo ($\nu = 1, 2, 3, 4$),

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{1x} = K (\sigma_1^A + \sigma_2^B), C_{1y} = \alpha K \left(\sum_{i=3,8,9} \sigma_i^B \right), \\ C_{2x} = K (\sigma_4^A + \sigma_3^B), C_{2y} = \alpha K \left(\sum_{i=2,5,10} \sigma_i^B \right), \\ C_{3x} = K (\sigma_6^A + \sigma_5^B), C_{3y} = \alpha K \left(\sum_{i=4,7,11} \sigma_i^A \right), \\ C_{4x} = K (\sigma_7^A + \sigma_8^B), C_{4y} = \alpha K \left(\sum_{i=1,6,12} \sigma_i^A \right). \end{array} \right. \quad (3.22)$$

A função de partição canônica dada por

$$Z_4^{CAF} = T_r \exp(-\beta \mathcal{H}_4^{CAF}), \quad (3.23)$$

é dada por um processo de diagonalização numérica.

Temos que as magnetizações das subredes A e B são dadas por

$$m_A \langle \xi_1 \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial C_1} \ln(Z_4^{CAF}) \right\rangle = \langle f_{4A}^{CAF}(\vec{C}) \rangle, \quad (3.24)$$

$$m_B \langle \xi_3 \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial C_3} \ln(Z_4^{CAF}) \right\rangle = \langle f_{4B}^{CAF}(\vec{C}) \rangle, \quad (3.25)$$

onde $\vec{C} = (C_1, C_2, C_3, C_4)$

Utilizando a técnica do operador diferencial e a cinemática de spins nos sítios $i = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ e 9 obtemos a magnetização da subrede A ($m_A = \langle \xi_1 \rangle$), correspondente a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1}) \exp(\alpha KD_{y_4}) \hat{a}_1^A + \exp(-KD_{x_1}) \exp(-\alpha KD_{y_4}) \hat{b}_1^A \right] \right. \\ & \left[\exp(KD_{x_1}) \exp(\alpha KD_{y_2}) \hat{a}_2^B + \exp(-KD_{x_1}) \exp(-\alpha KD_{y_2}) \hat{b}_2^B \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_2}) \exp(\alpha KD_{y_1}) \hat{a}_3^B + \exp(-KD_{x_2}) \exp(-\alpha KD_{y_1}) \hat{b}_3^B \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_2}) \exp(\alpha KD_{y_3}) \hat{a}_4^A + \exp(-KD_{x_2}) \exp(-\alpha KD_{y_3}) \hat{b}_4^A \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_3}) \exp(\alpha KD_{y_2}) \hat{a}_5^B + \exp(-KD_{x_3}) \exp(-\alpha KD_{y_2}) \hat{b}_5^B \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_3}) \exp(\alpha KD_{y_4}) \hat{a}_6^A + \exp(-KD_{x_3}) \exp(-\alpha KD_{y_4}) \hat{b}_6^A \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_4}) \exp(\alpha KD_{y_3}) \hat{a}_7^A + \exp(-KD_{x_4}) \exp(-\alpha KD_{y_3}) \hat{b}_7^A \right] \\ & \left[\exp(KD_{x_4}) \exp(\alpha KD_{y_1}) \hat{a}_8^B + \exp(-KD_{x_4}) \exp(-\alpha KD_{y_1}) \hat{b}_9^B \right] \\ & \left[\exp(\alpha KD_{y_2}) \hat{a}_{10}^B + \exp(-\alpha KD_{y_2}) \hat{b}_{10}^B \right] \\ & \left[\exp(\alpha KD_{y_3}) \hat{a}_{11}^A + \exp(-\alpha KD_{y_3}) \hat{b}_{11}^A \right] \\ & \left. \left[\exp(\alpha KD_{y_4}) \hat{a}_{12}^A + \exp(-\alpha KD_{y_4}) \hat{b}_{12}^A \right] \right\rangle, \\ & f_{4A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \end{aligned} \quad (3.26)$$

com $\vec{q} = (x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3, x_4, y_4)$ e $\hat{a}_i^{A,B} = (1 + \sigma_i^{A,B})/2$ e $\hat{b}_i^{A,B} = (1 - \sigma_i^{A,B})/2$. Usando a

aproximação de Zernike vamos obter a seguinte expressão

$$\begin{aligned}
m_A = & [\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& [\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})b + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})a] \\
& [\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_1})b + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_1})a] \\
& [\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_2})b + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_2})a] \\
& [\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& [\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_1})b + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_1})a] \\
& [\exp(\alpha KD_{y_1})b + \exp(-\alpha KD_{y_1})a] \\
& [\exp(\alpha KD_{y_2})b + \exp(-\alpha KD_{y_2})a] \\
& [\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& f_{4A}^{CAF}(\vec{q})|_{\vec{q}=0},
\end{aligned} \tag{3.27}$$

De modo semelhante obtemos a expressão para a magnetização m_B da subrede B. Usando as definições das magnetizações m_s e m vamos obter o seguinte sistema de equações de estado:

$$\begin{cases} m_s = \sum_{p=0} A_{2p+1}(m)m_s^{2p+1}, \\ e \\ m = \sum_{p=0} B_{2p}(m)m_s^{2p}. \end{cases} \tag{3.28}$$

(B) Fase Colinear-1 ou CAF1 na rede quadrada

A ordem que trataremos agora, CAF1, apresenta uma estrutura descrita em (3.15) para $N = 4$ spins centrais. Iremos condensar as equações neste capítulo dando ênfase apenas às expressões que diferem das descritas anteriormente (específicas ao tipo de fase) pelo fato do desenvolvimento seguir semelhante.

O Hamiltoniano para este estado CAF1 é descrito por

$$\begin{aligned}
-\beta\mathcal{H}_4^{CAF1} = & K[\xi_1^z\xi_2^z + \xi_2^z\xi_3^z + \xi_3^z\xi_4^z + \xi_4^z\xi_1^z] - K\alpha[\xi_1^z\xi_3^z + \xi_2^z\xi_4^z] \\
& +(C_1\xi_1^z + C_2\xi_2^z + C_3\xi_3^z + C_4\xi_4^z),
\end{aligned} \tag{3.29}$$

onde

$$C_\nu = C_{\nu x} - C_{\nu y} + h, \quad (3.30)$$

sendo ($\nu = 1, 2, 3, 4$),

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{1x} = K (\sigma_1^A + \sigma_8^B), C_{1y} = \alpha K \left(\sum_{i=2,7,12} \sigma_i^A \right), \\ C_{2x} = K (\sigma_3^A + \sigma_7^A), C_{2y} = \alpha K \left(\sum_{i=4,8,9} \sigma_i^B \right), \\ C_{3x} = K (\sigma_4^B + \sigma_5^A), C_{3y} = \alpha K \left(\sum_{i=3,6,10} \sigma_i^A \right), \\ C_{4x} = K (\sum_{i=2,6} \sigma_i^A), C_{4y} = \alpha K \left(\sum_{i=1,5,11} \sigma_i^A \right). \end{array} \right. \quad (3.31)$$

A função de partição para este sistema é

$$\mathcal{Z}_4^{CAF1} = Tr \exp(-\beta \mathcal{H}_4^{CAF1}), \quad (3.32)$$

e as magnetizações da subredes são

$$m_A \langle \xi_1 \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial C_1} \ln(Z_4^{CAF1}) \right\rangle = \langle f_{4A}^{CAF1}(\vec{C}) \rangle, \quad (3.33)$$

$$m_B \langle \xi_3 \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial C_3} \ln(Z_4^{CAF1}) \right\rangle = \langle f_{4B}^{CAF1}(\vec{C}) \rangle. \quad (3.34)$$

Com a aplicação da técnica do operador diferencial e da cinemática de spins nos sítios $i = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ e 9 obtemos a magnetização da subrede A ($m_A = \langle \xi_1 \rangle$), correspondente a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_1^A + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_1^A \right] \right. \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_2^B + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_2^B \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_3^A + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_3^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_4^B + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_4^B \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_5^A + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_5^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_6^A + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_6^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_7^A + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_7^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_8^B + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_8^B \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_9^B + \exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_9^B \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_{10}^A + \exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_{10}^A \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_{11}^A + \exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_{11}^A \right] \\
& \left. \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_{12}^A + \exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_{12}^A \right] \right\rangle \\
& f_{4A}^{CAF1}(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \tag{3.35}
\end{aligned}$$

sendo $\vec{q} = (x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3, x_4, y_4)$, $\widehat{a}_i^{A,B} = (1 + \sigma_i^{A,B})/2$ e $\widehat{b}_i^{A,B} = (1 - \sigma_i^{A,B})/2$. Com as devidas modificações com a aproximação de Zernicke

$$\begin{aligned}
m_A = & \langle [exp(KD_{x_1})exp(\alpha KD_{y_4})a + exp(-KD_{x_1})exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& [exp(KD_{x_4})exp(\alpha KD_{y_1})a + exp(-KD_{x_4})exp(-\alpha KD_{y_1})b] \\
& [exp(KD_{x_2})exp(\alpha KD_{y_3})a + exp(-KD_{x_2})exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [exp(KD_{x_3})exp(\alpha KD_{y_2})a + exp(-KD_{x_3})exp(-\alpha KD_{y_2})b] \\
& [exp(KD_{x_3})exp(\alpha KD_{y_4})a + exp(-KD_{x_3})exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& [exp(KD_{x_4})exp(\alpha KD_{y_3})a + exp(-KD_{x_4})exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [exp(KD_{x_2})exp(\alpha KD_{y_1})a + exp(-KD_{x_2})exp(-\alpha KD_{y_1})b] \\
& [exp(KD_{x_1})exp(\alpha KD_{y_2})a + exp(-KD_{x_1})exp(-\alpha KD_{y_2})b] \\
& [exp(\alpha KD_{y_2})a + exp(-\alpha KD_{y_2})b] \\
& [exp(\alpha KD_{y_3})a + exp(-\alpha KD_{y_3})b] \\
& [exp(\alpha KD_{y_4})a + exp(-\alpha KD_{y_4})b] \\
& [exp(\alpha KD_{y_1})a + exp(-\alpha KD_{y_1})b] \rangle, \\
& f_{4A}^{CAF1}(\vec{q})|_{\vec{q}=0}
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Utilizando o mesmo processo para obter a magnetização m_B e as definições de magnetizações m_s e m , então vamos obter equações de estado semelhantes as equações (3.28). Como todas as expressões a partir de um certo ponto tomam a mesma proporção, o desenvolvimento segue dando continuidade com o *software* Maple.

(C) Fase Colinear2 - CAF2 na rede quadrada

A nova fase do modelo de Ising para rede quadrada trás uma nova roupagem, este estado que surge após a ordem para o estado CAF1 é denominado de Colinear-2 (CAF2), caracterizado por apresentar na rede duas colunas consecutivas ferromagnéticas seguidas de uma antiferromagnética e assim sucessivamente, mostrado na figura (3.16).

Este estado com quatro $N = 4$ centrais é definido pelo Hamiltoniano abaixo

$$\begin{aligned}
-\beta\mathcal{H}_4^{CAF2} = & K[\xi_1^z\xi_2^z + \xi_2^z\xi_3^z + \xi_3^z\xi_4^z + \xi_4^z\xi_1^z] - K\alpha[\xi_1^z\xi_3^z + \xi_2^z\xi_4^z] \\
& +(C_1\xi_1^z + C_2\xi_2^z + C_3\xi_3^z + C_4\xi_4^z),
\end{aligned} \tag{3.37}$$

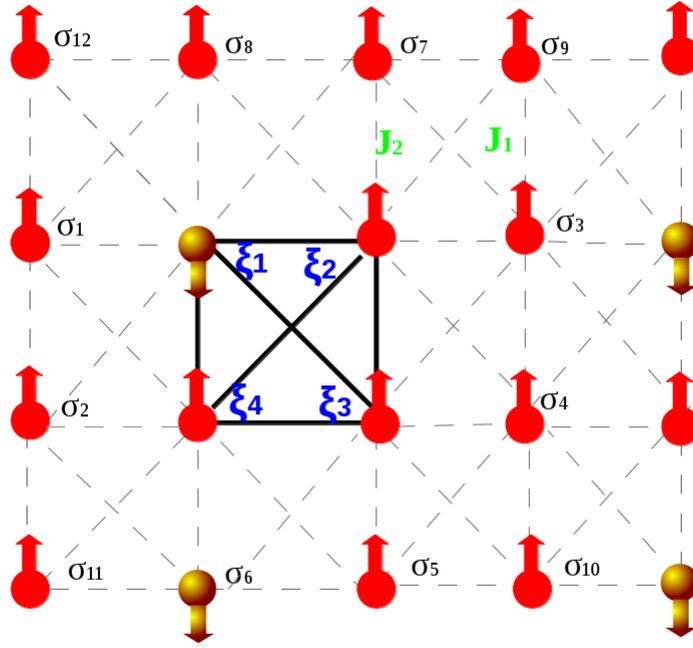


Figura 3.16: Rede quadrada com ordenamento CAF2, com $N = 4$ sítios centrais.

onde

$$C_\nu = C_{\nu x} - C_{\nu y} + h, \quad (3.38)$$

sendo ($\nu = 1, 2, 3, 4$),

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{1x} = K \left(\sum_{i=1,8} \sigma_i^A \right), C_{1y} = \alpha K \left(\sum_{i=2,7,12} \sigma_i^A \right), \\ C_{2x} = K \left(\sum_{i=3,7} \sigma_i^A \right), C_{2y} = \alpha K \left(\sum_{i=4,8,9} \sigma_i^A \right), \\ C_{3x} = K \left(\sum_{i=4}^5 \sigma_i^A \right), C_{3y} = \alpha K \left(\sum_{i=3,10} \sigma_i^A + \sigma_6^B \right), \\ C_{4x} = K \left(\sigma_2^A + \sigma_6^B \right), C_{4y} = \alpha K \left(\sum_{i=1,5,11} \sigma_i^A \right). \end{array} \right. \quad (3.39)$$

Daremos atenção maior aos sítios que se repetem e aplicaremos a técnica do operador diferencial e a cinemática dos spins com isso obtemos a magnetização para a subrede A ($m_A = \langle \xi_1 \rangle$),

$$\begin{aligned}
m_A = & \left\langle \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_1^A + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_1^A \right] \right. \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_2^A + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_2^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_3^A + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_3^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_4^A + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_4^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_5^A + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_5^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_6^B + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_6^B \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_7^A + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_7^A \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_8^A + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_8^A \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_2})\widehat{a}_9^A + \exp(-\alpha KD_{y_2})\widehat{b}_9^A \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_3})\widehat{a}_{10}^A + \exp(-\alpha KD_{y_3})\widehat{b}_{10}^A \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_4})\widehat{a}_{11}^A + \exp(-\alpha KD_{y_4})\widehat{b}_{11}^A \right] \\
& \left. \left[\exp(\alpha KD_{y_1})\widehat{a}_{12}^A + \exp(-\alpha KD_{y_1})\widehat{b}_{12}^A \right] \right\rangle \\
& f_{4A}^{CAF2}(\vec{q})|_{\vec{q}=0}, \tag{3.40}
\end{aligned}$$

sendo $\vec{q} = (x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3, x_4, y_4)$, $\widehat{a}_i^{A,B} = (1 + \sigma_i^{A,B})/2$ e $\widehat{b}_i^{A,B} = (1 - \sigma_i^{A,B})/2$. Com as devidas modificações com a aproximação de Zernike, temos

$$\begin{aligned}
m_A = & \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_4})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_1})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_3})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_2})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_3})\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-KD_{x_3})\exp(-\alpha KD_{y_4})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_4})\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-KD_{x_4})\exp(-\alpha KD_{y_3})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_2})\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-KD_{x_2})\exp(-\alpha KD_{y_1})b \right] \\
& \left[\exp(KD_{x_1})\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-KD_{x_1})\exp(-\alpha KD_{y_2})b \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_2})a + \exp(-\alpha KD_{y_2})b \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_3})a + \exp(-\alpha KD_{y_3})b \right] \\
& \left[\exp(\alpha KD_{y_4})a + \exp(-\alpha KD_{y_4})b \right] \\
& \left. \left[\exp(\alpha KD_{y_1})a + \exp(-\alpha KD_{y_1})b \right] \right]. \tag{3.41}
\end{aligned}$$

A partir da determinação da magnetização m_B como proposto anteriormente, vamos obter as equações de estados semelhante as equações (3.28).

