

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FABIAN CARDOSO LITAIFF

**MODELOS DE SPINS GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS: TRANSIÇÃO
DE FASE E ESTRUTURAS DE PLATORES**

MANAUS - 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FABIAN CARDOSO LITAIFF

**MODELOS DE SPINS GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS: TRANSIÇÃO
DE FASE E ESTRUTURAS DE PLATORES**

**Tese apresentada à Banca Examinadora
do Programa de Pós Graduação em Física
da Universidade Federal de São Carlos,
para a obtenção do título de Doutor em
Física, sob a orientação do professor
Doutor José Ricardo de Sousa.**

MANAUS - 2013

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

L775ms

Litaiff, Fabian Cardoso.

Modelos de spins geometricamente frustrados : transição de fase e estruturas de platoes / Fabian Cardoso Litaiff. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
160 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Magnetismo. 2. Platô. 3. Operadores diferenciais. 4. Transição de fase. 5. Ising, Modelo de. 6. Modelo de Heisenberg. I. Título.

CDD: 538 (20^a)

FABIAN CARDOSO LITAIFF

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: 08 de abril de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jose Ricardo de Sousa
Presidente

Jose Ricardo de Sousa

Prof. Dr. Mimos Adão Neto
Membro

Mimos Martins Adão Neto

Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Sousa
Membro

Sylvio Dionysio de Sousa

Prof. Dr. João dos Santos Cabral Neto
Membro

João dos Santos Cabral Neto

Prof. Dr. Nuno Miguel Melo Crokidakis Peregrino
Membro

Nuno Miguel Melo Crokidakis Peregrino

Profª. Dra. Yara Galvão Gobato
Coordenadora do PPG-FIS

Yara Galvão Gobato

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de conhecer e conviver com todos meus professores e colegas de curso.

Agradeço ao meu Orientador, Professor José Ricardo de Sousa, pelo seu incentivo, sua fibra moral e profissional, pela orientação e auxílios prestados durante essa difícil jornada que venho traçando.

Agradeço a meus familiares que na medida do possível vem me estimulando e motivando para alcançar meus objetivos.

A minha esposa e filhas.

Agradeço aos departamentos de Física da UFAM e UFSCAR, professores e colaboradores.

Agradeço a FAPEAM pela bolsa de auxílio.

“ Muitas vezes me perdi nos “platôs” ou planícies das curvas de M versus H, o que deixou-me frustrado por não ver ordem magnética difundida mais adiante... no cristal da minha vida!!”

Sylvio Dionysio de Souza

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da magnetização de platô e do fenômeno de frustração geométrica em sistemas de spins, aplicados às redes com estrutura triangular, bem como os resultados alcançados aplicando-se a técnica do operador diferencial a modelos de Ising e Heisenberg com campo magnético externo aplicado sobre o eixo fácil de magnetização z , seus diagramas de fases e comportamento de platôs observados e analisados segundo a conjectura de Haldane e a condição de aparecimento de platôs apresentada por Oshikawa, Yamanaka e Affleck, e ainda, o estudo do comportamento da susceptibilidade magnética com o objetivo de verificar o comportamento dos sistemas frustrados utilizando-se o fator de frustração $f = \frac{\theta_{WC}}{T_N}$, para verificar a frustração nas diversas fases encontradas ao longo do estudo dos modelos.

Palavras-Chave: Magnetização de platôs. Diagramas de fase. Fator de frustração. Operador diferencial. Modelo de Ising. Modelo de Heisenberg.

ABSTRACT

This thesis presents a study of the magnetization plateau and the phenomenon of geometrical frustration in spin systems applied to lattices with triangular structure, as well as the results achieved by applying the differential operator technique of the Ising and Heisenberg models with external magnetic field applied to the easy magnetization axis z, their phase diagrams, behavior plateaus observed and analyzed according to the Haldane conjecture and appearance of plateaus presented by Oshikawa, Yamanaka and Affleck, and also to study the behavior of the magnetic susceptibility in order to verify the behavior of frustrated systems using the frustration factor $f = \frac{\theta_{WC}}{T_N}$ to verify frustration encountered at various stages of the study models.

Keywords: Magnetization plateaus. Phase diagrams. Frustration factor. Differential operator. Ising model. Heisenberg model.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | Considerações Iniciais | 11 |
| 1.2 | Modelagem Teórica do Magnetismo | 21 |
| 1.3 | Transição de Fase e Fenômenos Críticos | 26 |
| 1.3.1 | Expoentes Críticos | 32 |
| 1.3.2 | Classe de Universalidade | 37 |
| 1.4 | Noções Básicas de Frustração em Sistemas de Spins | 39 |
| 1.5 | Objetivos desta Tese | 42 |
| 2 | MAGNETIZAÇÃO DE PLATÔS NO MODELO DE ISING 1D | |
| | P-MERIZADO | 46 |
| 2.1 | Considerações Iniciais | 46 |
| 2.2 | Hamiltoniano Dimerizado | 49 |
| 2.3 | Modelo de Ising Quadrimerizado com Campo Magnético e Anisotropia de Íon-Único | 62 |
| 3 | FRUSTRAÇÃO NA REDE KAGOMÉ | 72 |
| 3.1 | Considerações Iniciais | 72 |
| 3.2 | Modelo e Formalismo | 76 |
| 3.3 | Modelo de Ising com Três Sub-redes | 86 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | FRUSTRAÇÃO NA REDE TRIANGULAR | 94 |
| 4.1 | Considerações Iniciais | 94 |
| 4.2 | Modelo e Formalismo | 98 |
| 4.3 | Modelo de Heisenberg antiferromagnético anisotrópico com campo magnético externo e duas sub-redes | 106 |
| 5 | FRUSTRAÇÃO NA REDE PIROCLORO | 112 |
| 5.1 | Considerações Iniciais | 112 |
| 5.1.1 | Vidro de Spin | 116 |
| 5.1.2 | Gelo de Spin | 117 |
| 5.2 | Hamiltoniano e Método | 118 |
| 6 | FRUSTRAÇÃO NA REDE FCC | 129 |
| 6.1 | Considerações Iniciais | 129 |
| 6.2 | Modelo e Formalismo | 133 |
| 7 | CONCLUSÃO | 144 |
| A | Elementos da Matriz de Transferência do Modelo de Ising Quadrimerizado (S=1) | 156 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por níquel(Ni), ferro(Fe) e cobalto(Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[1]. | 12 |
| 1.2 | Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da Ref. [6]. | 15 |
| 1.3 | Comportamento da susceptibilidade a campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [7]. | 17 |
| 1.4 | Diagrama de fase no plano T - H para o sal antiferromagnético $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ obtido experimentalmente[9]. | 18 |
| 1.5 | Diagrama de fase H versus T para o composto $Dy_3Al_5O_{12}$. A curva contínua representa a linha crítica e a pontilhada uma linha de coexistência (primeira ordem). O círculo cheio representa o ponto tricrítico[12]. | 20 |
| 1.6 | Diagrama de fase no plano H - T obtido via aproximação de campo molecular. (a) metamagneto fortemente anisotrópico, (b) metamagneto fracamente anisotrópico. As curvas contínuas são linhas críticas (segunda ordem). As curvas tracejadas e pontilhadas são linhas de coexistência (primeira ordem). O círculo cheio representa o ponto tricrítico. | 20 |
| 1.7 | Comportamento da magnetização espontânea em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_c}$ para o filme de uma única camada de Cr depositado em ouro Ag(001) [33]. A linha contínua representa a solução de Onsager [34] para o modelo de Ising na rede quadrada. Os pontos(●) e quadrados (□) representam os resultados experimentais. | 30 |

| | | |
|------|---|----|
| 1.8 | para a liga metálica $Fe_{1-x}Al_x$ com $x=0.10$. As inclinações das curvas determinam os expoentes críticos β , γ e δ , respectivamente [45]. | 34 |
| 1.9 | (a) Capacidade térmica molar isobárica C_p do níquel como função da temperatura. (b) Gráfico log-log de $\frac{dC_p}{dt}$ versus $ T-T_c $. A inclinação da reta ajustada aos dados vale -0.90 que representa um expoente $\alpha = -0.10$ [45]. | 36 |
| 1.10 | Gráfico do comportamento de um sistema de spin não frustrado (a) Ising Ferromagnético e (b) Ising Antiferromagnético. (c) Gráfico do comportamento de um sistema de spin frustrado com T_N muito menor que θ_{WC} | 41 |
| 1.11 | Tipos de redes frustradas. (a) rede triangular, (b) rede kagomé e (c) rede pirocloro. | 42 |
| 2.1 | (a) Estrutura de escada. (b) Comportamento da magnetização ($\frac{m}{m_{sat}}$) em função do campo magnético externo (H), para o composto NH_4CuCl_3 , com platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{4}$ [62]. | 48 |
| 2.2 | Diagrama esquemático das configurações de spins associadas aos platôs de $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 1$ e suas respectivas energia (E). | 50 |
| 2.3 | Magnetização em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1/2$ e $J_A/J_F = 1$, com platô em $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1$, para $D = 0$ | 56 |
| 2.4 | Susceptibilidade em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1/2$, para $J_A/J_F = 1$, e campo crítico $H/J_F = 1$, para $D = 0$ | 57 |
| 2.5 | Diagrama de fase para os valores de H/J_F em função de J_A/J_F , com seus respectivos platôs $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1$ | 58 |
| 2.6 | Magnetização em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1$ e $J_A/J_F = 1, 5$, com platô em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$, e $m/m_{sat} = 1$, para $D = -1$ | 59 |
| 2.7 | Comportamento da susceptibilidade em $T = 0$ em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 1$ e $H_{c2}/J_F = 2$, para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 1, 5$ | 60 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.8 | Diagrama de fase para o modelo de Ising dimerizado com campo magnético externo (H), anisotropia de íon-único ($D/J_F = -1$) e spin $S=1$, com as regiões dos platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 1$ | 61 |
| 2.9 | Diagrama de fase no plano $H - J_A$ para o modelo quadrimerizado para spin $S = \frac{1}{2}$ com anisotropia de íon-único $D = 0$, mostrando as regiões com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ e $m/m_{sat} = 1$ | 64 |
| 2.10 | Comportamento da Magnetização, ($S = 1$) m/m_{sat} em função do campo magnético externo H/J_F , com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$, para $J_A/J_F = 1$ e $D/J_F = -1$ | 65 |
| 2.11 | Comportamento da susceptibilidade ($S = 1$) em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.25$ e $H_{c2}/J_F = 0.5$, $H_{c3}/J_F \simeq 1$ para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 1$ | 66 |
| 2.12 | Comportamento da Magnetização ($S=1$) m/m_{sat} em função do campo magnético externo H/J_F , com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$, para $J_A/J_F = 2$ e $D/J_F = -1$ | 67 |
| 2.13 | Comportamento da susceptibilidade em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.5$ e $H_{c2}/J_F = 1.25$, $H_{c3}/J_F \simeq 3$ para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 3$ | 68 |
| 2.14 | Diagrama esquemático das configurações de spins associadas aos platôs de $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 1/2$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$ e suas respectivas energia (E). | 69 |
| 2.15 | Diagrama de fase no plano H versus J_A/J_F ($S = 1$) para $D = -1$, com os diversos platôs do modelo $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 3/4$ | 70 |
| 3.1 | Unidade elementar na forma triangular com interação antiferromagnética representando geometricamente o fenômeno de frustração. | 73 |
| 3.2 | Comportamento da Magnetização (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo ($\mu_0 H$) para o composto volborthite com platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{6}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ [66].No gráfico os platôs são identificados pelo pico na curva de $\frac{dM}{dH}$ | 73 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.3 | Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura (T) para o composto volborthite [66]. | 74 |
| 3.4 | Diagrama de fase da temperatura em função do campo magnético externo para o composto volborthite com fases magnéticas desconhecidas [67,68]. | 75 |
| 3.5 | Representação da unidade elementar e seus primeiros e segundos vizinhos na rede Kagomé. | 76 |
| 3.6 | Gráfico da Magnetização (m/m_{sat}) em função do Campo Magnético externo (H/J), para o modelo de Heisenberg antiferromagnético puro, com valores da anisotropia $\Delta = 0.0$, $\Delta = 0.2$, $\Delta = 0.8$ e $\Delta = 1.0$, com platôs em $m/m_{sat} \simeq \frac{1}{7}$, $m/m_{sat} = \frac{3}{7}$, $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$ | 81 |
| 3.7 | Susceptibilidade a campo magnético nulo em função da temperatura para o modelo se Heisenberg anisotrópico na rede frustrada Kagomé. | 84 |
| 3.8 | Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura (T/J) para diversos valores da anisotropia, destacando $\Delta = 0.0$ (caso Heisenberg) e $\Delta = 1.0$ (caso Ising). A curva foi truncada para melhor observação do comportamento frustrado do modelo. | 85 |
| 3.9 | Diagrama esquemático do estado fundamental para o modelo de Ising com três sub-redes na rede Kagomé. | 87 |
| 3.10 | Diagrama de fase no plano $T - H$ do modelo de Ising numa rede Kagomé. | 91 |
| 3.11 | Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo apresentando platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{4}{9}$ para o modelo de Ising na rede kagomé. | 92 |
| 4.1 | Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular, com campos críticos em $H_{c1} = 0$ e $H_{c2} = 2$ para campo médio e com $H_{c2} = 6$ para Monte Carlo.[76] | 95 |
| 4.2 | (a) Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising antiferromagnético com dois campos críticos diferentes de zero [79]. (b) Resultados experimentais do diagrama de fase no plano $T - H$ para o composto Cs_2CuBr_4 , delineando a região da fase magnética <i>up-up-down</i> [78]. | 96 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.3 | Comportamento da magnetização do composto Cs_2CuBr_4 , com platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ [78]. | 97 |
| 4.4 | Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo com platôs em $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.1056$, $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.3213$ e $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.5562$ [80], para vários valores de T (temperatura). | 97 |
| 4.5 | Diagrama esquemático da rede triangular com (a) três sub-redes e (b) duas sub-redes. | 98 |
| 4.6 | Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising com três sub-redes, delimitando a região de fase uud | 102 |
| 4.7 | Comportamento da magnetização (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo (H/J) do modelo de Ising com três sub-redes na rede triangular, para diversos valores da temperatura. | 103 |
| 4.8 | Comportamento da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T/J), para as fases ferromagnética (uuu) e antiferromagnética (uud). | 104 |
| 4.9 | Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura (T/J), para as fases ferromagnética (uuu) e antiferromagnética (uud), com $\frac{k_B T_C}{J} = 4, 83$ | 105 |
| 4.10 | Diagrama de fase no plano $T - H$ do modelo de Heisenberg anisotrópico com duas sub-redes na rede triangular para a fase uud , para diversos valores de anisotropia. | 109 |
| 4.11 | Comportamento da magnetização de platô (m/m_{sat}) para o modelo de Heisenberg anisotrópico com campo magnético externo (H/J) para vários valores da anisotropia (Δ). | 110 |
| 5.1 | Comportamento da magnetização em função do campo com platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ para os compostos CdCr_2O_4 e HgCr_2O_4 [84]. | 114 |
| 5.2 | Diagrama de fase no plano $T - H$ para o composto HgCr_2O_4 [99]. | 115 |
| 5.3 | Configuração do estado gelo de spin; os spins seguem a regra “2in-2out”. | 118 |
| 5.4 | Configuração dos spins na rede pirocloro e suas subredes m_A , m_B , m_C e m_D . (a) Aglomerado com a configuração $uudd$. (b) Aglomerado com a configuração $uuud$ | 119 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.5 | Comportamento da magnetização total por sítio em função do campo magnético externo para o modelo de Ising (EFT-4) com as subredes m_A , m_B , m_C e m_D . Os platôs aparecem em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ | 124 |
| 5.6 | Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura (T), para os compostos pirocloros $FeSc_2S_4$ e $MnSc_2S_4$, e ainda para os compostos $Ho_2Sn_2O_7$ e $Ho_2Ti_2O_7$, com valores experimentais de $\theta_{CW} = 1.8K$ e $\theta_{CW} = 2.3K$, respectivamente [108]. | 125 |
| 5.7 | Comportamento da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura ($\frac{T}{J}$), para as fases ferromagnética ($uuuu$), antiferromagnética ($uudd$) e antiferromagnética ($uwud$), com $\frac{k_B T_C}{J} = 3, 20$ | 127 |
| 5.8 | Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura ($\frac{T}{J}$), para as fases ferromagnética ($uuuu$), antiferromagnética ($uudd$) e antiferromagnética ($uwud$). | 128 |
| 6.1 | Estrutura esquemática das configurações do estado fundamental na rede FCC. Os pontos preto e branco representam os spins up e $down$ ao longo do eixo de magnetização fácil (z). | 130 |
| 6.2 | (a) Magnetização versus Temperatura para o modelo de Ising antiferromagnético, apresentando a transição de primeira ordem e $\frac{k_B T_N}{J} = 1, 736$, obtida por Polgreen utilizando Monte Carlo [115]. (b) Magnetização versus Temperatura para o modelo n-vetorial, apresentando a transição de primeira ordem em $\frac{k_B T_N}{J} = 1, 526$, obtida por de Sousa e Plascak utilizando EFT-2 [116]. | 131 |
| 6.3 | Magnetização e Susceptibilidade magnética versus a Temperatura para filmes FCC Heisenberg, com transição de primeira ordem para sub-redes [118]. | 132 |
| 6.4 | Estrutura esquemática de rede fcc AF-I, com duas sub-redes m_a e m_b , com os primeiros vizinhos de S_1 e S_2 | 134 |
| 6.5 | Comportamento da magnetização de versus o campo magnético externo ($\frac{H}{J}$) para o modelo de Ising ($\Delta = 1$), com platô em $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 05$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 18$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 20$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 26$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 55$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0, 64$ e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$ | 137 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 6.6 | Comportamento da magnetização de sub-rede em função da temperatura para o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$, $\frac{k_B T_N}{J} = 0,709$) e Ising ($\Delta = 1$, $\frac{k_B T_N}{J} = 1,686$) numa rede FCC. | 140 |
| 6.7 | Diagrama de fase no plano $T - \Delta$ do modelo de Heisenberg quântico de spin $\frac{1}{2}$ anisotrópico numa rede FCC. As linhas contínua (caso ferromagnético) e tracejada (caso antiferromagnético) correspondem as transições de segunda e primeira ordem, respectivamente. | 141 |
| 6.8 | a) Comportamento do Inverso da Susceptibilidade em função da temperatura. b) Comportamento da Susceptibilidade em função da temperatura. Em ambos os casos, temos o comportamento para a fase Ferromagnética Ising (F), Antiferromagnética Ising (AF-I com $\Delta = 1$) e Antiferromagnética Heisenberg (AF com $\Delta = 0$). | 142 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|-----|
| I.1 | Valores dos expoentes críticos teóricos experimentais. | 38 |
| I.2 | Valores do fator de frustração f para diversos materiais. | 43 |
| V.1 | Valores do fator de frustração f para compostos com estrutura pirocloro. | 115 |

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Algumas substâncias apresentam propriedades magnéticas que têm sido investigadas desde a antiguidade, e são amplamente utilizadas no desenvolvimento de novas tecnologias, como, por exemplo, geração e distribuição de energia elétrica, telecomunicações, equipamentos hospitalares, dispositivos eletrônicos, etc. Porém, somente a partir do início do século XX que o magnetismo foi interpretado, do ponto de vista qualitativo, por Pierre Weiss [1], em 1907. Weiss apresentou uma teoria fenomenológica que era capaz de explicar qualitativamente o comportamento das propriedades dos materiais ferromagnéticos. Estes materiais têm magnetização espontânea (sem aplicação de campo magnético externo ao sistema), para valores abaixo de uma temperatura crítica T_c (temperatura de Curie) e magnetização nula para $T > T_c$, tornando-se um material paramagnético. A idéia básica da teoria de Weiss (ou teoria de campo molecular) é que um único momento magnético, associado a um dado íon do material, interage com o restante do cristal através de um campo, que ele chamou de campo molecular, que é proporcional à magnetização (média dos momentos magnéticos) do material. Mesmo sendo introduzido vários anos antes do modelo atômico de Bohr, a teoria de Weiss ainda representa o ponto de partida para as investigações de sistemas magnéticos interagentes. Na figura 1.1 temos os comportamentos das magnetizações a campo nulo em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_c}$ para os compostos ferromagnéticos constituídos pelo Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobalto (Co).

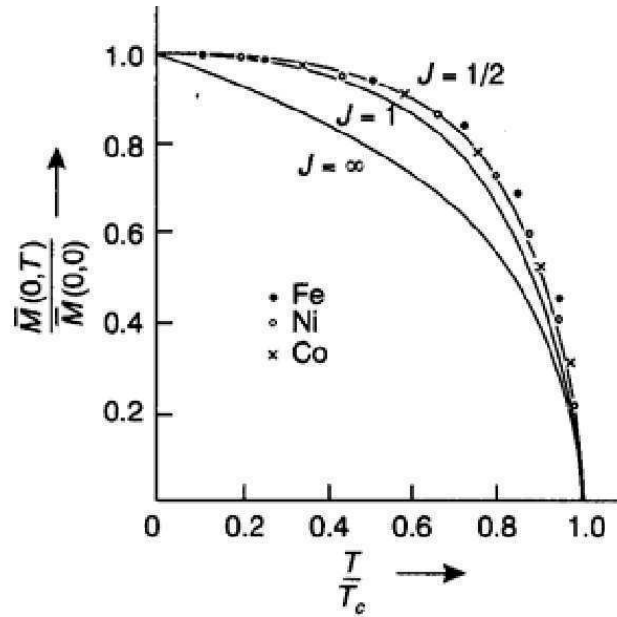


Figura 1.1: Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por níquel(Ni), ferro(Fe) e cobalto(Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[1].

Comparamos os resultados experimentais[2] com os obtidos teoricamente usando a teoria de Weiss representada pelas linhas contínuas. Numa linguagem moderna, dizemos que quando atingimos a temperatura de Curie, como, por exemplo, $T_c(\text{Fe}) = 770^{\circ}\text{C}$, $T_c(\text{Ni}) = 358^{\circ}\text{C}$, $T_c(\text{Co}) = 1122^{\circ}\text{C}$, o sistema sofre uma transição de fase, onde para $T < T_c$ temos uma fase ordenada (ferromagnética) e $T > T_c$ temos uma fase desordenada (paramagnética).

O estudo dos fenômenos magnéticos também cria interface da Física com outras ciências, por exemplo, a Medicina. Medir os campos magnéticos produzidos por organismos vivos, pode ser útil no entendimento de sistemas biofísicos, diagnósticos e terapias de humanos. Tais campos têm origem nas correntes que são produzidas pela atividade de despolarização das células, de substâncias paramagnéticas (encontrado no fígado) e ferromagnéticas (encontrado no pulmão). Os tecidos biológicos, em sua maioria, têm uma susceptibilidade magnética muito próxima da água, ou seja, são compostos por moléculas diamagnéticas (susceptibilidade negativa). Só alguns poucos órgãos como o fígado, o baço e o coração apresentam propriedades magnéticas por causa da presença do composto de ferritina em seus tecidos[3].

Apesar da teoria de Weiss ser capaz de reproduzir, qualitativamente, várias propriedades magnéticas dos compostos ferromagnéticos (ex: MnSb, CrTe, CrO₂, CrBr₃, EuO, EuS), esta teoria apresenta sérias inconsistências do ponto de vista quantitativo. Por exemplo, Weiss imaginava que os momentos magnéticos interagiam no interior destes materiais, dando um ordenamento ferromagnético, cuja energia de interação era do tipo dipolo-dipolo. Esta energia dipolar $\Delta E_d \simeq \frac{\mu^2}{a^3}$, sendo que μ é o momento magnético do íon e a é o parâmetro de rede cristalina, não é capaz de explicar fisicamente os altos valores de T_c .

Vejam os seguinte raciocínio qualitativo: suponhamos que nos compostos ferromagnéticos o ordenamento dos momentos magnéticos ocorre porque a energia de interação, aqui representada pela energia dipolar ΔE_d , seja suficientemente maior do que a energia térmica $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann), isto é, $\Delta E_d \gg k_B T$ para baixas temperaturas. A medida que a temperatura aumenta, a magnetização decresce conforme mostra a figura 1.1, e quando $T = T_c$ a ordem é destruída por causa, fundamentalmente, da energia térmica ser da mesma magnitude de ΔE_d , isto é, $\Delta E_d \simeq k_B T$. Portanto, usando $\mu \simeq \mu_B$ (magneton de Bohr), a $\simeq 10^{-10} \text{m}$ e o valor da constante $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{J/K}$, estimamos que $T_c \simeq 10^{-1} \text{K}$, que é uma temperatura muito inferior se comparada aos resultados experimentais $T_c \simeq 10^3 \text{K}$. Concluimos assim que a origem microscópica do forte magnetismo (altos valores de T_c) não se deve à interação magnética entre os íons nos compostos ferromagnéticos. Devemos salientar que nos compostos magnéticos a interação dipolar sempre está presente, porém por ser de natureza extremamente fraca ela sozinha não explica o forte magnetismo. Por outro lado, materiais orgânicos apresentam baixos valores para T_c , o que torna a interação dipolar indispensável para descrever as propriedades magnéticas destes novos compostos.

Foi somente com o advento da mecânica quântica, a partir do início do século XX, que a origem do magnetismo passou a ser interpretada microscopicamente, introduzindo assim a idéia da energia de troca (exchange) de origem eletrostática, explicando os altos valores para T_c dos compostos ferromagnéticos.

Atualmente, sabemos que as propriedades magnéticas das substâncias isolantes estão associadas aos momentos magnéticos localizados nos íons. O elétron é o responsável pelo magnetismo, como 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[4]. Cinco grupos de elementos na tabela periódica apresentam essas características. São os grupos do ferro (camada $3d$), paládio (camada $4d$), lantânio (camada $4f$), platina (camada $5d$) e actíneo (camada $5f$). No caso dos metais, o magnetismo é explicado pela interação $s - d$. Esse elétron itinerante torna-se temporariamente residente no átomo em um estado tipo d antes de tunelar de volta ao estado delocalizado[5].

Outra característica marcante nos materiais ferromagnéticos é apresentar divergência na grandeza susceptibilidade magnética à campo nulo, definida por $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}$, quando a temperatura crítica T_c é atingida. Por outro lado, existem materiais que apresentam divergência de χ em $T = T_c$ mas não são ferromagnéticos, como, por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4), o mineral conhecido desde a antiguidade, assim como outros óxidos de ferro com a estrutura cristalina do espinélio, materiais tais como, o MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4 , apesar de apresentarem uma magnetização espontânea à temperatura ambiente, são na realidade classificados como ferrimagnéticos. Estes compostos têm spins ordenados antiparalelamente com valores distintos (S_1 e S_2 , por exemplo), este desbalanceamento dos spins na rede cristalina faz com que os ferrimagnetos com estrutura cristalina da granada apresentem um comportamento diferente da magnetização total do apresentado na figura 1.1 para os compostos ferromagnéticos. À medida que a temperatura cresce nos compostos ferrimagnéticos, as magnetizações das sub-redes M_1 (íons com spin- S_1 apontados para cima) e M_2 (íons com spin- S_2 apontados para baixo, com $S_2 < S_1$), decresce monotonicamente e atinge uma temperatura de compensação (T_{comp}), onde a magnetização total $M = M_1 + M_2$ ($M_1 > 0$ e $M_2 < 0$) se anula, mas não caracteriza uma transição de fase propriamente dita. Para $T > T_{comp}$, a magnetização total cresce à medida que a temperatura aumenta, porém M atinge um ponto de máximo, e a partir dessa temperatura M decrescerá até finalmente se anular novamente na temperatura crítica T_c , onde para $T > T_c$ não temos mais ordem magnética e o sistema torna-se paramagnético, este comportamento é ilustrado na figura 1.2. Dizemos então que em $T = T_c$ o sistema sofre uma transição de fase.

Os ferrimagnéticos com esta característica marcante da existência da temperatura de compensação são descritos pela fórmula química $A_3(\text{Fe}_5\text{O}_{12})$, onde A é um metal trivalente. Vejamos alguns exemplos de materiais ferrimagnéticos: $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [$T_{comp} \simeq 0$ K, $T_c = 548$ K], $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [$T_{comp} = 83$ K, $T_c = 556$ K], $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [$T_{comp} = 137$ K, $T_c = 567$ K], $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

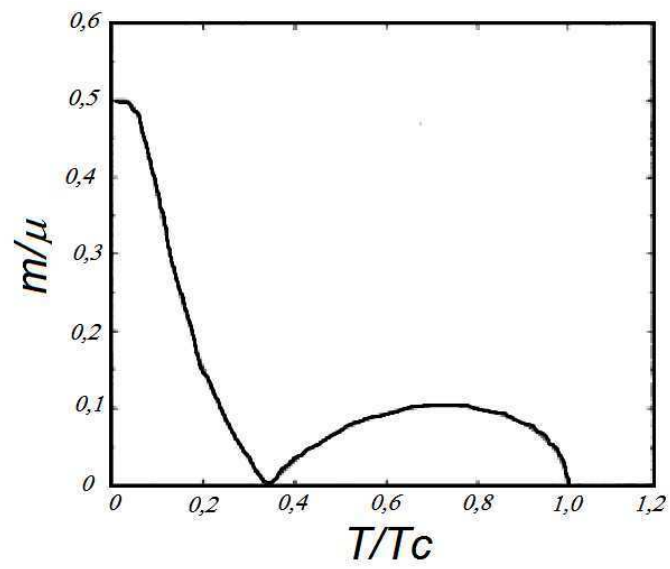


Figura 1.2: Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da Ref. [6].

[$T_{comp} = 226\text{K}$, $T_c = 563\text{ K}$], $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [$T_{comp} = 246\text{ K}$, $T_c = 568\text{ K}$], $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [$T_{comp} = 286\text{ K}$, $T_c = 564\text{ K}$]. Na figura 1.2 apresentamos os comportamentos da magnetização espontânea em função da temperatura para as granadas de ferro do tipo $\text{A}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (A é um dos elementos dos metais das terras-raras) obtidos experimentalmente por Pauthenet[6].

Existem, porém, outros materiais como, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3) e os óxidos $\text{CoOeCr}_2\text{O}_3$, que na ausência de campo externo apresentam magnetização total zero e não são propriamente paramagnéticos. Estes materiais são denominados de antiferromagnéticos (AF), abaixo de uma dada temperatura característica, conhecida como temperatura de Néel (T_N). Para temperaturas altas, ou seja, $T > T_N$, os dipolos apontam em direções aleatórias, destruindo assim a ordem magnética AF. No estado AF, os dipolos magnéticos na rede cristalina interagem de tal maneira a orientarem (mínimo de energia) antiparalelamente. Os compostos antiferromagnéticos mais simples são os fluoretos FeF_2 [$T_N = 90\text{ K}$] e MnF_2 [$T_N = 75\text{K}$] que apresentam uma estrutura cristalina de corpo centrado, e os KMnF_3 [$T_N = 95\text{ K}$], KNiF_3 [$T_N = 275\text{ K}$] e RbMnF_3 [$T_N = 82\text{K}$] com estrutura de uma 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. Devido à interação negativa ($J < 0$) entre os íons magnéticos, os momentos magnéticos são orientados antiparalelamente sobre toda a rede cristalina, e na ausência de campo externo temos $M_B = -M_A$ (M_A e M_B são as magnetizações das subredes A-up e B-down, respectivamente). Por outro lado, existem outros antiferromagnéticos que possuem estruturas mais complexas, constituídas por várias subredes magnéticas como, por exemplo, os compostos magnéticos de face centrada MnO ($T_N = 120\text{K}$), FeO ($T_N = 198\text{ K}$), CoO ($T_N = 291\text{ K}$) e NiO ($T_N = 530\text{ K}$), cujas as magnetizações das subredes são todas colineares. Esses compostos antiferromagnéticos apresentam em comum a propriedade da susceptibilidade magnética total $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}$, com $M = M_A + M_B$, exibir um ponto de máximo na temperatura T_N , diferindo drasticamente dos materiais ferromagnéticos que em $T = T_c$ têm uma divergência de χ .