3.5 Discussões e resultados

Iremos apresentar e analisar os resultados nesta seção para o caso do campo no plano $H-T$, para o modelo descrito em (3.2) nas redes quadrada (2d) e cúbica simples (3d), levando em conta a dimensionalidade da rede e a anisotropia Δ do sistema. Estes resultados foram obtidos usando a técnica do operador diferencial em aglomerados com $N = 2$ e 4 sítios centrais. Os resultados obtidos a partir do presente trabalho são comparados, sob o aspecto qualitativo, com resultados experimentais para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ obtido por Papinutto e Carreta [86] usando a técnica da Ressonância Magnética Nuclear. Neste capítulo vamos analisar os comportamentos de criticalidade da fase CAF, a partir da construção de diagrama de fase levando em conta a topologia da rede.

Na figura (3.17) temos o comportamento da criticalidade entre as fases colinear (CAF) e fase paramagnética (P), usando valores de anisotropia $\Delta = 0.0$ e 0.4 e o parâmetro de frustração $\alpha = 1.0$ para um aglomerado contendo dois sítios centrais. Nesta figura observamos que linhas de transição de fase são de segunda ordem. Estas linhas de transição foram obtidas a partir deste trabalho e são comparadas, qualitativamente, com o resultado experimental do composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86] que possui transição de segunda ordem. Verificamos a partir dos resultados teóricos, que na medida que o parâmetro de anisotropia Δ aumenta, tornando o sistema mais fortemente correlacionado, a linha de transição se afasta dos pontos experimentais por baixo. De tal forma que na faixa de valores $0.0 \leq \Delta \leq 0.4$ teremos que as linhas de transição de fase obtidas, neste tratamento teórico, ficarão bem próximas dos pontos experimentais.

Fizemos também análise para o caso 3d numa rede cúbica simples utilizando o parâmetro de dimensão λ afim de verificar o comportamento quase 2d, e desta forma comparar com o resultado experimental para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86]. Para o caso quase 2d usamos $\lambda = 0.01$ e o resultado é apresentado na figura (3.18). Nesta figura usamos valores $\Delta = 0.0$ e $\alpha = 1.0$, onde podemos observar uma linha de transição de segunda ordem, e que fica abaixo dos pontos experimentais, e como já foi argumentado anteriormente esta linha se afastará ainda mais dos pontos experimentais a medida que aumentamos o valor do parâmetro da anisotropia $\Delta = 0.0$ no caso em que $\lambda = 0$, ver figura (3.17), a linha de transição fica acima dos pontos

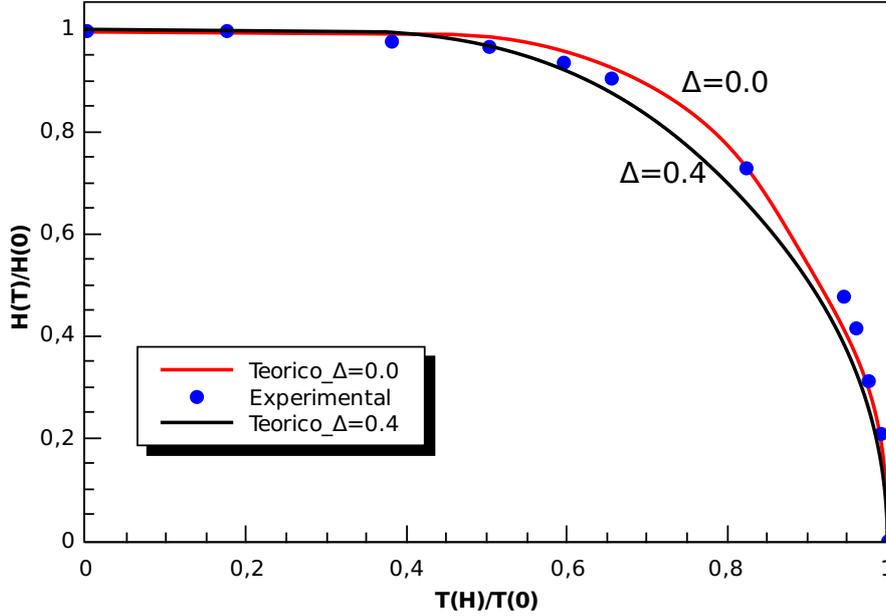


Figura 3.17: Comportamento da linha de transição de fase no plano HxT para o modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ para uma rede quadrada obtida a partir da EFT-2, obtidas neste presente trabalho, para uma faixa de valores do parâmetro Δ . São comparadas as linhas teóricas com pontos experimentais do compostos $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$ [86].

experimentais, porém já para o caso em que $\lambda = 0.01$ (quase 2d) a linha está abaixo dos pontos experimentais. Portanto usando o formalismo da EFT-2 concluímos que a dimensão topológica, da rede do sistema de spin, influencia nos resultados da criticalidade do estado CAF no que diz respeito ao comportamento das linhas de transição de fase, de tal forma que os resultados obtidos para o caso da rede cúbica simples divergem de resultados obtidos, experimentalmente, o que é um resultado esperado. Entendemos que os resultados são satisfatórios quando comparados com resultado experimental para o composto $Li_2V_{1-x}OTi_xSiO_4$, que foram obtidos com valores do parâmetro α entre 1 e 4, sendo que esse composto apresenta um aspecto 2d.

Nos resultados aos quais propusemos uma representação qualitativa, representado na figura (3.12) traz consigo duas fases, CAF e CAF1, encontradas através do método de Wang-Landau, utilizando-se da frustração fixa em $\alpha = 1$ e sem campo externo ($H = 0$) obteve uma transição de segunda ordem, porém com a presença do campo $H = 4$ com interação de primeiros vizinhos mantida essas duas fases que aparecem, CAF e CAF1 à temperatura nula ($T = 0$), mantêm a mesma energia, nesse trabalho de Wang-Landau procurou-se manter sempre o valor de $\alpha = 1$ na tentativa de estudar o local dos limites da fase e seu comportamento crítico. Seu modelo

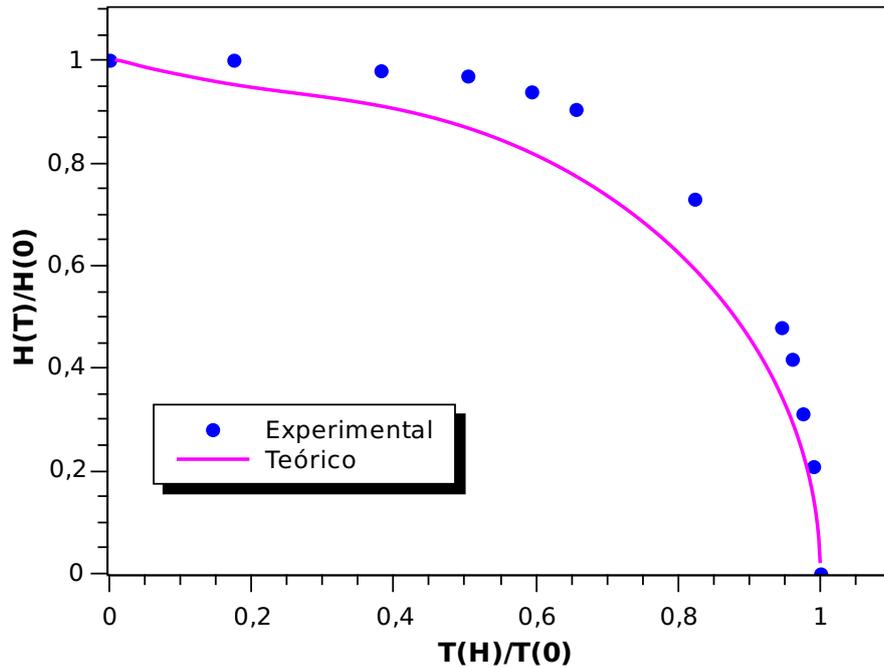


Figura 3.18: Diagrama de fase referente ao plano $H \times T$ no modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$, para uma rede cúbica simples com interação entre planos somente entre primeiros vizinhos, temos aqui o caso em $\lambda = 0.01$ (quase 2d) para anisotropia $\Delta = 0.0$. A linha corresponde a uma transição a uma transição de segunda ordem enquanto que os pontos são experimentais [[86].

foi o modelo de Ising com interações de primeiros e segundos vizinhos, onde de acordo com a figura (3.12) os estados fundamentais seria o estado CAF, em pequenos campos magnéticos, e para campos mais elevados a ordem seria a fase CAF1. Esse trabalho realizado por Monte Carlo aliado ao método de Wang-Landau propôs somente duas fases. Vale ressaltar que inicialmente a simulação de Monte Carlo sugeria somente uma ordem (CAF) onde esta vinha separada da paramagnética por uma linha de segunda ordem e somente posteriormente teve-se também em $T = 0$ a segunda fase CAF1.

Quando aplicada a teoria EFT (Teoria do campo efetivo), para este caso, mais uma vez foi possível verificar a eficiência quanto à aplicabilidade dessa teoria, visto que podemos ampliar o gluster sem maiores complicações, onde provavelmente explica o resultado espúrio quanto ao método de Monte Carlo deixando uma fase perdida (para esse método obteve-se duas fases). O resultado que encontramos constando também dessa nova fase (terceira fase), com a denominação de CAF2 é mostrado na figura (3.19). Estes resultados satisfatórios, foram obtidos todos pela Teoria de Campo Efetivo via técnica do operador diferencial. As duas primeiras fases, CAF e CAF1, reproduziram com bastante êxito os resultados qualitativos do referen-

cial motivador, contudo devido aos bons resultados qualitativos bem como a rapidez rotineira e a eficácia deste método também foi possível verificarmos mais um resultado nesse mesmo sistema, uma nova fase (CAF2), onde esta possui um ordenamento com duas colunas ferromagnéticas consecutivas seguidas de uma antiferromagnética e assim sucessivamente, ordem que pôde ser vista na figura (3.16). Para as duas fases reproduzidas qualitativamente, tivemos resultados satisfatórios. A fase CAF dentro do esperado, possui campo crítico em $H = 0$ e $H = 4$, isto é, $0 \leq H_{CAF} \leq 4$ enquanto que na segunda fase com campos críticos em 4 e 6, logo $0 \leq H_{CAF1} \leq 6$. As curvas encontradas possuem linhas de segunda ordem.

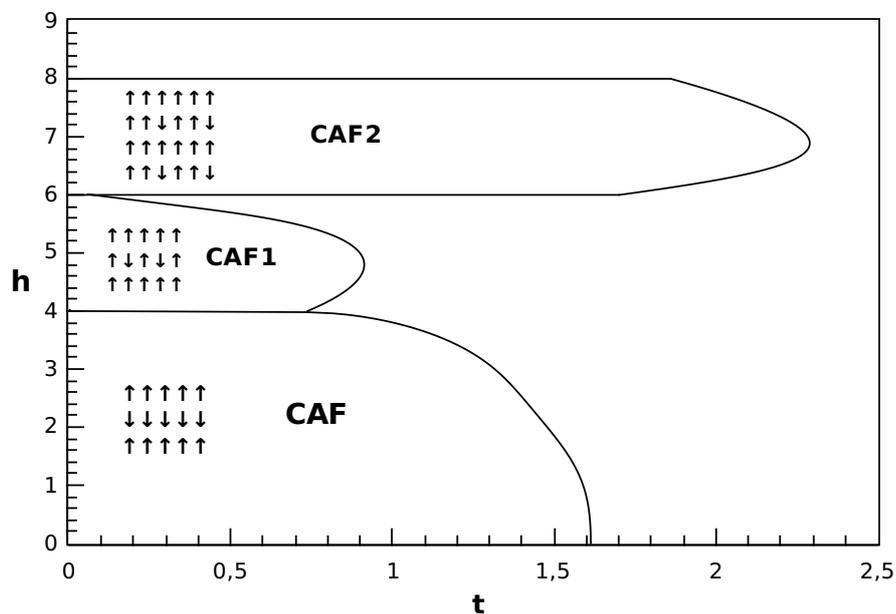


Figura 3.19: Comportamento da criticalidade no plano $h = H/J$ versus $t = k_B T/J$ do modelo de Ising 2d. As fases CAF, CAF1 e CAF2 foram encontradas pela teoria de campo efetivo via técnica do operador diferencial, com campos críticos delimitados em $H = 0, 4, 6$ e 8 .

Capítulo 4

Platô na Magnetização

4.1 Considerações Gerais

Devido a efeitos quânticos e frustração, sistemas de baixa dimensionalidades apresentam propriedades “exóticas”, na região de baixas temperaturas a campo nulo. Por outro lado, comportamentos interessantes também surgem quando um campo magnético externo é aplicado, como por exemplo, estruturas de platô na magnetização. Devemos salientar que a origem física destes platôes ainda está sob intensa discussão, onde vários modelos quânticos e clássicos têm sido usados a fim de reproduzir estas estruturas de platôes, por exemplo, o modelo de Ising (ou Heisenberg) numa rede quadrada 1d tetradimerizada, modelo Blume-Capel 1d antiferromagnético, etc.

Vários resultados já mostraram a presença de platô na magnetização para modelos de Ising [95], que a priori nos serviu de motivação para estudar a estrutura de platôes no modelo de Heisenberg frustrado, na tentativa de obter novos resultados para a formação de platô na magnetização. No entanto buscaremos também resultados qualitativos para o modelo de Ising. Analisaremos dados experimentais de forma comparativa por serem na sua maioria fonte motivadora para mais este tema em nosso trabalho. Veremos de forma sucinta, como são coletados esses dados. Os resultados experimentais são encontrados na sua maior parte por métodos que incluem a difração de raios-x ou ressonância magnética nuclear (RMN), onde a difração dos raios-x é capaz de fornecer informações sobre a natureza e os parâmetros na estrutura de spins, detalhes do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais, onde geralmente o equipamento usado para esses tipos de experimentos magnéticos é o magnetômetro (instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras

sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos). A presença do fenômeno da frustração em sistema de spins pode dar origem ao fenômeno de platô na magnetização, caracterizada por existir patamares de estados intermediários da magnetização em que $m < m_{sat}$. Como exemplo, temos o composto antiferromagnético 2d frustrado $SrCu_2(BO_3)$ que apresenta uma sequência de platos na magnetização [96].

Esses platos são vistos em vários tipos de redes frustradas (Kagomé, triangular, quadrada, etc.), em compostos sintetizados nos laboratórios. Um outro exemplo bastante considerável, na obtenção de um platô 1/3 na magnetização foi obtida por uma reação de troca iônica no caso da rede perovskite [97], com tripla-camada $(CuBr)Sr_2Nb_3O_{10}$ como mostrado na figura (4.1). Perovskite é um cálcio de titânio óxido mineral composto por espécies de titanato de cálcio,



Figura 4.1: Perovskite- cálcio de titânio do mineral composto por espécies de titanato de cálcio ($CaTiO_3$), utilizada na obtenção de um platô de magnetização quantizada por meio de uma reação de troca-iônica [97, 5].

cristais de perovskite tem simetria cúbica, com o átomo maior A localizado no centro de cada célula unitária, e átomos B ocupando os oito vértices de cada célula e os oxigênios as doze posições médias de cada aresta. Através da dopagem dos sítios A e B pode acontecer mudanças nas propriedades desse material, esta é a estrutura ideal, porém figura as distorções que geralmente acontecem na estrutura, devido às diferenças nos tamanhos relativos dos raios iônicos dos elementos, conduzem a estrutura à uma conseqüente deformação da sua rede cúbica. Para sistemas com simetria ortorrômbica ou romboédrica, possui ainda uma outra forma que podemos visualizar a estrutura desse material, um conjunto de octaedros formados por seis átomos de oxigênio em volta de um átomo B, os átomos A estariam envoltos por oito octaedros con-

tendo um átomo B em seu centro. Os óxidos de perovskite possuem diversas propriedades nas áreas de magnetoresistência, nas infinitas propriedades dielétricas que são de grande importância na microeletrônica e telecomunicações, além das propriedades magnéticas [5]. Um grande número de óxidos de metais de transição se formam em estruturas perovskite simples e apresentam propriedades físicas interessantes, como as citadas acima.

Dentre os compostos com estrutura perovskite dupla já reportados na literatura citamos, Sr_2FeReO_6 e Sr_2FeMoO_6 que trazem consigo interessantes propriedades físicas além de dispor de alta potencialidade como dispositivos magneto-eletrônicos, de supercondutividade (os materiais cerâmicos supercondutores, os chamados supercondutores de alta temperatura, têm estruturas semelhantes à perovskite) [5], de acordo com descobertas de Georg Bednorz e Alex Muller em 1986, em Zurique, em experimentos com uma classe particular de óxidos metálicos cerâmicos com a estrutura de perovskites, onde eles pesquisaram centenas de diferentes tipos de compostos óxidos, trabalhando com cerâmicas de lantânio, bário, cobre e oxigênio e concluindo que cupratos apresentavam supercondutividade a 35 K. Porém, foi somente em 1987 que aconteceu a descoberta de uma outra cerâmica com a estrutura em questão, estrutura perovskite [5], que apresentava temperatura crítica próxima a 90 K, fato este que levou pesquisadores do mundo inteiro a trabalhar com os novos tipos de supercondutores já que o grande impedimento para o processo de supercondutores em grandes quantidades era a necessidade de se obter baixíssimas temperaturas. No entanto, com a descoberta desses materiais com temperaturas próximas a 90 K viabilizou o uso de resfriamento desses materiais com nitrogênio líquido, sendo mais barato e acessível que o hélio líquido, com isso os cientistas começaram a experimentar novos compostos com base nos perovskites alcançando temperaturas críticas acima de 130 K, tudo isso é claro além de levá-los ao prêmio Nobel da Física por esta descoberta em 1987. Porém, o fato é que a perovskita além destas variedades de propriedades que contribuíram para um amplo enriquecimento da pesquisa, ela nos traz também a estrutura utilizada na investigação de plátos em 1/3 na magnetização.

Tem sido verificado também plátos característicos em $m < m_{sat}$ iguais a 2/3, 1/8, 1/4, 1/2 e 1/3 tanto teoricamente como experimentalmente. Um platô em 1/3 foi observado no composto $(CuBr) A_2B_3O_{10}$ [$A=Ca$ (figura a), Sr (figura b), Pb (figura c) e Ba (figura d)] [97], sendo encontrado somente em algumas das situações conforme podemos visualizar na figura (4.2). A estrutura desse composto $[(CuBr)A_2B_3O_{10}[A = Ca, Sr, Pb, Ba]]$ pode ser visto na figura (4.3), possuindo simetria tetragonal e $CuBr_4$ com partes da borda sendo quadrada, isso para for-

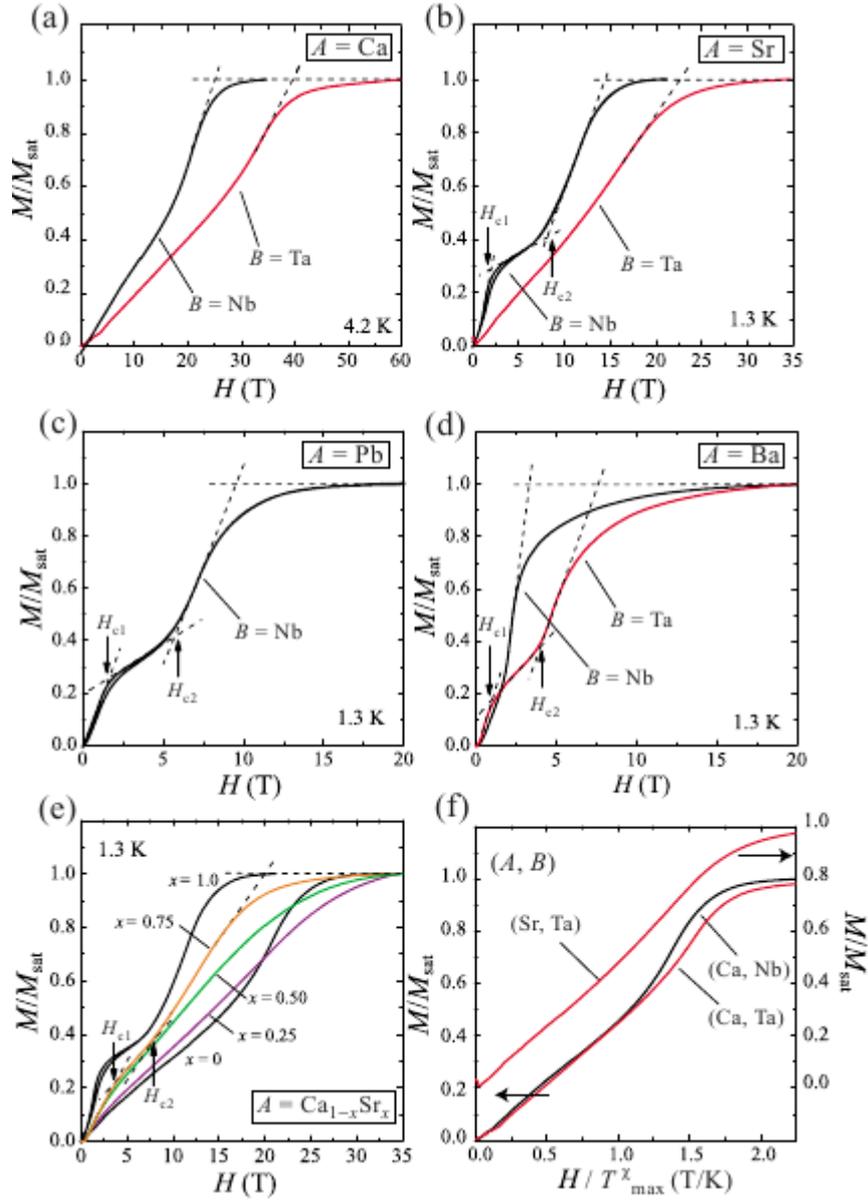


Figura 4.2: Estrutura de platôes na magnetização do composto $(CuBr) A_2B_2O_{10}$ [97].

mar a camada de spin $1/2$, que é amplamente separada por camadas triplas não magnéticas e por blocos de perovskite, o que faz desse composto um bom ímã quântico em duas dimensões. Essa composição de brometo de cobre $(CuBr)Sr_2Nb_3O_{10}$, é caracterizada pela rede com base quadrada, com J_1 e J_2 sendo as interações entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Essa estrutura nos propicia, a priori, à aplicação de um modelo teórico capaz de reproduzir e possivelmente enriquecer ainda mais tais resultados. A composição de $(CuBr)Sr_2Nb_3O_{10}$ foi investigada por meio de Difração de Raio X (XRD) [97], onde o estudo de suas propriedades magnéticas revelou um platô $1/3$ em várias fases de substituições de materiais, comecemos pela figura 4.2 (b), onde esta apresenta a primeira formação de platô em $1/3$ na magnetização, ele está

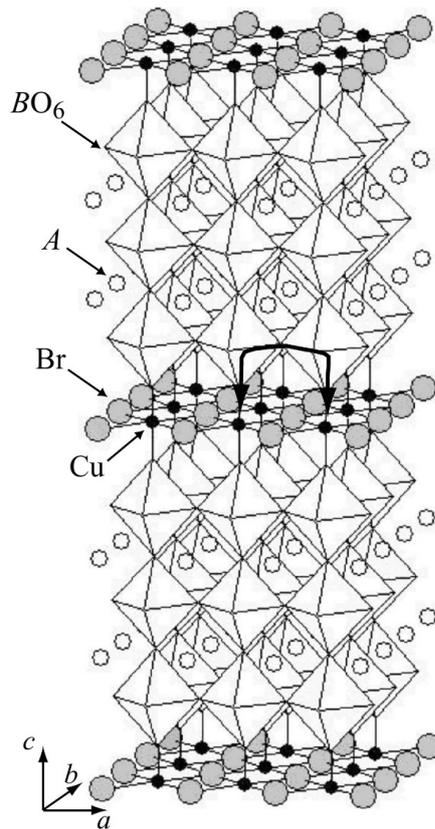


Figura 4.3: Estrutura do Composto $(CuBr)A_2B_3O_{10}$ [A=Ca, Sr, Pb e Ba] [97]

localizado entre os campos críticos $H_{c1} = 2.0$ T e $H_{c2} = 8.1$ T. Na figura 4.2 (c) no composto $(CuBr)Pb_2Nb_3O_{10}$ verifica-se também um platô em $m(<m_{sat}) = 1/3$, com sua localização entre 1.7 e 5.8 T para os respectivos campos críticos H_{c1} e H_{c2} . Existe uma diferença de 2.0 T na largura do platô entre esses dois compostos citados, para o primeiro composto a diferença entre os campos críticos H_{1c} e H_{2c} é de 4.1 T, já para o composto $(CuBr)Pb_2Nb_3O_{10}$ é de 6.1 T. Os platôes encontrados experimentalmente nos compostos têm seu desaparecimento através do aumento do cátion no sítio, neste caso conforme figura (4.2), sítio A, ou seja a substituição do local A pelo maior cátion tem sua fase de platô desestabilizado e conseqüentemente com o aumento do cátion seu desaparecimento. Essa análise experimental diz então que não há platô na figura 4.2 (d). Foi verificado, também que a diminuição do tamanho do sítio traz o mesmo resultado, o que resulta o fato apresentado na figura 4.2 (a) onde não há platô. A figura 4.2 (e), agora para solução sólida $(CuBr)(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_3O_{10}$ para $x = 0.25, 0.50,$ e 0.75 , também teve presença de platô em $1/3$, porém somente para $x = 0.75$.

Descobertas de sistema bidimensional com $S = 1/2$ para o composto $SrCu_2(BO_3)_2$, também trazem resultados relacionados a platôes na curva da magnetização [97]. Assim como

esses platôes são previstos, por exemplo, para o modelo Shastry-Sutherland, também podem ser descritos pelo modelo $J_1 - J_2$ [101]. Situações envolvendo platôes na magnetização tornam-se ainda mais interessantes, pois relatos de fortes evidências de um platô em $m/m_{sat} = 1/2$ na região $0.5 \lesssim J_2/J_1 \lesssim 0.65$ foram feitos por Honecker e colaboradores [98, 99, 101]. Ao contrário, Fledderjohann e Mutter não observaram platô em $m/m_{sat} = 1/2$ para a região da fase desordenada, ao invés disso observaram algumas indicações de estruturas semelhante para um platô em $m/m_{sat} = 2/3$ [101].

Flutuações quânticas têm um forte efeito sobre a estabilidade do platô em $m/m_{sat} = 1/2$. Ambos, a largura do patamar para o sistema de spin $1/2$ e do intervalo em que ela aparece são maiores do que para o modelo clássico. Além disso, a gama de parâmetros para o patamar é deslocado de forma assimétrica em torno do ponto crítico clássico $J_2/J_1 = 0.5$. O platô torna-se mais evidente para $J_2/J_1 \approx 0.6$ [98]. Os valores $J_2 = 0.5J_1$ e $J_2 \approx 0.6J_1$ foram usados para a obtenção da curva da magnetização, conforme mostrado na figura (4.4), onde apresenta um platô com $m/m_{sat} = 1/2$ [98].

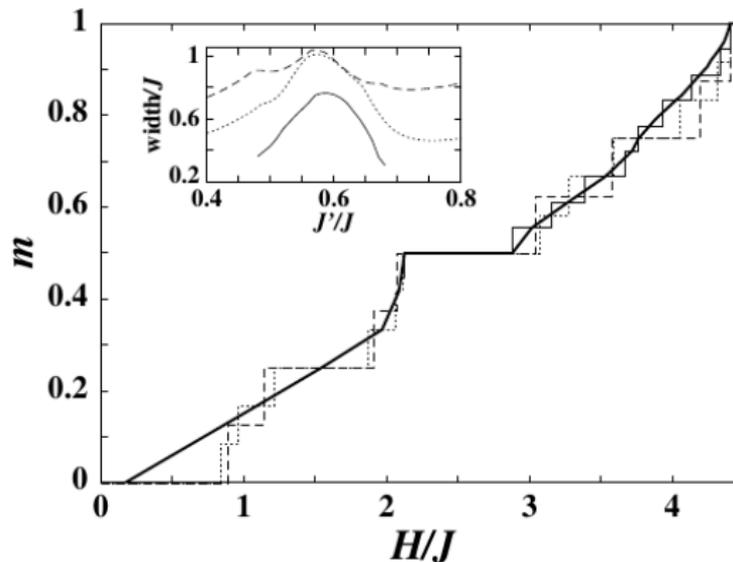


Figura 4.4: Estrutura de platô em $m = 1/2$ para a magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg na região desordenada, onde foram usados os valores $J_2 = 0.5J_1$ e $J_2 \approx 0.6J_1$, para a obtenção do resultado [98].