Na figura 1.3 mostramos os resultados experimentais de χ versus T para o composto antiferromagnético $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtido por Lasher, van der Broek e Gorter[7]. As curvas c e b correspondem às susceptibilidades χ de um monocristal obtidos ao longo do campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo fácil de magnetização, respectivamente. A curva p corresponde

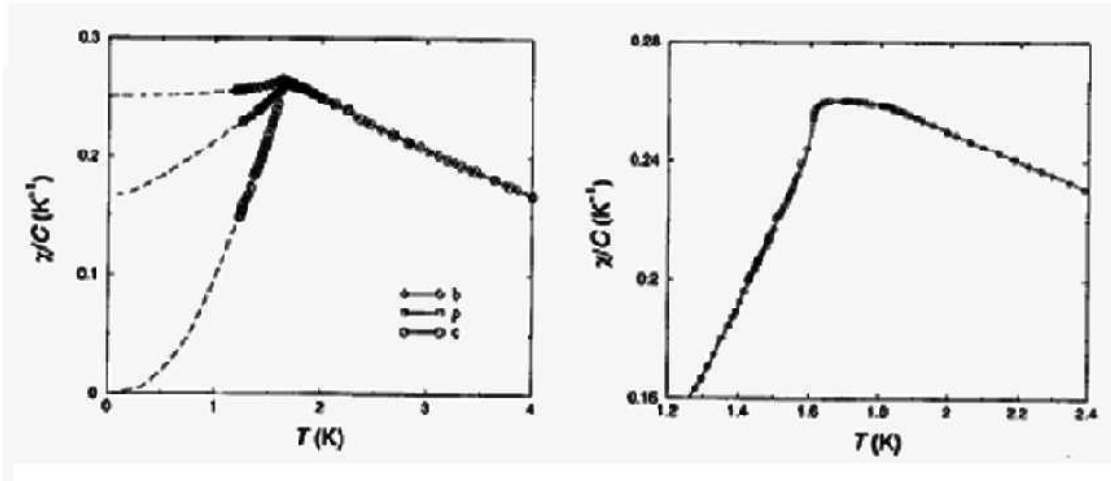


Figura 1.3: Comportamento da susceptibilidade a campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7].

à susceptibilidade do pó. Rigorosamente falando, segundo Fisher, T_N não corresponde ao valor máximo de χ e sim ao ponto de inflexão, que ocorre ligeiramente abaixo deste máximo, conforme pode ser visto na curva à direita da figura 1.3. Por outro lado, diferente dos compostos ferromagnéticos, nos quais a presença de campo magnético externo à direção do eixo da magnetização destrói a transição de fase, ou seja, não existe T_c , pois na presença deste tipo de campo a magnetização se anula no limite de $T = \infty$, os antiferromagnetos na presença do campo externo podem exibir diversos tipos de ordenamento magnético no diagrama de fase no plano $T - H$, o que indica que o sistema sofre transição de fase induzida na presença do campo H . Do ponto de vista teórico, os primeiros estudos das propriedades magnéticas em compostos antiferromagnéticos foram desenvolvidos por Néel[8]. A teoria de Néel corresponde à aplicação da teoria do campo molecular de Weiss, onde dividimos o sistema antiferromagnético em duas ou mais subredes interpenetrantes. Com esta teoria é possível explicar qualitativamente os comportamentos da susceptibilidade apresentados na figura 1.3.

O comportamento de materiais antiferromagnéticos uniaxiais em campos externos depende fortemente das intensidades relativas de suas energias de anisotropia e de intercâmbio. Existem aqueles que são fracamente anisotrópicos permitindo assim a rotação dos spins em

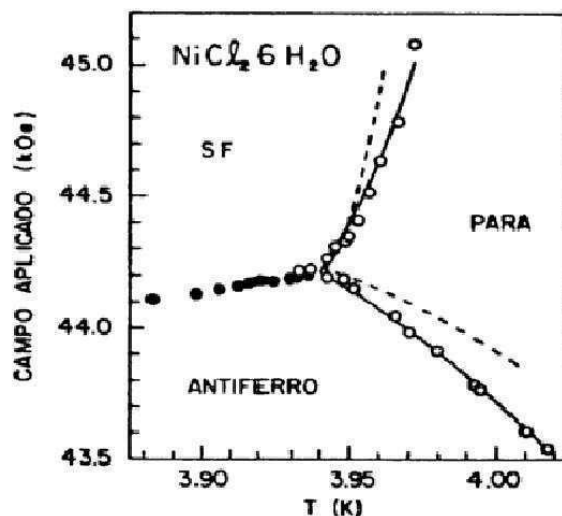


Figura 1.4: Diagrama de fase no plano T - H para o sal antiferromagnético $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido experimentalmente[9].

torno do eixo de fácil magnetização, e, tipicamente, as transições de fase nestes sistemas são acompanhadas de uma rotação nas direções dos spins. O diagrama de fase no plano T - H apresenta três fases distintas: i) antiferromagnética(AF), ii) spin-flop (SF), iii) paramagnética(P). A uma temperatura abaixo da temperatura de Néel e para pequenos valores do campo, a direção média dos spins nas duas subredes é paralela (subrede A) e antiparalela (subrede B), isto corresponde a fase AF. Quando o campo é aumentado acima de um valor característico, o sistema experimenta uma transição de fase de primeira ordem para a fase SF, onde os spins nas duas subredes são orientados segundo um ângulo de flop com a direção do campo. Aumentando ainda mais o campo nesta região SF, o ângulo de flop vai continuamente a zero, ocorrendo então uma transição de fase de segunda ordem (ou contínua) para a fase paramagnética.

Este fenômeno de flop dos spins foi previsto teoricamente por Néel[8] e tem sido observado experimentalmente num grande número de materiais com pequena anisotropia. Por exemplo, na figura 1.4 apresentamos os resultados do diagrama de fase T -H para o composto antiferromagnético $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido por Oliveira, Paduan e Salinas[9]. O ponto de interseção das três fronteiras de fase foi identificado por Fisher e Nelson[10] como sendo o ponto bicrítico.

Existem, porém, outros materiais antiferromagnéticos que são fortemente anisotrópicos,

o que vincula os spins a permanecerem orientados paralelamente ou antiparalelamente ao eixo de fácil magnetização espontânea do material, tal que as transições nestes materiais são geralmente caracterizadas por simples reversões nas direções dos spins. Estes materiais, denominados de metamagnéticos apresentam apenas transição de fase AF diretamente para a fase P em todo o intervalo de temperatura. Observe que o termo metamagnetismo que usamos tem o significado mais amplo dado por Stryjewski e Giordano[11]. Como exemplos de materiais metamagnéticos temos os compostos CrSb, MnTe, CrCl₂, FeCl₂, CoCl₂, Dy₃Al₅O₁₂, e são constituídos por uma sucessão de camadas ferromagnéticas que se alternam em sinais.

Para estes compostos metamagnéticos, a anisotropia faz com que a fase SF não apareça no diagrama de fase no plano T - H, e observamos apenas as fases AF e P. As camadas (planos) nestes compostos estão ordenadas ferromagneticamente e alternadas em direções opostas. Teoricamente dizemos que os spins nas camadas interagem ferromagneticamente(J_1) e entre camadas antiferromagneticamente(J_2). Com esta competição, o diagrama de fase apresenta uma transição contínua AF-P para baixos campos e altas temperaturas e de primeira ordem para altos campos e baixas temperaturas. Existe um ponto, denominado de ponto tricrítico[12], que separa as transições contínuas e descontínuas. Na figura 1.5 apresentamos os resultados experimentais do diagrama de fase no plano T -H para o composto Dy₃Al₅O₁₂ obtido por Landau, Keen, Schneider eWolf[13]. Vale a pena mencionar, que o ponto tricrítico indicado na figura 1.5 só foi denominado posteriormente logo após o trabalho teórico de Griffiths[12].

Do ponto de vista teórico, os diagramas de fases experimentais mostrados nas figura 1.4 e figura 1.5 para os metamagnetos com fraca e forte anisotropia, respectivamente, podem ser analisados qualitativamente usando a teoria de Néel. Na figura 1.6, mostramos os resultados obtidos nesta aproximação de campo molecular (teoria de Néel). Vimos que devido aos arranjos dos momentos magnéticos numa rede cristalina, onde leva-se em consideração os valores dos spins, anisotropias, topologia da rede, etc, podemos ter diversos tipos de ordenamentos magnéticos.

Todas as transições de fases até agora mencionadas estão associadas à presença de grandes flutuações térmicas e para descreverem teoricamente todos estes tipos de diagramas de fases faz-se necessária a formulação de modelos microscópicos de partículas interagentes. Para o caso das propriedades magnéticas em compostos isolantes, modelos de spins localizados são

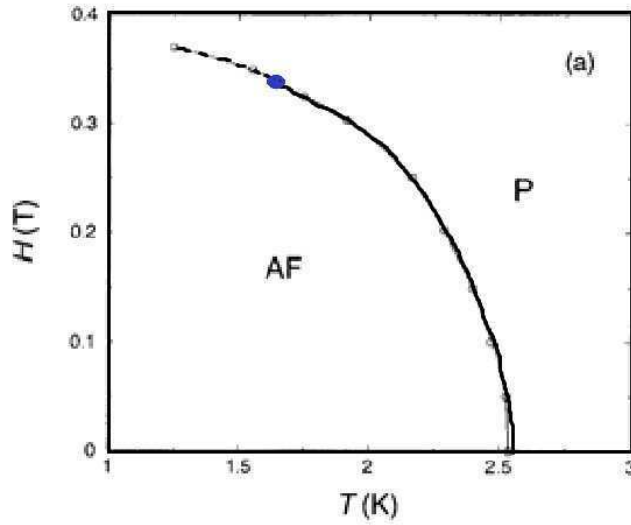


Figura 1.5: Diagrama de fase H versus T para o composto $Dy_3Al_5O_{12}$. A curva contínua representa a linha crítica e a pontilhada uma linha de coexistência (primeira ordem). O círculo cheio representa o ponto tricrítico[12].

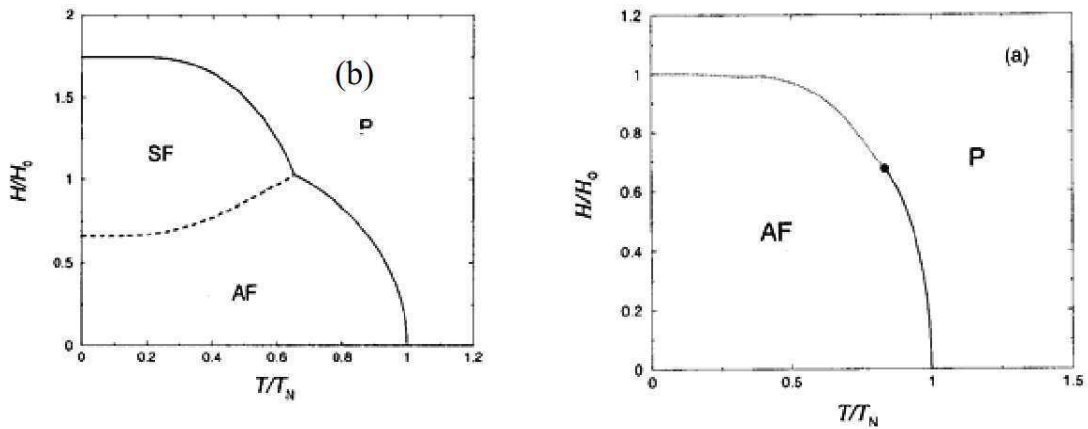


Figura 1.6: Diagrama de fase no plano $H - T$ obtido via aproximação de campo molecular. (a) metamagneto fortemente anisotrópico, (b) metamagneto fracamente anisotrópico. As curvas contínuas são linhas críticas (segunda ordem). As curvas tracejadas e pontilhadas são linhas de coexistência (primeira ordem). O círculo cheio representa o ponto tricrítico.

amplamente utilizados.

1.2 Modelagem Teórica do Magnetismo

Na seção anterior, apresentamos de forma sucinta alguns tipos de ordenamento magnético na matéria AF, F, spin flop e metamegneto, bem como discutimos diagramas de fases induzidos por campos magnéticos externos em compostos antiferromagnéticos. Para explicar o forte magnetismo do ponto de vista microscópico, Heisenberg[14] propôs que o alinhamento dos spins decorria de seus vizinhos mais próximos. A interação eletrostática entre elétrons das camadas externas de íons adjacentes, tratada quanticamente via teoria de 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[15,16], o princípio de exclusão de Pauli obriga que as auto-funções de onda dos dois elétrons (férmions) sejam antisimétricas, e usando teoria de perturbação obtém-se as auto-energias dadas por

$$E_{\pm} = E_0 \pm J_{12} \quad (1.1)$$

com

$$J_{12} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(\vec{r}_2) \phi_2^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1) \quad (1.2)$$

onde E_0 é a auto-energia na ausência da perturbação coulombiana, $\phi_i(\vec{r}_i)$ é a auto-função da partícula $i=1, 2$ no estado 1 do sistema não perturbado. A energia de troca (ou exchange) $J_{12} = E_{\uparrow\downarrow}(S=0) - E_{\uparrow\uparrow}(S=1)$ (onde $E_{\uparrow\uparrow}(S=1)$ e $E_{\uparrow\downarrow}(S=0)$ são as auto-energias dos estados tripleto e singleto, respectivamente) foi proposta independentemente por Frenkel[17] e Dorfman[18]. Quando $J_{12} > 0$, o estado de menor energia é o tripleto e, portanto, prevalece a orientação dos spins paralelos (estado ferromagnético); para $J_{12} < 0$ 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. (1.2), contém o produto de funções de onda de elétrons ligados em diferentes núcleos, e portanto J_{12} dependerá do recobrimento (overlap) das

funções de onda, e este overlap decresce exponencialmente com a distância. Desta maneira, a interação de troca corresponde à uma interação de curto alcance, diferindo da interação dipolar que é de natureza de longo alcance ($\sim \frac{1}{r^3}$).

Usando as relações dos operadores de spin \vec{S}^2 e \vec{S}_i^2 ($i=1, 2$), onde $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ (com $S = 0$ ou 1), e com base nas auto-funções correspondentes às auto-energias dadas pela Eq. (1.1), Dirac[19] propôs o seguinte Hamiltoniano efetivo de spins

$$\mathcal{H}_{12} = E_0 - \frac{J_{12}}{2}(1 + 4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2), \quad (1.3)$$

pois, de fato temos

$$\mathcal{H}_{12} |\phi_{\pm}\rangle = E_{\pm} |\phi_{\pm}\rangle \quad (1.4)$$

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, onde a interação de intercâmbio (exchange) domina, é descrito por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.5)$$

onde $\langle i,j \rangle$ representa o somatório sobre todos os pares de spins i e j (primeiros, segundos, etc vizinhos) e $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ indica o operador de spin no sítio i . A Eq. (1.5) 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[20,21]. O estado fundamental do Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético corresponde à todos os spins alinhados paralelamente. Por outro lado, o estado fundamental deste mesmo Hamiltoniano antiferromagnético não corresponde à 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 devem ser combinados para formar o estado fundamental do sistema[22]. A dificuldade em estabelecer um estado fundamental é o maior problema teórico que surge no estudo do antiferromagnetismo do modelo de Heisenberg.

A interação de troca (exchange) se caracteriza pelo fato de ser independente da ori-

entação dos spins, ou seja, o Hamiltoniano de Heisenberg, Eq. (1.5), 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. (1.5) representa o Hamiltoniano bilinear. Vários outros termos (de origem coulombiana) podem ser deduzidos via teoria de perturbação de ordem superior, como, por exemplo, o termo biquadrático

$$H_1 = - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (1.6)$$

ou a interação entre quatro spins

$$H_2 = - \sum_{\langle i,j,l,k \rangle} J''_{i,j,l,k} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_l \cdot \vec{S}_k) \quad (1.7)$$

etc.

O tipo de estrutura magneto-cristalina é determinada pela natureza e magnitude das interações entre os momentos magnéticos dos íons que formam o cristal. A interação de troca, de origem eletrostática (princípio de exclusão de Pauli) é 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. Uma vez que a distribuição de spins ordenados é sempre orientada numa dada direção (eixo de fácil magnetização), definida com respeito ao eixo cristalino, devemos 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 magneto-cristalina, 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, distorcendo assim a estrutura magneto-cristalina.

Um primeiro tipo de anisotropia adicional na Eq. (1.5) é a interação dipolar, que é

representada pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H_{dipolar} = -4\mu_B^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 \left(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_i \right) \left(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j \right)}{r_{ij}^3} \right\}, \quad (1.8)$$

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é o vetor posição que separa os íons i e j, $\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$ é o vetor unitário na direção de \vec{r}_{ij} , e μ_B é o magneton de Bohr. Note que o somatório acima é feito sobre todos os pares i e j de spins sobre a rede cristalina, e representa uma interação de longo alcance. Devido à simetria rotacional do Hamiltoniano de Heisenberg, Eq. (1.5), prova-se que numa rede bidimensional as interações (exchange) bilineares entre primeiros vizinhos não são capazes de ordenar os momentos magnéticos em temperatura finita, ou seja, a magnetização espontânea é nula[23]. A presença da interação de longo alcance, tipo dipolar variando com a distância $\frac{1}{r_{ij}^3}$, no Hamiltoniano de Heisenberg, pode induzir ordenamento magnético em $T > 0$ numa rede 2d[24]. 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. O valor esperado do momento orbital de um estado não degenerado é zero (o que se convencionou chamar *quenching* 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:

$$H_{LS} = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (1.9)$$

onde $\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2 r_i} \frac{dV}{dr_i}$, $V(r_i)$ é a energia potencial elétrica (núcleo-elétron), \vec{L}_i e \vec{S}_i são os operadores de momento angular orbital e spin, respectivamente, no sítio i. Usando teoria de perturbação de 2ª ordem para a energia de interação spin-órbita, a Eq. (1.9), poderá ser reescrita na forma

$$H_{\vec{L} \cdot \vec{S}} = \sum_i \sum_{\alpha, \beta} \Lambda_i^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_i^\beta, \quad (1.10)$$

sendo

$$\Lambda_i^{\alpha\beta} = 2\xi^2 \sum_{l \neq p} \frac{\langle p | L_i^\alpha | l \rangle \langle l | L_i^\beta | p \rangle}{E_p^0 - E_l^0}, \quad (1.11)$$

o tensor de anisotropia spin-órbita, $\xi_2 = \langle \xi^2(\vec{r}_i) \rangle$ e E_n^0 é a auto-energia do Hamiltoniano não perturbado. O Hamiltoniano usado habitualmente para descrever anisotropias ortorrômicas leva em conta apenas os termos diagonais, assim sendo, a Eq. (1.10) ficará reescrita na forma

$$H_0 = -D \sum_i (S_i^z)^2 + E \sum_i [(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2], \quad (1.12)$$

onde $E = 0$ reduz-se ao caso da anisotropia uniaxial. Observe que o Hamiltoniano acima representa a interação do sítio i com ele mesmo (auto-interação), que é denominada de anisotropia de íon-único. A Eq.(1.12) só é relevante para sistemas com spin $S > 1/2$, pois no caso particular de spin $S = 1/2$ temos $(S_i^\nu)^2 = 1/4$ ($\hbar = 1$) para qualquer componente $\nu = x, y, z$ e, conseqüentemente, este termo se reduzirá a uma constante não sendo relevante nos cálculos das propriedades magnéticas.

A interação spin-órbita também pode induzir anisotropia na interação de troca, Eq. (1.5). Segundo van Vleck [25], 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. (1.8). Neste caso, a perturbação é dada por $W_{ij} = \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j$ e o Hamiltoniano efetivo será escrito por

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta \quad (1.13)$$

onde $J_{ij}^{\alpha\beta}$ é a interação entre os sítios i e j associados às componentes α e β dos spins. O Hamiltoniano generalizado dado pela Eq. (1.13) contém a parte simétrica ($J_{ij}^\alpha = J_{ji}^\alpha, \alpha = \beta$) 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 [26], e é responsável em alguns compostos antiferromagnéticos pela existência de um pequeno valor de magnetização (*pequeno ferromagnetismo*).

1.3 Transição de Fase e Fenômenos Críticos

A origem da teoria de transição de fase e fenômenos críticos ocorreu no século XX na década de 1960, quando os conceitos básicos de classe de universalidade e hipótese de escala de funções termodinâmicas foram introduzidas, além dos princípios de cálculo associado ao grupo de renormalização.

Podemos classificar a ordem de uma transição através da descontinuidade da energia livre $g(T,H)$. Uma transição de primeira ordem é caracterizada pela descontinuidade da magnetização e/ou entropia (primeira derivada da energia livre). Uma transição de segunda ordem (ou contínua) é caracterizada pela descontinuidade da susceptibilidade e calor específico (segunda derivada da energia livre). Devemos salientar que, mesmo numa transição de primeira ordem a susceptibilidade pode vir a sofrer divergência quando o sistema atinge uma temperatura crítica T_c . Por outro lado, numa transição de segunda ordem a magnetização espontânea (com $H = 0$), para um ferromagneto, por exemplo, vai a zero continuamente quando $T \rightarrow T_c$. Além da magnetização, outras grandezas apresentam singularidades no ponto crítico (T_c). A denominação de ponto crítico só deve ser dada àqueles referentes a transição de segunda ordem, no caso da transição de fase de primeira ordem chamamos apenas de ponto de transição. A medida que $T \rightarrow T_c$, o sistema simplesmente começa a ajustar-se sobre uma escala microscópica. Estes ajustes aparecem sob a forma de flutuações térmicas os quais tornam-se muitos grandes nas proximidades destes pontos. Por exemplo, a susceptibilidade está associada a flutuação da magnetização, o calor específico a flutuação da energia interna do sistema (Hamiltoniano do ponto de vista teórico).

Segundo o teorema de Yang e Lee, numa transição contínua (2^a ordem) para um ferromagneto o ponto crítico no diagrama de fase no plano $H - T$ corresponde a ($H = 0, T = T_c$). Para $T < T_c$ a magnetização não é nula e dizemos que o sistema tem uma ordem de longo alcance. De um ponto de vista qualitativo, a ordem de longo-alcance no ferromagneto pode ser entendida devido à competição entre a energia de troca J_{ij} , responsável pelo alinhamento dos spins paralelamente, e a energia térmica $k_B T$, que tem a função de destruir esta ordem magnética. Para altas temperaturas ($k_B T \gg J$) o sistema comporta-se aproximadamente como se não existisse a interação (íons livres), de modo que o efeito microscópico dos spins será a ausência de ordem magnética (magnetização espontânea). A medida que diminui a temperatura, a in-

teração de troca começa a ficar relevante e os spins a curtas distâncias (\leq ao comprimento de correlação ξ) ficam correlacionados. Quando $k_B T \simeq J$, o comprimento de correlação diverge, ou seja, todos os spins da rede se correlacionam, e o sistema sofre uma transição de fase. A existência de correlações de longo-alcance é responsável pelo comportamento singular das funções termodinâmicas.

Da Eq. (1.13) temos, dependendo dos valores das interações J_{ij}^α , três limites particulares de modelos de spins:

I) Modelo de Ising

Este modelo descreve muito bem sistemas magnéticos com simetria axial (ou forte anisotropia), como, por exemplo, os compostos $DyAlO_3$, $DyPO_4$, $FeCl_2$, $FeBr_2$, Rb_2CoF_4 , é também útil para simular as transições de fase gás-líquido para fluidos de uma componente e para ligas binárias. O modelo foi, inicialmente, proposto por Wilhelm Lenz como parte da tese de doutorado para o seu estudante Ernest Ising, em 1920, cujo objetivo era estudar a termodinâmica numa rede unidimensional. Por outro lado, Ising obteve todas as propriedades termodinâmicas e verificou o resultado frustrante da ausência de ordem de longo-alcance (i.e. $M(T, H=0)=0$), não podendo assim explicar, teoricamente, o magnetismo observado experimentalmente, como é apresentado na figura 1.1. Em 1936, Peierls apresentou um argumento fenomenológico provando que o modelo de Ising em duas dimensões apresenta ordem de longo-alcance para $T < T_c$, retornando desta forma ao estudo deste modelo. Em 1941, os físicos holandeses Kramers e Wannier conseguiram de forma exata determinar a temperatura crítica T_c do modelo de Ising numa rede quadrada.

Apesar de todos os resultados teóricos conhecidos na época, nenhum estudo foi capaz de reproduzir de forma exata uma expressão para a magnetização espontânea a fim de reproduzir o resultado experimental da figura 1.1. Foi somente em 28 de Fevereiro de 1942, numa reunião da Academia de Ciências de Nova York, que o químico norueguês norte-americano Lars Onsager[27] anunciava ter resolvido, exatamente, o modelo de Ising numa rede quadrada sem campo externo. Certamente, esta solução exata representou um marco significativo na história da mecânica estatística, em especial no estudo de fenômenos críticos e transições de fases.

O modelo de Ising corresponde ao caso em que $J_{ij}^z \gg J_{ij}^{x,y}$, e portanto podemos aproximar o Hamiltoniano Eq.(1.13), para um modelo com interação entre a componente z

dos spins, sem levar em consideração a anisotropia de íon-único, Eq. (1.10), nem mesmo o acoplamento do spin com campo magnético externo (energia Zeeman), isto é,

$$H_I = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (1.14)$$

O Hamiltoniano de Ising, Eq. (1.14), é o sistema mais simples da mecânica estatística e apresenta solução exata em rede unidimensional e bidimensional (sem campo externo). Contrário ao caso do modelo Heisenberg antiferromagnético, o estado Néel, representado por spins dispostos em direções alternadas sobre a rede cristalina, é auto-estado do Hamiltoniano de Ising antiferromagnético. Na ausência de campo externo, as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising ferromagnético são equivalentes ao caso antiferromagnético, isto porque temos a invariância da função de partição $Z_F (J_{ij}) = Z_{AF} (-J_{ij})$.

A inclusão do campo magnético quebra esta invariância, $Z_{AF} (-J_{ij}) \neq Z_F (J_{ij})$, uma vez que o modelo de Ising antiferromagnético com interações entre primeiros e segundos vizinhos na presença de um campo (direção axial) externo, descrito pelo Hamiltoniano

$$H_1 = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} S_i^z S_j^z - H \sum_i S_i^z, \quad (1.15)$$

descreve adequadamente o diagrama de fase dos metamagnetos fortemente anisotrópicos, tais como $\text{FeBr}_2, \text{FeCl}_2$, no plano $T - H$ dependendo do valor de $\alpha = \frac{J_2}{J_1}$. Para $\alpha = 0$, numa rede cúbica simples, por exemplo, temos uma linha crítica (transição de fase de segunda ordem) que separa as fases AF e P, onde em $T = 0$ (estado fundamental) temos o ponto crítico $H_c(0) = 6J_1$. Recentemente, o modelo Eq. (1.15) com $\alpha = 0$ foi reestudado por Neto e de Sousa[28] que mostraram que para a rede cúbica simples (coordenação $z = 6$) a temperatura de Néel $T_N(H)$ decresce monotonicamente a zero à medida que aumentamos o valor do campo, se anulando no ponto crítico $H_c(0) = 6J_1$. Por outro lado, para uma rede cúbica de corpo centrado (coordenação $z = 8$) foi observado um comportamento similar para $T_N(H)$ com o surgimento do fenômeno da reentrância (duas temperaturas críticas) ao redor do campo crítico $H_c(0) = 8J_1$. A presença da interação (competitiva) de segundo vizinho ($\alpha \neq 0$), introduz no sistema o efeito de frustração. Neste sistema, os primeiros vizinhos querem ficar orientados antiparalelamente ($J_1 > 0$) e surge um conflito com os segundos vizinhos (sítios situados nas diagonais), que também querem ficar

antiferromagnéticos ($J_2 > 0$), dizemos então que para pequenos valores de $\alpha (< 1/4)$ este parâmetro de frustração não é capaz de desestabilizar o ordenamento AF. Para altos valores de $\alpha (> 1/4)$, o ordenamento AF entre os segundos vizinhos é predominante e o sistema sofre uma transição de fase, onde agora temos os spins ordenados ferromagneticamente nos planos alternados ao longo da direção do eixo de fácil magnetização (eixo z). Este ordenamento dos spins na rede cúbica simples é denominado de fase colinear ou super-antiferromagnética (laminar) - SAF. Em $T = 0$, à medida que o campo aumenta, o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem no ponto de transição $H_c(0)$ entre as fases AF (ou SAF) e P. Desta maneira, para $\alpha > 1/4$, o diagrama de fase no plano T -H obtido através de alguma técnica aproximativa é semelhante ao representado pela figura 1.6(b).

Recentemente, o desenvolvimento de técnicas experimentais sofisticadas tem sido capaz de reduzir a dimensionalidade de um cristal magnético tornando-o bidimensional (filme com uma única camada). A transição de fase ferromagnética-paramagnética de muitos compostos ultra finos ($L = 1, 2$), onde L é o número de camadas de átomos, tais como: Co/Cu(III) [29], Fe/W(110) [30], Fe/Pd(100) [31], Fe/Ag(100) [32], Mr ou Cr/Ag(001) [33], são bem descritos pelo modelo de Ising 2d, Eq. (1.14). Próximo da criticalidade, a magnetização espontânea apresenta o comportamento do tipo $M(T) \simeq (T_c - T)^\beta$, onde $\beta = 1/8$ em concordância com o resultado exato do modelo de Ising numa rede quadrada [34]. Devemos salientar (ver uma discussão, por exemplo, na Ref. [33]) que a boa concordância teoria-experimento só se verifica próxima da região crítica ($T \simeq T_c$), o que significa que a expressão exata $M(T) = \{1 - \sinh^{-4}(\beta J)\}^{1/8}$ para o modelo de Ising na rede quadrada [34] não é capaz de reproduzir exatamente o comportamento da magnetização destes compostos em todo intervalo de temperatura (ver figura 1.7), visto que outras interações relevantes devem ser consideradas a fim de reproduzir quantitativamente os resultados experimentais em todo o intervalo de temperatura, como, por exemplo, anisotropia de íon-único. Na região crítica estas interações são irrelevantes.

II) Modelo XY (ou planar)

Corresponde ao caso em que $J_{ij}^{x,y} \gg J_{ij}^z$, desta maneira podemos aproximar o Hamiltoniano (1.13) para um Hamiltoniano (XY ou planar) com interação entre x e y as componentes dos spins, ou seja,

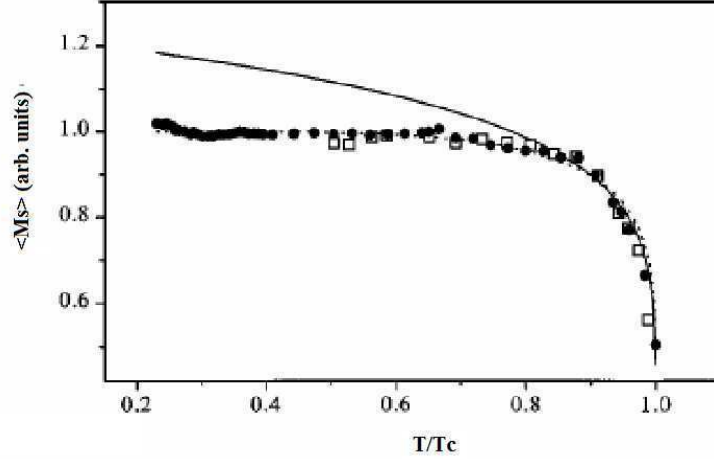


Figura 1.7: Comportamento da magnetização espontânea em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_c}$ para o filme de uma única camada de Cr depositado em ouro Ag(001) [33]. A linha contínua representa a solução de Onsager [34] para o modelo de Ising na rede quadrada. Os pontos (\bullet) e quadrados (\square) representam os resultados experimentais.

$$H_{xy} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y). \quad (1.16)$$

O modelo XY ou planar foi introduzido na literatura por Matsubara e Matsuda [35] e tem solução exata em uma dimensão[36]. Em duas dimensões este modelo não apresenta ordem magnética (magnetização espontânea) em temperatura não nula. Kosterlitz e Thouless [37] propuseram um tipo diferente de transição de fase, onde foi definida uma ordem de longo alcance topológica, caracterizada por uma súbita mudança na resposta do sistema à perturbações externas. Definiram uma temperatura de transição T_{KT} , tal que para $T > T_{KT}$ a função de correlação spin-spin decai exponencialmente com a distância entre os pares e para $T < T_{KT}$ a função de correlação tem um decaimento segundo uma lei de potência. Acredita-se que esta transição de fase seja causada por um mecanismo de desligamento de pares de vórtice-antivórtice. Um vórtice (anti-vórtice) é uma excitação topológica na qual os spins seguem um caminho fechado ao redor do centro da excitação e giram de 2π (-2π) no mesmo sentido. Experimentalmente o modelo XY 3d tem sido usado para descrever as propriedades magnéticas

dos compostos CoBr_2 e CoCl_2 [3] bem como para explicar as configurações de vórtices na fase superfluida no filme (monocamada) de He^4 [38].