Com a teoria de Chern-Simons (CS), também são encontradas estruturas complexas de platôes na magnetização no modelo $(J_1 - J_2)$ Heisenberg numa rede quadrada [101]. Foram obtidos resultados, conforme figura (4.5), onde mostram curvas para a magnetização para diversos valores da frustração [101]. É notório nesta figura que a medida que J_2/J_1 aumenta, emer-

gem platôes e as curvas da magnetização tornam-se mais complexas, mostrando uma curva da magnetização monotonicamente crescente para $J_2/J_1 < 0.267949$, onde verifica-se um platô em $m/m_{sat} = 1/3$. Este resultado é inesperado, especialmente para o intervalo das frustrações, $0.267949 < J_2/J_1 \leq 0.38$ em que o estado fundamental, na ausência de um campo externo está na fase Néel. Estruturas de platôes mais complexos continuam a aparecer medida que o parâmetro de frustração é aumentado, para $J_2/J_1 = 0.5$. O sistema possui vários platôes e quando a frustração aumenta para 0.7 aparecem platôes irregulares [101].

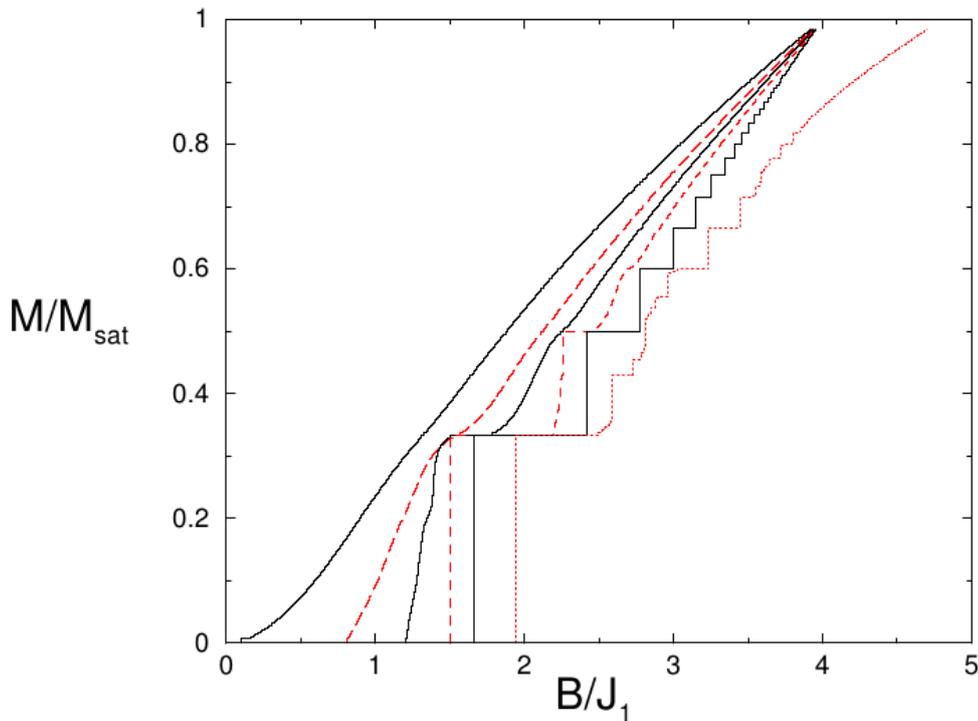


Figura 4.5: Curvas da magnetização para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg calculado pela teoria Chern-Simons (CS) [101]. As curvas da esquerda para a direita são, respectivamente para valores de $J_2/J_1 = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ e 0.7 .

Teoricamente, estes compostos com estruturas diversas de platôes na magnetização são descritos por um modelo de Heisenberg quântico de spin $1/2$ com interação entre primeiros (J_1) e segundos vizinhos (J_2) (modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg). Esse modelo numa rede quadrada, dependendo do parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$, apresenta dois estados ordenados, nomeados por antiferromagnético (Néel)-AF e Colinear (ou CAF) para $\alpha < 1/2$ e $\alpha > 1/2$, respectivamente. O estado CAF é formado por linhas horizontais (verticais) orientadas ferromagneticamente e ao longo da direção vertical (horizontal) as cadeias se orientam antiparalelamente, conforme figura

(3.14). Com aumento gradual desse parâmetro de frustração e ainda na presença de campo externo podemos verificar o surgimento de mais duas fases, a fase Colinear-1 (CAF1) e Colinear-2 (CAF2), figuras (3.15) e (3.16), respectivamente. A fase CAF1 apresenta as linhas da rede alternadas com spins alinhados ferromagneticamente e antiferromagneticamente e assim sucessivamente, já a fase CAF2 é caracterizada por apresentar duas linhas consecutivas, alinhadas ferromagneticamente e a seguinte alinhada antiferromagneticamente e assim sucessivamente.

4.2 Platores no Modelo $J_1 - J_2$ Ising

Visto que todos os cálculos para a obtenção desses platores já foram realizados no capítulo 3, não os retomaremos por achar desnecessários, nos deteremos apenas na descrição dos diversos resultados, os quais por sua imensidão e riqueza de dados achamos necessário um capítulo a parte, que são os platores na magnetização. O resultado do gráfico de m versus H para este modelo clássico frustrado mostrou-se altamente satisfatório às expectativas em relação aos platores na magnetização, mostrando claramente os intervalos dos campos críticos bem como as magnetizações críticas onde eram gerados os platores. Obtivemos platores nas fases CAF ($\alpha > 1/2$), CAF1, CAF2 e PMI (Paramagnética Induzida) seguindo esta ordem, pois cada fase obedece aos seus respectivos campos críticos, e que estes são conferidos através de simulação de Monte Carlo realizado por nosso grupo, onde podemos visualizar onde acontece a mudança de fase, ou seja, onde acaba uma ordem, passando a ordem superior.

Para este caso específico, a saturação acontece quando o sistema passa da fase CAF2 para a PMI, onde acontece a saturação do sistema, ou seja $m = 1$. Os platores encontrados foram gerados obedecendo vários fatores, dentre eles, a frustração e os campos críticos, conforme pode ser visto na figura (4.6). A fase CAF teve surgimento com um platô ($m = 0$) entre os campos críticos $H_c = 0$ e $H_c = 4$, a segunda fase, a CAF1 entre $H_c = 4$ e $H_c = 6$, a fase CAF2 ($m \simeq 0.9$) entre $H_c = 6$ e $H_c = 8$, finalmente a saturação em $m = 1$ na fase PMI a partir de $H > 8$. Devemos mencionar que o estado CAF2 tem sido proposto neste trabalho e usado como ponto de partida para estudar o caso quântico do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg. Os resultados apresentados correspondem a solução numérica da magnetização obtida via EFT-4 no capítulo anterior, onde escolhemos $\alpha \simeq 1.1$.

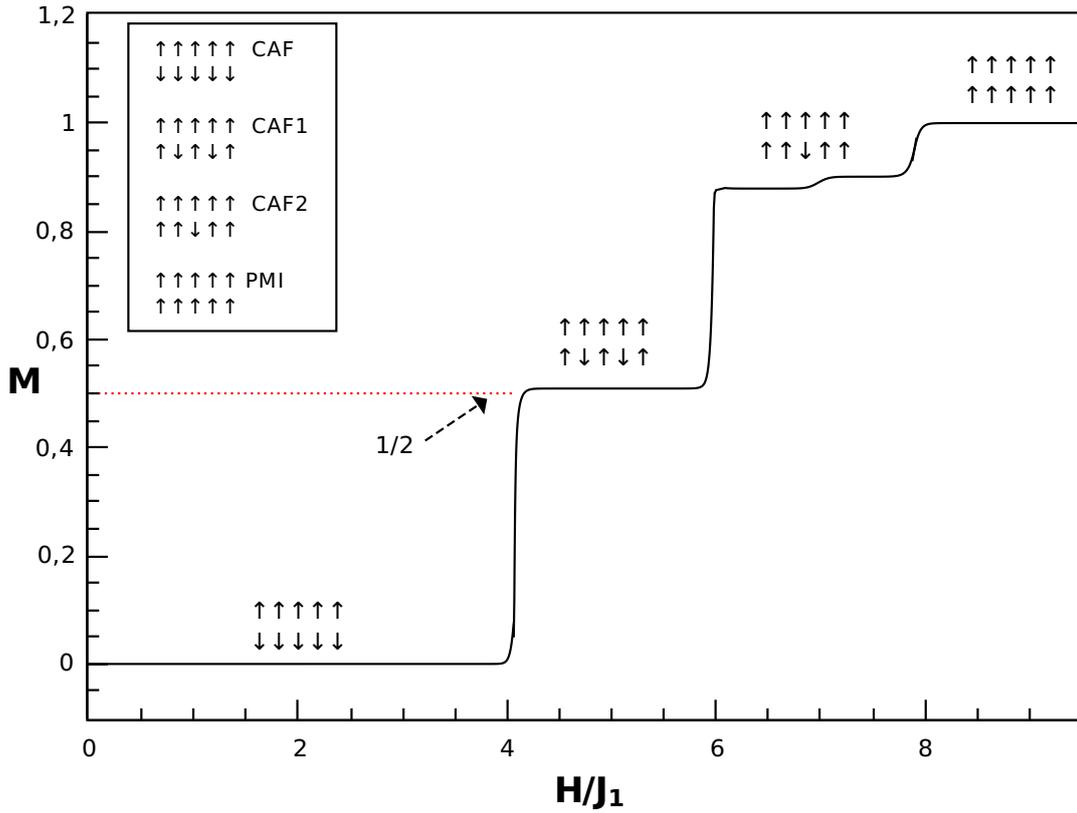


Figura 4.6: Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Ising numa rede quadrada em $K_B T/J_1 = 0.07$ obtida via teoria de campo efetivo em aglomerado com $N = 4$ spins (EFT-4). Na fase CAF1 temos um platô em $m = 1/2$, na fase CAF2 em $m \simeq 0.9$ e, finalmente, $m = 1$ a saturação na fase PMI. Usamos $\alpha \simeq 1.1$

4.3 Platôes no modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg

4.3.1 Rede quadrada

Percebemos que os platôes para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg também obedecem às mesmas mudanças de fases, CAF e CAF1 (exceto CAF2), mostrando alguns dos seus platôes com formação menos definidas do que o caso Ising, porém nenhuma discrepância que se deva levar em consideração. Os platôes foram observados para diversos valores de frustração (α) com $\Delta = 0$, para que pudesse ser acompanhada sua evolução como um todo, bem como seu comportamento perante a variação da temperatura, com isso foi possível investigar também como estes platôes são dependentes da temperatura e parâmetro α . Os resultados foram analisados usando EFT-2 discutido no capítulo anterior.

Na figura (4.7) em baixa temperatura ($k_B T/J_1 = 0.09$) observamos a relevância da frustração

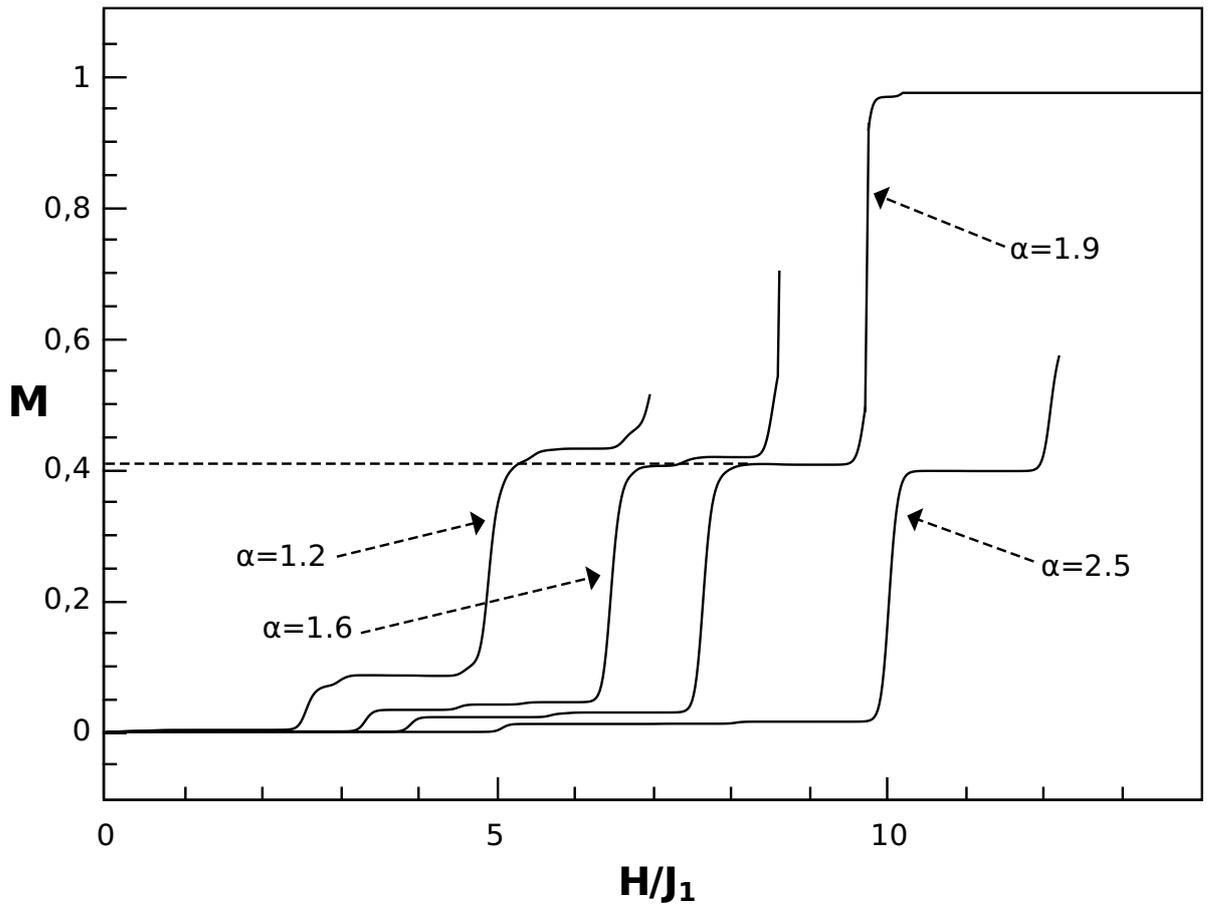


Figura 4.7: Estrutura de platores da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $k_B T / J_1 = 0.09$ obtida via teoria de Campo Efetivo em aglomerado com $N = 2$ spins (EFT-2) para diversos valores de $\alpha = 1.2, 1.6, 1.9$ e 2.5 em ordem crescente da esquerda para a direita, respectivamente e $\Delta = 0$.

na obtenção dos platores. Um fator importante que diz respeito ao parâmetro α é que quando o aumentamos criamos um platô, onde a estrutura do sistema vai se alterando criando automaticamente novos platores, até que este não seja mais possível dando espaço à platores numa nova fase (para nosso caso a fase CAF1). Outro fato interessante é que a medida que um novo platô é criado, automaticamente o platô anterior diminui (em altura) até que este desapareça e assim segue para quantos platores a fase permita que sejam criados.

Ao contrário da influência de α que cria um platô a medida que destrói o anterior, a temperatura, a medida que é aumentada tem efeito de destruir os platores simultaneamente, suavizando-os até que estes se tornem uma curva monotonicamente crescente, conforme mostrado na figura (4.8). Ou seja, quanto menor puder ser a temperatura, melhores são as estruturas dos platores, porém se a temperatura for muito baixa, pode ocorrer algumas imperfeições nos platores devido

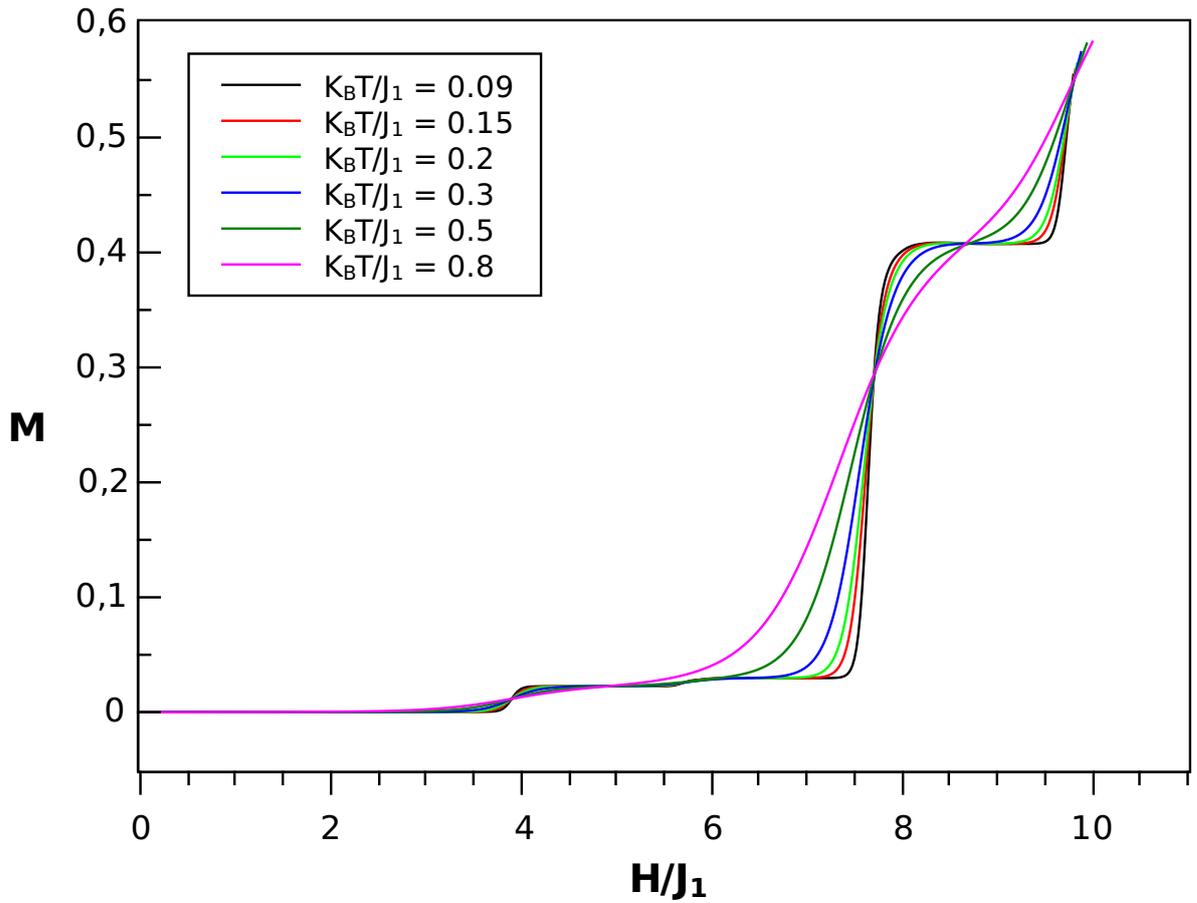


Figura 4.8: Estrutura de patoeres da magnetizao do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $\alpha = 1.9$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $k_B T/J_1 = 0.09, 0.15, 0.2$ e 0.3 em ordem crescente da direita para a esquerda, respectivamente.

a erros numéricos causados pela resoluo de equaes algébricas, contendo termos exponenciais do tipo $\exp(a/T)$ que tem divergência no limite $T \rightarrow 0$. Temos fixado $\alpha = 1.9$ e escolhido diversos valores para $k_B T/J_1$.

Após ter feito análises para verificar qual seria o melhor valor de α , para encontrar patoeres em todas as fases colineares permitidas e observadas no modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg 2d, encontramos patoeres para $\alpha = 1.9$ e $\alpha = 4.29$ para as fases CAF e CAF1, respectivamente, que são demonstrados na figura (4.9), onde pode ser observado o ponto de saturao a partir do campo crítico $H_c \simeq 9.7$.

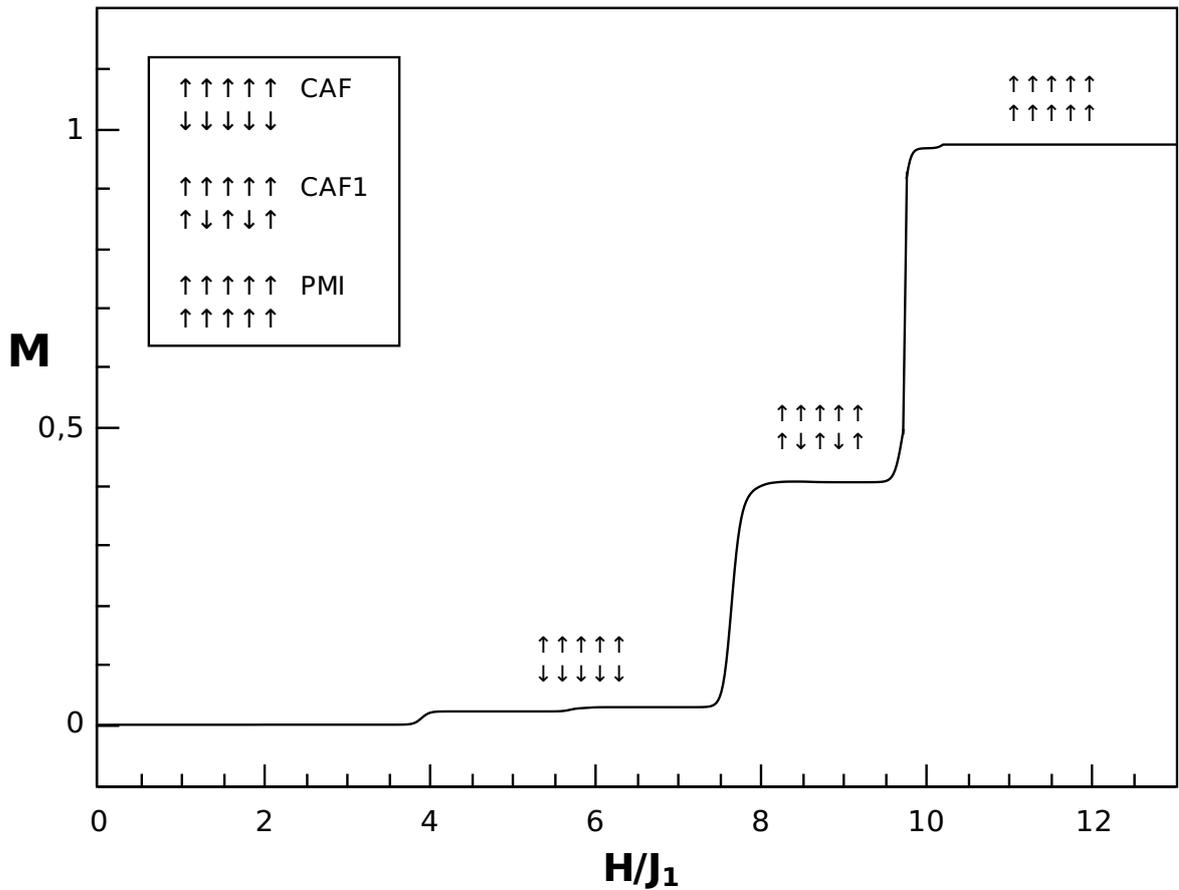


Figura 4.9: Estrutura de patoeres da magnetizao do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada com $\alpha = 1.9$ e 4.29 para as fases CAF e CAF1, respectivamente, obtida via EFT-2 para $k_B T/J_1 = 0.09$

4.3.2 Rede cúbica simples

Além do caso 2d, também foi possível analisarmos resultados para uma rede 3d, onde discutimos quatro valores do parâmetro λ , que é a energia de interação entre planos, $\lambda = 0.001$, $\lambda = 0.1$, $\lambda = 0.5$ e $\lambda = 1.0$, figuras 4.10 (a), (b), (c) e d, respectivamente. Podemos ver em qual destes parâmetros a rede se mostra com mais estabilidade aos patoeres (patoeres com melhor formao), no entanto precisávamos de um valor α fixo para maior precisão dos resultados. Desta maneira, houve a necessidade de analisarmos cada valor desse parâmetro λ variando o parâmetro de frustrao (α), como mostrado na figura (4.10).

Na figura (4.11) analisamos o efeito da dimensionalidade (λ) na estrutura dos patoeres na fase colinear ($\alpha = 1.2$) em baixas temperaturas ($K_B T/J_1 = 0.09$). Observamos que o parâmetro λ cresce e os patoeres se deslocam para direita mantendo qualitativamente as mesmas estruturas dos patoeres da rede quadrada mostradas na figura (4.7). Pôde ser observado um

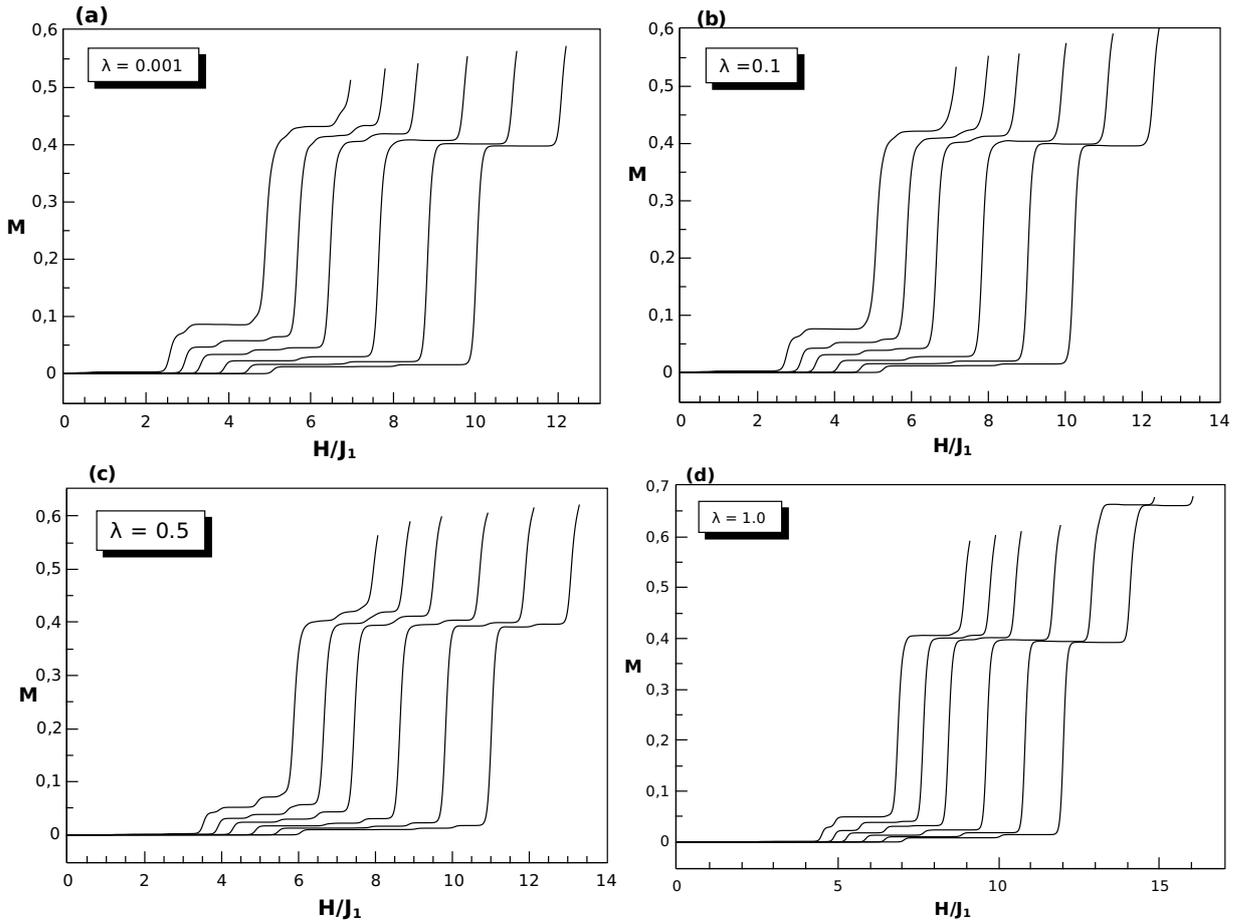


Figura 4.10: Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples anisotrópica com $k_B T / J_1 = 0.09$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $\alpha = 1.2, 1.4, 1.6, 1.9, 2.2$ e 2.5 em ordem crescente da esquerda para a direita em cada curva para (a) $\lambda = 0.001$, (b) $\lambda = 0.1$, (c) $\lambda = 0.5$ e (d) $\lambda = 1.0$

fator interessante na figura (4.11), os intervalos entre os campos críticos (H_c) que delimitam a estrutura dos platôes, são iguais entre as curvas de $\lambda = 0.001, 0.1, 0.5$ e 1.0 . Para os primeiros platôes de todos os λ essa diferença é de $\simeq 3.5$, enquanto que para os segundos platôes é de $\simeq 1.6$.