III) Modelo de Heisenberg

Neste caso, os três termos de exchange J_{ij}^α ($\alpha = x, y, z$) são da mesma ordem. No limite isotrópico $J_{ij}^\alpha = J_{ij}$, o Hamiltoniano dado pela Eq. (1.13), reduz-se ao modelo de Heisenberg isotrópico descrito pela Eq. (1.5). O estado fundamental ($T = 0$) e algumas excitações elementares do Hamiltoniano (1.5) numa rede unidimensional com spin $S = 1/2$ foram resolvidos exatamente por Bethe[39] e Hulthín[40]. A generalização para incluir anisotropia do tipo: $J_{ij}^x = J_{ij}^y = \eta J$ e $J_{ij}^z = J$ foi feita anos mais tarde por Walker[41], cuja energia por partículas do estado fundamental é dada por

$$E_0(\eta) = \frac{J}{2} \left\{ \frac{1}{2} - \tan(a) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{1 + e^{2a\eta}} \right] \right\}, \quad (1.17)$$

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

Outro resultado exato para o modelo de Heisenberg numa rede d-dimensional ($d = 1, 2$) é o teorema de Mermin e Wagner, que afirma que este sistema não apresenta ordem de longo-alcance a $T > 0$ no limite isotrópico, que podemos resumidamente expressar pelas desigualdades:

$$|M(T, H)| \leq \begin{cases} \left[\frac{\pi^2 \beta^2 W}{\tanh^{-1} \left[\sqrt{\frac{\pi S(S+1)W}{|M(T, H)|}} \right]} \right]^{\frac{1}{3}} S(S+1) H^{\frac{1}{3}}, & d=1 \\ \left[\frac{4\pi \beta W}{\log \left[1 + \frac{\pi^2 S(S+1)W}{H|M(T, H)|} \right]} \right]^{\frac{1}{2}} S(S+1), & d=2 \end{cases} \quad (1.18)$$

onde $W = \sum_{(ij)} J_{ij} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty$, S é a magnitude do spin, H é o campo externo e $\beta = \frac{1}{k_B T}$. No limite de campo nulo ($H = 0$), a partir das desigualdades (1.18) temos que a única solução possível é $M(H, T=0) = 0$ para ($T \neq 0$).

O estudo do modelo de Heisenberg antiferromagnético de spin 1/2 tem sido motivado sobretudo por causa da possível conexão com os compostos supercondutores de altas temperaturas formados por planos de CuO_2 [42, 43], como, por exemplo, os compostos $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. São compostos fortemente anisotrópicos, havendo um forte acoplamento entre

os íons de cobre pertencentes ao plano de CuO_2 e um fraco acoplamento entre os planos. Em baixas temperaturas, as flutuações quânticas antiferromagnéticas são relevantes comparadas com as térmicas.

1.3.1 Expoentes Críticos

De uma maneira geral, a transição de fase de um sistema é caracterizada pela existência de singularidades nos potenciais termodinâmicos e suas derivadas. Define-se o parâmetro de ordem como sendo a grandeza que é nula acima de uma temperatura crítica (fase desordenada). No sistema ferromagnético a magnetização é o parâmetro de ordem, no antiferromagneto o parâmetro de ordem é a diferença das magnetizações das sub-redes A e B, $m_S = \frac{(m_A - m_B)}{2}$. Para um ferromagneto canônico que sofre transição de 2ª ordem (contínua), ao redor do ponto crítico ($H = 0, T = T_c$) as grandezas termodinâmicas apresentam os seguintes comportamentos assintóticos:

i) Magnetização

$$M(T, H) = -\frac{\partial g}{\partial H} = \begin{cases} M(t, H = 0) \simeq (-t)^\beta, & (t \rightarrow 0^-) \\ M(t = 0, H) \simeq H^{\frac{1}{\delta}}, & (H \rightarrow 0^+) \end{cases} \quad (1.19)$$

onde $t = \frac{(T - T_c)}{T_c}$ e $g(t, H)$ é a energia livre de Gibbs. Note que $M(T, H)$ é a grandeza canonicamente conjugada ao campo H , assim sendo, para o antiferromagnético m_s está acoplada (conjugada) com o campo alternado (*staggered*) H_s .

ii) Susceptibilidade

$$\chi_0(t) = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2}\right)_{H=0} \simeq |t|^{-\gamma} \quad (1.20)$$

iii) Calor Específico

$$C_0(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right) \simeq |t|^{-\alpha} \quad (1.21)$$

iv) Função de correlação

$$G_c(r) = \langle \vec{\sigma}(0) \bullet \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle - \langle \vec{\sigma}(0) \rangle \bullet \langle \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle \quad (1.22)$$

$$G_c(r) \simeq \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}} \quad (1.23)$$

onde $\xi \approx |t|^{-\gamma}$ é o comprimento de correlação que mede o tamanho médio dos aglomerados correlacionados.

Baseados em argumentos de estabilidade dos potenciais termodinâmicos, vários autores obtiveram relações de desigualdade entre os expoentes críticos[44], tais como:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 & \text{(Rushbrooke, 1963)} \\ \alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2 & \text{(Griffiths, 1965)} \\ \nu d \geq 2 - \alpha & \text{(Josephson, 1967)} \\ (2 - \eta)\nu \geq \gamma & \text{(Fisher, 1969)} \end{array} \right. \quad (1.24)$$

A determinação experimental dos expoentes críticos $\{\beta, \delta, \gamma, \alpha, \eta, \nu\}$ depende especialmente da escolha do intervalo para a variável t . O intervalo considerado pequeno é uma escolha delicada que fortemente é influenciada pelo tipo de material analisado, ou seja, o primeiro problema técnico para os físicos experimentais é identificar a região crítica (intervalo para t), região esta onde temos fortes flutuações térmicas. Do teorema da flutuação-dissipação temos que a susceptibilidade magnética, que diverge em $T = T_c$ (com $H = 0$), está relacionada com a flutuação da magnetização e representa na realidade a função de correlação das flutuações dos spins (função de correlação correlacionada). Para sistemas magnéticos escolhe-se para região crítica $|t| \simeq 10^{-3}$, enquanto que para supercondutores temos $|t| \simeq 10^{-10}$, transição lambda (He^4) $|t| \simeq 10^{-7}$, e assim por diante. Esta escolha da região crítica é feita baseada no fato de que a medida do expoente crítico não é afetada por esta escolha, e conseqüentemente a inclinação da curva (reta) do gráfico $\ln(f(t))$ versus $\ln(|t|)$ está relacionada com o seu expoente crítico associado. Na figura 1.8, apresentamos os comportamentos assintóticos das grandezas magnetização espontânea e susceptibilidade magnética para determinar os expoentes críticos β , δ e γ , respectivamente da liga metálica $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ obtido experimentalmente por Salazar[45]. Para concentração $x = 0.10$ encontra-se $\beta = 0.409$, $\gamma = 1.325$ e $\delta = 4.280$, e pouco varia com a

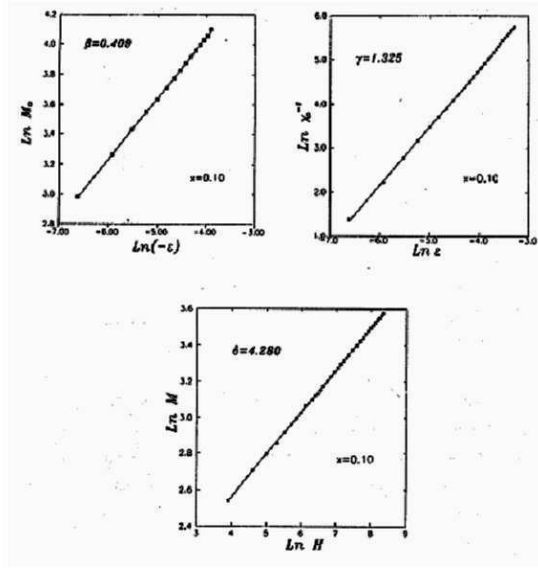


Figura 1.8: para a liga metálica $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ com $x = 0.10$. As inclinações das curvas determinam os expoentes críticos β , γ e δ , respectivamente [45].

concentração indicando ser esta liga descrita por um Hamiltoniano tipo Heisenberg.

Podemos, ainda, ter uma singularidade para o calor específico com $\alpha = 0$. Esta singularidade ocorre na solução exata do modelo de Ising 2d, que determina próximo de $T \simeq T_c$ o seguinte comportamento assintótico para C_0

$$\frac{C_0}{k_B} = -0,4945 \ln |t| + cte. \quad (1.25)$$

Temos da solução exata do modelo de Ising 2d, os seguintes expoentes críticos $\beta = 1/8$, $\gamma = 7/4$, $\delta = 15$, $\alpha = 0$, $\nu = 1$, $\eta = 1/4$ que satisfaz em igualdade das relações dadas nas Eq. (1.24), assim sendo esperamos para quaisquer sistemas que os expoentes críticos não são independentes entre si mas guardam certas relações que postulamos serem dadas por

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ \alpha + \beta(1 + \delta) = 2 \\ \nu d = 2 - \alpha \\ (2 - \eta)\nu = \gamma \\ \gamma = \beta(\delta - 1) \end{array} \right. \quad (1.26)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema, que para o modelo de Ising acima temos $d = 2$.

Quando $\alpha \geq 0$, o calor específico diverge em $T = T_c$, por exemplo, o metamagneto uniaxial (Ising) FeF_2 que tem $\alpha \simeq 0.14$. Por outro lado, quando $\alpha < 0$, por exemplo, o metamagneto Heisenberg RbMnF_3 que tem $\alpha \simeq -0.1$, o calor específico não diverge em $T = T_c$ sofre apenas descontinuidade. Porém para $\alpha < 0$, próximo do ponto crítico o calor específico apresenta ainda o comportamento na forma

$$C_0(t) = C_0(0) + A_{\pm} |t|^{-\alpha}. \quad (1.27)$$

Para determinar o expoente crítico α é mais apropriado analisar a grandeza derivada dada

$$\frac{dC_0(t)}{dt} \simeq A_{\pm} |t|^{-\alpha-1}, \quad (1.28)$$

eliminando assim a constante $C_0(0)$. A figura (1.8) mostra a capacidade molar do níquel cujo expoente α é negativo obtido experimentalmente por Connelly, Loomis e Mapother [46].

O modelo de Ising numa rede anisotrópica, onde J e J' são as interações entre primeiros vizinhos nas direções horizontal e vertical, respectivamente, foi discutido por Onsager, e também por Chang [47], mostrando que os expoentes críticos deste modelo independem da razão $\frac{J'}{J} > 0$, indicando uma certa universalidade nos valores dos expoentes críticos. Considerando a variável de spin S_i^z do Hamiltoniano 1.14 como sendo contínua, variando de $-\infty$ a ∞ , Berlin e Kac [48] obtiveram as propriedades termodinâmicas (exatas) deste modelo, denominado de modelo esférico. O modelo esférico apresenta ordem de longo-alcance para dimensão $d > 2$, e os expoentes críticos são dados por:

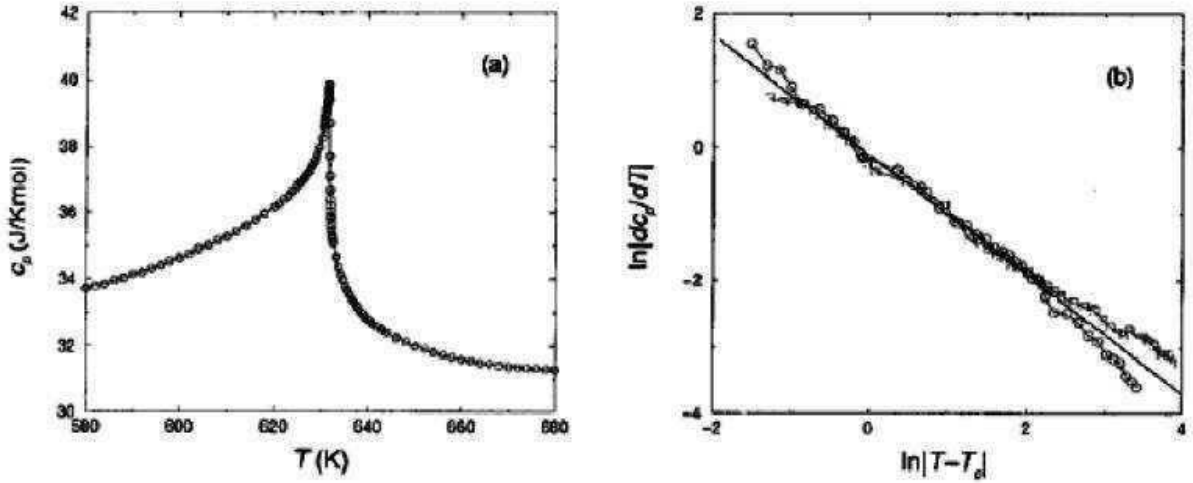


Figura 1.9: (a) Capacidade térmica molar isobárica C_p do níquel como função da temperatura. (b) Gráfico log-log de $\frac{dC_p}{dT}$ versus $|T-T_c|$. A inclinação da reta ajustada aos dados vale -0.90 que representa um expoente $\alpha = -0.10$ [45].

i) região $2 < d < 4$

$$\left\{ \alpha = \frac{d-4}{d-2}, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = \frac{2}{d-2}, \delta = \frac{d+2}{d-2}, \nu = \frac{1}{d-2}, \eta = 0 \right\} \quad (1.29)$$

que corresponde aos mesmos expoentes críticos obtidos para o gás de bósons d -dimensional[49]. Gunton e Buckingham [50] também generalizaram o estudo da condensação de Bose-Einstein incluindo um espectro de energia na forma $w \simeq K^\eta$, onde η é um número positivo não necessariamente igual a 2. Eles observaram transição de fase ($T_c = 0$) para $\eta > d$ e os expoentes críticos na região $d < \eta < 2d$ são $\left\{ \beta = \frac{1}{2}, \gamma = \frac{\sigma}{d-\sigma}, \alpha = \frac{d-2\sigma}{d-\sigma}, \delta = \frac{d+\sigma}{d-\sigma}, \nu = \frac{1}{d-\sigma}, \eta = 2 - \sigma \right\}$ e satisfazem as relações (1.26), que para o caso particular $\eta = 2$ reproduz os resultados (1.29).

ii) caso crítico $d = 4$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_o \simeq \frac{|t|}{\ln\left(\frac{1}{|t|}\right)}, \\ \chi_o \simeq \frac{|t|^{-1}}{\ln\left(\frac{1}{|t|}\right)} \\ C_o \simeq \frac{|t|}{\ln\left(\frac{1}{|t|}\right)} \\ m_c \simeq \left[|H| \ln\left(\frac{1}{|H|}\right) \right]^{1/3}, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{para } H=0 \\ \\ \\ \text{para } T=T_c \end{array} \quad (1.30)$$

iii) região de campo médio $d > 4$

$\{\beta = \frac{1}{2}, \gamma = 1, \alpha = 0, \delta = 3, \nu = \frac{1}{2}, \eta = 0\}$. Observe que os resultados apresentados nas Eqs. (1.29) e (??) satisfazem as relações de escala (1.26).

Na Tabela I.1 apresentamos, resumidamente, os valores dos expoentes críticos $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \eta$ de modelos teóricos que apresentam transição de fase de segunda ordem, e comparamos com alguns valores experimentais. Os resultados dos expoentes obtidos via aproximação de campo médio são universais, independem da dimensão e simetria do Hamiltoniano. Na tabela I.1, observamos que para a simetria Ising os expoentes críticos são distintos quando analisados em dimensões diferentes $d=2$ e $d=3$, mas o uso de topologias diferentes numa mesma dimensão estes nos dá os mesmos expoentes. Ou seja, os expoentes críticos do modelo de Ising 3d numa rede cúbica simples e numa rede cúbica de corpo centrado, são os mesmos. A aproximação de campo médio despreza as flutuações térmicas, que são relevantes na criticalidade, por isto, foi argumentado por Ginzburg (conhecido como crítico de Ginzburg) que para $d > 4$ os expoentes críticos são universais, independem do tipo de modelo analisado e que os valores de campo médio são considerados exatos. De uma outra maneira, dizemos que para altas dimensões $d > 4$ as flutuações são irrelevantes. Outro resultado teórico interessante observado na tabela I.1, está relacionado com as universalidades dos expoentes δ e η para os três modelos analisados, que foi corroborada com os cálculos de grupo de renormalização no espaço real [51].

1.3.2 Classe de Universalidade

Dos resultados apresentados para os expoentes críticos na Tabela I.1, vemos que estes expoentes não são independentes entre si, satisfazem as igualdades das relações dadas na Eq. (1.26), e pertencem a uma certa classe de universalidade que de uma maneira geral é caracterizada pelos seguintes critérios:

Tabela I.1: Valores dos expoentes críticos teóricos experimentais.

| Modelo | β | γ | δ | α | ν | η |
|---------------------------------------|---------|----------|----------|----------|-------|--------|
| Ising 2d | 1/8 | 7/4 | 15 | 0 (log) | 1 | 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 | 1/2 | 1 | 3 | 0 (disc) | 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 _{0.9} Al _{0.1} | 0.41 | 1.33 | 4.28 | -0.16 | - | - |
| Fe _{0.8} Al _{0.2} | 0.42 | 1.35 | 4.26 | -0.20 | - | - |
| Gd _{0.67} Co _{0.33} | 0.41 | 1.16 | 3.60 | 0.02 | - | - |
| Gd _{0.8} Co _{0.2} | 0.44 | 1.29 | 3.96 | -0.17 | - | - |

i) Dependência do número de componentes do Hamiltoniano (simetria), por exemplo, para os modelos Ising, XY e Heisenberg são caracterizados por $n=1$, $n=2$, $n=3$, respectivamente, que representa o número de componentes do parâmetro de ordem (ou componentes de interações no Hamiltoniano);

ii) Dependência da dimensão espacial (d) do sistema, porém não depende da topologia da rede;

iii) Alcance das interações. Para sistemas com interações de longo-alcance os expoentes críticos são universais e equivalentes aos de campo médio.

A princípio, os expoentes críticos, definindo (d, n) e o alcance das interações, são independentes dos detalhes microscópicos do Hamiltoniano. Por exemplo, os expoentes críticos do modelo de Ising numa rede quadrada anisotrópica apresentam expoentes críticos independentes dos valores de J_x (interação ao longo eixo-x) e J_y (interação ao longo do eixo-y). Portanto, os critérios i), ii) e iii) mencionados acima para definir a classe de universalidade são uma hipótese que é aceita para grande parte de sistemas cooperativos. Porém, existem alguns modelos que violam estes critérios de universalidade. O primeiro exemplo que temos é o modelo de oito vértices, que apresenta solução exata. Este modelo tem uma linha crítica no diagrama de fase definido pelos parâmetros do modelo, no qual os expoentes críticos variam continuamente.

Definindo o parâmetro μ no modelo, tem-se $\alpha = 2 - \frac{\pi}{\mu}$, $\beta = \frac{\pi}{16\mu}$ e $\nu = \frac{\pi}{2\mu}$ que viola claramente os critérios i), ii) e iii), mas satisfazem as relações de escala dadas pela Eq. (1.26).

Um outro modelo que viola a hipótese da universalidade é o de Ising numa rede quadrada com interações entre primeiros J_1 (ferro ou antiferromagnético) e segundos J_2 (antiferromagnética) vizinhos. Para $(J_2/J_1)_c=0.5$, este modelo não apresenta ordem de longo alcance e tem um comportamento para o calor específico semelhante ao do modelo de Ising 1d. Para $J_2/J_1 < (J_2/J_1)_c$ temos a classe de universalidade do modelo de Ising 2d, e quando $(J_2/J_1) > (J_2/J_1)_c$ temos os expoentes críticos variando continuamente com o parâmetro de frustração definido pela razão J_2/J_1 .

1.4 Noções Básicas de Frustração em Sistemas de Spins

O estudo dos fenômenos ordem-desordem é uma tarefa fundamental da mecânica estatística de equilíbrio. Grandes esforços têm sido feitos para compreender os mecanismos básicos responsáveis pela ordenação espontânea, assim como a natureza da transição de fase em muitos tipos de sistemas. Em particular, durante os últimos 25 anos, muita atenção tem sido dada a modelos frustrados. A palavra "frustração" foi introduzida para descrever a situação em que um spin (ou um número de spins) no sistema não pode encontrar uma orientação para satisfazer plenamente todas as interações com seus spins vizinhos, ou seja, há uma impossibilidade de encontrar a energia mínima do sistema. Esta definição pode ser aplicada a spins Ising, modelos de Potts e spins vetoriais. Em geral, a frustração geométrica é causada por interações concorrentes em redes como a triangular, cúbica de face centrada, kagomé, pirocloro e outros. Os efeitos de frustração são ricos e muitas vezes inesperadas. Muitos deles não são compreendidos ainda, além do fato de que materiais magnéticos reais são muitas vezes frustrados devido a vários tipos de interações.

Sistemas de spin frustrados despertam um grande interesse em mecânica estatística. Estudos recentes mostram que muitos métodos estatísticos e teorias têm encontrado muitas dificuldades em lidar com frustração. Em certo sentido, os sistemas frustrados são excelentes candidatos para testar e melhorar aproximações, uma vez que os mecanismos de muitos fenômenos não são compreendidos em sistemas reais (sistemas desordenados, os sistemas com interação

de longo alcance, sistemas tridimensionais, etc), onde vale a pena procurar as origens desses fenômenos em sistemas exatamente solúveis. Tais resultados exatos ajudarão a entender qualitativamente o comportamento de sistemas reais que são em geral muito mais complicados[52].

Considere dois spins \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j com uma interação J , na forma $E = -J(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$. Se J é positivo (interação ferromagnética), então o mínimo de E é $-J$, correspondente à configuração na qual \mathbf{S}_i é paralelo a \mathbf{S}_j . Se J é negativo (interação antiferromagnética), o mínimo de E corresponde à configuração onde \mathbf{S}_i é antiparalelo a \mathbf{S}_j . É fácil ver que num sistema de spin com interação ferromagnética entre primeiros vizinhos, o estado fundamental do sistema corresponde à configuração de spin em que todos os spins são paralelos: a interação de cada par de spins está totalmente satisfeita.

Isto não é verdadeiro para qualquer estrutura de rede. Se J é antiferromagnético, a configuração de spins do estado fundamental depende da estrutura cristalina[53]:

i) para redes que não contém triângulos elementares, ou seja, a rede quadrada, a rede cúbica simples e outras, o estado fundamental no qual a configuração de spins é antiparalela aos seus vizinhos é totalmente satisfeita, podendo-se induzir a frustração com interações entre segundos e terceiros vizinhos.

ii) para redes que contém triângulos elementares, como a rede triangular, a rede kagomé, a rede pirocloro, etc, o estado fundamental não pode ser definido, pois satisfazer completamente todas as interações não é possível. O estado fundamental antiferromagnético não corresponde ao mínimo de interações de cada par de spins, logo diz-se que o sistema está frustrado.

O conceito de frustração geométrica é bastante amplo e não se restringe apenas a área da física da matéria condensada, onde ele pode estar relacionado a diversos fenômenos que vão da supercondutividade em altas temperaturas ao comportamento das ferritas usadas em diversas aplicações tecnológicas em microeletrônica. A frustração geométrica é também um importante ingrediente na área de estudo de redes neurais e um fator crucial em diferentes processos biológicos, como o enovelamento da proteínas, processo necessário para que elas assumam suas mais diversas funcionalidades. Em alguns casos, a frustração pode ser tão intensa que induz o aparecimento de novos e complexos fenômenos. Um fato interessante é que a frustração geométrica é mais facilmente visualizada e estudada em sistemas de spins, que fornecem uma oportunidade única para estudos dos efeitos de frustração devido à relativa simplicidade

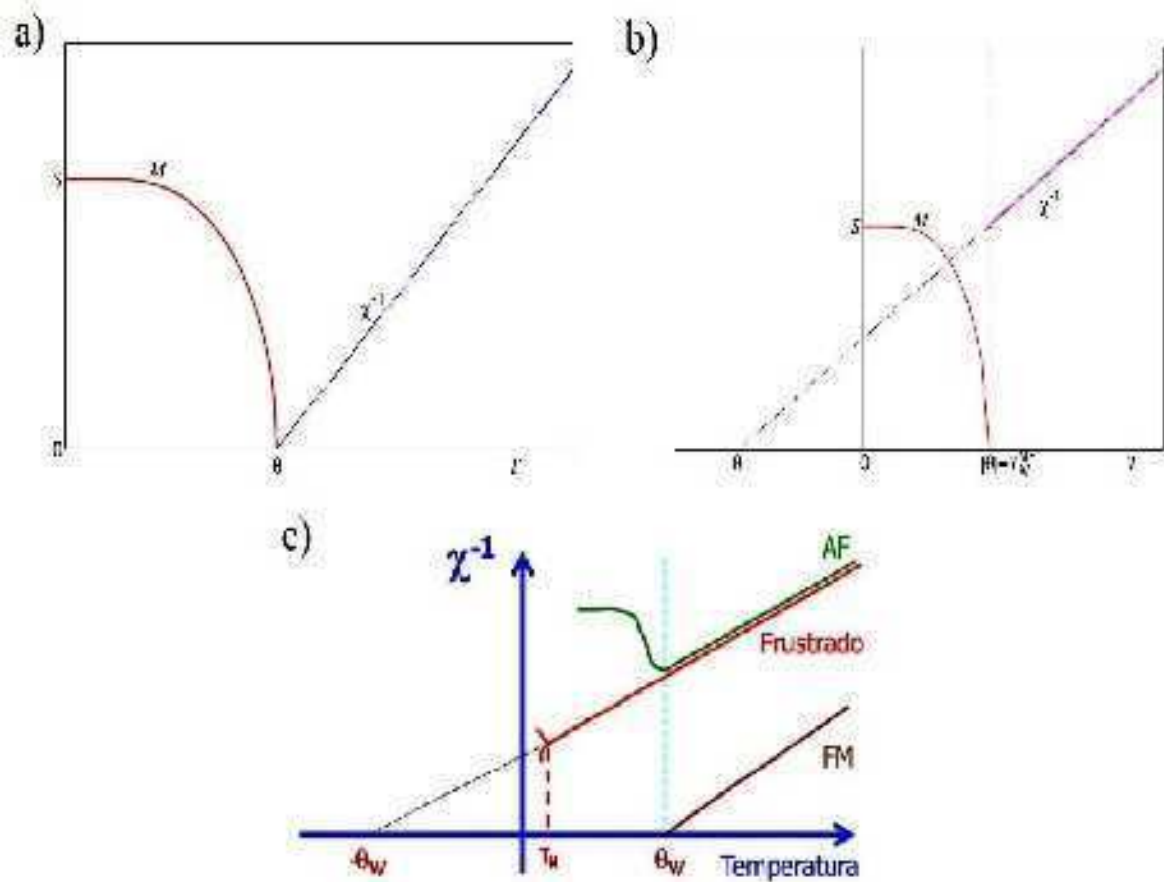


Figura 1.10: Gráfico do comportamento de um sistema de spin não frustrado (a) Ising Ferromagnético e (b) Ising Antiferromagnético. (c) Gráfico do comportamento de um sistema de spin frustrado com T_N muito menor que θ_{WC} .

dos sistemas magnéticos.

A maioria dos materiais magnéticos convencionais ao serem resfriados, perdem grande parte de sua entropia na proximidade de $T_N \sim \theta_{CW}$, a chamada temperatura de Weiss, onde geralmente são observadas anomalias no comportamento da susceptibilidade ou calor específico magnéticos. Uma rede formada por estruturas de spins triangulares possui como um todo uma extensa multiplicidade de estados degenerados, o que impede o estabelecimento de ordem magnética usual de longo alcance até temperaturas bem abaixo de θ_{CW} , apresentando uma eventual ordem magnética a uma temperatura inferior T_N . A razão entre essa duas tempe-

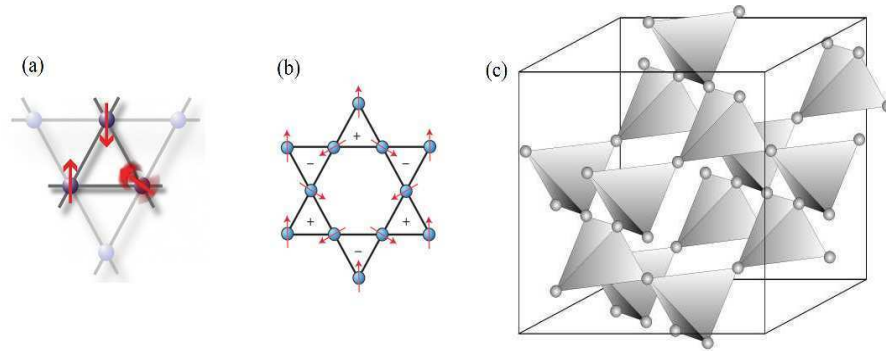


Figura 1.11: Tipos de redes frustradas. (a) rede triangular, (b) rede kagomé e (c) rede pirocloro.

raturas $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$, figura 1.10, é conhecida como fator de frustração, e é usada para quantificar de forma simples o nível de frustração do material: quanto maior f , mais frustrado é o sistema, como podemos verificar na tabela I.2. Em antiferromagnetos θ_{CW} é negativa. Tais anomalias são assinatura de uma transição de fase que corresponde ao estabelecimento de ordem magnética de longo alcance, resultante do fato de que a flutuação térmica se torna menor do que a energia de troca spin-spin (J), tornando-se portanto incapaz de impedir que o sistema assumira o estado fundamental de mais baixa energia. Materiais magnéticos formados por estruturas frustradas, como as representadas nas figuras 1.11, são caracterizados por um grande número de estados fundamentais degenerados.

A alta degenerescência apresentada pelos materiais frustrados geometricamente leva a uma série de questões interessantes e difícil de se responder. Como um sistema com tal grau de degenerescência se comporta no limite de temperaturas muito baixas, $k_B T \ll J$? Qual é o papel das interações entre primeiros e segundos vizinhos? Qual a influência da desordem intrínseca, presente nos materiais reais, para a determinação do estado fundamental do sistema?

1.5 Objetivos desta Tese

O comportamento dos compostos constituídos por redes frustradas apresenta efeitos magnéticos extremamente complexos devido a impossibilidade que estes compostos possuem para

Tabela I.2: Valores do fator de frustração f para diversos materiais.

| Material | $\theta_{CW}(K)$ | $\mathcal{T}_N(K)$ | $f = \frac{ \theta_{CW} }{T_N}$ |
|--|------------------|--------------------|---------------------------------|
| MgV ₂ O ₂ | -600 | 42 | 14,3 [54] |
| ZnV ₂ O ₄ | -850 | 40 | 21,3 [55] |
| MgCr ₂ O ₄ | -400 | 12,5 | 32 [56] |
| CuCr ₂ O ₄ | -600 | 150 | 4 [57] |
| GeCu ₂ O ₄ | -89 | 33 | 2,7 [58] |
| FeCr ₂ O ₄ | -400 | 80 | 5 [59] |
| MnAl ₂ O ₄ | -143 | 40 | 3,6 [60] |
| CoRh ₂ O ₄ | -31 | 25 | 1,2 [61] |
| KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | -800 | 65 | 12,3 [62] |
| NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | -825 | 61 | 13,5 [63] |
| RbFe ₃ (SO ₄) ₂ (OD) ₆ | -688 | 47 | 14,6 [64] |
| (H ₃ O)V ₃ (SO ₄) ₂ (OD) ₆ | +45 | 21 | 2,1 [65] |

organizar os seus spins na configuração de mais baixa energia, isso ocorre devido a alta degenerescência do estado fundamental destes compostos. Com vista nisto, este trabalho vem colaborar no entendimento de alguns fenômenos associados à frustração observada nestes materiais, analisando as possíveis transições de fase e o comportamento de platôs observado para compostos frustrados, do ponto de vista teórico (modelos de spins frustrados). Como objetivo geral da tese, queremos estudar o comportamento de platô na magnetização, a frustração e a transição de fase dos modelos de Ising e Haisenberg que utilizaremos para descrever estes comportamentos nas redes Kagomé, Triangular, Pirocloro e FCC.

Considerando que os modelos de Ising e Heisenberg são recursos que a física teórica utiliza para explicar e estudar fenômenos relacionados às fases magnéticas conhecidas e até para o entendimento das fases desconhecidas observadas em alguns compostos, lançaremos mão da técnica do operador diferencial aplicada aos modelos de spins para obtermos as propriedades e comportamentos de interesse para esta tese.

No capítulo 2, faremos o estudo do comportamento das molécula p-merizadas em $1d$, introduzindo o assunto neste trabalho, estudando os efeitos na magnetização (m/m_{sat}) destes materiais devido a aplicação de um campo magnético externo (H), que ordena os spins, e dá origem ao efeito conhecido como magnetização de platôs, com o aparecimento dos chamados "gaps de spins". Para isso, tomamos o modelo de Ising antiferromagnético com interação *ferro-antiferro* para as moléculas dimerizadas com spins $S = \frac{1}{2}$ e $S = 1$. Além disso, estudaremos

o efeito citado para a molécula quadrimerizada com interação *ferro-ferro-ferro-antiferro* com spins $S = \frac{1}{2}$ e $S = 1$, e levando-se em conta a influência da anisotropia de íon-único (D), para o caso em que $S > \frac{1}{2}$. Mostraremos ainda que nem sempre podemos associar o comportamento de platô a sistemas de spins frustrados, mas podemos associar a frustração ao comportamento de platô, com o propósito de introduzirmos o entendimento da conjectura de Haldane e a condição de Oshikawa, Yamanaka e Affleck e suas causas neste trabalho.

No capítulo 3, faremos o estudo do modelo de Heisenberg anisotrópico (Δ) na presença de um campo magnético externo (H) aplicado ao longo do eixo z , onde usaremos a técnica do operador diferencial numa rede kagomé frustrada. Encontraremos o comportamento da magnetização (m/m_{sat}) e da susceptibilidade magnética (χ), bem como do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$), analisando o quanto frustrado é este modelo, levando-se em conta o fator de frustração $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$, deixando claro que os valores obtidos para f são qualitativos. Mostraremos ainda que pode haver uma fase frustrada associada à uma transição de fase de segunda ordem para o modelo de Ising na presença de um campo magnético externo na rede kagomé.

No capítulo 4, estudaremos o modelo de Ising na rede triangular, com campo magnético externo (H) aplicado ao longo do eixo z , aplicando também o método aproximativo da Teoria de Campo Efetivo (EFT-3), e analisando a transição de fase de segunda ordem para a fase "up-up-down". Discutiremos também, o efeito da magnetização de platô (m/m_{sat}). Trataremos, também, o modelo de Heisenberg anisotrópico (Δ) com campo magnético externo (H), e verificaremos o efeito da anisotropia na transição de fase do estado "up-up-down", e no comportamento da magnetização de platô, bem como analisaremos o fator de frustração f .

No capítulo 5, faremos o estudo do modelo de Ising na rede pirocloro com campo magnético externo (H) aplicado ao longo do eixo z , utilizando o método do operador diferencial, com o objetivo de investigar a transição de fase de segunda e primeira ordens, para as fases "up-up-down-down" e "up-up-up-down", e estudar o comportamento de platô na magnetização, além de, estudar o fator de frustração f associado a cada fase, obtido a partir do gráfico do inverso da susceptibilidade magnética.

No capítulo 6, o estudo é realizado na rede FCC (Cúbica de Face Centrada), analisaremos a transição de fase para o modelo de Heisenberg com campo magnético externo (H),

utilizando EFT-2, encontraremos os valores das temperaturas de transição e faremos a análise da magnetização de platô, e ainda, obteremos o diagrama de fase da temperatura de transição em função do parâmetro de anisotropia do modelo, analisando também a frustração dos estados estudados observando o valor de f .

No capítulo 7, apresentaremos as conclusões e as perspectivas futuras.

Capítulo 2

MAGNETIZAÇÃO DE PLATÔS NO MODELO DE ISING 1D P-MERIZADO

2.1 Considerações Iniciais

Para alguns antiferromagnetos de baixa dimensionalidade ($1d$ e $2d$) em baixa temperatura, um gap de spin é observado quando se aplica um campo magnético externo. Uma estrutura de platô aparece na magnetização destas substâncias. Experimentalmente, a magnetização de platô é observada para altos valores do campo magnético em materiais considerados quasi-unidimensionais como SrCu_2O_3 [54], Y_2BaNiO_5 [55], e nos compostos antiferromagnéticos com estrutura triangular C_6Eu [56], CsCuCl_3 [57] e $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)$ [58]. A origem deste comportamento geralmente está associada com a frustração, a p-merização, a anisotropia de íon-único, a campos periódicos, entre outros.

Nos últimos anos, as cadeias de spins não homogêneas têm sido extensivamente investigadas. Além disso, o progresso no campo experimental que estuda a síntese de novos materiais tem a oportunidade de observar os efeitos teóricos na baixa dimensionalidade. Tais sistemas têm propriedades distintas, devido à presença de fortes oscilações quânticas e efeitos topológicos.

O exemplo típico é a conjectura de Haldane [59], que afirma que para uma cadeia spin inteiro isotrópica (mas não semi-inteiro), existe um intervalo entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, o que se reflete na curva de magnetização como um vale (Plateau ou platô). Oshikawa, Yamanaka e Affleck [60] estenderam o teorema de Lieb-Schultz-Mattis [61] para o caso de um campo magnético aplicado sobre o sistema, encontrando a condição necessária para o aparecimento de um platô, que é

$$Q(S - m) = \text{inteiro},$$

em que Q é o número de sítios na célula unitária ou o número de sítios para os quais a simetria translacional é espontaneamente quebrada ou explícita, S é o número quântico magnético total de spin e m é a magnetização por unidade de comprimento tomada ao longo do eixo de simetria axial normalizado para um valor de saturação.

Em geral, os sistemas que apresentam estes platôs possuem uma estrutura espacial heterogênea como: cadeias do tipo p-merizadas, escadas (ladders) de spins, campos magnéticos não homogêneos, anisotropia de íon-único, tipo de estrutura super-redes Fibonacci de spins, interações biquadráticas, etc.

Ao longo deste trabalho iremos apresentar alguns resultados de compostos que apresentam o comportamento de platô na magnetização, veremos ainda que para um determinado modelo teremos vários platôs na curva da magnetização. Esse comportamento está associado com o efeito chamado "spin-flop", cuja a intensidade do campo magnético externo faz com que um grupo de spins mudem sua orientação. Isso não acontece simultaneamente para todos os spins, mais sim para uma parte deles, formando configurações que dão origem aos platôs.

Para entendermos melhor este fenômeno, faremos uso de resultados experimentais de compostos que tem a forma de escada de spins (spin ladder), usaremos especificamente o composto NH_4CuCl_3 [62], que é formado por duas cadeias de $CuCl_3$, assim como, os compostos $KCuCl_3$ e $TlCuCl_3$, que apresentam platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{4}$, como podemos observar na figura 2.1.

A fim de dar uma ilustração teórica trataremos um modelo simples que descreve muito bem o comportamento qualitativo de compostos como o apresentado na figura 2.1, e calcularemos a magnetização de platô com o objetivo de comparar o comportamento observado

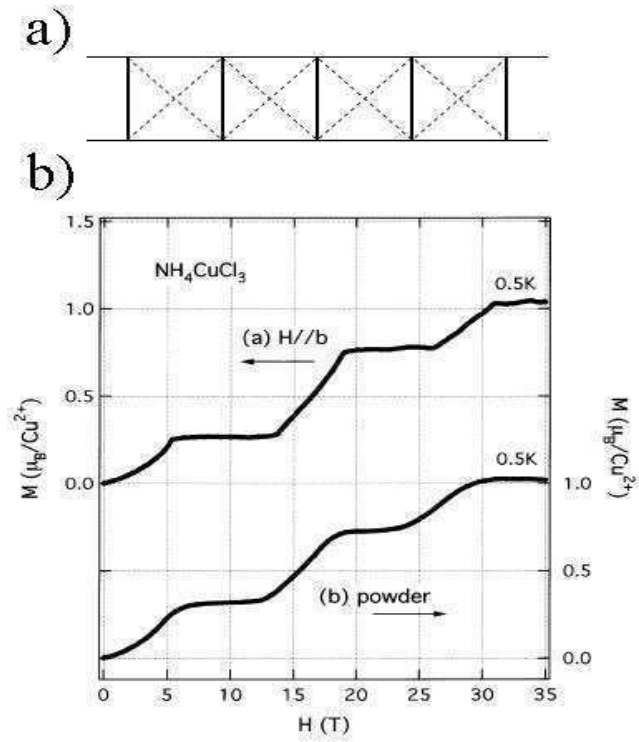


Figura 2.1: (a) Estrutura de escada. (b) Comportamento da magnetização ($\frac{m}{m_{sat}}$) em função do campo magnético externo (H), para o composto NH_4CuCl_3 , com platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{4}$ [62].

para o composto NH_4CuCl_3 . Notamos ainda que apesar de muito observados, estas estruturas de spins em forma de escada, apresenta um comportamento muito rico e poucos modelos são apresentados para estudar suas características. Para mais detalhes ver publicação [63].

2.2 Hamiltoniano Dimerizado

Trataremos o modelo de Ising com spin $S=1/2$ e $S=1$ em uma dimensão, com dimerização e anisotropia de íon-único e com a condição periódica de contorno que despreza a influência de borda dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{dim}} + \mathcal{H}^{\text{int}} + \mathcal{H}^{\text{zeeman}} + \mathcal{H}^{\text{ion}} \quad (2.1)$$

sendo

$$\mathcal{H}^{\text{dim}} = -J_F \sum_{i=1}^N (S_i^z \cdot \tau_i^z), \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}^{\text{int}} = J_A \sum_{i=1}^N (\tau_i^z \cdot S_{i+1}^z) \quad (2.3)$$

e

$$\mathcal{H}^{\text{zeeman}} = -\mu_B H \sum_{i=1}^N (S_i^z + \tau_i^z), \quad (2.4)$$

com

$$\mathcal{H}^{\text{ion}} = -D \sum_{i=1}^N [(S_i^z)^2 + (\tau_i^z)^2], \quad (2.5)$$

onde J_A e J_F são as interações antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente, S_i^z e τ_i^z são as componentes z dos operadores de spin $S=1/2$ no sitio i , μ_B é o magneton de Bohr e H é o campo magnético e D é a anisotropia de íon-único. Os termos \mathcal{H}^{dim} (termo dimerizado, que representa a interação entre os sítios internos da molécula), \mathcal{H}^{int} (termo de interação entre

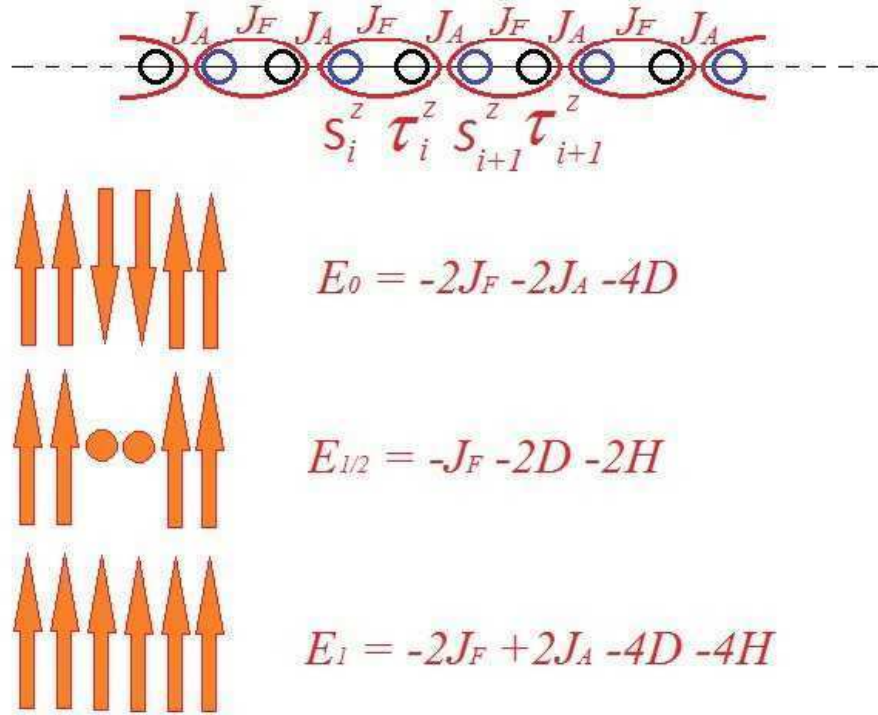


Figura 2.2: Diagrama esquemático das configurações de spins associadas aos platôs de $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 1$ e suas respectivas energias (E).

as moléculas), H^{zeeman} (termo de interação entre os spins dos sítios com o campo magnético externo) e H^{ion} (termo que considera a influência do spin sobre ele mesmo) somados compõem o Hamiltoniano do modelo. A figura representativa do Hamiltoniano é mostrada no diagrama 2.2.

Usaremos a técnica da matriz de transferência proposta por Kramers e Wannier [64], que é baseada no cálculo dos autovalores $\{\lambda_i\}$, determinados pela solução da equação secular

$$\det(W - \lambda I) = 0, \quad (2.6)$$

onde I é a matriz identidade 2×2 para $S=1/2$ e matriz identidade 3×3 para $S=1$ e W a matriz de Wannier, dada por

$$W = \begin{bmatrix} T(+, +) & T(+, -) \\ T(-, +) & T(-, -) \end{bmatrix}, \quad (2.7)$$

onde W é escrita para o spin $S = \frac{1}{2}$. A função canônica de partição é dada por

$$Z_N = \sum_{\{S_i\}} \exp[-\beta\mathcal{H}], \quad (2.8)$$

adotando as condições periódicas de contorno $S_{N+1} = S_1$. É interessante escrever a função de partição na forma

$$Z_N = \sum_{S_1, S_2, \dots, S_N} \prod_{i=1}^N T(S_i, S_{i+1}), \quad (2.9)$$

onde

$$T(S_i, S_{i+1}) = \exp \left\{ \beta J_F(S_i^z, \tau_i^z) - \beta J_A(\tau_i^z, S_{i+1}^z) + \beta \mu_B H(S_i^z + \tau_i^z) + \beta D[(S_i^z)^2 + (\tau_i^z)^2] \right\}. \quad (2.10)$$

Utilizando este formalismo matricial, é fácil perceber que a Eq. (2.9) para a função canônica de partição pode ser interpretada como o traço do produto de N matrizes (de transferência) idênticas, ou seja,

$$Z_N = \text{Tr}(W)^N. \quad (2.11)$$

Além disso, por construção, a matriz de transferência é simétrica e, portanto, diagonalizável por meio de uma transformação unitária, com $\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger$, e ainda $\mathbf{U}\mathbf{T}\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{D}$, onde \mathbf{D} é uma matriz diagonal. Portanto, a função canônica de partição pode ser escrita em termos dos autovalores da matriz de transferência,

$$Z_N = \text{Tr}(\mathbf{U}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{U})^N = \text{Tr}(\mathbf{D})^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (2.12)$$

onde λ_1 e λ_2 são dados pelas raízes da equação secular (2.6).

Calculando os elementos da matriz, reescreveremos a Eq. (2.7) na forma

$$W = \begin{bmatrix} 2exp(h)cosh(K + h - qK) & 2exp(h)cosh(K + h + qK) \\ 2exp(-h)cosh(-K + h - qK) & 2exp(-h)cosh(-K + h + qK) \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

para o caso onde $S=1/2$ e $D = 0$, pois para $S=1/2$ a anisotropia de íon-único não exerce influência, com $h = \mu_B\beta H$, $K = \beta J$, $q = \frac{J_A}{J_F}$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

As raízes são calculadas utilizando-se

$$\det \begin{bmatrix} T(+, +) - \lambda & T(+, -) \\ T(-, +) & T(-, -) - \lambda \end{bmatrix} = 0, \quad (2.14)$$

logo

$$\lambda^2 - [T(+, +) + T(-, -)]\lambda + [T(+, +)T(-, -) - T(+, -)T(-, +)] = 0. \quad (2.15)$$

Como sabemos, a solução desta equação é dada por

$$\lambda_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (2.16)$$

fazendo $a = 1$, $b = -[T(+, +) + T(-, -)]$ e $c = [T(+, +)T(-, -) - T(+, -)T(-, +)]$. Como as expressões para as raízes ficam muito longas, optamos por não apresentá-las explicitamente.

Agora, façamos o estudo do modelo para o spin $S = 1$. Teremos a seguinte estrutura para a matriz de Wannier,

$$W = \begin{bmatrix} T11 & T12 & T13 \\ T21 & T22 & T23 \\ T31 & T32 & T33 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T(+, +) & T(+, 0) & T(+, -) \\ T(0, +) & T(0, 0) & T(0, -) \\ T(-, +) & T(-, 0) & T(-, -) \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

Calculando

$$\det \begin{bmatrix} T11 - \lambda & T12 & T13 \\ T21 & T22 - \lambda & T23 \\ T31 & T32 & T33 - \lambda \end{bmatrix} = 0, \quad (2.18)$$

teremos o polinômio

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0, \quad (2.19)$$

onde

$$\begin{cases} a_1 = -(T_{11} + T_{22} + T_{33}) \\ a_2 = (-T_{11}T_{33} + T_{31}T_{13} + T_{21}T_{12} - T_{22}T_{33} - T_{11}T_{22} + T_{23}T_{32}) \\ a_3 = -T_{11}T_{22}T_{33} + T_{31}T_{13}T_{22} - T_{21}T_{32}T_{13} + T_{21}T_{12}T_{33} + T_{11}T_{23}T_{32} - T_{31}T_{12}T_{23} \end{cases} \quad (2.20)$$

As raízes da Eq. (2.19) são calculadas usando-se

$$Q = (3a_2 - a_1^2)/9 \quad (2.21)$$

$$R = (9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3)/54 \quad (2.22)$$

$$G = (R + \sqrt{Q^3 + R^2})^{1/3} \quad (2.23)$$

$$T = (R - \sqrt{Q^3 + R^2})^{1/3} \quad (2.24)$$

Vamos utilizar as soluções para o caso do discriminante $\Delta = Q^3 + R^2 < 0$, a partir do qual são obtidas soluções reais, essas soluções são dadas pelas seguintes expressões:

$$\lambda_1 = -a_1/3 - 2\sqrt{-Q} \cos(\theta/3) \quad (2.25)$$

$$\lambda_2 = -a_1/3 - 2\sqrt{Q} \cos(\theta/3 + 2\pi/3) \quad (2.26)$$

$$\lambda_3 = -a_1/3 - 2\sqrt{Q} \cos(\theta/3 + 4\pi/3) \quad (2.27)$$

sendo

$$\theta = \arccos(-R\sqrt{-Q^3}). \quad (2.28)$$

Os valores para os elementos da matriz de transformação são dados por

$$\left\{ \begin{array}{l} T(+, +) = \exp(-K + qK + 2p) + \exp(h + p) + \exp(K - qK + 2h + 2p) \\ T(+, 0) = \exp(-K + 2p) + \exp(h + p) + \exp(K + 2h + 2p) \\ T(+, -) = \exp(-K - qK + 2p) + \exp(h + p) + \exp(K + qK + 2h + 2p) \\ T(0, +) = \exp(qK - h + p) + 1 + \exp(-qK + h + p) \\ T(0, 0) = \exp(-h + p) + 1 + \exp(h + p) \\ T(0, -) = \exp(-qK - h + p) + 1 + \exp(qK + h + p) \\ T(-, +) = \exp(K + qK - 2h + 2p) + \exp(-h + p) + \exp(-K - qK + 2p) \\ T(-, 0) = \exp(K - 2h + 2p) + \exp(-h + p) + \exp(-K + 2p) \\ T(-, -) = \exp(K - qK - 2h + 2p) + \exp(-h + p) + \exp(-K + qK + 2p) \end{array} \right. \quad (2.29)$$

para o caso onde $S=1$, com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J_F$, $q = J_A/J_F$, $h = \beta \mu_B H$ e $p = \beta D$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Usando a propriedade do traço da matriz já diagonalizada, a função de partição $Z = \text{Tr}(W^N)$ pode ser escrita como a soma das N -ésimas potências dos autovalores $\{\lambda_i\}$ obtendo-se,

$$Z = \sum_i \lambda_i^N. \quad (2.30)$$

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), a energia livre, a magnetização e a susceptibilidade são expressas em termos do maior autovalor λ_{\max} ,

$$f = -\frac{T}{n} \ln \lambda_{\max}, \quad (2.31)$$

$$m = \frac{T}{n\lambda_{\max}} \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial H} \quad (2.32)$$

e

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{1}{\lambda_{\max}} \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial H} \right), \quad (2.33)$$

onde n é o número de sítios no cluster, T é a temperatura e H é o campo magnético aplicado.

O comportamento em T próximo de zero da magnetização em função do campo magnético para o modelo de Ising dimerizado com $S=1/2$ e fraca frustração ($\frac{J_A}{J_F} = 1$) é descrito na figura 2.3. Observamos que a partir de um campo característico, $H_c \approx J_F$, temos a saturação da magnetização. Na figura 2.4 apresentamos os resultados da susceptibilidade em função do campo magnético, onde observamos um pico acentuado que caracteriza o campo de saturação. Todos os gráfico foram obtido utilizando-se as equações analíticas determinadas pelo método da matriz de transferência, com auxílio de ferramentas computacionais.

O diagrama de fase que relaciona os valores de J_A/J_F com H_c/J_F do modelo de Ising dimerizado para com $S = 1/2$, prevê os platôs nas regiões mostradas na figura 2.5, nota-se que só há platô em $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1$.

Agora, considerando o comportamento da magnetização para o modelo de Ising dimerizado com $S=1$, onde observamos o surgimento do platô em $m/m_{sat} = 1/2$, para $D < 0$ e qualquer valor de $\frac{J_A}{J_F}$. Na figura 2.6 temos o caso de $\frac{J_A}{J_F} = 1.5$ e $\frac{D}{J_F} = -1.0$.

Para investigarmos melhor os campos críticos (H_c/J_F) podemos recorrer ao comportamento da susceptibilidade do modelo, figura 2.7 o que nos permite verificar claramente os valores dos campos $H_c/J_F = 1$ e $H_c/J_F = 2$, usando os valores de $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 1.5$. A figura 2.8 mostra o diagrama de fase H_c/J_F versus J_A/J_F , que mostra as regiões onde surgem os platôs $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 1$.

Podemos usar o diagrama da figura 2.2 para fazer previsões dos valores dos campos críticos H_c/J_F , usando-se valores de J_A/J_F e prevendo as transições dos gaps de spins no comportamento de platôs para valores de D/J_F . Usando as energias do diagrama esquemático podemos mostrar que para o caso em que $S = 1/2$, temos $\frac{H_c}{J_F} = \frac{J_A}{J_F}$, com este resultado vemos que a anisotropia de íon-único (D/J_F) não exerce influência no comportamento da magnetização de platô se $S = 1/2$ e para o caso em que $S = 1$, obtemos $\frac{H_{c1}}{J_F} = 0.5 + \frac{J_A}{J_F} + \frac{D}{J_F}$ e $\frac{H_{c2}}{J_F} = -0.5 + \frac{J_A}{J_F} - \frac{D}{J_F}$, o que mostra a influência da anisotropia de íon-único (D/J_F), assim para o

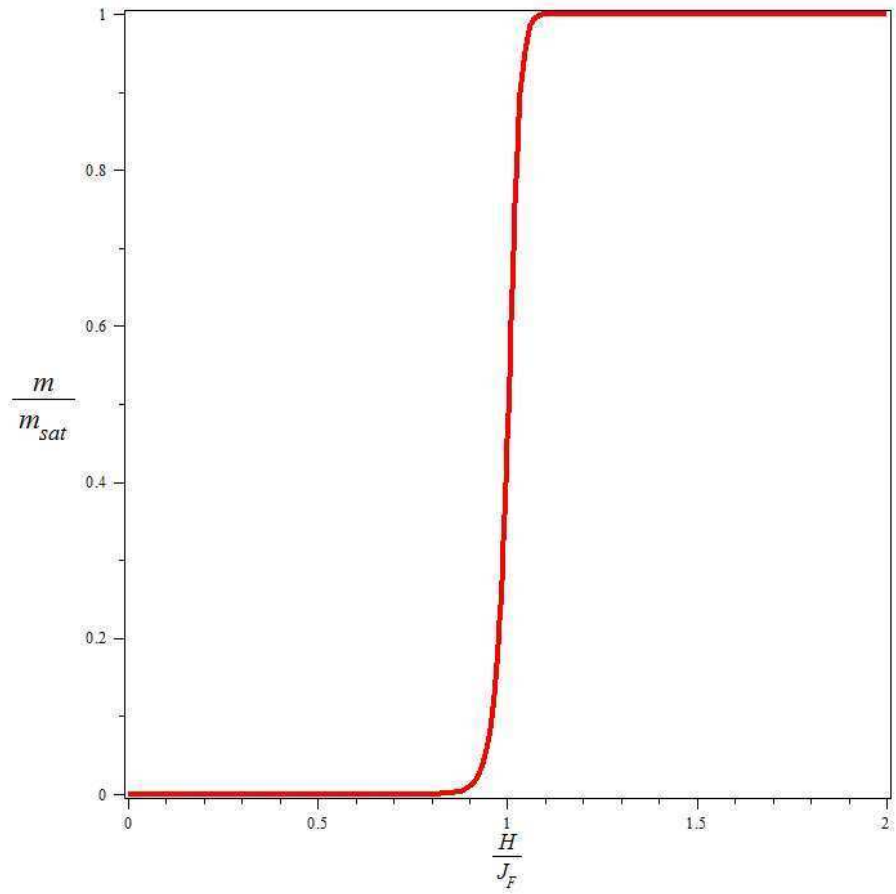


Figura 2.3: Magnetização em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1/2$ e $J_A/J_F = 1$, com platô em $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1$, para $D = 0$.

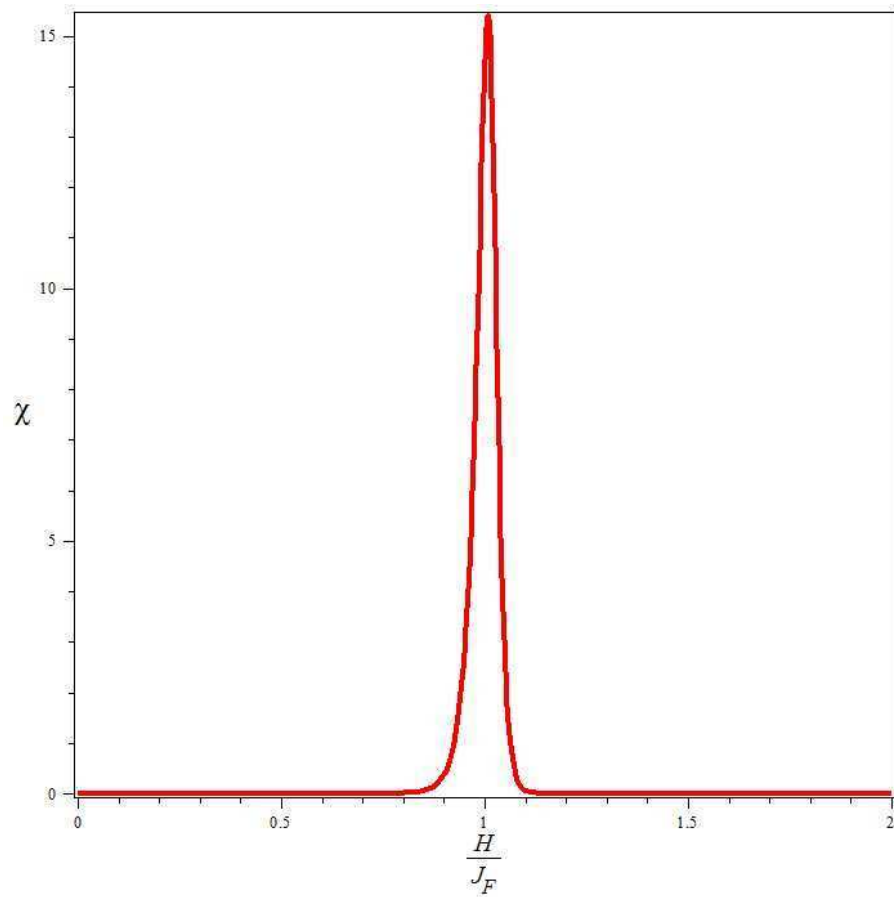


Figura 2.4: Susceptibilidade em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1/2$, para $J_A/J_F = 1$, e campo crítico $H/J_F = 1$, para $D = 0$.

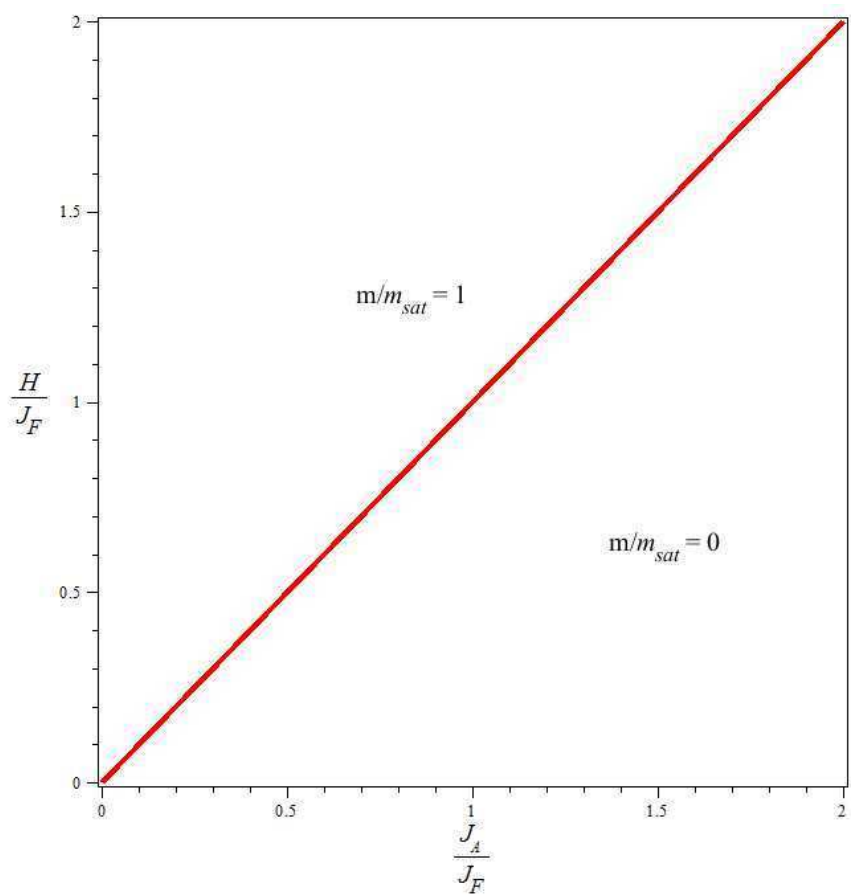


Figura 2.5: Diagrama de fase para os valores de H/J_F em função de J_A/J_F , com seus respectivos platôs $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1$.