Mostramos o efeito da temperatura na estrutura dos platôes na figura 4.12, onde fixamos na fase CAF ($\alpha = 1.9$) para valores de $\lambda = 0.001, 0.1, 0.5$ e 1.0 . Existe uma pequena diferença entre estas várias etapas de λ na rede 3d. Desníveis dos platôes e pequenas imperfeições causadas por flutuações foram observadas. Em $\lambda = 0.001$ na figura 4.12 (a), podemos notar que as flutuações no primeiro platô formado são grandes. Não desprezando as flutuações, verificamos também o comportamento dos platôes para diversas temperaturas. Observamos que a medida que aumentamos a temperatura o platô vai se atenuando, tendendo para uma curva monotônica-

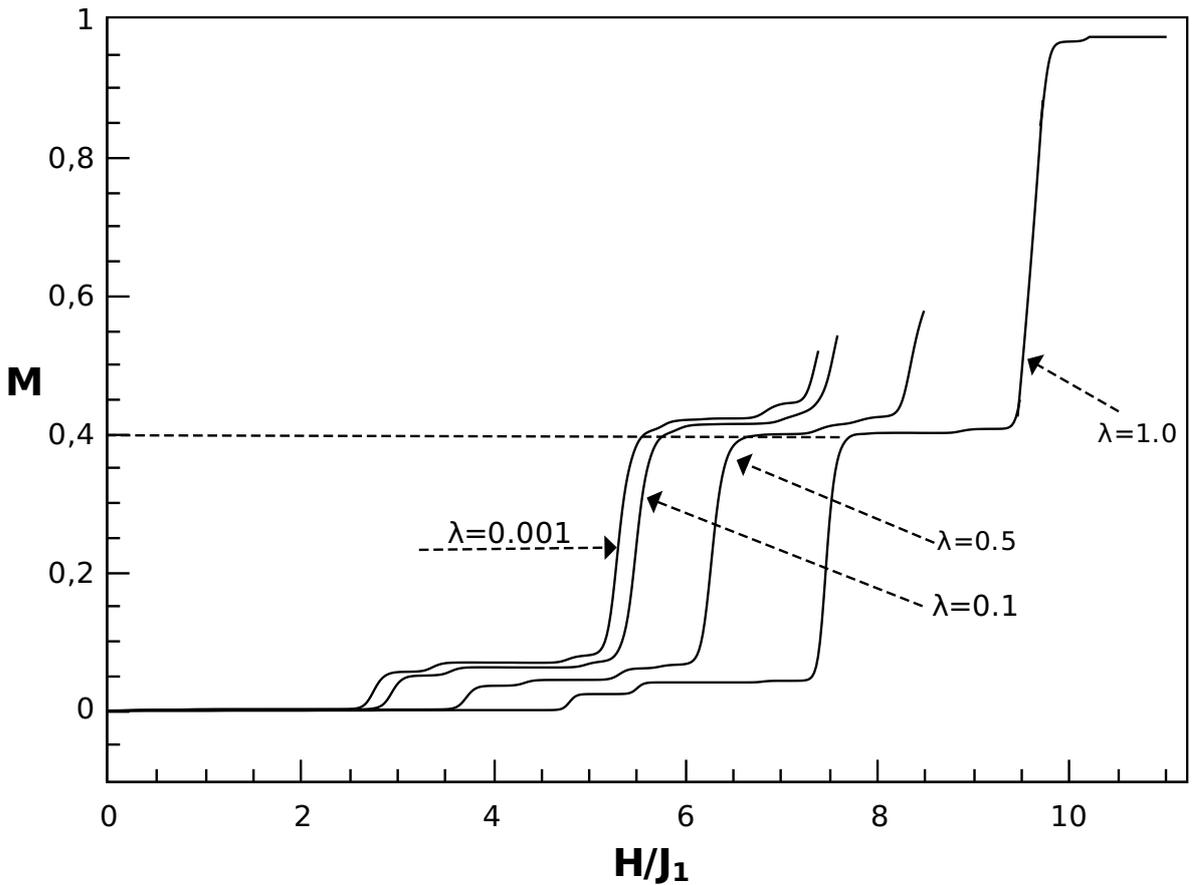


Figura 4.11: Estrutura de platôes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples anisotrópica com $\alpha = 1.3$ e $k_B T/J_1 = 0.09$ obtida via EFT-2 para anisotropia $\lambda = 0.001, 0.1, 0.5$ e 1.0 em ordem crescente da esquerda para direita, respectivamente.

mente crescente. A escolha do platô para se fazer essa análise, corresponde ao que têm melhor definição, de acordo com o λ usado, esse platô foi selecionado na figura 4.12 (a), (b), (c) e (d). Na figura 4.12 (a), (b), (c) e (d) foi observado a destruição dos platôes quando a temperatura atinge o valor de $k_B T/J_1 = 0.8$. Essa destruição acontece em todos os valores de λ . Existem flutuações nos primeiros platôes para baixas temperaturas o que não acontece com o aumento da temperatura, porém esse aumento faz com que não tenhamos mais um platô “puro” (perfeito), se tornando uma linha. Todos esses gráficos foram analisados para o mesmo valor de $\alpha = 1.9$.

Neste sistema 3d, os platôes possuem uma semelhança qualitativa com o sistema 2d. Apesar dos valores do parâmetro de frustração, usados, serem os mesmos, os campos críticos diferem do caso 2d. Na figura (4.13) é identificado platôes em $\alpha = 1.9$ para a fase CAF. Esse platô possui algumas flutuações, tornando-o um platô irregular. Ele teve sua formação devido a

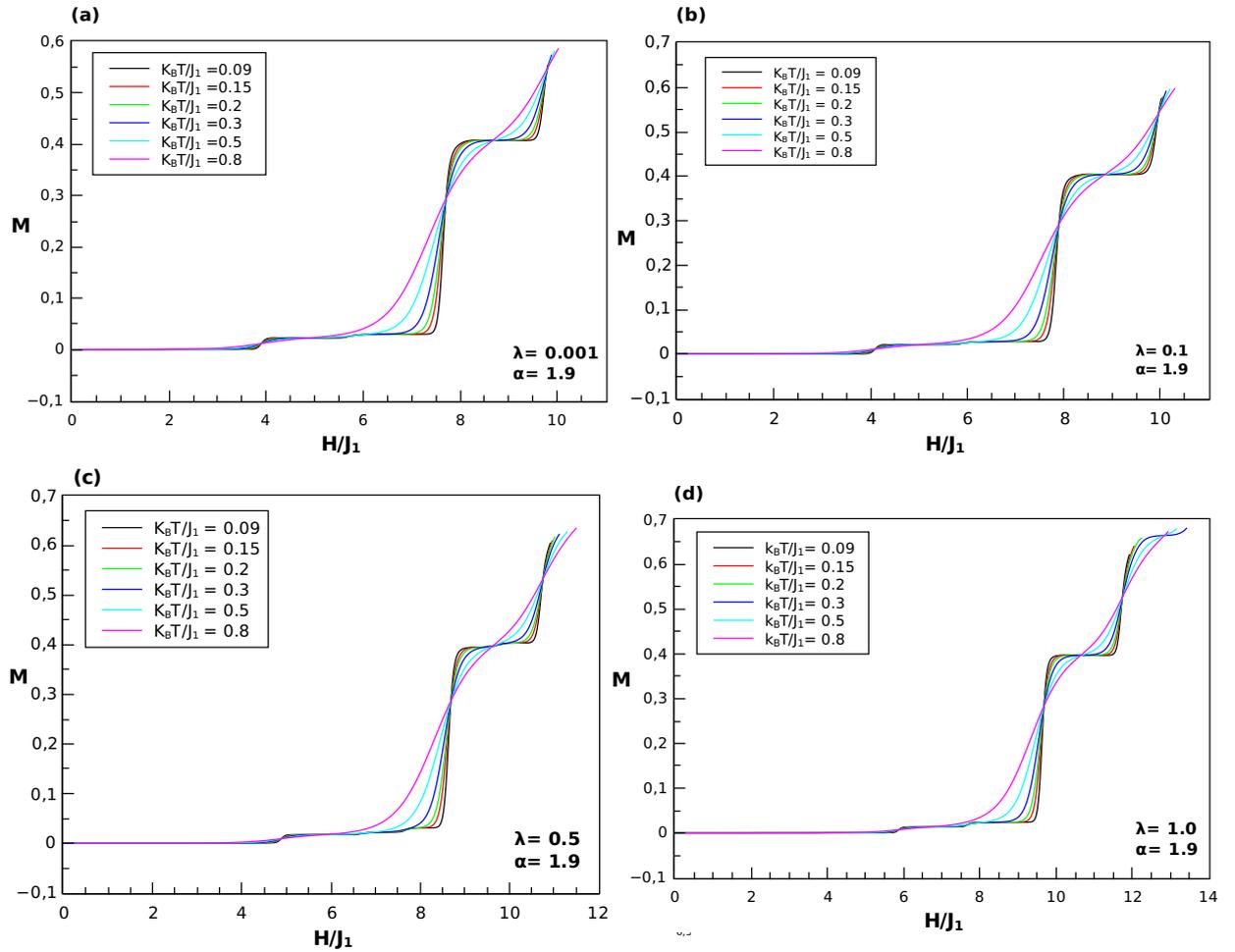


Figura 4.12: Estrutura de platôs da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples com $\alpha = 1.9$ obtida via EFT-2 para diversos valores de $k_B T / J_1 = 0.09, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$ e 0.8 em ordem crescente da direita para esquerda, respectivamente, para quatro valores de λ , (a) $\lambda = 0.001$, (b) $\lambda = 0.1$, (c) $\lambda = 0.5$ e (d) $\lambda = 1.0$.

flutuações quânticas. Porém, acima desse valor de m_c (magnetização crítica) o sistema mostrou uma mudança de comportamento, dando origem a outra fase, CAF1, onde esta difere da fase CAF, por apresentar uma diferente estrutura dos spins na rede, conforme discutida no capítulo anterior. Esta nova fase CAF1 surge com a necessidade do aumento da frustração do sistema, agora com $\alpha = 4.29$ e com um único platô nesta nova fase (CAF1) localizado entre os campos críticos $H_{2c} \simeq 7.5$ e $H_{3c} \simeq 9.7$, onde a partir deste valor de H_{3c} acontece sua saturação.

Na formação de platôs na magnetização, também podem surgir platôs característicos, são eles em $1/2, 1/3, 1/4, 1/8$ e $2/3$ [97]. Recentemente um outro trabalho dando ênfase somente ao platô $1/3$ mostra uma estrutura desse platô isoladamente [102].

Aqui neste modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg encontramos dois desses platôs. O platô em $1/2$ foi encontrado apenas no modelo de Ising, porém o platô em $m/m_{sat} = 1/3$ pôde ser observado

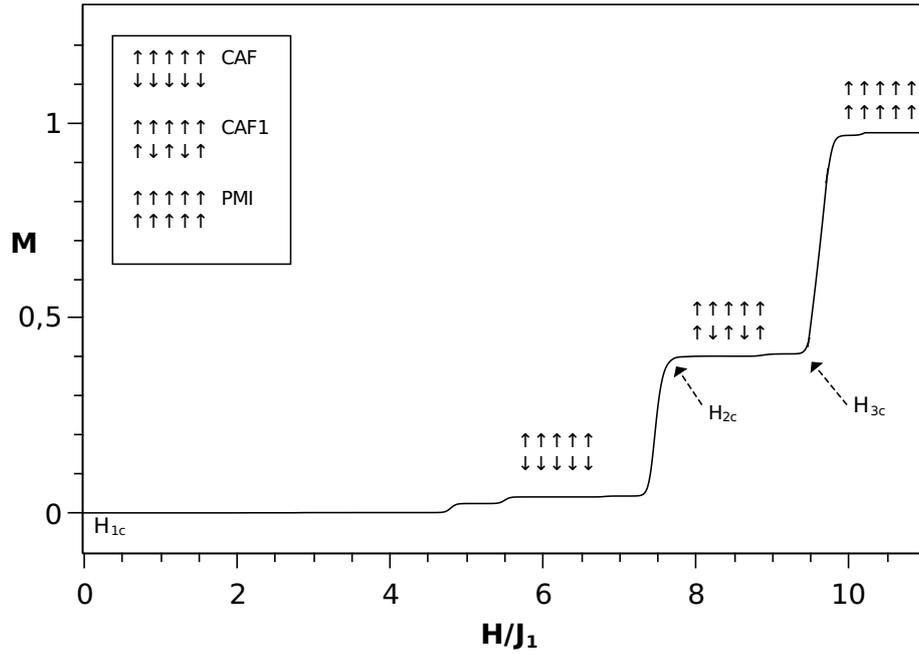


Figura 4.13: Estrutura de platoes da magnetização do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede cúbica simples com $\lambda = 1.0$ obtida via EFT-2.

no modelo de Heisenberg. Esse platô característico encontrado no modelo de Heisenberg foi obtido para $\alpha = 1.07$, na fase CAF e com $\lambda = 0.001$, após investigarmos várias ordens e fases. Na figura 4.14, é mostrado esse platô, com $k_B T / J_1 = 0.07$.

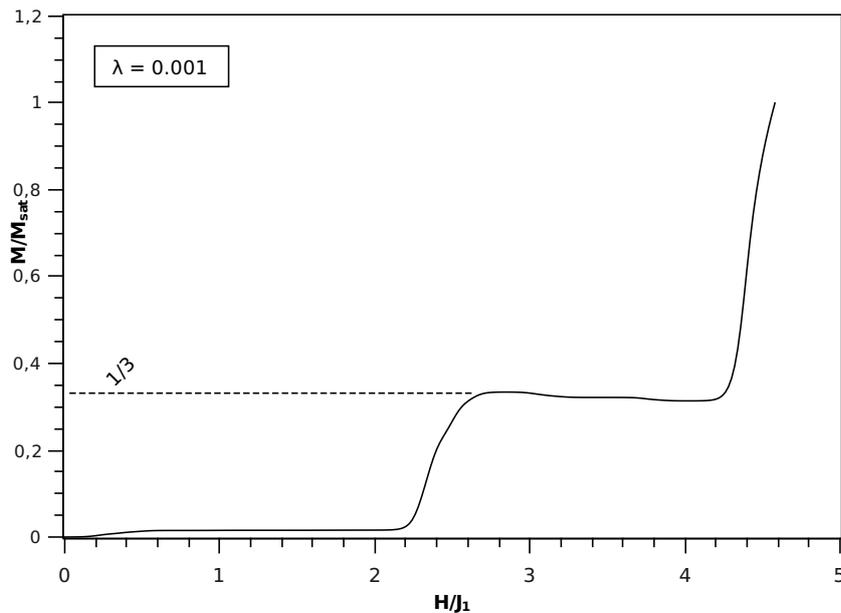


Figura 4.14: Estrutura de platoes na magnetização para o valor de $\lambda=0.001$ com $m/m_{sat} = 1/3$ para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg.

4.3.3 Fase Desordenada

Alguns cálculos teóricos têm indicado que na região desordenada do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg na rede quadrada existe também estrutura de platô na magnetização. A existência dessa região desordenada, que consiste entre $0.5 \lesssim J_2/J_1 \lesssim 0.65$, era uma suspeita também de Honecker [98, 99].

De acordo com Change e Yang [101], na fase desordenada existe platô em $m/m_{sat} = 1/2$, seus resultados porém não conseguiram relatar claramente isso, conforme podemos verificar a figura (4.5), onde encontrou curvas para diversos valores de frustrações, 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 e 0.7. Esse resultado foi extraído através do modelo de Heisenberg ($J_1 - J_2$). No entanto dentre estes resultados não encontra-se os resultados para a fase desordenada delimitado entre $0.5 \lesssim J_2/J_1 \lesssim 0.65$.