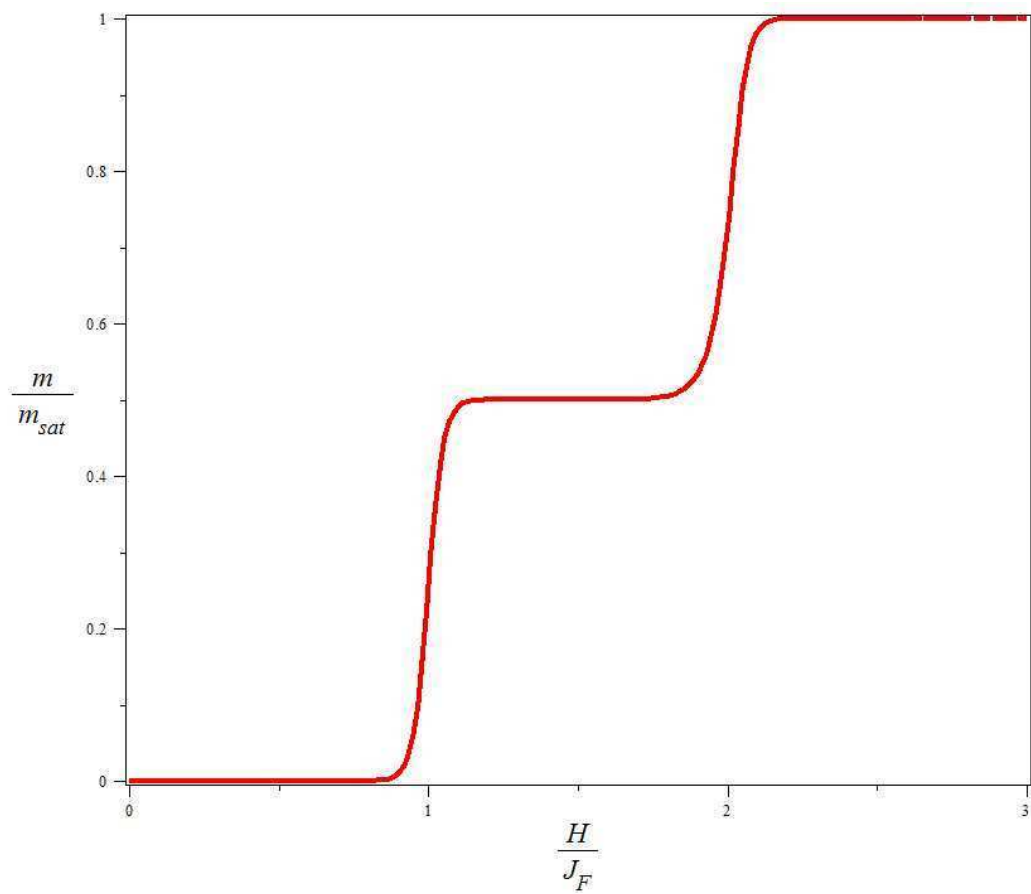


Figura 2.6: Magnetização em $T = 0$ em função do campo magnético externo do modelo de Ising dimerizado com $S = 1$ e $J_A/J_F = 1,5$, com platô em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$, e $m/m_{sat} = 1$, para $D = -1$.

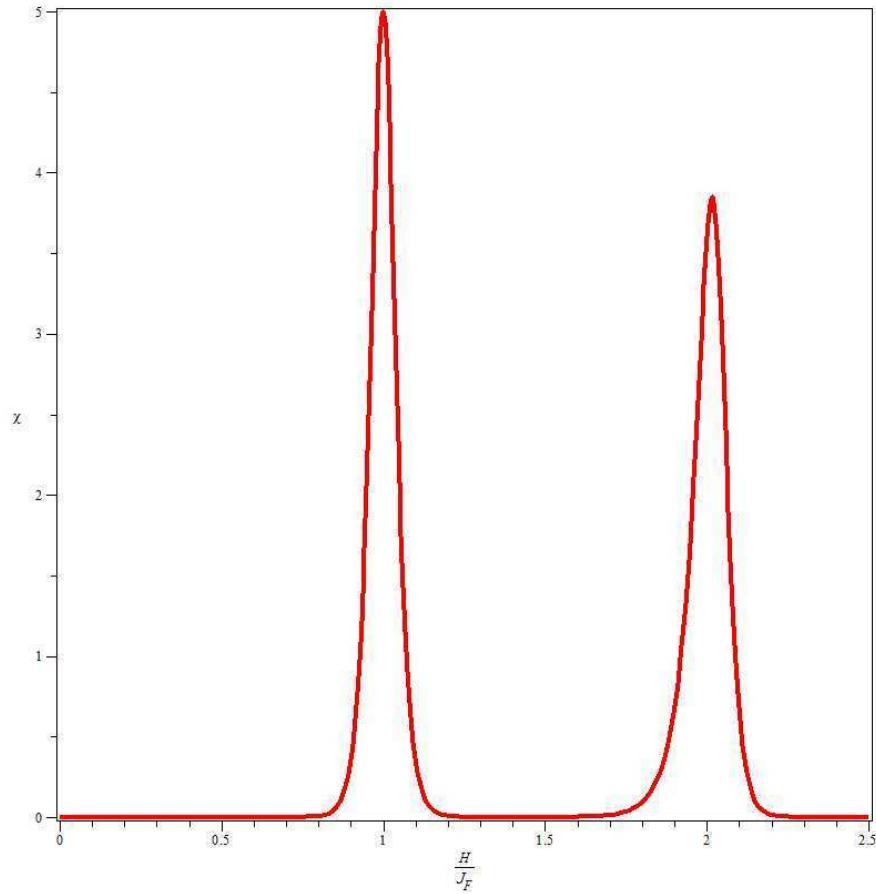


Figura 2.7: Comportamento da susceptibilidade em $T = 0$ em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 1$ e $H_{c2}/J_F = 2$, para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 1, 5$.

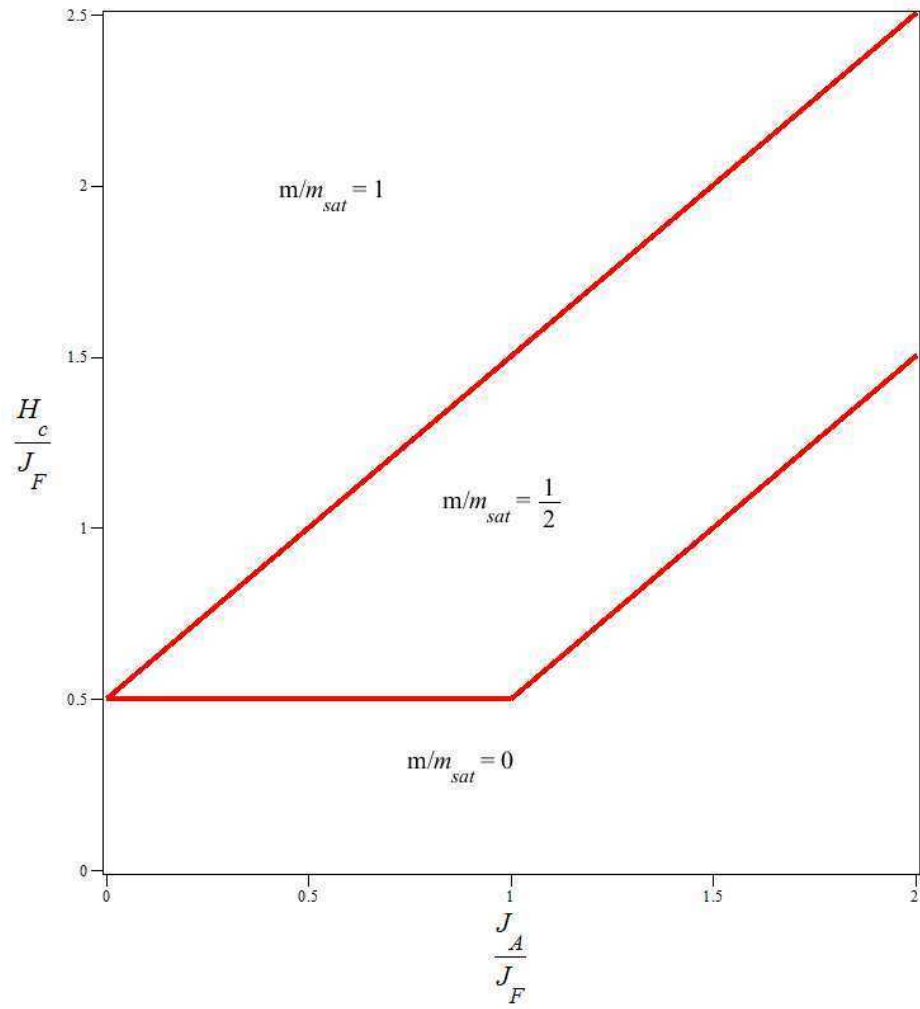


Figura 2.8: Diagrama de fase para o modelo de Ising dimerizado com campo magnético externo (H), anisotropia de íon-único ($D/J_F = -1$) e spin $S=1$, com as regiões dos platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 1$.

caso em que $D/J_F = -1$, obteremos $\frac{H_{c1}}{J_F} = \frac{J_A}{J_F} - 0.5$ e $\frac{H_{c2}}{J_F} = \frac{J_A}{J_F} + 0.5$, coincidindo com o comportamento mostrado na figura 2.7 e também na figura 2.8.

2.3 Modelo de Ising Quadrimerizado com Campo Magnético e Anisotropia de Íon-Único

Com este modelo tentaremos ampliar o aparecimento de platôs na magnetização, usando a conjectura de Haldane $\{Q(S-m) = \text{inteiro}\}$, podemos prevê um platô em $m/m_{sat} = 3/4$, considerando que $Q = 4$, $S = 1$ e $m/m_{sat} = 3/4$, substituindo na fórmula encontramos o valor inteiro 1.

Nosso modelo continua tendo a mesma estrutura do tratado na seção anterior, cujo Hamiltoniano será dado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{quadr} + \mathcal{H}^{int} + \mathcal{H}^{zeeman} + \mathcal{H}^{ion} \quad (2.34)$$

com

$$\mathcal{H}^{\text{dim}} = -J_F \sum_i (S_i^z \cdot \sigma_i^z + \sigma_i^z \cdot w_i^z + w_i^z \cdot \tau_i^z), \quad (2.35)$$

$$\mathcal{H}^{int} = J_A \sum_i (\tau_i^z \cdot S_{i+1}^z) \quad (2.36)$$

e

$$\mathcal{H}^{zeeman} = -\mu_B H \sum_i (S_i^z + \sigma_i^z + w_i^z + \tau_i^z), \quad (2.37)$$

e

$$\mathcal{H}^{ion} = -D \sum_i [(S_i^z)^2 + (\sigma_i^z)^2 + (w_i^z)^2 + (\tau_i^z)^2], \quad (2.38)$$

onde J_A e J_F são as interações antiferromagnética e ferromagnética, respectivamente, S_i^z , σ_i^z , w_i^z e τ_i^z são os operadores de spin $S=1$ no sítio i , μ_B é o magneton de Bohr e H é o campo magnético e D é a anisotropia de íon-único. Os termos \mathcal{H}^{quadr} (termo quadrimerizado, que representa a interação entre os sítios internos da molécula), H^{int} (termo de interação entre as moléculas), H^{zeeman} (termo de interação entre os spins dos sítios com o campo magnético externo) e H^{ion} (termo que considera a influência do spin sobre ele mesmo) somados compõem o Hamiltoniano do modelo.

Usando a técnica da matriz de transferência proposta por Kramers e Wannier, que é baseada no cálculo dos autovalores $\{\lambda_i\}$, determinados pela solução da equação secular

$$\det[W - \lambda I] = 0, \quad (2.39)$$

onde I é a matriz identidade 3×3 para $S=1$ e W a matriz de Wannier, dada por

$$W = \begin{bmatrix} T(+, +) & T(+, 0) & T(+, -) \\ T(0, +) & T(0, 0) & T(0, -) \\ T(-, +) & T(-, 0) & T(-, -) \end{bmatrix}, \quad (2.40)$$

As expressões do modelo são muito grandes e não é possível formatá-las neste trabalho, assim seguiremos com a análise dos resultados e apresentaremos as equações no apêndice A.

Usando a propriedade do traço da matriz já diagonalizada, a função de partição $Z = \text{Tr}(W^N)$ pode ser escrita como a soma das N -ésimas potências dos autovalores $\{\lambda_i\}$ obtendo-se,

$$Z = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^N. \quad (2.41)$$

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), a energia livre, a magnetização e a susceptibilidade são expressas em termos do maior autovalor λ_{\max} ,

$$f = -\frac{T}{n} \ln \lambda_{\max}, \quad (2.42)$$

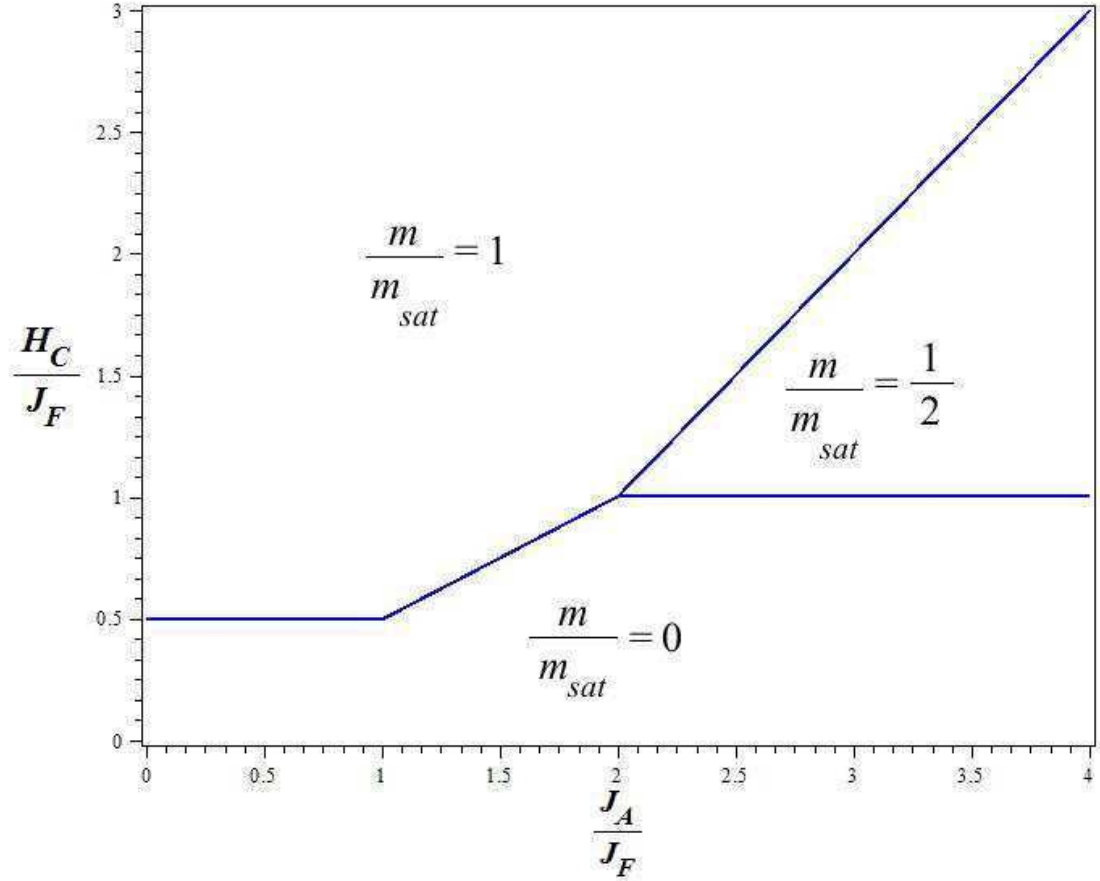


Figura 2.9: Diagrama de fase no plano $H - J_A$ para o modelo quadrimerizado para spin $S = \frac{1}{2}$ com anisotropia de íon-único $D = 0$, mostrando as regiões com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ e $m/m_{sat} = 1$.

$$m = \frac{T}{n\lambda_{\max}} \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial H} \quad (2.43)$$

e

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{1}{\lambda_{\max}} \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial H} \right), \quad (2.44)$$

onde n é o número de sítios do aglomerado.

Na figura 2.9 temos o diagrama de fase para o modelo de Ising quadrimerizado e

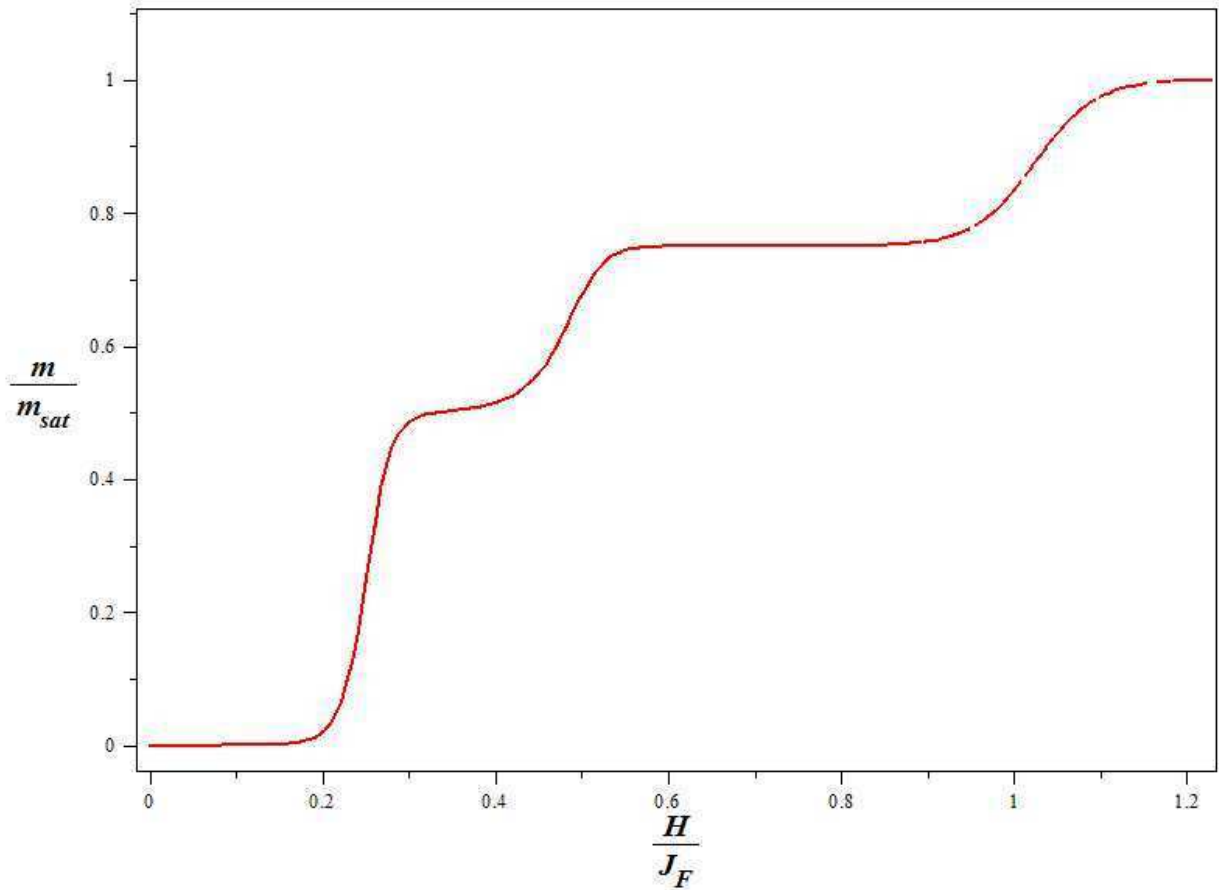


Figura 2.10: Comportamento da Magnetização, ($S = 1$) m/m_{sat} em função do campo magnético externo H/J_F , com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/2$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$, para $J_A/J_F = 1$ e $D/J_F = -1$.

anisotropia de íon-único $D = 0$, mostrando as regiões dos platôs. Neste caso notamos que o platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ aparece para valores maiores que $\frac{J_A}{J_F} = 2$, diferindo do modelo dimerizado.

O comportamento da magnetização m/m_{sat} em função do campo magnético externo H/J_F é descrito na figura 2.10,

observe-se o platô em $m/m_{sat} = 3/4$, que no modelo dimerizado não existe, podemos ainda verificar o comportamento da susceptibilidade para as mesmas condições, encontrando máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.25$, $H_{c2}/J_F \simeq 0.5$ e $H_{c3}/J_F \simeq 1$, conforme mostra a figura 2.11.

Podemos ainda observar que quando o platô em $m/m_{sat} = 1/2$ aparece, o platô em

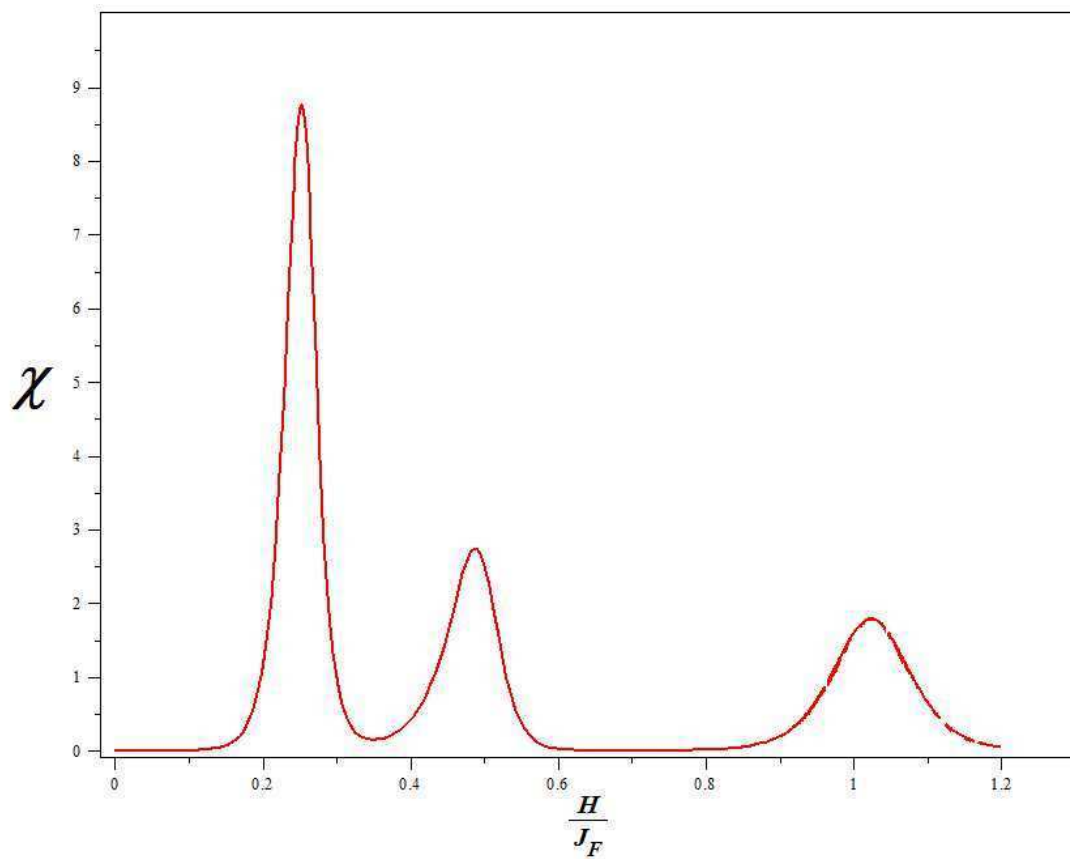


Figura 2.11: Comportamento da susceptibilidade ($S = 1$) em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.25$ e $H_{c2}/J_F = 0.5$, $H_{c3}/J_F \simeq 1$ para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 1$.

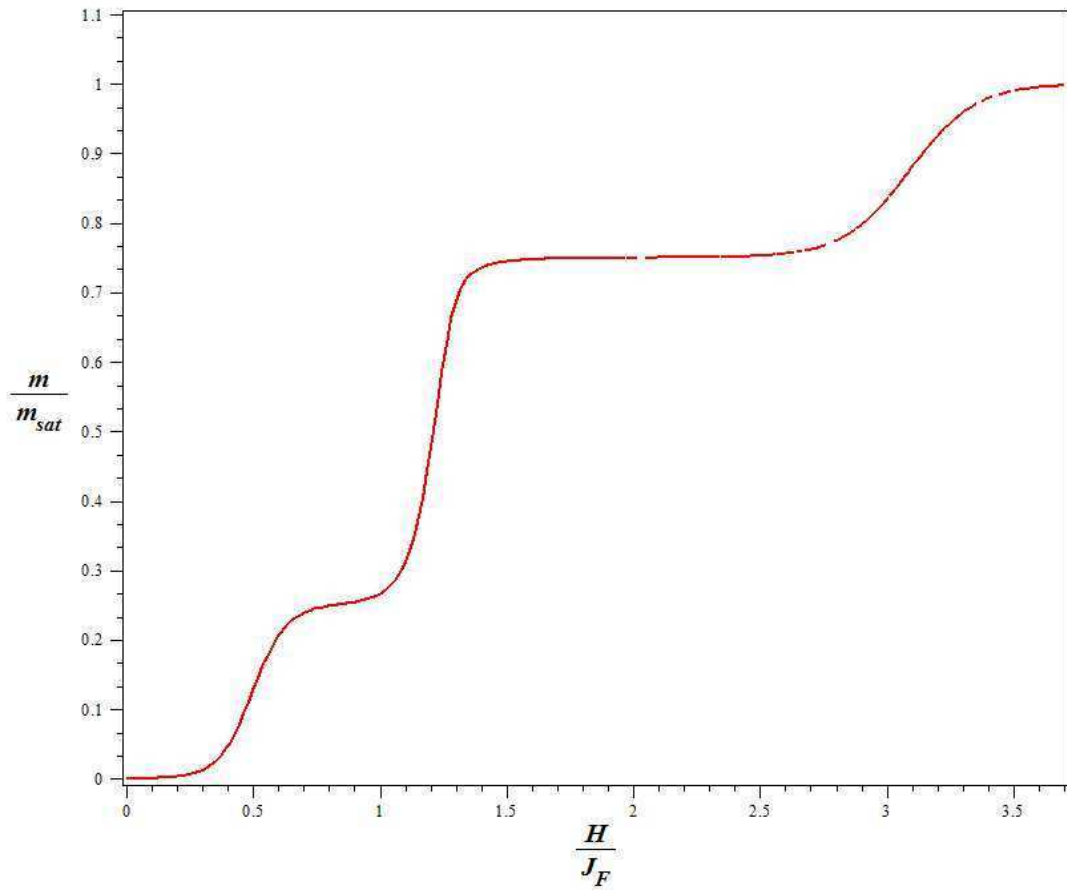


Figura 2.12: Comportamento da Magnetização ($S=1$) m/m_{sat} em função do campo magnético externo H/J_F , com platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$, para $J_A/J_F = 2$ e $D/J_F = -1$.

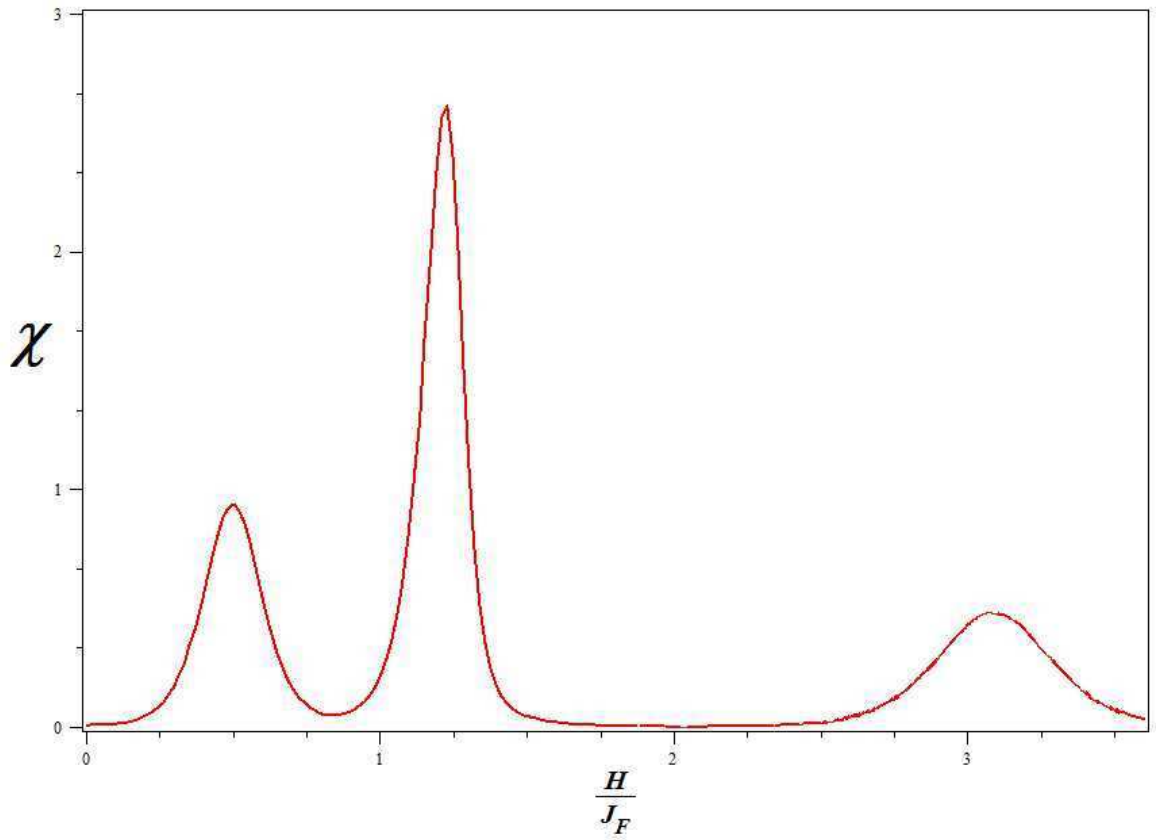


Figura 2.13: Comportamento da susceptibilidade em função do campo magnético externo, mostrando os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.5$ e $H_{c2}/J_F = 1.25$, $H_{c3}/J_F \simeq 3$ para $D/J_F = -1$ e $J_A/J_F = 3$.

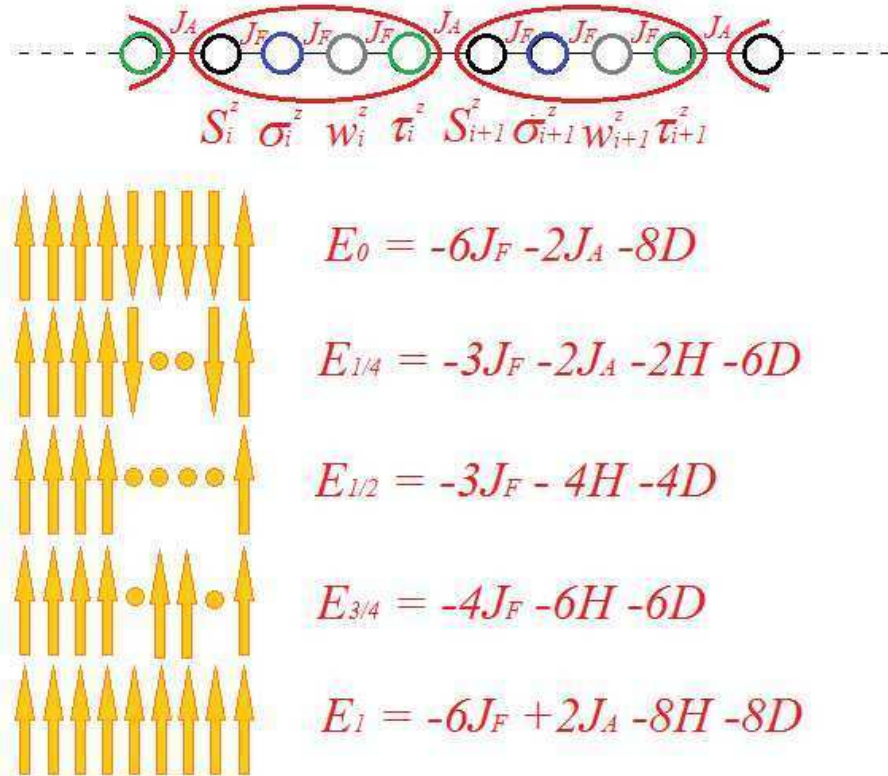


Figura 2.14: Diagrama esquemático das configurações de spins associadas aos platôs de $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 1/2$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$ e suas respectivas energia (E).