É baseado nessas informações referenciais, que buscamos através da EFT (Teoria do Campo Efetivo) obter qualitativamente este resultado e também, se houver, alguma diferenciação de caráter significativo, como por exemplo, resultados nesta possível fase desordenada. Através da teoria EFT aliada a técnica do operador diferencial, conseguimos resultados bem motivadores, para o modelo de Heisenberg na rede quadrada a baixas temperaturas. Obtivemos um platô em m/m_{sat} para a fase desordenada conforme figura (4.15), onde esta é caracterizada por pequenos platôes. Atribuímos este resultado, onde encontramos um platô em $m/m_{sat} = 1/2$, à técnica aplicada, que nos permite o uso de um aglomerado de spin mais amplo. Esse resultado foi obtido para $\alpha \simeq 0.51$.

Numa análise comparativa com as figuras (4.4) e (4.5), onde encontraram resultados para a magnetização com valores de frustração em torno de $J_2/J_1 = 0.5, 0.6$ e $J_2/J_1 = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$, respectivamente, atribuímos nosso resultado para $\alpha \simeq 0.51$, satisfatório.

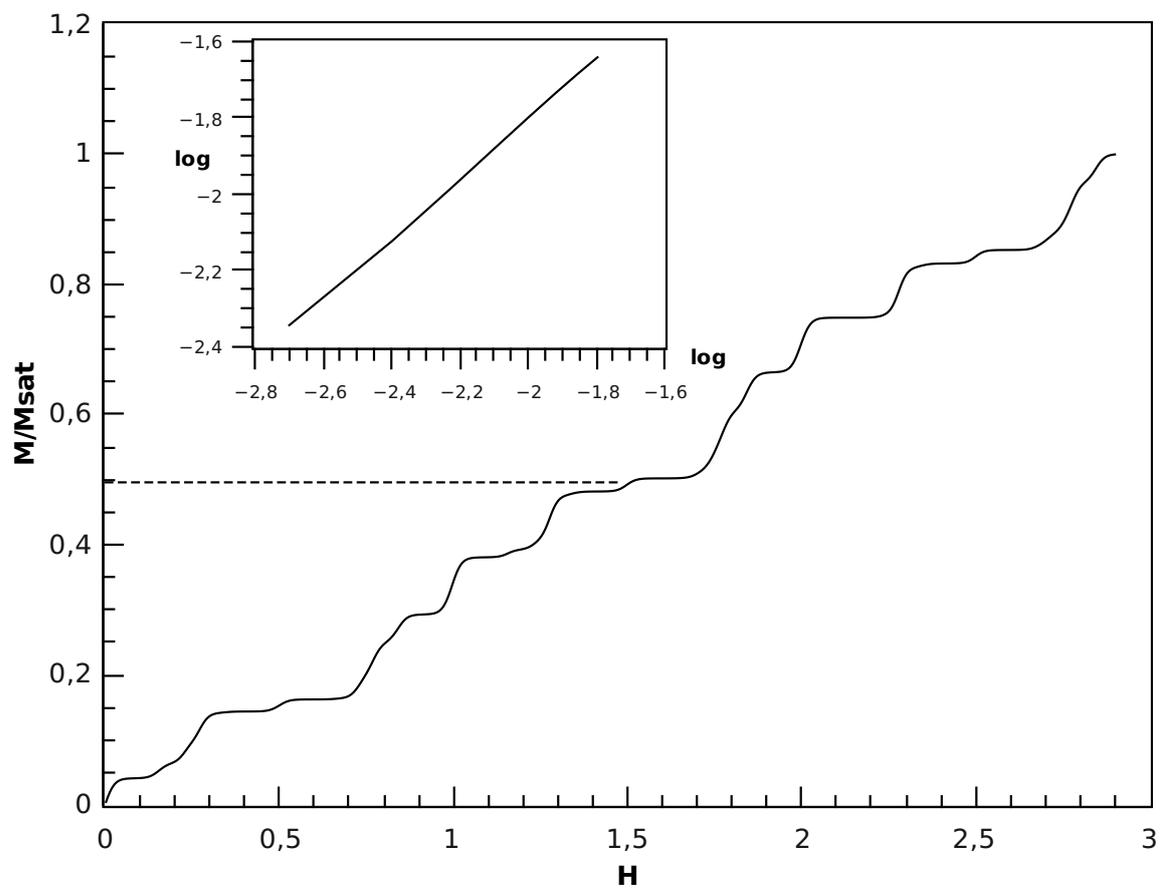


Figura 4.15: Estrutura de platô na magnetização para a fase desordenada com $\alpha \simeq 0.51$.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras

Foram apresentados neste trabalho um amplo estudo de transições de fases referentes a sistemas que apresentam frustração magnética, esse estudo foi desenvolvido em modelos de spins com interações competitivas. Novos ordenamentos foram verificados a partir da influência de campo magnético externo aplicado ao sistema de spin. Nos diagramas de fases obtidos podemos observar os comportamentos de criticalidade das fases caolinear (CAF), colinear-1 (CAF1) e colinear-2 (CAF2), para redes cristalinas do tipo quadrada (2d) e cúbica simples (3d). Os modelos deste trabalho foram estudados pela Teoria de Campo Efetivo (EFT) via Técnica do Operador Diferencial (TOD).

Nos capítulos 1 e 2 apresentamos uma breve discussão do estudo de comportamento multicrítico em modelos de spins e resultados experimentais de compostos magnéticos. Apresentamos no capítulo-2 um estudo sobre a teoria de campo efetivo que foi a técnica utilizada no desenvolvimento desta tese. Sendo que neste capítulo foi ainda feito uma aplicação da EFT em modelos com frustração magnética sem campo externo, tratamento esse já desenvolvido por Viana e de Sousa [78] e que serviu de referência para esta tese.

No capítulo-3 determinamos o diagrama de fase no plano temperatura-campo para o modelo de Heisenberg ($J_1 - J_2$) de spin 1/2 para redes quadrada e cúbica simples na presença de um campo longitudinal. Nos diagramas de fase foram obtidas linhas de transição de segunda ordem referentes as transições de fases dos tipos CAF-CAF1, CAF1-CAF2, CAF2-PMI. Para alguns casos o diagrama de fase de $T-H$ obtido neste trabalho reproduz o diagrama de fase no aspecto qualitativo obtido pelo método de Wang Landau, estes resultados melhoram quando crescemos o tamanho do aglomerado até EFT-4.

Finalmente, no capítulo-4 estudamos o comportamento de plátos no plano M-H. Esses pla-

tores foram estudados nos casos Ising e Heisenberg isotrópico na presença do campo. Usando EFT-2 e EFT-4 para redes quadrada e cúbica simples foram obtidos diversos comportamentos de platôes no plano M-H, nos casos em que variamos o parâmetro de frustração, temperatura e o parâmetro de dimensão (λ). Cada platô indica a região de domínio das fases CAF, CAF1, CAF2 e PMI.

Como perspectivas para futuros trabalhos desejamos implementar a teoria de campo efetivo em modelos de spins que apresentam frustração de spins na presença de campos externos longitudinal e transversal a fim de investigar transições de fase quântica neste tipo de sistema. Assim bem como estudar este tipo de sistema para spins com $S > 1/2$ com o objetivo de investigar a influência do valor do spin na criticalidade das fases que são características em sistemas de spins frustrados.

Apêndice A

Procedimentos Numericos

Todos os resultados, gráficos, apresentados neste trabalho foram obtidos a partir da utilização de alguns procedimentos numéricos, como por exemplo o método de Newton Raphson para de sistema de equações não lineares, e para a implementação computacional foi utilizada a linguagem fortran. Faremos, então uma pequena abordagem da forma como foram utilizados estes métodos numéricos neste trabalho.

O método de Newton-Raphson é o método numérico mais eficiente para determinação de raiz de uma equação linear e não linear, pois o mesmo converge, rapidamente, para uma das raízes da equação dada, mesmo que a condição inicial usada não seja tão próxima da raiz. Estes fatores são superiores a outros métodos conhecidos. Contudo, o método apresenta problema de determinar uma única raiz, desta forma para uma equação polinomial, por exemplo, de grau $q > 2$, o método sozinho não determina, facilmente, todas as q raízes da equação polinomial.

A.0.4 Diagonalização Numérica e Métodos Numéricos

Quando utilizamos a teoria do Campo Efetivo para um aglomerado com N sítios centrais devemos determinar os operadores componentes de spins correspondentes a S_i^x , S_i^y e S_i^z sendo que $i = 1, 2, \dots$ refere-se ao sítio central. Para um sistema magnético de spin $S = 1/2$ com $N = 2$ sítios centrais, por exemplo, temos a seguinte base formado pelos estados: $|++\rangle = |1, 1\rangle$, $|+-\rangle = |1, -1\rangle$, $|-+\rangle = |-1, 1\rangle$ e $|--\rangle = |-1, -1\rangle$ ou seja, temos uma base, formada por estados do tipo $|n_1, n_2\rangle$ sendo que $n_i = \pm 1$. Para um aglomerado com $N = 4$ sítios centrais temos a base formada por estados do tipo $|n_i, n_2, n_{3,4}\rangle$ onde $n_i = \pm 1$. A determinação dos operadores S_i^α é realizado a partir do seguinte processo para o caso, por exemplo, de $N = 2$:

$$S_i^\alpha = \langle n_1 | S_i^\alpha | n_2 \rangle = \begin{bmatrix} \langle 1 | S_i^\alpha | 1 \rangle & \langle 1 | S_i^\alpha | 2 \rangle & \langle 1 | S_i^\alpha | 3 \rangle & \langle 1 | S_i^\alpha | 4 \rangle \\ \langle 2 | S_i^\alpha | 1 \rangle & \langle 2 | S_i^\alpha | 2 \rangle & \langle 2 | S_i^\alpha | 3 \rangle & \langle 2 | S_i^\alpha | 4 \rangle \\ \langle 3 | S_i^\alpha | 1 \rangle & \langle 3 | S_i^\alpha | 2 \rangle & \langle 3 | S_i^\alpha | 3 \rangle & \langle 3 | S_i^\alpha | 4 \rangle \\ \langle 4 | S_i^\alpha | 1 \rangle & \langle 4 | S_i^\alpha | 2 \rangle & \langle 4 | S_i^\alpha | 3 \rangle & \langle 4 | S_i^\alpha | 4 \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

sendo na matriz dada, $|++\rangle = |1\rangle$, $|+-\rangle = |2\rangle$, $|-+\rangle = |3\rangle$ e $|--\rangle = |4\rangle$. Cada operador S_i^α atua somente no estado referente ao sítio i , a partir das seguintes relações para um sistema de spin $S=1/2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1^x |\pm, n_2\rangle = |\mp, n_2\rangle \\ S_2^x |n_1, \pm\rangle = |n_1, \mp\rangle \\ S_1^y |\pm, n_2\rangle = \pm i |\mp, n_2\rangle \\ S_2^y |n_1, \pm\rangle = \pm i |n_1, \mp\rangle \\ S_1^z |n_1, n_2\rangle = n_1 |n_1, n_2\rangle \\ S_2^z |n_1, n_2\rangle = n_2 |n_1, n_2\rangle \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

Abaixo mostramos a matriz que obtivemos com esse processo para na Teoria do Campo Efetivo para $N=2$ sítios centrais para o sistema de Heisenberg (capítulo 3), onde esta é diagonalizada exatamente.

$$-\beta\mathcal{H}_2 = \begin{bmatrix} -K + C_A + C_B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -K + C_A - C_B & -2K & 0 \\ 0 & -2K & -K - C_A + C_B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K - C_A - C_B \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

O mesmo processo é realizado para outra quantidade N de sítios centrais, como por exemplo $N = 4$. Ocultaremos as matrizes para $N = 4$ devido sua extensão, partiremos já de sua diagonalização. É através da diagonalização da derivada da função de partição $\mathcal{Z}_4(\vec{x})$ que a magnetização de sub-rede, nosso parâmetro de ordem, de cada uma das fases que procuramos para o aglomerado com $N = 4$ spins é encontrada e é dada por

$$m_A = \left\langle \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_4(\vec{x})}{\partial x_1} \right\rangle, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\mathcal{Z}_4^{AF} = \text{Tr}_\sigma e^{-\beta\mathcal{H}_4^{AF}(\vec{x})}, \quad (\text{A.5})$$

sendo $-\beta\mathcal{H}_4^{AF}$ o operador, onde na diagonal principal da matriz, representada por esse operador é dada em blocos. Para diagonalizar essa matriz e encontrar seus auto-valores para na sequência resolver a função de partição devemos determinar a equação a seguir,

$$\det(-\beta\mathcal{H}_4^{AF} - \lambda_n I) = 0, \quad (\text{A.6})$$

sendo λ_n o conjunto de autovalores a ser encontrado. Para a obtenção das raízes iremos utilizar o método de Newton-Rapson para convergência de raízes juntamente com o método de Briot-Ruffini e assim conseguiremos calcular o valor do polinômio $p(\lambda)$.

Vejam do que se trata o método de Briot-Ruffini, este método consiste na determinação do valor do polinômio $P(x_n)$ de grau n em sua forma fatorada. Uma outra forma que que é conhecido esse método é como "método da divisão sintética". Então teremos,

$$P(x) = \sum_{i=1}^n (x - \mu_i), \quad (\text{A.7})$$

onde μ_i são as raízes de P(x), ou seja, P(x) de grau n pode ser escrito como

$$P(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + a_{n-2} x^{n-2} + \dots + a_o. \quad (\text{A.8})$$

Podemos escrever agora P(x) como um produto de polinômio de primeiro grau (grau 1) $(x - \mu)$ (sendo μ for um número qualquer), por um polinômio $\Gamma_{n-1}(x)$ de grau n-1 mais o resto R(x), em forma matemática ficará assim,

$$P(x) = (x - \mu)\Gamma_{n-1}(x) + R(x). \quad (\text{A.9})$$

Fazendo a derivação em relação a x teremos,

$$P'(x) = \Gamma_{n-1}(x) + (x - \mu)\Gamma'_{n-1}(x) + R'(x). \quad (\text{A.10})$$

E se $\mu = \mu_1$ é raiz de P(x) ficamos com

$$R(x) = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$P(x) = (x - \mu_1)\Gamma_{n-1}(x), \Gamma_{n-1}(x) \neq 0, \quad (\text{A.12})$$

$$P'(\mu_1) = \Gamma_{n-1}(\mu_1), \quad (\text{A.13})$$

e da igualdade dos polinômios de (A.13), os coeficientes de P'(x) e $\Gamma_{n-1}(x)$ serão os mesmos. e consequentemente determinando a raiz α_1 determinaremos $\Gamma_{n-1}(x)$. E o mesmo processo feito para $\Gamma_{n-1}(x)$ e $\Gamma_{n-2}(x)$ e bem como para os outros encontraremos a forma fatorada A.7.