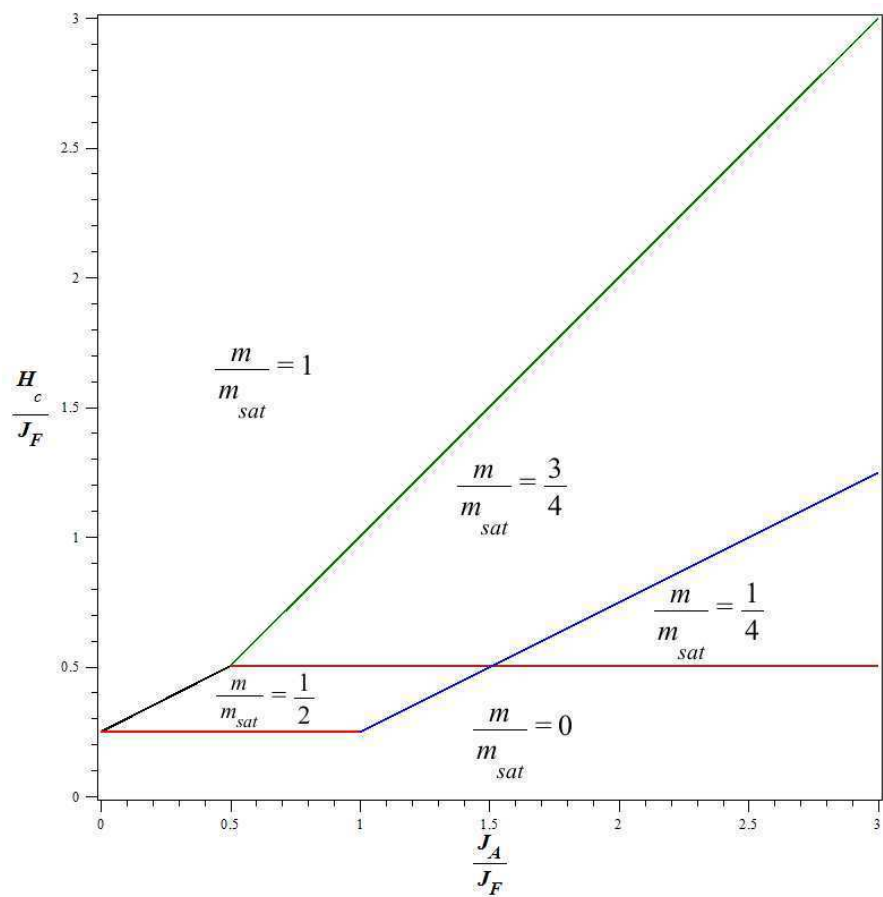


Figura 2.15: Diagrama de fase no plano H versus J_A/J_F ($S = 1$) para $D = -1$, com os diversos platôs do modelo $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 3/4$.

$m/m_{sat} = 1/4$ não é verificado. Tomemos então o valor $J_A/J_F = 2$ e $D/J_F = -1$, pela figura 2.12 podemos notar que agora só são verificados os platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = 1/4$, $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$. O comportamento da susceptibilidade apresenta os máximos nos campos críticos $H_{c1}/J_F = 0.5$, $H_{c2}/J_F = 1.25$ e $H_{c3}/J_F \simeq 3$, com $J_A/J_F = 3$ e $D/J_F = -1$, conforme mostra a figura 2.13.

Podemos usar o diagrama da figura 2.14 para fazer previsões dos valores dos campos críticos H_c/J_F , usando-se valores de J_A/J_F e prevendo as transições dos gaps de spins no comportamento de platôs para valores de D/J_F . Usando as energias do diagrama esquemático podemos mostrar que para o caso em que $S = 1$ no modelo quadrimerizado, $\frac{H_c}{J_F} = 0.75 + 0.5\frac{J_A}{J_F} + \frac{D}{J_F}$ para a transição entre $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1/2$. Para a transição entre $m/m_{sat} = 0$ e $m/m_{sat} = 1/4$, $\frac{H_c}{J_F} = 1.5 + \frac{D}{J_F}$. Para a transição entre $m/m_{sat} = 1/2$ e $m/m_{sat} = 3/4$, $\frac{H_c}{J_F} = -0.5 - \frac{D}{J_F}$. Na transição entre $m/m_{sat} = 1/4$ e $m/m_{sat} = 3/4$, $\frac{H_{c1}}{J_F} = -0.25 + 0.5\frac{J_A}{J_F}$ e finalmente para a transição entre $m/m_{sat} = 3/4$ e $m/m_{sat} = 1$, $\frac{H_c}{J_F} = -1 + \frac{J_A}{J_F} - \frac{D}{J_F}$, o que mostra a influência da anisotropia de íon-único (D/J_F), figura 2.15.

O modelo é muito bom para descrever o comportamento qualitativo de sistemas magnéticos que apresentam comportamento de platô em $m/m_{sat} = 1/2$, $m/m_{sat} = 1/4$ e $m/m_{sat} = 3/4$, como no caso de moléculas com estrutura pirocloro.

Notamos que o modelo prevê os platôs observados no compostos NH_4CuCl_3 , $KCuCl_3$ e $TlCuCl_3$, mostrando que o valor do spin e da anisotropia de íon-único são decisivos para o aparecimento dos platôs desejados.

Capítulo 3

FRUSTRAÇÃO NA REDE KAGOMÉ

3.1 Considerações Iniciais

Recentemente, antiferromagnetos frustrados geometricamente têm sido estudados e se mostram uma nova classe de materiais que exibem novos estados em baixas temperaturas [65]. Em geral, a unidade elementar nestes sistemas é baseada numa estrutura cristalina com uma célula elementar triangular figura 3.1, que impossibilita satisfazer todas as interações antiferromagnéticas, ocasionando, assim, o fenômeno da **frustração**.

Um importante resultado experimental associado à rede kagomé é observado para o composto conhecido como volborthite $\{\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ [66], que é um sólido cristalino antiferromagnético bidimensional com íons Cu^{2+} distribuídos ao longo da rede kagomé estudado desde o século XVIII. A figura 3.2 mostra o comportamento da magnetização com platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{6}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$, e na figura 3.3 temos o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética deste composto, com um alto valor para o fator de frustração $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$.

Um importante resultado recente foi obtido por Yoshida e colaboradores [67,68], onde utilizando a técnica da ressonância magnética nuclear (RMN), rastreamos diversas fases associadas ao volborthite mencionado, com transição de fase em 1K, como podemos ver na figura

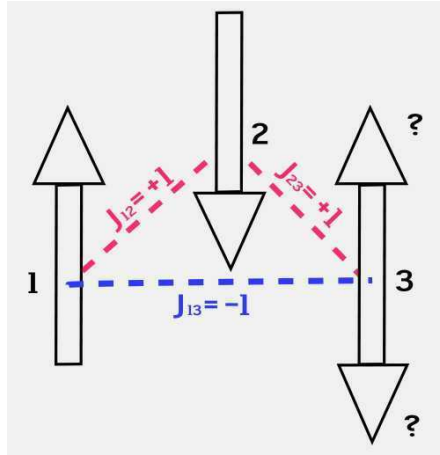


Figura 3.1: Unidade elementar na forma triangular com interação antiferromagnética representando geometricamente o fenômeno de frustração.

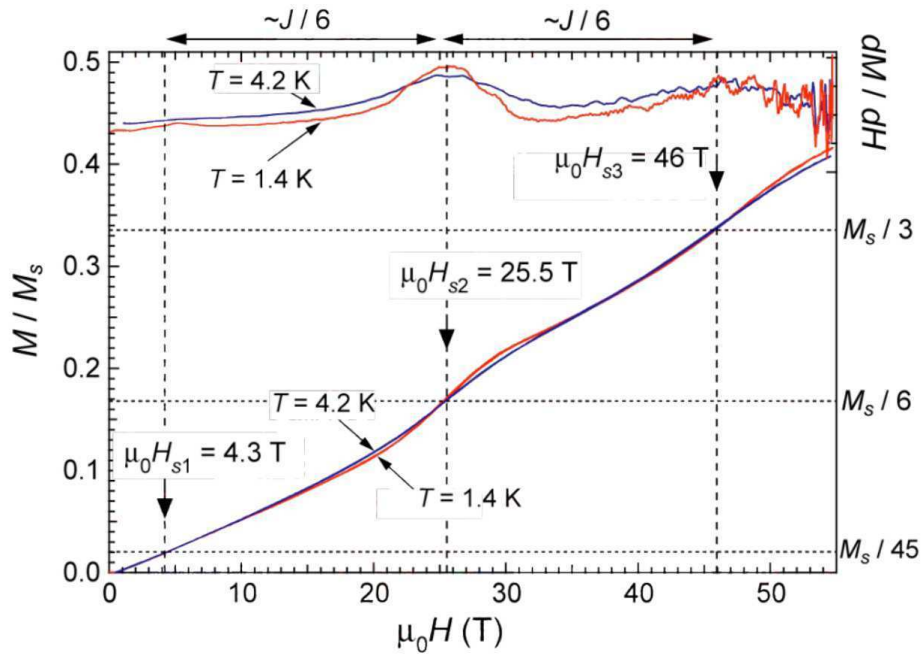


Figura 3.2: Comportamento da Magnetização (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo ($\mu_0 H$) para o composto volborthite com platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{6}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ [66]. No gráfico os platôs são identificados pelo pico na curva de $\frac{dM}{dH}$.

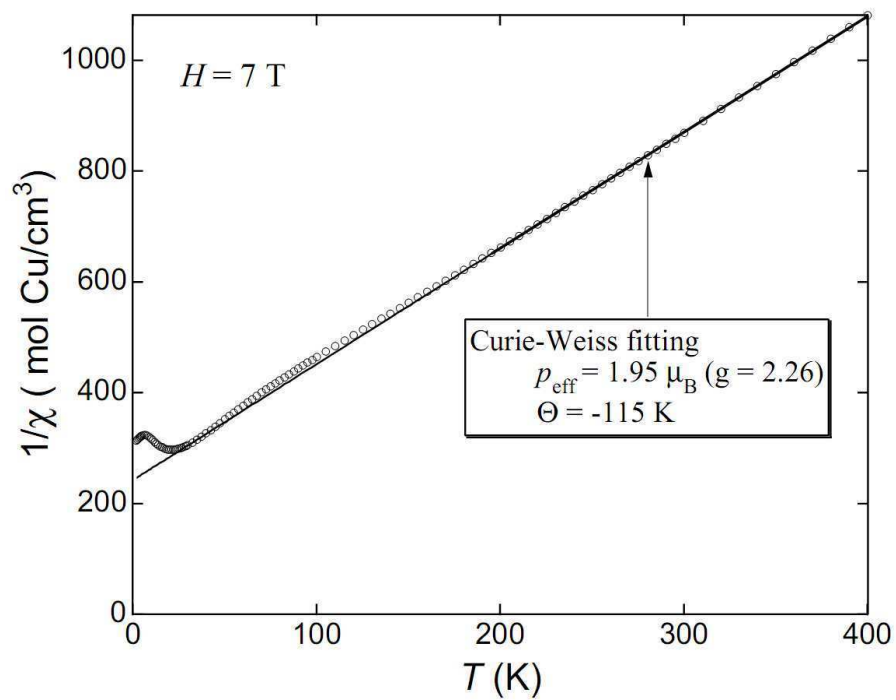


Figura 3.3: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura (T) para o composto volborthite [66].

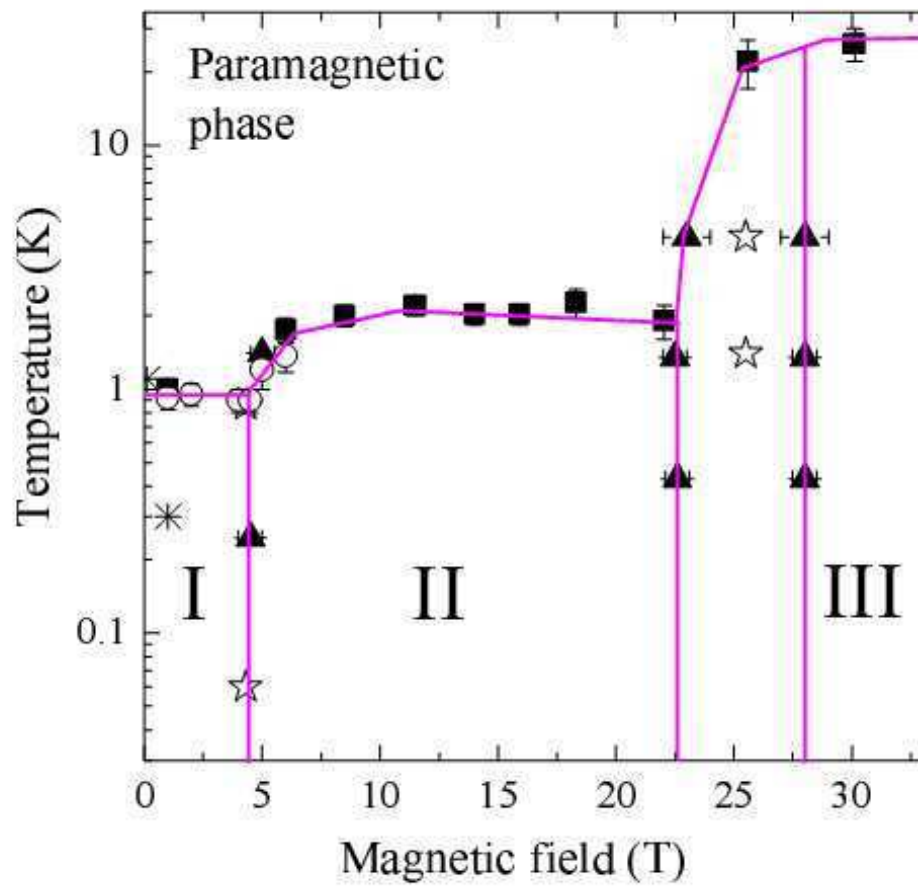


Figura 3.4: Diagrama de fase da temperatura em função do campo magnético externo para o composto volborthite com fases magnéticas desconhecidas [67,68].

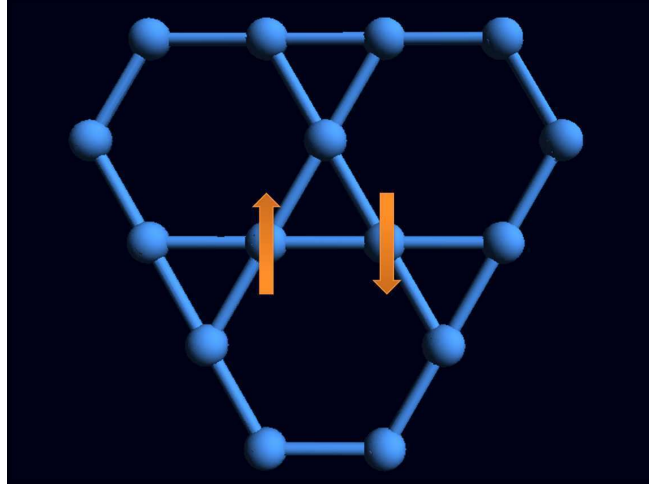


Figura 3.5: Representação da unidade elementar e seus primeiros e segundos vizinhos na rede Kagomé.

3.4. A estrutura destas fases ainda é desconhecida, e o nosso trabalho apresenta um possível estado, que acreditamos estar relacionado a fase I, mostrada na figura citada.

3.2 Modelo e Formalismo

Estudaremos a seguir as propriedades termodinâmicas do modelo de Heisenberg antiferromagnético anisotrópico de spin $\frac{1}{2}$ numa rede kagomé, que é descrito pelo seguinte Hamiltoniano;

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[(1 - \Delta) \left(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) + S_i^z S_j^z \right], \quad (3.1)$$

onde $J > 0$ é a interação de troca, $\Delta \in [0, 1]$ é o parâmetro de anisotropia, onde $\Delta = 0$ e 1 correspondem aos limites Heisenberg isotrópico e Ising, respectivamente, S_i^ν ($\nu = x, y, z$) é o operador de spin de Pauli no sítio i e a soma é feita sobre os primeiros vizinhos da rede Kagomé.

Para calcular as propriedades termodinâmicas vamos usar como ponto de partida a relação usada por Sá Barreto e Fittipaldi [69]

$$\langle \{n\} O_n \rangle = \left\langle \{n\} \frac{\text{Tr}_{\{n\}} [O_n e^{-\beta \mathcal{H}_n}]}{\text{Tr}_{\{n\}} e^{-\beta \mathcal{H}_n}} \right\rangle, \quad (3.2)$$

onde H_n é o Hamiltoniano dado pela Eq. (3.1) para um aglomerado Ω finito com N spins, $\{n\}$ é qualquer operador que não contenha sítios do aglomerado Ω , O_n é um operador pertencente ao aglomerado Ω , $\text{Tr}_{\{n\}}$ é o traço parcial sobre as variáveis de spins do aglomerado Ω e $\langle \dots \rangle$ representa a média estatística no ensemble canônico.

Para estudar uma rede frustrada, tipo a rede kagomé da figura 3.5, não precisamos dividir o sistema em subredes, como é feito na rede quadrada com interações entre primeiros e segundos vizinhos [70]. Devemos primeiramente, mostrar que a magnetização $m = \langle S_1^z \rangle$ deve ser nula usando o presente formalismo.

A fim de ilustração, vamos considerar o Hamiltoniano Eq. (3.1) para um aglomerado com dois spins que será dado por

$$\mathcal{H}_2 = J[(1 - \Delta)(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) + S_1^z S_2^z] + a_1 S_1^z + a_2 S_2^z, \quad (3.3)$$

sendo

$$a_p = J \sum_{\vec{\delta}_p} \sigma_{p+\vec{\delta}_p}, \quad (3.4)$$

onde $\vec{\delta}_p$ é o vetor primeiro vizinho do sítio $p (= 1, 2)$.

Usando a Eq. (3.3) na Eq. (3.2), podemos mostrar que a magnetização por sítio é dada por

$$m = \left\langle \frac{\partial}{\partial x_1} \ln Z_2 \right\rangle, \quad (3.5)$$

sendo

$$Z_2 = \text{Tr}_{\{1,2\}} e^{-\beta \mathcal{H}_2} = \sum_{p=1}^4 e^{\lambda_p}, \quad (3.6)$$

onde $x_i = \beta a_i$, $\{\lambda_p\}$ são os autovalores do operador $-\beta \mathcal{H}_2$ que será escrito na base dos spins $\{S_1^z, S_2^z\}$, ou seja, na base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$. Diagonalizando o Hamiltoniano dado pela Eq. (3.3), encontramos a função de partição

$$Z_2 = 2e^{-K} \cosh \beta(a_1 + a_2) + 2e^K \cosh \beta \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + 4J^2(1 - \Delta)^2}. \quad (3.7)$$

Substituindo a Eq. (3.7) na Eq. (3.5) obtemos

$$m = \left\langle \frac{\sinh(x_1 + x_2) + \frac{x_1+x_2}{W} e^{2K} \sinh W}{\cosh(x_1 + x_2) + e^{2K} \cosh W} \right\rangle \quad (3.8)$$

sendo

$$W = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}. \quad (3.9)$$

Definindo a função $g(X, Y)$ por

$$g(X, Y) = \left\langle \frac{\sinh(X + Y) + \frac{X+Y}{W} e^{2K} \sinh W}{\cosh(X + Y) + e^{2K} \cosh W} \right\rangle \quad (3.10)$$

onde $W = \sqrt{(X - Y)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}$. Usando a propriedade $e^{aD_x + bD_y} g(X, Y) = g(X + a, Y + b)$, onde $D_\mu = \frac{\partial}{\partial \mu}$ ($\mu = X, Y$), a Eq. (3.8) pode ser reescrita na forma

$$m = \langle e^{-x_1 D_x - x_2 D_y} \rangle g(X, Y)|_{X, Y=0} \quad (3.11)$$

ou

$$m = \left\langle e^{-K \sum_{\vec{\delta}_1} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z D_x - K \sum_{\vec{\delta}_2} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z D_y} \right\rangle g(X, Y)|_{X, Y=0}. \quad (3.12)$$

Desenvolvendo os somatórios da exponencial na Eq. (3.12) em produtórios, e usando a identidade de spins $\frac{1}{2}$ [71], $e^{\alpha \sigma_i^z} = \cosh \alpha + \sigma_i^z \sinh \alpha$ [$(\sigma_i^z)^2 = 1$], ficaremos com

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1}^{z-1} (\alpha_x - \sigma_{1-\vec{\delta}_1}^z \beta_x) \cdot \prod_{\vec{\delta}_2}^{z-1} (\alpha_x - \sigma_{2-\vec{\delta}_2}^z \beta_y) \right\rangle g(X, Y)|_{X, Y=0}, \quad (3.13)$$

onde $\alpha_\mu = \cosh K D_\mu$ e $\beta_\mu = \sinh K D_\mu$ são os operadores funções hiperbólicas. A razão dos produtórios terem $z - 1$ termos, deve-se ao fato que cada sítio da rede contém $z (= 4)$ primeiros vizinhos, e como temos um par de interações no aglomerado, devemos excluir este sítio que está presente no primeiro termo da Eq. (3.3) através da interação spin-spin.

Uma análise cuidadosa na Eq. (3.13) evidencia logo a presença de dois tipos de vizinhos

expressos através dos produtórios $\prod_{\vec{\delta}_1}^{z-1}$ e $\prod_{\vec{\delta}_2}^{z-1}$. Dependendo da topologia da rede os spins \vec{S}_1 e \vec{S}_2 do aglomerado podem admitir vizinhos comuns (z'), como mostrado na figura 3.5 para a rede kagomé que tem $z = 4$ e $z' = 1$. Assim sendo, a Eq. (3.13) ficará reescrita na forma

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1}^{z-z'-1} \left(\alpha_x - \sigma_{1-\vec{\delta}_1}^z \beta_x \right) \cdot \prod_{\vec{\delta}_2}^{z-z'-1} \left(\alpha_y - \sigma_{2-\vec{\delta}_2}^z \beta_y \right) \cdot \prod_{\vec{\delta}}^{z'} \left(\alpha_{xy} - \sigma_{\vec{\delta}}^z \beta_{xy} \right) \right\rangle g(X, Y)|_{X, Y=0}, \quad (3.14)$$

onde $\alpha_{xy} = \cosh K(D_x + D_y)$ e $\beta_{xy} = \sinh K(D_x + D_y)$ e $\vec{\delta}$ é o vetor primeiro vizinho comum. Em particular, desenvolvemos a Eq. (3.14) para a rede kagomé ($z = 4, z' = 1$) e desejamos mostrar que $m = 0$ para $T > 0$, resultado esperado devido ao fenômeno da frustração. O lado direito da eq. (3.14) envolve um conjunto de termos, após expandidos, de funções de correlação de muitas partículas, gerando um conjunto infinito de equações acopladas, tornando o problema intratável. Resultado semelhante acontece no formalismo da função de Green de Zubarev, onde algum tipo de desacoplamento é aplicado.

Numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike [72]) vamos desacoplar as funções de correlação entre spins por

$$\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle, \quad (3.15)$$

com $i \neq j \neq \dots \neq m \neq n$. Aplicando esta aproximação na Eq. (3.14), ficaremos

$$m = (\alpha_x - m\beta_x)^{z-z'-1} (\alpha_y - m\beta_y)^{z-z'-1} (\alpha_{xy} - m\beta_{xy})^{z'} g(X, Y)|_{X, Y=0}. \quad (3.16)$$

Sendo $g(-X, -Y) = -g(X, Y)$ uma função ímpar, podemos mostrar que qualquer operador par $\hat{\varphi}_{par}(X, Y)$ aplicado na função $g(X, Y)$ nos limites $X, Y = 0$ dá resultado nulo, restando apenas potências ímpares. Expandindo a equação 3.16 para ($z = 4, z' = 1$), teramos

$$m = A_1 m + A_3 m^3 + A_5 m^5 \quad (3.17)$$

sendo

$$A_p = \frac{1}{p!} \left(\frac{d^p \Lambda(m)}{dm^p} \right)_{m=0} \quad (3.18)$$

e

$$\Lambda(m) = (\alpha_x - m\beta_x)^2 (\alpha_y - m\beta_y)^2 (\alpha_{xy} - m\beta_{xy}) g(X, Y)|_{X, Y=0} \quad (3.19)$$

geram-se os coeficientes através de recursos computacionais.

Resolvendo numericamente a Eq. (3.17), para qualquer valor de anisotropia $\Delta \in [0, 1]$, mostramos que $m(T) = 0$ para $T > 0$ e $m(0) = 1$, confirmando, assim, o resultado esperado, que é ausência de ordem de longo-alcance para modelos de spins fortemente frustrados. Vamos agora adicionar um campo magnético externo H na direção do eixo z , ficando o Hamiltoniano reescrito na forma

$$\hat{H} = J \left[(1 - \Delta) \left(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) + S_i^z S_j^z \right] + H \sum_i S_i^z \quad (3.20)$$

Para aglomerado com dois spins, o hamiltoniano 3.3 ficará reescrito apenas com modificação para os coeficientes $\tilde{a}_p \rightarrow a_p + L$, onde $L = \beta H$.

Segundo o mesmo procedimento da técnica do operador diferencial no caso $L = 0$, obtemos uma expressão para a equação de estado do tipo dada pela eq. (3.16), ou seja,

$$m = (\alpha_x - m\beta_x)^{z-z'-1} (\alpha_y - m\beta_y)^{z-z'-1} (\alpha_{xy} - m\beta_{xy})^{z'} \tilde{g}(X, Y)|_{X, Y=0}, \quad (3.21)$$

sendo

$$\tilde{g}(X, Y) = \left\langle \frac{\sinh(X + Y + 2L) + \frac{X+Y}{W} e^{2K} \sinh W}{\cosh(X + Y + 2L) + e^{2K} \cosh W} \right\rangle, \quad (3.22)$$

onde $W = \sqrt{(X - Y)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}$.

Note que agora a função $\tilde{g}(X, Y)$ não tem paridade definida, assim sendo, usando $z = 4$ e $z' = 1$ teremos uma expansão completa para a equação de estado do tipo

$$m = A_0 + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3 + A_4 m^4 + A_5 m^5. \quad (3.23)$$

onde os coeficientes A_p ($p = 0$ a 5) são obtidos usando recursos computacionais, assim como calculamos anteriormente para $H = 0$, e depois calculamos os valores da magnetização em função de T , H e Δ (usamos a técnica do cálculo de raízes Newton-Raphson).

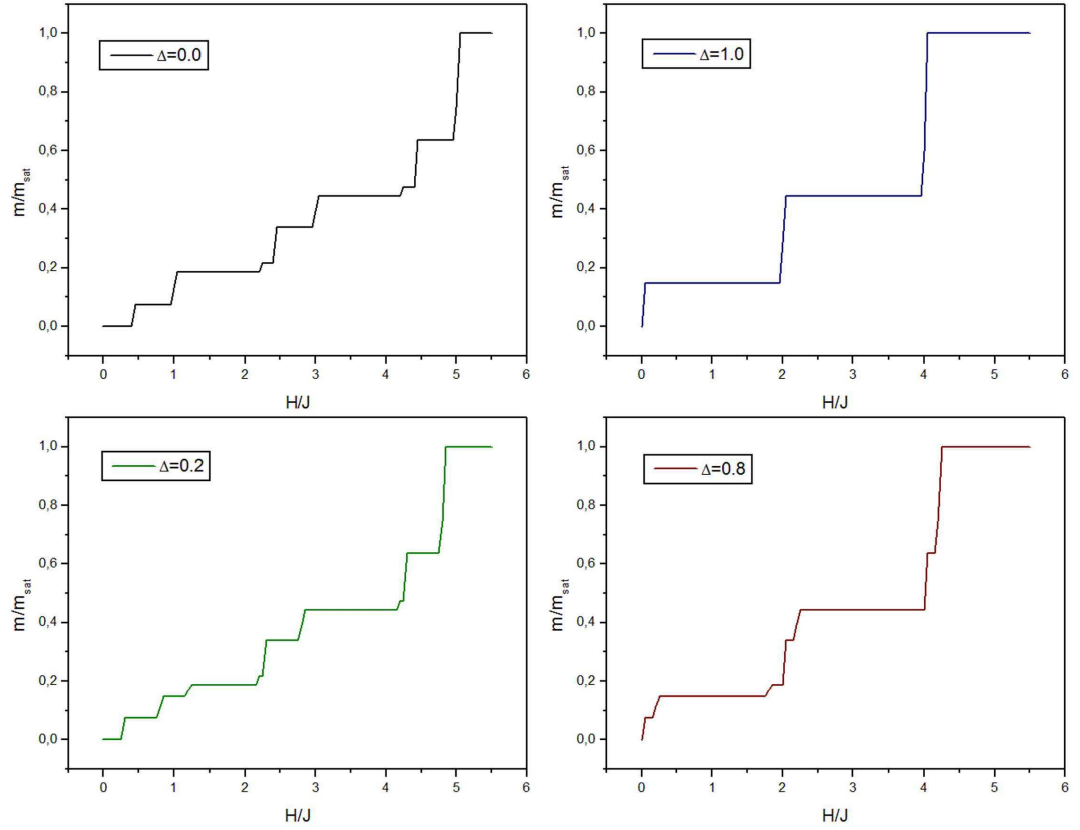


Figura 3.6: Gráfico da Magnetização (m/m_{sat}) em função do Campo Magnético externo (H/J), para o modelo de Heisenberg antiferromagnético puro, com valores da anisotropia $\Delta = 0.0$, $\Delta = 0.2$, $\Delta = 0.8$ e $\Delta = 1.0$, com platôs em $m/m_{sat} \simeq \frac{1}{7}$, $m/m_{sat} = \frac{3}{7}$, $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$.

Neste ponto, podemos estudar o comportamento de platô para a magnetização e verificar o aparecimento dos gaps de spins para o caso puro. Se observarmos a figura 3.6 podemos notar que como nosso núcleo em análise possui 7 (sete) sítios, a figura 3.6 nos permite visualizar

os platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{7}$ e $m/m_{sat} = \frac{3}{7}$ para $\Delta = 1.0$ (Ising). Além destes platôs temos ainda o aparecimento dos platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$, para o valores de anisotropia $\Delta = 0.0$ (Heisenberg isotrópico) e também para $\Delta = 0.8$, o que no leva a concluir que quanto mais próximo do regime de Heisenberg isotrópico, melhor a visualização dos platôs típicos da célula triangular $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$, $m/m_{sat} = 1$. Podemos verificar ainda um deslocamento dos platôs com o aumento da anisotropia.

Como vemos, o modelo de Heisenberg permite um número maior de platôs, que o modelo de Ising, claramente pelo fato do sistema Heisenberg possuir uma quantidade maior de configurações de spin. Derivando a Eq. (3.23) com relação ao campo magnético, obtemos a susceptibilidade magnética χ , ou seja,

$$\chi = A_1\chi + 2A_2m\chi + 3A_3m^2\chi + 4A_4m^3\chi + 5A_5m^4\chi + \tilde{A}_0 + \tilde{A}_1m + \tilde{A}_2m^2 + \tilde{A}_3m^3 + \tilde{A}_4m^4 + \tilde{A}_5m^5 \quad (3.24)$$

Portanto,

$$\chi = \frac{F(m)}{1 - G(m)}, \quad (3.25)$$

sendo

$$F(m) = \tilde{A}_0 + \tilde{A}_1m + \tilde{A}_2m^2 + \tilde{A}_3m^3 + \tilde{A}_4m^4 + \tilde{A}_5m^5 \quad (3.26)$$

e

$$G(m) = A_1 + 2A_2m + 3A_3m^2 + 4A_4m^3 + 5A_5m^4, \quad (3.27)$$

definindo

$$\tilde{A}_p = \frac{1}{p} \left(\frac{d^p \Lambda^*}{dm^p} \right)_{m=0}, \quad (3.28)$$

e

$$\Lambda^* = (\alpha_x - m\beta_x)^2(\alpha_y - m\beta_y)^2(\alpha_{xy} - m\beta_{xy})h(X, Y)|_{X,Y=0} \quad (3.29)$$

onde

$$h(X, Y) = 2\beta \left\{ \frac{1 + e^{2K} \left[\cosh W \cos(X + Y + 2L) - \frac{(X-Y)}{W} \sinh W \sinh(X + Y + 2L) \right]}{[\cosh(X + Y + 2L) + e^{2K} \cosh W]^2} \right\}. \quad (3.30)$$

Do ponto de vista experimental, a susceptibilidade a campo nulo ($H=0$) dado pela eq. (3.25) pode ser comparada com o composto $S_rG_{a12}O_{19}$ [73]. Usando aproximação da constante de acoplamento (CCA), que equivale a aproximação de Bethe-Peierls, Garcia e Huber [74] mostraram na região de baixas temperaturas (estudaram o limite $\Delta = 0$), e que para certo intervalo de diluição este comportamento anômalo desaparece.