E é com essa praticidade que podemos combinar este método, que acabamos de ver, com o método de Newton-Raphson para encontrar todas as raízes do polinômio de grau n . Para uma maior assimilação da junção desses dois métodos vejamos, por exemplo: seja o polinômio $P(x)$ dado por $P(x) = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$. Os coeficientes b_i do polinômio $\Gamma_2(x)$ são obtidos pelo método Briot-Ruffini através do método iterativo abaixo

$$b_i = a_i + b_{i+1}\mu, i = (m - 1)(m - 2), \dots, 3, 2, 1, 0. \quad (\text{A.14})$$

Teremos então para o polinômio dado pela equação (A.13) as seguintes expressões

$$b_3 = a_3 \quad (\text{A.15})$$

$$b_2 = a_2 + b_3\mu = a_2 + a_3\mu \quad (\text{A.16})$$

$$b_1 = a_1 + a_2\mu + a_3\mu^2 \quad (\text{A.17})$$

$$b_0 = a_0 + b_1\mu \quad (\text{A.18})$$

A partir deste é facilmente possível verificar que da expressão (A.14) os coeficientes b_i são os mesmos coeficientes do polinômio obtido pela derivação de $P(x)$, então teremos

$$P'_\mu = b_2\mu^2 + b_1\mu + b_0 \quad (\text{A.19})$$

Já conhecendo então $P(x)$ e $P'(x)$ podemos finalmente agora utilizar o método de Newton-Raphson, ou seja

$$x_{n+1} = x_n - \frac{P(x_n)}{P'(x_n)}, \quad (\text{A.20})$$

para se determinar cada raiz de μ de $P(x)$. A determinação de uma das raízes para o polinômio $P(x)$, a partir do método iterativo de Briot-Ruffini dado por (A.14), deve parar somente quando $P(x_n = \mu_i) \leq \text{abs}(\epsilon)$, onde ϵ é o zero adotado para a função. Após o procedimento de determinação de raízes já se é possível encontrar numericamente a função de partição $\mathcal{Z}_N(\vec{x})$ e sendo

$$m_i = \langle S_i^z \rangle = \frac{\partial}{\partial x_i} \ln(\mathcal{Z}_N), \quad (\text{A.21})$$

o parâmetro de ordem da fase correspondente a diagonalização realizada, a magnetização, é encontrada através da derivação numérica a seguir

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Z}_N(x_1, x_2, \dots, x_i) = \frac{1}{2\Delta} [\mathcal{Z}_N(x_1 + \Delta, x_2, \dots, x_i) - \mathcal{Z}_N(x_1 - \Delta, x_2, \dots, x_i)], \quad (\text{A.22})$$

Contudo surge uma questão envolvendo o valor Δ , que não pode ser grande nem muito pequeno, pois nos dois casos a derivada diverge, normalmente em todos os modelos e para várias funções verificadas o melhor valor a ser usado é $\Delta \simeq 10^{-3}$. Entretanto ainda foi preciso utilizarmos em alguns modelos que trabalhamos uma outra aproximação numérica dada no caso por *ponto não centralizado* escrito por

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Z}_N(x_1, x_2, \dots, x_i) = \frac{1}{\Delta} [h - \frac{1}{2}h^2 + \frac{1}{3}h^3 - \dots], \quad (\text{A.23})$$

onde $h = \mathcal{Z}_N(x_1 + \Delta, x_2, \dots, x_i) - \mathcal{Z}_N(x_1 - \Delta, x_2, \dots, x_i)$.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Weiss, *J. Phys. Radium* **4**, 661(1907).
- [2] S. J. Barnett, *Proc. Am. Acad. Arts e Sci.* **75**, 109 (1944), G. G. Scott, *Phys. Rev.* **82**, 542 (1951), *Ibid* **87**, 697 (1952).
- [3] P. S. Allen, *Contemp. Phys.***17**, 387 (1976).
- [4] L. Néel, *Ann. Physique* **18**, 5 (1932).
- [5] E.E. Kaul, *Experimental Investigation of New Low-dimensional Spin Systems in Vanadium Oxides* (2005).
- [6] P. Chandra e B. Doucot, *Phys. Rev. B* **38**, 9335 (1988); E. Dagotto e A. Moreo, *Phys. Rev. Lett.***63**, 2148 (1989).
- [7] S. Sachdev, *Quantum phase transitions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999); *ibid* in *Quantum Magnetism, Lectures Notes in Physics*, vol. **645**, edited by U. Schollwock, J. Richter, D. J. J. Farnell e R. F. Bishop (Springer, Berlin, 2004).
- [8] B. S. Shastry e B. S. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981).
- [9] G. Toulouse, *Commun. Phys.* **2**, 115 (1977).
- [10] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [11] W. K. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [12] J. G. Ramos, *II Simpósio Brasileiro de Física Teórica*, Rio de Janeiro, (1969).
- [13] Y. Frenkel, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [14] Y. Dorfman, *Nature* **119**, 353 (1928).

- [15] P. A. M. Dirac, *The Principles of quantum mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [16] L. J. de Jongh e A. R. Miedema, *Experiments on simple magnetic model systems* (Taylor and Francis Ltd., London, 1974), pag.133.
- [17] E. J. Samuelsen, et. al., *Phys. Rev. B.* **3**, 157 (1971).
- [18] K. Yosida, *Theory of Magnetism* (Springer-Verlag, New York, 1996), Pag. 125.
- [19] N. D. Mermin e H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1133 (1966).
- [20] J. R. de Sousa e N. S. Branco, *Phys. Rev. B* **72**, 13442 (2005).
- [21] J. H. van Vleck, *J. Phys. Rad.* **12**, 262 (1931); *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
- [22] T. Moryia, *Magnetism*, Ed. G. T. Rado e H. Suhl, (Academic Press, 1963) vol. 1.
- [23] H. Bethe, *Z. Phys.* **71**, 205 (1931).
- [24] H. Hulthén, *Arkiv. Nat. Astrn. Fys.* **26A**, 11 (1938).
- [25] P. Walker, *Phys. Rev.* **116**, 1089 (1959).
- [26] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [27] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics* (Academic Press, New York, 1982).
- [28] M. A. Neto e J. R. de Sousa, *Phys. Rev. B* **70**, 22443 (2004).
- [29] C. Rau, P. Mahavadi, e M. Lu, *J. Appl. Phys.* **73**, 6757 (1993).
- [30] Z. Q. Qiu, J. Pearson, e S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **49**, 8797 (1994).
- [31] M. C. Hanf, C. Krembel, D. Bolmont, e G. Gewinner, *Phys. Rev. B* **68**, 144419 (2003).
- [32] T. Matsubara e H. Matsuda, *Progr. Ther. Phys.***16**, 416 (1956).
- [33] E. H. Lieb, *Phys. Rev.Lett.* **18**, 1046 (1967); *ibi* **19**, 108 (1967).
- [34] J. M. Kosterlitz e D. J. Thouless, *J. Phys. C.* **6**,1181 (1973). Ver também o trabalho de revisão D. R. Nelson, *Phase transitions and critical phenomena*, ed. C. Domb e J. L. Lebowitz, vol 7, (Academic Press, New York, 1983).

- [35] L. de Jongh e A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [36] A. N. Berker e D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **19**, 2488 (1979).
- [37] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (1971), cap. 4.
- [38] N. M. Salazar, Propriedades magnéticas intrínsecas e comportamento crítico da liga metálica $Fe_{1-x}Al_x$, dissertação de mestrado, UFPE (1994).
- [39] V. L. Ginzburg, *sov. Phys. Solid. State* **2**, 1824 (1960).
- [40] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics* (Academic Press, New York, 1982).
- [41] J. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism* (Sourders Philadelphia, 1996).
- [42] K. K. Zhuravlev, *Phys. Rev. E* **72**, 056104 (2005).
- [43] M. Blume, *Phys. Rev.*, 141 517 (1966).
- [44] H. W. Capel, *Physica* **32**.
- [45] M. Blume, V. J. Emery, R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* **4** 1071 (1971).
- [46] R. H. Honmura e T. Kaneyoshi, *J. Phys. C* **12**, 3970 (1979).
- [47] F. C. Sá Barreto e I. P. Fittipald, *Physica A* **129**, 360 (1985).
- [48] T. Oguchi, *Progr. Theor Phys.* **13**, 148 (1955). Ver também J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
- [49] H. B. Callen, *Phys. Lett.* **4**, 161 (1963).
- [50] N. Matsudaira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1493 (1973).
- [51] N. Suzuki, *Phys. Lett.*, **19**, 267 (1965).
- [52] B. Frank e O. Mitran, *J. Phys. C*, **10**, 2641, (1977); **11**, 2087 (1978).
- [53] Y. Tanaka e N. Uryû, *Phys. Rev.*, **21**, 1994 (1980).
- [54] H. I. Zhang e A. K. Rajagopal, *J. Phys. C*, **12**, L 277 (1979).
- [55] R. H. Honmura e T. Kaneyoshi, *J. Phys. C* **12**, 3970 (1979).

- [56] T. Kaneyoshi, I. P. Fitipaldi, R. Honmura e T. Manbe, *Phys. Rev. B*, **24**, 481 (1981).
- [57] D. P. Landau e K. Binder, *A. Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, 2000).
- [58] J. L. Morán-López, F. Aguilera-Graja e J. M. Sanchez , *Phys. Rev. B* **48**, 5 (1993).
- [59] R. H. Swedensen e S. Krinsky, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 177 (1979).
- [60] H. W. J. Bote, A. Compagner e H. Hoogland, *Physica A* **141**, 375 (1987).
- [61] N. M. Emílio Cirillo, G. Gonnella e A. Pelizzola, *Phys Rev. E* **55**, 1 (1997).
- [62] A. Pelizzola *Phys. Rev. E* **49**, R2503 (1994).
- [63] Antonio Fernandes Siqueira, *Transições de Fase e propriedades termodinâmicas de sistema de Ising anisotrópico exibindo interações de alta ordem*, tese de doutorado, UFPE (1986).
- [64] A. Bobak e M. Jascur, *Phys. Stat. Sol. B* **135**, 9 (1986).
- [65] J. A. Plascak, Lúgia E. Zamora e G. A. Pérez Alcazar, *Phys. Rev. B* **61**, 3188 (2000).
- [66] A. K. Murtazaev e I. A. Favorski, *Fiz. Nizk. Temp.* **18**, 144 (1999).
- [67] J. R. de Sousa e D. F. de Albuquerque, *Physica A* **236**, 149 (1997); D. F. Albuquerque, *Physica A* **287**, 185 (2000).
- [68] R. A. Anjos, J. R. Viana, J. R. Sousa e J. A. Plascak, *Physical Review E* **76**, 022103 (2007).
- [69] R. A. Anjos, Azevedo, J.R.Viana; J. R. de Sousa, *Physics Letters A*, v. **372**, 1180-1184 (2008).
- [70] W. Nunes, J. R. Viana e J. R. Sousa, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 1742-5468 (2011).
- [71] M. A. Neto, J. R. Viana, J. R. Sousa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 2405-2409 (2012).
- [72] M. N. Barber, *J. Phys. A: Math. Gem.*, **12**, 679 (1979)

- [73] F. Y. Wu, Phys. Rev. B, **4**, 2312 (1971); J. Oitmar, J. Phys. A: Math Gem., **14**, 1159 (1981).
- [74] R. H. Swendsen e S. Krinsky, Phys. Rev. Lett., **43**, 177 (1979); D. P. Landau e K. Binder, Phys. Rev. B, **31**, 5946 (1985).
- [75] K. Tanaka, T. Horiguchi e T. Morita, Phys. Lett. A., **165**, 266 (1992).
- [76] J. A. Plascak, Phys. A, **183**, 563 (1992); P. M. Oliveira, C. Tsallis e G. Scwachheinn, Phys. Rev. B, **29**, 2755 (1984); M. P. Nightingale, Phys. Lett. A, **59**, 486 (1977); H. W. Blote e M. P. Nightingale, Phys. A, 143, 274 (1985).
- [77] F. Aguilera - Granja e J. L. Morán-Lopez, J. Phys. Cond. Matter, **5**, A195 (1993).
- [78] J. Roberto Viana; J. Ricardo de Sousa, Phys. Rev. B, **75**, 052403 (2007)
- [79] M. Kohmoto e J. Friedel, Phys. Rev. B, **38**, 7054 (1988).
- [80] R. Melzi, P. Carreta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet, e F. Mila, Physical Review Letters, **85**, 1318-1321 (2000).
- [81] R. Melzi, S. Aldrovandi, F. Teodoldi, P. Carreta, P. Millet e F. Mila, Physical Review B, **64**, 024409 (2001).
- [82] P. W. Anderson. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. Science, **235**, 1196-1198 (1987).
- [83] D. Schmalfub, R. Darradi, J. Richter, J. Schlenberg e D. Ihle, Phys. Rev. Lett. **97**, 15720 (2006).
- [84] P. Carreta, R. Melzi, and N. Papinutto Physical Review Letters **88**, 4 (2002).
- [85] S. T. Bramwell e P. C. W. Holdsworth, J. Cond. Matter, **5**, 153, (1993); *ibid* Phys. Rev. B, **49**, 8811 (1994).
- [86] N. Papinutto e P. Carretta, Phys. Rev. B, **71**, 174425 (2005)
- [87] A. A. Tsirlin, R. Nath, A. M. Abakumov, Y. Furukawa, D. C. Johnston, M. Hemmida, H. A. Krug von Nidda, A. Loidl, C. Geibel, e H. Rosner, Physical Review B, **84**, 014429 (2011).

- [88] D. P. Griffiths, Phys. Rev. B, **7**, 545 (1973).
- [89] E. Domany, M. Scick, J. S. Walker, e R. B. Griffiths, Phys. Rev. B, **18**, 2209 (1978).
- [90] D. P. Landau, Phys Rev. B, **27**, 5604 (1983).
- [91] K. Binder e D. P. Landau, Phys. Rev. B **21**, 1941 (1980).
- [92] A. Malakis, P. Kalozoumis, e N. Tyraskis, Eur. Phys. J. B **50**, 63 (2006).
- [93] F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett, **86**, 2050 (2001); Phys. Rev. E **64**, 056101 (2001); D. P. Landau and F. Wang, Comput. Phys. Commun, **147**, 674 (2002)
- [94] Junqi Yin, e D. P. Landau, Phys, Rev. E **80**, 051117 (2009).
- [95] S.Yoshii, T. Yamamoto, M.Hagiwara, S. Michimura, A. Shigekawa, F. Iga, T. Takabatake, e K. Kindo, Physical Review Letters **101**, 087202 (2008).
- [96] K. Onizuka, H Kageyama, Y.Narumi, K. Kindo, Y. Ueda, e T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1016 (2000).
- [97] Y. Tsusimoto, H. Kageyama, Y. Baba, A. Kitada, T. Yamamoto, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nishi J. P. Carlo, A. Aezel, T. J. Williams, T. Goko, G. M. Luke, Y. J. Uemura, Y. Ueda, Y. Ajiro, e K. Yoshimura, Physical Review B, **78**, 214410 (2008).
- [98] M. E. Zhitomirsky, A. Honecker, e O. A. Petrenko, Phys. Rev. Lett. **85**, 3269 (2000).
- [99] A. Honecker, Can. J. Phys. **79**, 1557 (2001).
- [100] A. Flederjohann e K. Mütter, Eur. Phys. J. B **24**, 211 (2001).
- [101] Ming-Che Chang, e Min-Fong Yang, Phys. Rev. B **66**, 184416 (2002).
- [102] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, e M.L. Lyra, Physical Review B **77**, 024402 (2008).