Vamos investigar a influência quântica (Δ) sobre este possível comportamento anômalo. No limite de campo nulo temos $m = 0$, portanto a susceptibilidade, Eq. (3.25), ficará reduzida na forma

$$\chi_0 = \frac{\tilde{A}_0}{1 - A_1}. \quad (3.31)$$

Resolvendo numericamente a Eq. 3.31, encontramos um comportamento para χ_0 em função da temperatura, para $\Delta = 0$ (limite de Heisenberg isotrópico) mostrado na figura 3.7, que apresenta um ponto de máximo. Variando o parâmetro de anisotropia Δ (efeito quântico), observamos que para $\Delta > 0.8$ a susceptibilidade χ_0 apresenta um comportamento tipo Curie-Weiss ($\chi_0 \sim \frac{1}{T}$), enquanto que para $0 \leq \Delta < 0.8$, temos a presença do ponto de máximo em baixas temperaturas, mostrando ser este efeito de origem quântica, não devido apenas a presença da frustração presente na rede da Kagomé.

Na figura 3.8 podemos observar o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) a campo nulo em função da temperatura (T/J) com um levantamento da curva ocasionado pelo aumento da frustração do modelo, que é medida pela grandeza $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$. Devemos destacar que a degenerescência do estado fundamental do modelo de Ising é bem menor

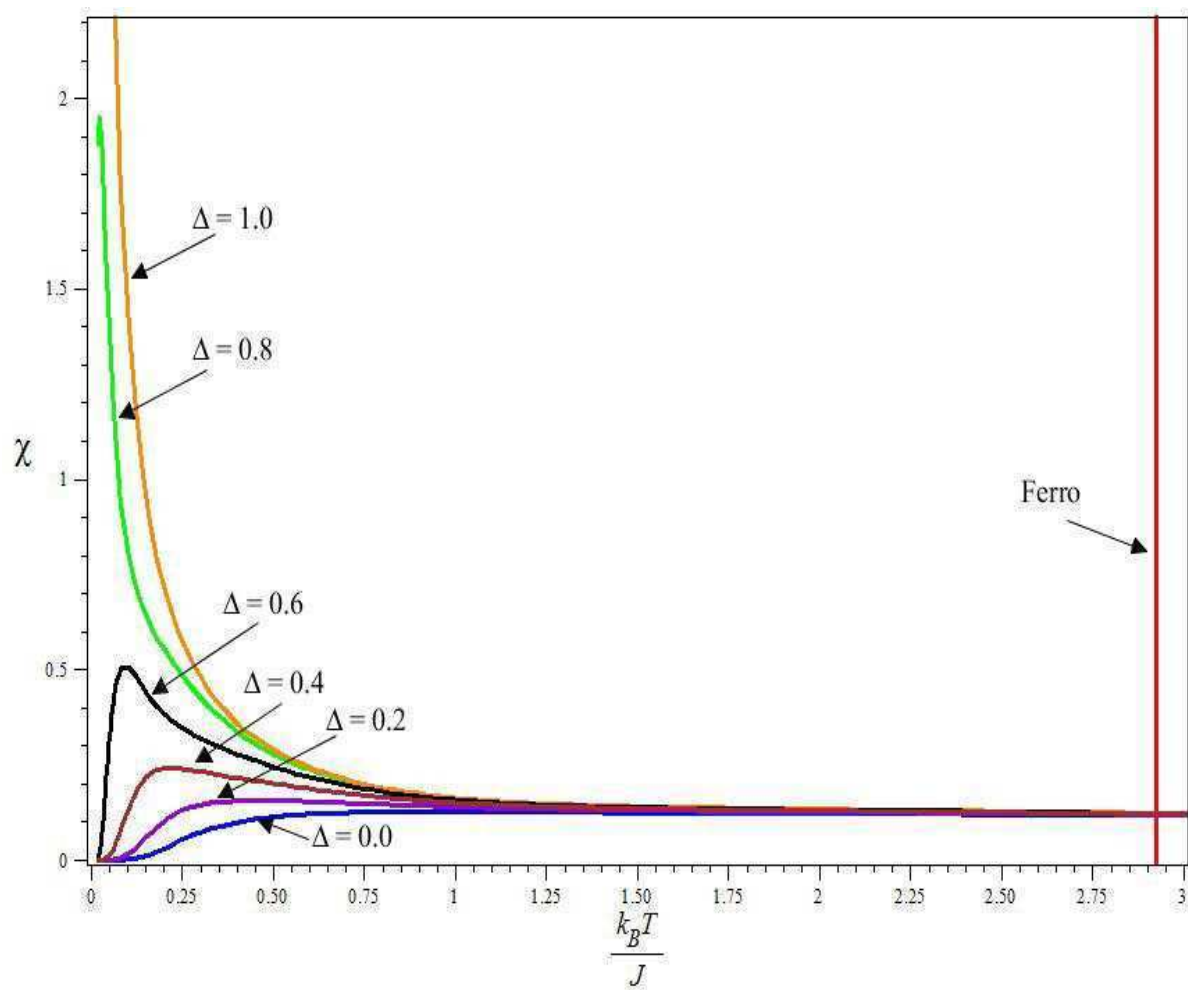


Figura 3.7: Susceptibilidade a campo magnético nulo em função da temperatura para o modelo se Heisenberg anisotrópico na rede frustrada Kagomé.

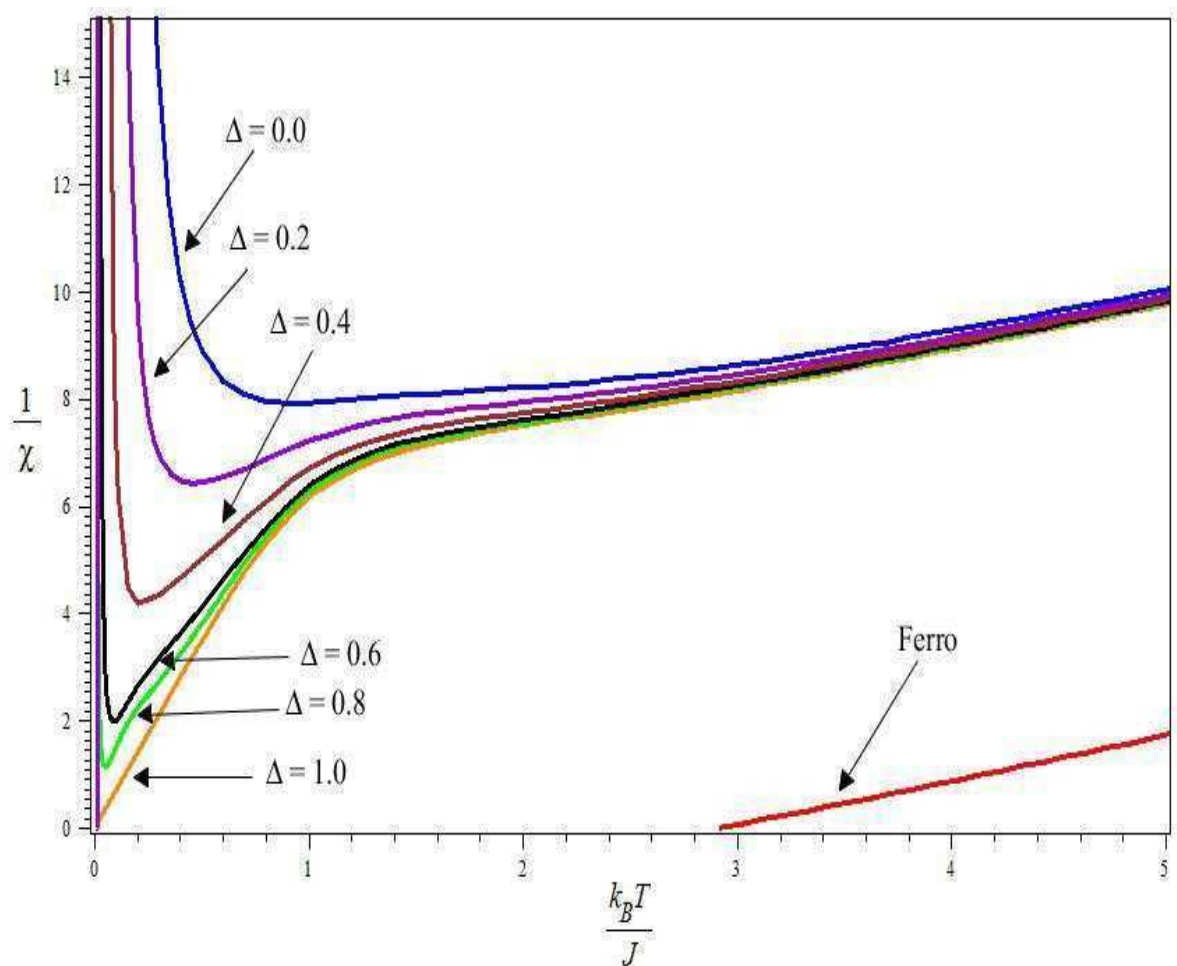


Figura 3.8: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética $\left(\frac{1}{\chi}\right)$ em função da temperatura (T/J) para diversos valores da anisotropia, destacando $\Delta = 0.0$ (caso Heisenberg) e $\Delta = 1.0$ (caso Ising). A curva foi truncada para melhor observação do comportamento frustrado do modelo.

que no modelo de Heisenberg, o que explica o comportamento da curva citada e caracteriza uma maior frustração para o modelo de Heisenberg isotrópico ($f = 7, 31$) em relação ao modelo de Ising ($f = 4, 87$), lembrando ainda, que os valores encontrados são obtidos através do programa origin 7.0 e que o gráfico está truncado para uma melhor visualização deste comportamento. Como podemos perceber, a temperatura crítica para o caso ferromagnético encontrada é $\frac{k_B T_C}{J} = 2,923$, em concordância com resultados obtidos em trabalhos anteriormente publicados.

3.3 Modelo de Ising com Três Sub-redes

Neste ponto do estudo da rede Kagomé, trataremos o modelo de Ising antiferromagnético com campo magnético externo descrito pelo hamiltoniano dado

$$-\beta\mathcal{H}_{AF}^3 = -K(S_1^z S_2^z + S_1^z S_3^z + S_2^z S_3^z) + X S_1^z + Y S_2^z + Z S_3^z + L(S_1^z + S_2^z + S_3^z), \quad (3.32)$$

sendo

$$\left\{ \begin{array}{l} X = -K \sum_{\delta_1=1,2} \sigma_{1+\delta_1}^z \\ Y = -K \sum_{\delta_2=5,6} \sigma_{2+\delta_2}^z \\ Z = -K \sum_{\delta_3=3,4} \sigma_{3+\delta_3}^z \end{array} \right. \quad (3.33)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J$ e $L = \beta H$, figura 3.9.

A função de partição do modelo de Ising para spin meio ($S = \frac{1}{2}$) é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_3 = & 2e^{(-3K)} \cosh(3L + X + Y + Z) + 2e^{(K)} [\cosh(L + X + Y - Z) + \\ & + \cosh(L + X - Y + Z) + \cosh(L - X + Y + Z)]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

As magnetizações de sub-redes são definidas segundo as relações abaixo

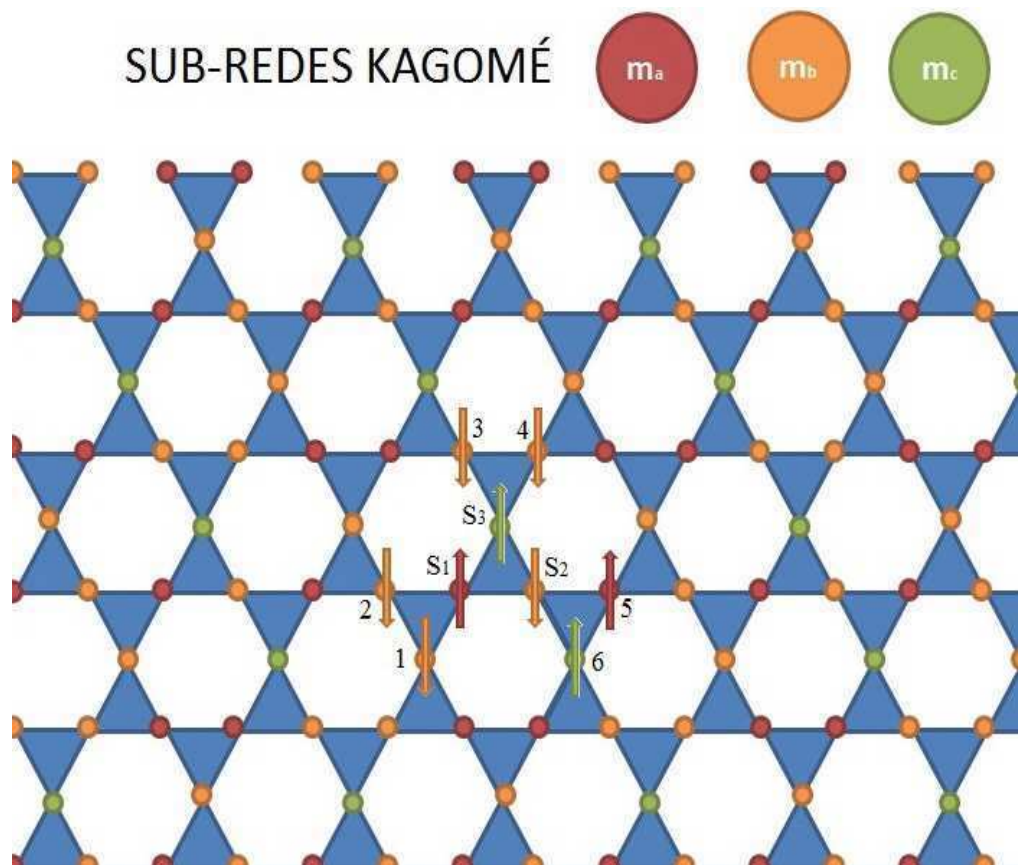


Figura 3.9: Diagrama esquemático do estado fundamental para o modelo de Ising com três sub-redes na rede Kagomé.

$$m_A = \langle S_1^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_1^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle, \quad (3.35)$$

$$m_B = \langle S_2^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_2^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Y} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle, \quad (3.36)$$

e

$$m_C = \langle S_3^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_3^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Z} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle. \quad (3.37)$$

Após algumas manipulações algébricas, obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} m_A = \frac{F_{AN}}{F_D} \\ m_B = \frac{F_{BN}}{F_D} \\ m_C = \frac{F_{CN}}{F_D} \end{array} \right. \quad (3.38)$$

sendo

$$F_{AN} = e^{(-3K)} \sinh(3L + X + Y + Z) + e^{(K)} [\sinh(L + X + Y - Z) + \sinh(L + X - Y + Z) - \sinh(L - X + Y + Z)], \quad (3.39)$$

$$F_{BN} = e^{(-3K)} \sinh(3L + X + Y + Z) + e^{(K)} [\sinh(L + X + Y - Z) - \sinh(L + X - Y + Z) + \sinh(L - X + Y + Z)], \quad (3.40)$$

$$F_{CN} = e^{(-3K)} \sinh(3L + X + Y + Z) + e^{(K)} [-\sinh(L + X + Y - Z) + \sinh(L + X - Y + Z) + \sinh(L - X + Y + Z)], \quad (3.41)$$

e

$$F_D = e^{(-3K)} \cosh(3L + X + Y + Z) + e^{(K)} [\cosh(L + X + Y - Z) + \cosh(L + X - Y + Z) + \cosh(L - X + Y + Z)]. \quad (3.42)$$

Definindo a função

$$m_\mu = G_\mu(X, Y, Z) \quad (3.43)$$

com $\mu = A, B, C$, generalizando a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$e^{a_1 D_X + a_2 D_Y + a_3 D_Z} G_\mu(X, Y, Z) = G_\mu(X + a_1, Y + a_2, Z + a_3), \quad (3.44)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = X, Y, Z$) é o operador diferencial. Aplicando a Eq. (3.43) na Eq. (3.44), ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização da subrede A

$$m_A = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1=1,2} \exp[-K D_X \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_2=5,6} \exp[-K D_Y \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_3=3,4} \exp[-K D_Z \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^z] \right\rangle G_A(X, Y, Z)|_{X=Y=Z=0}. \quad (3.45)$$

Assim, após usarmos a identidade de van der Waerdan $\exp(\phi \sigma_i) = \cosh(\phi) + \sigma_i \sinh(\phi)$, com $\sigma_i = \pm 1$ e ainda, numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike) $\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle$, ficamos com

$$m_A = [(\alpha_x - m_B \beta_x)^2 \cdot (\alpha_y - m_A \beta_y) \cdot (\alpha_y - m_C \beta_y) \cdot (\alpha_z - m_B \beta_z)^2] G_A(X, Y, Z)|_{X=Y=Z=0}, \quad (3.46)$$

com $\alpha_\nu = \cosh(K D_\nu)$ e $\beta_\nu = \sinh(K D_\nu)$, com $\nu = x, y$ e z . O procedimento é análogo para as magnetizações das demais sub-redes.

Usando a equação acima para a fase *uud* (spins *up-up-down*), podemos definir $m_A = m_C = m_1$ e $m_B = m_2$, além disso faremos

$$\begin{cases} m = \frac{1}{3}(m_A + m_B + m_C) \\ m_s = \frac{1}{3}(m_A - m_B + m_C) \end{cases}, \quad (3.47)$$

com m a magnetização total por sítio e m_s a magnetização alternada, substituindo as definições de m_1 e m_2 nas Eqs. (3.47), o que nos dá

$$\begin{cases} m_1 = \frac{3}{4}(m + m_s) \\ m_2 = \frac{3}{2}(m - m_s) \end{cases} . \quad (3.48)$$

Escrevendo a função da magnetização das subredes encontramos

$$\begin{cases} m_A = \sum_{i=0}^6 A_i m_s^i \\ m_B = \sum_{i=0}^6 B_i m_s^i \\ m_C = \sum_{i=0}^6 C_i m_s^i \end{cases} , \quad (3.49)$$

onde A_i , B_i e C_i são coeficientes que dependem de m , H e T .

Substituindo as Eqs. (3.49) nas Eqs. (3.47), ficaremos com

$$m = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^9 (A_i + B_i + C_i) m_s^i \right] \quad (3.50)$$

e

$$m_s = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^9 (A_i - B_i + C_i) m_s^i \right] , \quad (3.51)$$

no limite $m_s = 0$, encontramos a temperatura de Neel como uma função do campo, figura 3.9,

através das expressões

$$m = \frac{1}{3} [(A_0 + B_0 + C_0)] \quad (3.52)$$

e

$$1 = \frac{1}{3} [(A_1 - B_1 + C_1)] . \quad (3.53)$$

Resolvendo simultaneamente as Eqs. (3.52) e (3.53), encontramos $T_N(H)$, cujo diagrama de fase está mostrado na figura 3.10. Iremos notar que a curva não adota os padrões comuns observados na rede triangular. Na região $0 < H < 1$, o comportamento da curva é

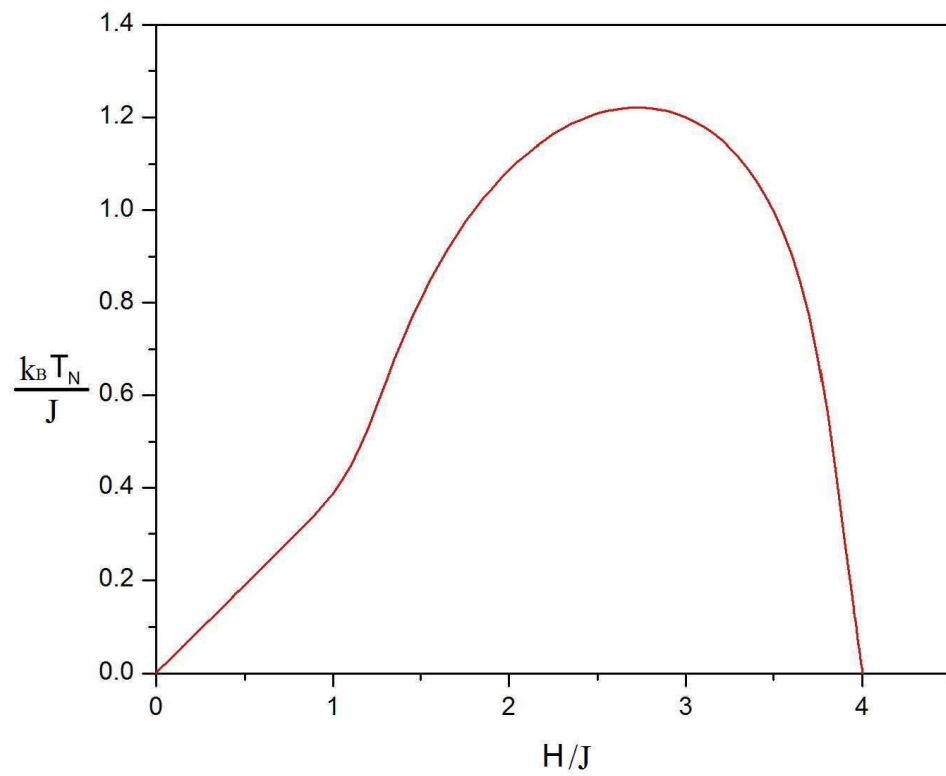


Figura 3.10: Diagrama de fase no plano $T - H$ do modelo de Ising numa rede Kagomé.

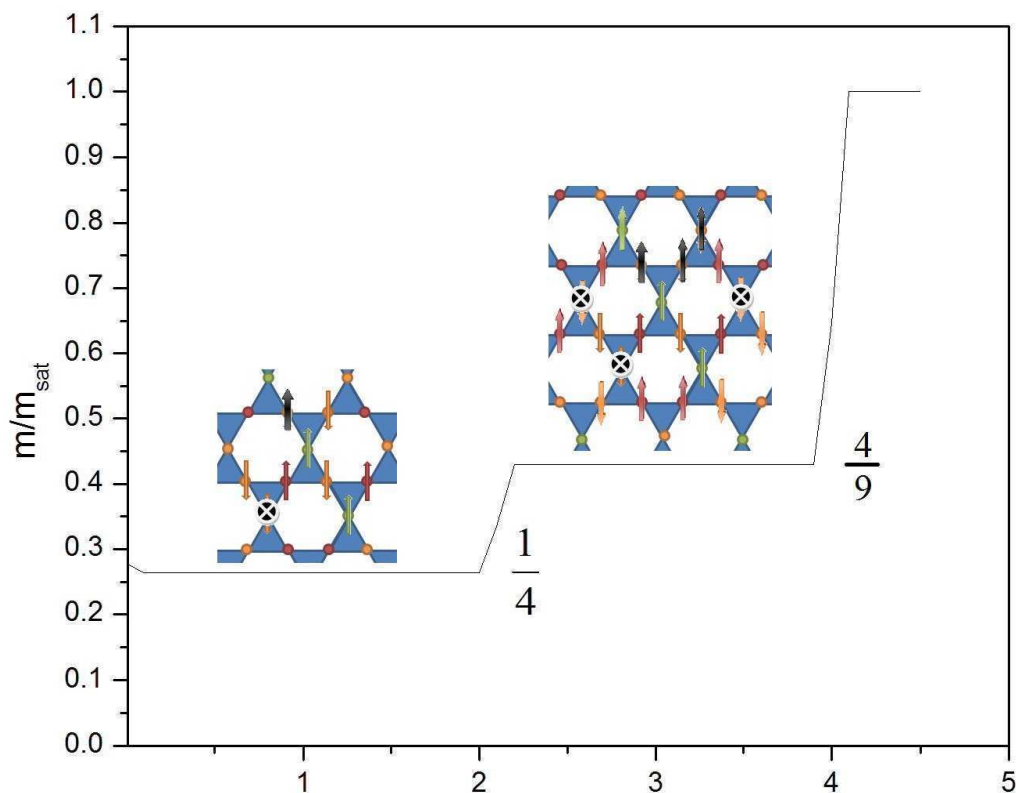


Figura 3.11: Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo apresentando platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{4}{9}$ para o modelo de Ising na rede kagomé.

praticamente uma reta, passando a ter a forma curva típica observada na transição de fase da rede triangular. A fase estudada não tem um ordenamento bem definido, visto que realizando uma translação de um triângulo (célula) para outro, a configuração não se repete. Observamos ainda que o campo crítico máximo que separa a fase estudada da fase paramagnética vale $\frac{H_{C2}}{J} = 4$.

Resolvendo simultaneamente as Eqs. (3.50) e (3.51), encontramos a magnetização em função do campo magnético externo, com platôs em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ com largura de $0 \leq H/J \leq 2$ e $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{4}{9}$ com largura de $2 < H/J \leq 4$, saturando em $H/J > 4$ conforme mostrado na figura 3.11, que como vimos limita a fase estudada com a fase paramagnética.

Como uma forma de compreendermos o comportamento da magnetização, verificamos que para o núcleo de spins envolvidos no efeito temos que dos nove spins um dos spins da

sub-rede B se encontra muito frustrado não contribuido para a magnetização de platô em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ e um outro spin da sub-rede B muda de sentido com a presença do campo magnético externo. Para a magnetização de platô igual a $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{4}{9}$, verificamos que para visualizarmos a configuração adequada tínhamos que ampliar o número de spins do núcleo envolvido na magnetização e percebemos que o sistema ainda encontrava-se muito frustrado a ponto de que três spins da sub-rede B, de um total de vinte e um spins no núcleo envolvido na magnetização, não participavam da magnetização de platô e com três spins da sub-rede B mudaram de sentido ficando um total de treze spins para cima e cinco para baixo, formando o platô observado. Assim que o campo magnético supera os $H/J > 4$, o sistema fica saturado, este efeito é muito parecido com a diluição.

Capítulo 4

FRUSTRAÇÃO NA REDE TRIANGULAR

4.1 Considerações Iniciais

O primeiro a resolver o modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular de spin $S = \frac{1}{2}$ foi Wannier [75]. Obteve o valor da entropia a zero absoluto igual a $S(0) = 0.3383R$, indicando que o sistema está frustrado. A partir deste resultado o interesse foi aumentando e outros modelos e técnicas foram sendo apresentados para descrever as propriedades termodinâmicas dos compostos frustrados com estrutura topológica da rede triangular.

Um importante resultado sobre a frustração na rede triangular para Ising antiferromagnético foi apresentado por Kabakçioğlu [76] e também por Hwang[77], que encontraram uma transição de fase de segunda ordem associada a fase colinear *up-up-down*, encontrando dois campos críticos, como mostrado na figura 4.1, onde usaram as técnicas de campo médio e Monte Carlo, respectivamente, com um campo crítico em $H_{c1} = 0$, que está de acordo com o resultado de Wannier.

Experimentalmente temos como motivação os resultados do composto Cs_2CuBr_4 [78], que conforme vemos na figura 4.2 (b), temos a presença da fase (*uud*), com transição de fase de segunda ordem e dois campos críticos H_{c1} e H_{c2} , diferentes de zero. Assim sendo, temos o objetivo de encontrar utilizando a Teoria de Campo Efetivo - (EFT-3) para spin $S = \frac{1}{2}$ um

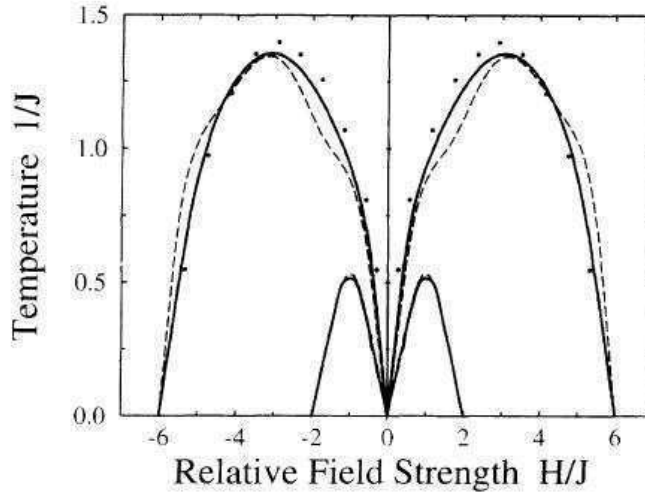


Figura 4.1: Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular, com campos críticos em $H_{c1} = 0$ e $H_{c2} = 2$ para campo médio e com $H_{c2} = 6$ para Monte Carlo.[76]

resultado parecido com o que foi calculado também por Salinas [79], usando a aproximação de Bethe-Peierls, e encontrando o comportamento qualitativo apresentado na figura 4.2(a).

Outro resultado experimental observado para a rede triangular do composto Cs_2CuBr_4 , é mostrado na figura 4.3, que descreve o comportamento de platô na magnetização em função do campo magnético externo em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{3}$. Como verificaremos ainda neste capítulo, conseguimos determinar um comportamento para a magnetização de platô deste composto usando a técnica do operador diferencial com três subredes.

No trabalho realizado por Pelizzola e Pretti [80], utilizando a aproximação de Bethe-Peierls, encontraram o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo verificando três platôs distintos, como podemos observar na figura 4.4.

Vamos mostrar como este comportamento é afetado pela presença da anisotropia no modelo de Heisenberg anisotrópico, além de verificarmos a influência na linha de transição de fase de segunda ordem para o mesmo modelo, aplicando a técnica do operador diferencial.

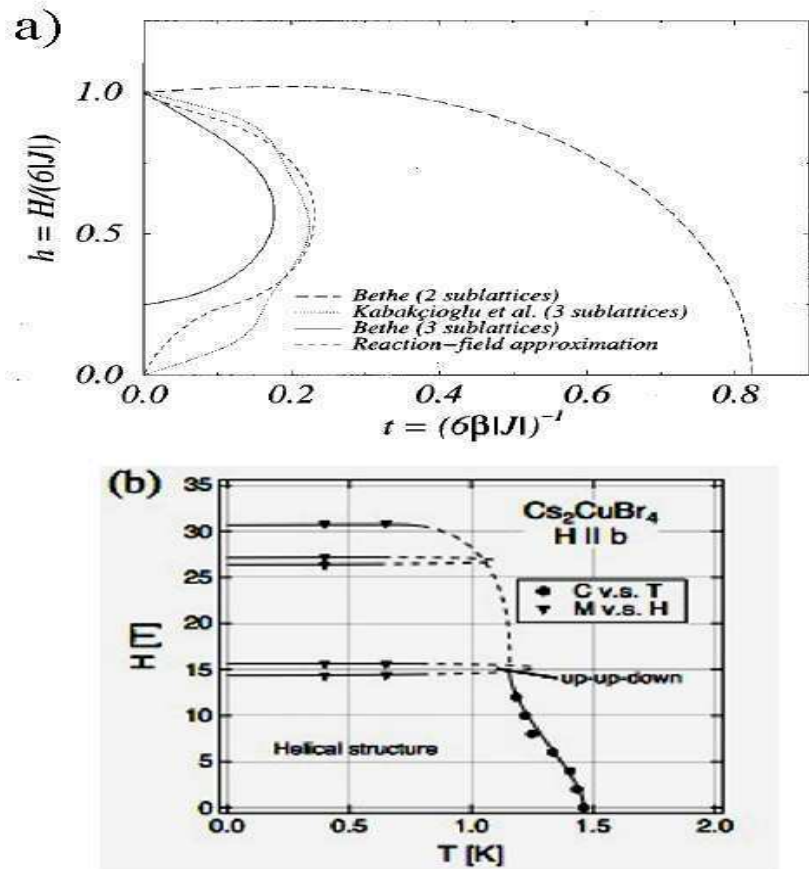


Figura 4.2: (a) Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising antiferromagnético com dois campos críticos diferentes de zero [79]. (b) Resultados experimentais do diagrama de fase no plano $T - H$ para o composto Cs_2CuBr_4 , delineando a região da fase magnética *up-up-down* [78].

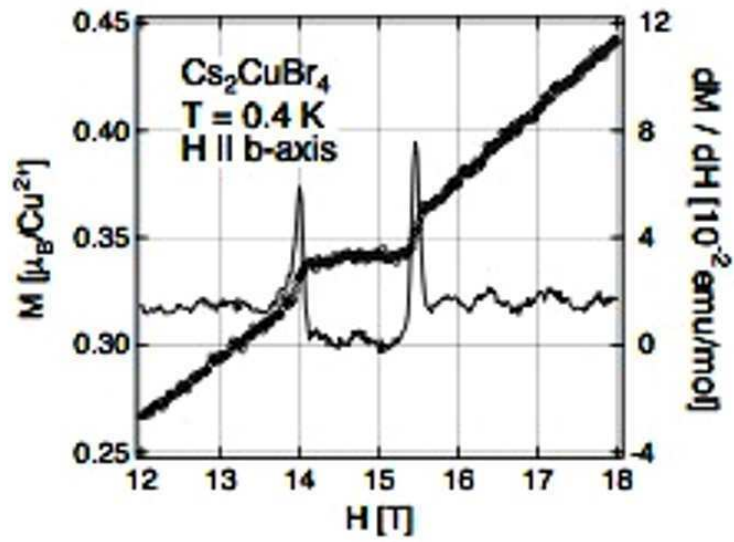


Figura 4.3: Comportamento da magnetização do composto Cs_2CuBr_4 , com platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ [78].

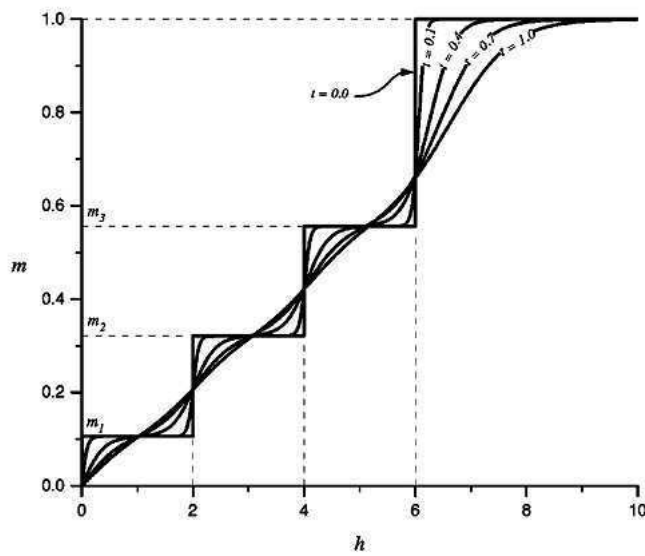


Figura 4.4: Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo com platôs em $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.1056$, $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.3213$ e $\frac{m}{m_{sat}} \approx 0.5562$ [80], para vários valores de T (temperatura).

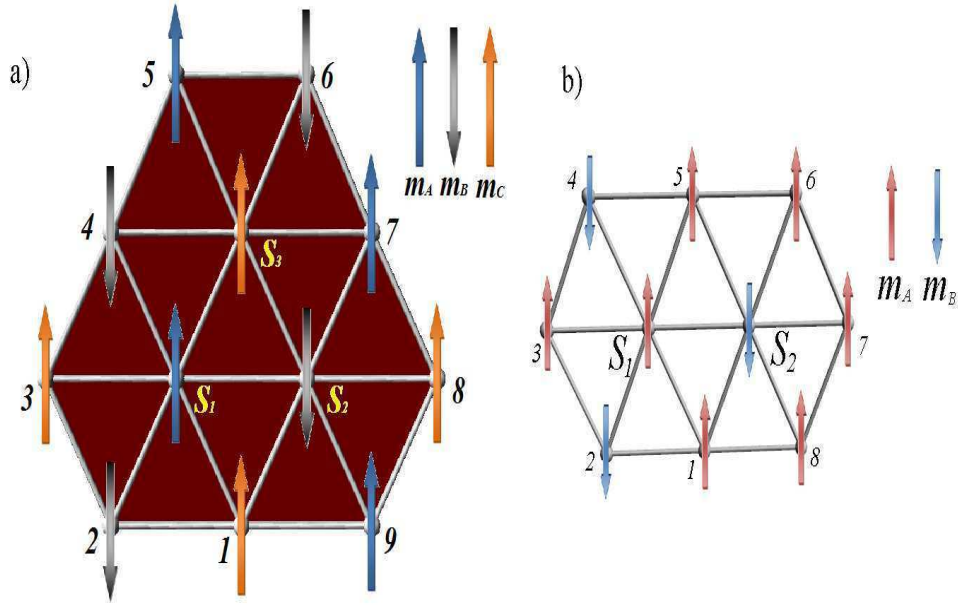


Figura 4.5: Diagrama esquemático da rede triangular com (a) três sub-redes e (b) duas sub-redes.

4.2 Modelo e Formalismo

Considerando que materiais com estrutura triangular apresentam um comportamento exótico, devido a presença da frustração, dedicamo-nos a estudar o comportamento do modelo de Ising antiferromagnético com campo magnético externo aplicado, como já estamos habituados a fazer neste trabalho, ao longo do eixo z , e adotando três subredes aplicado a fase *up-up-down* (*uud*), como mostra a figura 4.5.

Baseando nossos cálculos no método do operador diferencial, e considerando que o modelo é dado pelo Hamiltoniano

$$-\beta H_{AF}^3 = -K(S_1^z S_2^z + S_1^z S_3^z + S_2^z S_3^z) + L(S_1 + S_2 + S_3) + X S_1^z + Y S_2^z + Z S_3^z, \quad (4.1)$$

sendo

$$\begin{cases} X = -K \sum_{\delta_1=1,2,3,4} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^Z \\ Y = -K \sum_{\delta_2=4,5,6,7} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^Z \\ Z = -K \sum_{\delta_3=7,8,9,1} \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^Z \end{cases}, \quad (4.2)$$

e $K = \beta J$, $L = \beta H$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

A função de partição do modelo é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_3 = & 2 \exp(-3K) \cosh(3L + X + Y + Z) + \\ & + 2 \exp(K) (\cosh(L + X + Y - Z) + \\ & + \cosh(L + X - Y + Z) + \cosh(L - X + Y + Z)) \end{aligned} \quad (4.3)$$

e as magnetizações de sub-redes são

$$m_A = \langle S_1^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_1^z \exp(-\beta H_{AF}^3)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^3)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle, \quad (4.4)$$

$$m_B = \langle S_2^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_2^z \exp(-\beta H_{AF}^3)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^3)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Y} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle \quad (4.5)$$

e

$$m_C = \langle S_3^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_3^z \exp(-\beta H_{AF}^3)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^3)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Z} \ln(\mathcal{Z}_3) \right\rangle. \quad (4.6)$$

Definindo a função

$$m_\mu = G_\mu(X, Y, Z) \quad (4.7)$$

com $\mu = A, B, C$, generalizando a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$e^{a_1 D_X + a_2 D_Y + a_3 D_Z} G_\mu(X, Y, Z) = G_\mu(X + a_1, Y + a_2, Z + a_3), \quad (4.8)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = X, Y, Z$) é o operador diferencial. Usando a propriedade dada pela Eq. (4.7) na Eq. (4.8), ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização da subrede A

$$m_A = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1=1,2,3,4} \exp[-KD_X \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_2=4,5,6,7} \exp[-KD_Y \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_3=7,8,9,1} \exp[-KD_Z \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^z] \right\rangle G_A(X, Y, Z)|_{X=Y=Z=0}. \quad (4.9)$$

Assim, após usarmos a identidade de van der Waerdan $\exp(\phi \sigma_i) = \cosh(\phi) + \sigma_i \sinh(\phi)$, com $\sigma_i = \pm 1$ e ainda, numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike) $\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle$, ficamos com

$$m_A = [(\alpha_x - m_B \beta_x) \cdot (\alpha_x - m_C \beta_x) \cdot (\alpha_{xy} - m_C \beta_{xy}) \cdot (\alpha_{xz} - m_B \beta_{xz}) \cdot (\alpha_y - m_A \beta_y) \cdot (\alpha_y - m_C \beta_y) \cdot (\alpha_{yz} - m_A \beta_{yz}) \cdot (\alpha_z - m_A \beta_z) \cdot (\alpha_z - m_B \beta_z)] G_A(X, Y, Z)|_{X=Y=Z=0}, \quad (4.10)$$

onde $\alpha_\nu = \cosh(KD_\nu)$ e $\beta_\nu = \sinh(KD_\nu)$, com $\nu = x, y$ e z e ainda, $\alpha_{xy} = \cosh(KD_X + KD_Y)$ e $\beta_{xy} = \sinh(KD_X + KD_Y)$, $\alpha_{xz} = \cosh(KD_X + KD_Z)$ e $\beta_{xz} = \sinh(KD_X + KD_Z)$ e $\alpha_{yz} = \cosh(KD_Y + KD_Z)$ e $\beta_{yz} = \sinh(KD_Y + KD_Z)$. O procedimento é análogo para as magnetizações das demais sub-redes.

Usando a equação acima para a fase *uud*, podemos definir $m_A = m_C = m_1$ e $m_B = m_2$, além disso definimos

$$\begin{cases} m = \frac{1}{3}(m_A + m_B + m_C) \\ m_s = \frac{1}{3}(m_A - m_B + m_C) \end{cases}, \quad (4.11)$$

com m a magnetização total por sítio e m_s a magnetização alterada, substituindo as definições de m_1 e m_2 nas Eqs. (4.11), encontramos

$$\begin{cases} m_1 = \frac{3}{4}(m + m_s) \\ m_2 = \frac{3}{2}(m - m_s) \end{cases}. \quad (4.12)$$

Escrevendo a função da magnetização das subredes teremos

$$\begin{cases} m_A = \sum_{i=0}^9 A_i m_s^i \\ m_B = \sum_{i=0}^9 B_i m_s^i \\ m_C = \sum_{i=0}^9 C_i m_s^i \end{cases}, \quad (4.13)$$

onde A_i , B_i e C_i são coeficientes que dependem de m , H e T , que são expressões demasiadamente grandes para ser colocada explicitamente no texto.

Substituindo as Eqs. (4.13) nas Eqs. (4.11), ficaremos com

$$m = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^9 (A_i + B_i + C_i) m_s^i \right] \quad (4.14)$$

e

$$m_s = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^9 (A_i - B_i + C_i) m_s^i \right]. \quad (4.15)$$

Resolvendo simultaneamente as Eqs. (4.14) e (4.15), obtemos o comportamento de m e m_s . Na temperatura crítica temos que $m_s = 0$, linearizando as Eqs. (4.14) e (4.15) encontramos a temperatura de transição resolvendo as seguintes expressões

$$m = \frac{1}{3}(A_0 + B_0 + C_0) \quad (4.16)$$

e

$$1 = \frac{1}{3} [(A_1 - B_1 + C_1)]. \quad (4.17)$$

Como podemos verificar, a figura 4.6 apresenta dois campos críticos com os valores $H_{C1}/J = 2,0$ e $H_{C2}/J = 4,0$, resultado qualitativamente consistente se considerarmos o comportamento do composto Cs_2CuBr_4 , que apresenta a fase antiferromagnética *up-up-down*, mas em desacordo com os resultados de campo médio e monte carlo, figura 4.1. Além disso é possível mostrar que há um comportamento qualitativamente consistente se considerarmos o platô observado neste composto como podemos verificar na figura 4.3

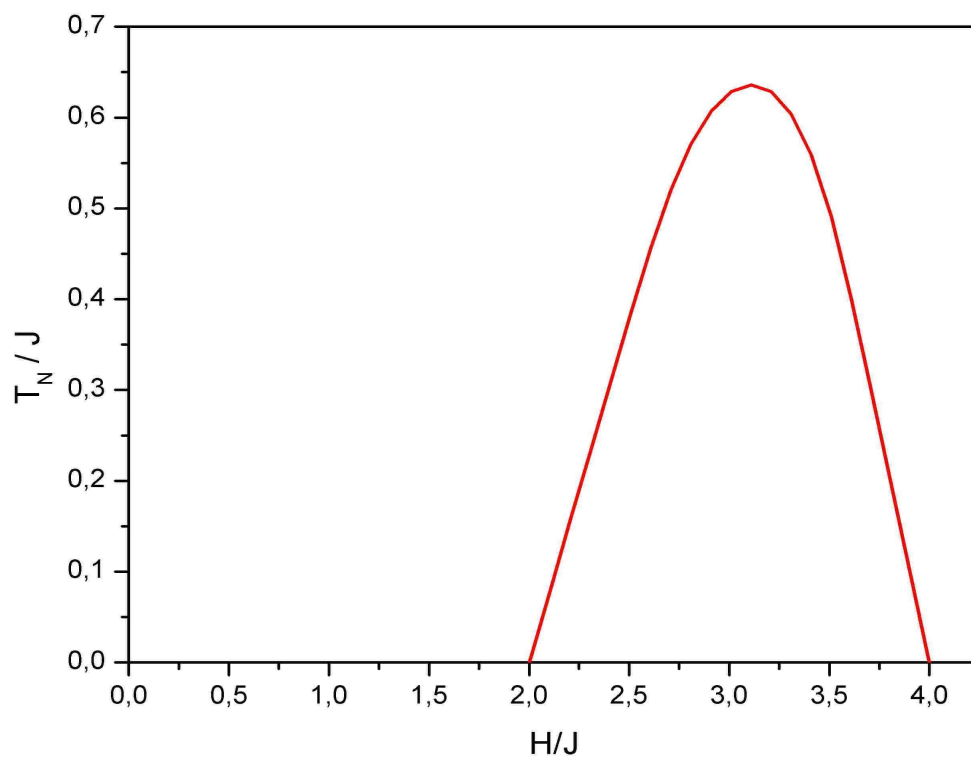


Figura 4.6: Diagrama de fase no plano $T - H$ para o modelo de Ising com três sub-redes, delimitando a região de fase uud .

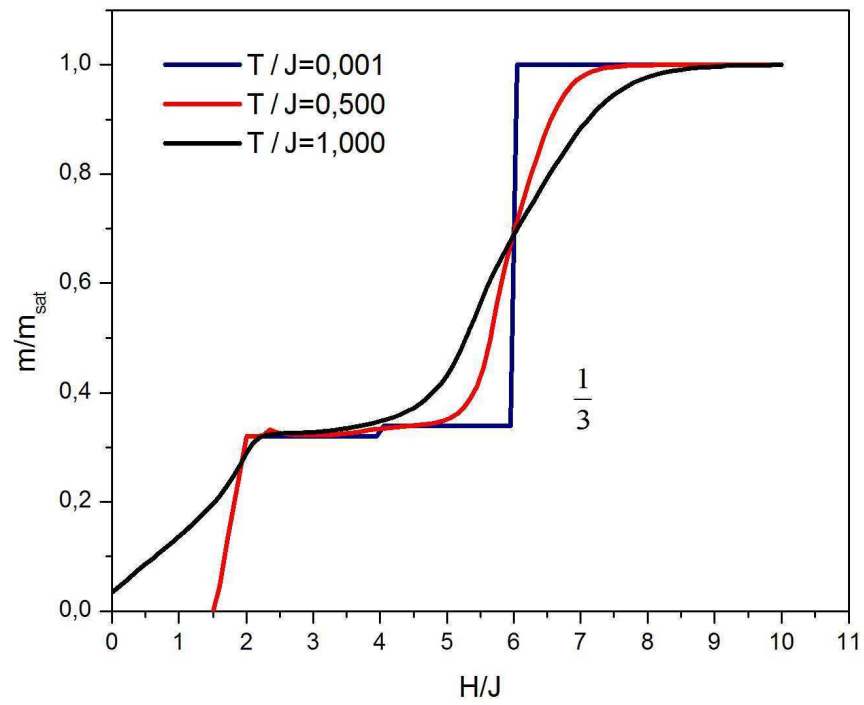


Figura 4.7: Comportamento da magnetização (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo (H/J) do modelo de Ising com três sub-redes na rede triangular, para diversos valores da temperatura.

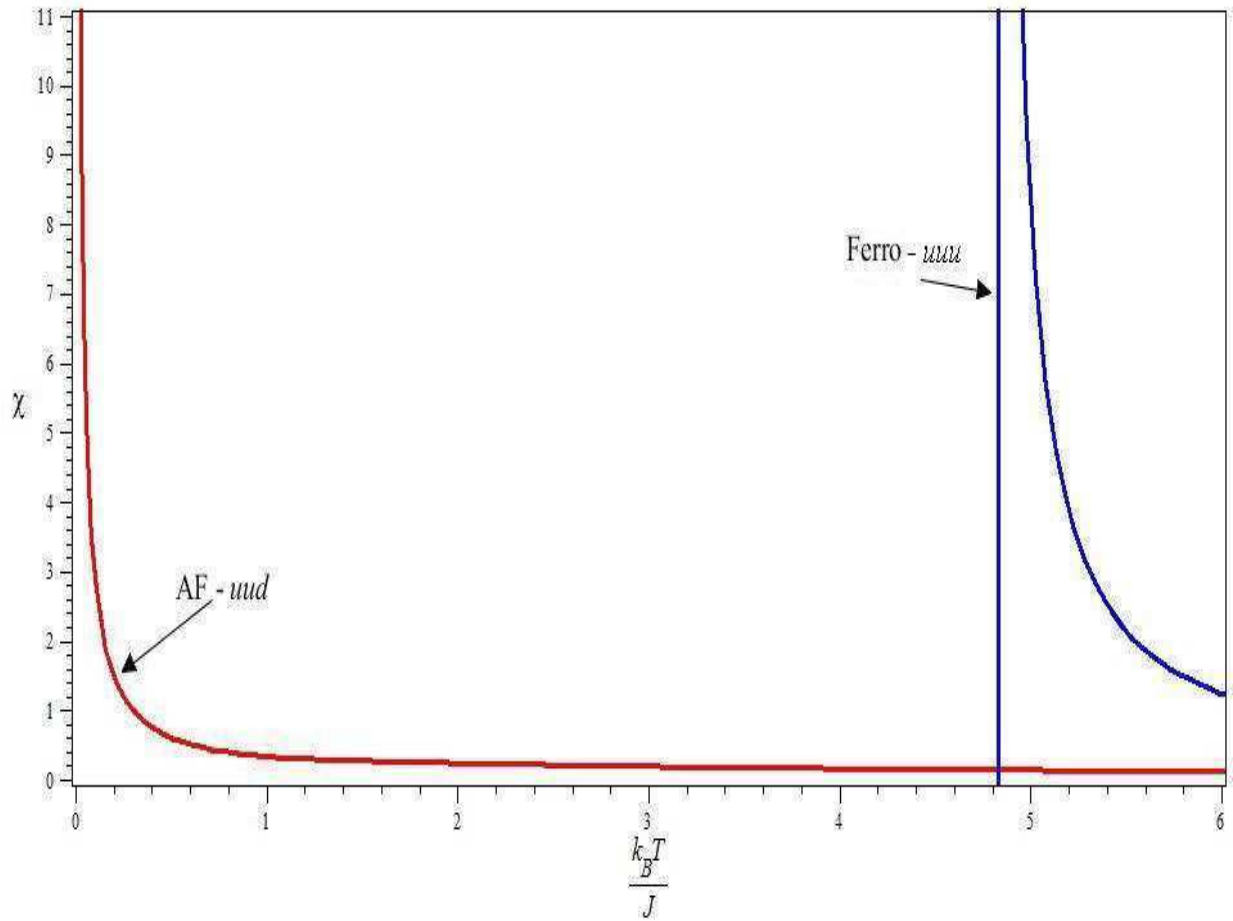


Figura 4.8: Comportamento da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura (T/J), para as fases ferromagnética (uuu) e antiferromagnética (uud).

O resultado obtido pelo nosso modelo de três sub-redes para a magnetização é apresentado na figura 4.7, podemos verificar o platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$, com a largura do platô no intervalo $\frac{H_{C1}}{J} = 2$ e $\frac{H_{C2}}{J} = 6$.

Nas figuras 4.8 e 4.9, mostramos os resultados da susceptibilidade e inverso da susceptibilidade a campo nulo, respectivamente, como função da temperatura. No caso ferromagnético apresentamos apenas a curva na região paramagnética ($T > T_c$), onde é observado uma transição de fase em $T = T_c$ caracterizada por uma divergência desta grandeza. No caso da rede antiferromagnética frustrada o sistema é desordenado para $T > 0$, o que indica um comporta-

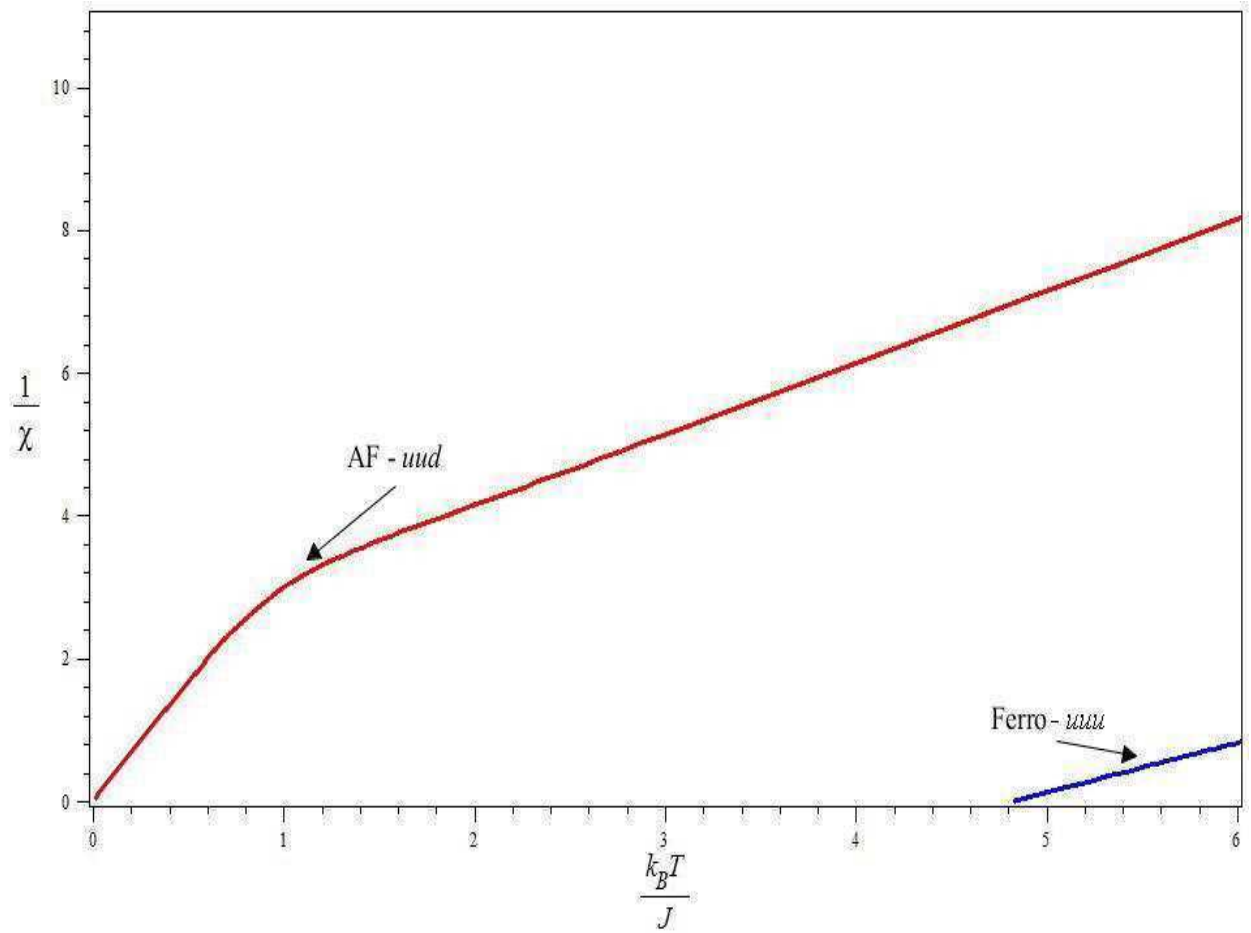


Figura 4.9: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura (T/J), para as fases ferromagnética (uuu) e antiferromagnética (uud), com $\frac{k_B T_C}{J} = 4,83$.

mento tipo lei de Curie ($\chi \approx \frac{1}{T}$) com um fator de frustração $f = 2, 5$.

4.3 Modelo de Heisenberg antiferromagnético anisotrópico com campo magnético externo e duas sub-redes

Estamos interessados em estudar a influência da anisotropia (Δ) do modelo de Heisenberg com campo magnético externo (H) e duas sub-redes (m_A e m_B), na fase *uud* da rede triangular do composto Cs_2CuBr_4 , e também sua influência no comportamento da magnetização de platô do sistema, para isso, tomaremos o Hamiltoniano seguinte

$$-\beta H_{AF}^2 = -K [(1 - \Delta) (S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) + S_1^z S_2^z] + L(S_1^z + S_2^z) + X S_1^z + Y S_2^z, \quad (4.18)$$

escrevendo o Hamiltoniano na base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$, e diagonalizando, obteremos a função de partição

$$\mathcal{Z}_2 = 2 \exp(-K) \cosh(X + Y + 2L) + 2 \exp(K) \cosh\left(\sqrt{(X - Y)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}\right) \quad (4.19)$$

sendo

$$\begin{cases} X = -K \sum_{\delta_1=1,2,3,4,5} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^Z \\ Y = -K \sum_{\delta_2=1,5,6,7,8} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^Z \end{cases}. \quad (4.20)$$

A magnetização das subredes é definida por

$$m_A = \langle S_1^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_1^z \exp(-\beta H_{AF}^2)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^2)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \ln(\mathcal{Z}_2) \right\rangle, \quad (4.21)$$

e

$$m_B = \langle S_2^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_2^z \exp(-\beta H_{AF}^2)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^2)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Y} \ln(\mathcal{Z}_2) \right\rangle, \quad (4.22)$$

após derivação

$$m_A = \frac{\sinh(X + Y + 2L) + \frac{e^{2K(X-Y)} \sinh(\Psi)}{\Psi}}{\cosh(X + Y + 2L) + e^{2K} \cosh(\Psi)}, \quad (4.23)$$

e

$$m_B = \frac{\sinh(X + Y + 2L) - \frac{e^{2K(X-Y)} \sinh(\Psi)}{\Psi}}{\cosh(X + Y + 2L) + e^{2K} \cosh(\Psi)}, \quad (4.24)$$

onde $\Psi = \sqrt{(X - Y)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}$, com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J$ e $L = \beta H$.

Definindo a função

$$m_A = G_A(X, Y) \quad (4.25)$$

generalizando a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$e^{a_1 D_X + a_2 D_Y} G_A(X, Y) = G_A(X + a_1, Y + a_2) \quad (4.26)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = X, Y$) é o operador diferencial. Aplicando a Eq. (4.25) na Eq. (4.26), ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização da subrede A

$$m_A = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1=1,2,3,4,5} \exp[-K D_X \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_2=1,5,6,7,8} \exp[-K D_Y \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z] \right\rangle G_A(X, Y)|_{X=Y=0}. \quad (4.27)$$

Assim, após usarmos a identidade de van der Waerdan $\exp(\phi \sigma_i) = \cosh(\phi) + \sigma_i \sinh(\phi)$, com $\sigma_i = \pm 1$ e ainda, numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike) $\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle$, ficamos com

$$m_A = [(\alpha_x - m_A\beta_x) \cdot (\alpha_x - m_B\beta_x)^2 \cdot (\alpha_{xy} - m_A\beta_{xy})^2 \cdot (\alpha_y - m_A\beta_y)^3] G_A(X, Y)|_{X=Y=0} \quad (4.28)$$

onde $\alpha_\nu = \cosh(KD_\nu)$ e $\beta_\nu = \sinh(KD_\nu)$, com $\nu = x$ e y , e ainda, $\alpha_{xy} = \cosh(KD_X + KD_Y)$ e $\beta_{xy} = \sinh(KD_X + KD_Y)$. O procedimento é análogo para as magnetizações das demais sub-redes.

Usando a equação acima para a fase *uud*, podemos definir $m_A = m_1$ e $m_B = m_2$, além disso definindo

$$\begin{cases} m = \frac{1}{2}(m_A + m_B) \\ m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B) \end{cases}, \quad (4.29)$$

com m a magnetização total por sítio e m_s a magnetização alterada, substituindo as definições de m_1 e m_2 nas Eqs. (4.29), o que nos dá

$$\begin{cases} m_1 = (m + m_s) \\ m_2 = (m - m_s) \end{cases}. \quad (4.30)$$

Escrevendo a função da magnetização das subredes teremos

$$\begin{cases} m_A = \sum_{i=0}^8 A_i m_s^i \\ m_B = \sum_{i=0}^8 B_i m_s^i \end{cases}, \quad (4.31)$$

onde A_i e B_i são coeficientes que dependem de m , H e T .

Substituindo as Eqs. (4.31) nas Eqs. (4.29), ficaremos com

$$m = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^8 (A_i + B_i) m_s^i \right] \quad (4.32)$$

e

$$m_s = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^8 (A_i - B_i) m_s^i \right]. \quad (4.33)$$

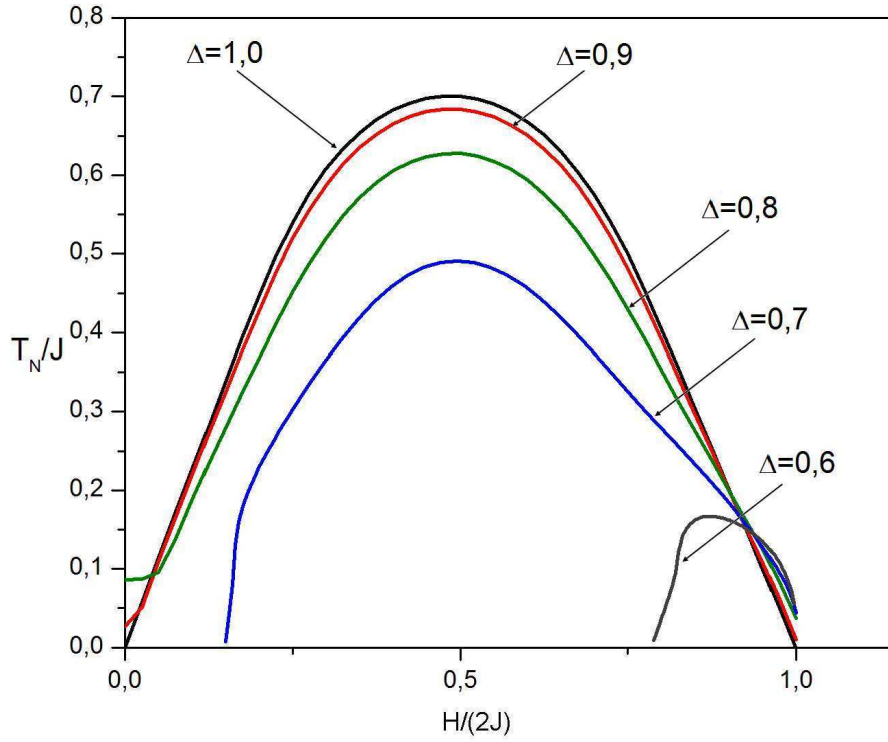


Figura 4.10: Diagrama de fase no plano $T - H$ do modelo de Heisenberg anisotrópico com duas sub-redes na rede triangular para a fase uud , para diversos valores de anisotropia.

Assim, se resolvermos simultaneamente as Eqs. (4.32) e (4.33), teremos o comportamento da magnetização, e ainda tomando-se $m_s = 0$, obtemos a temperatura crítica resolvendo simultaneamente as expressões,

$$m = \frac{1}{2}(A_0 + B_0) \quad (4.34)$$

e

$$1 = \frac{1}{2}(A_1 - B_1). \quad (4.35)$$

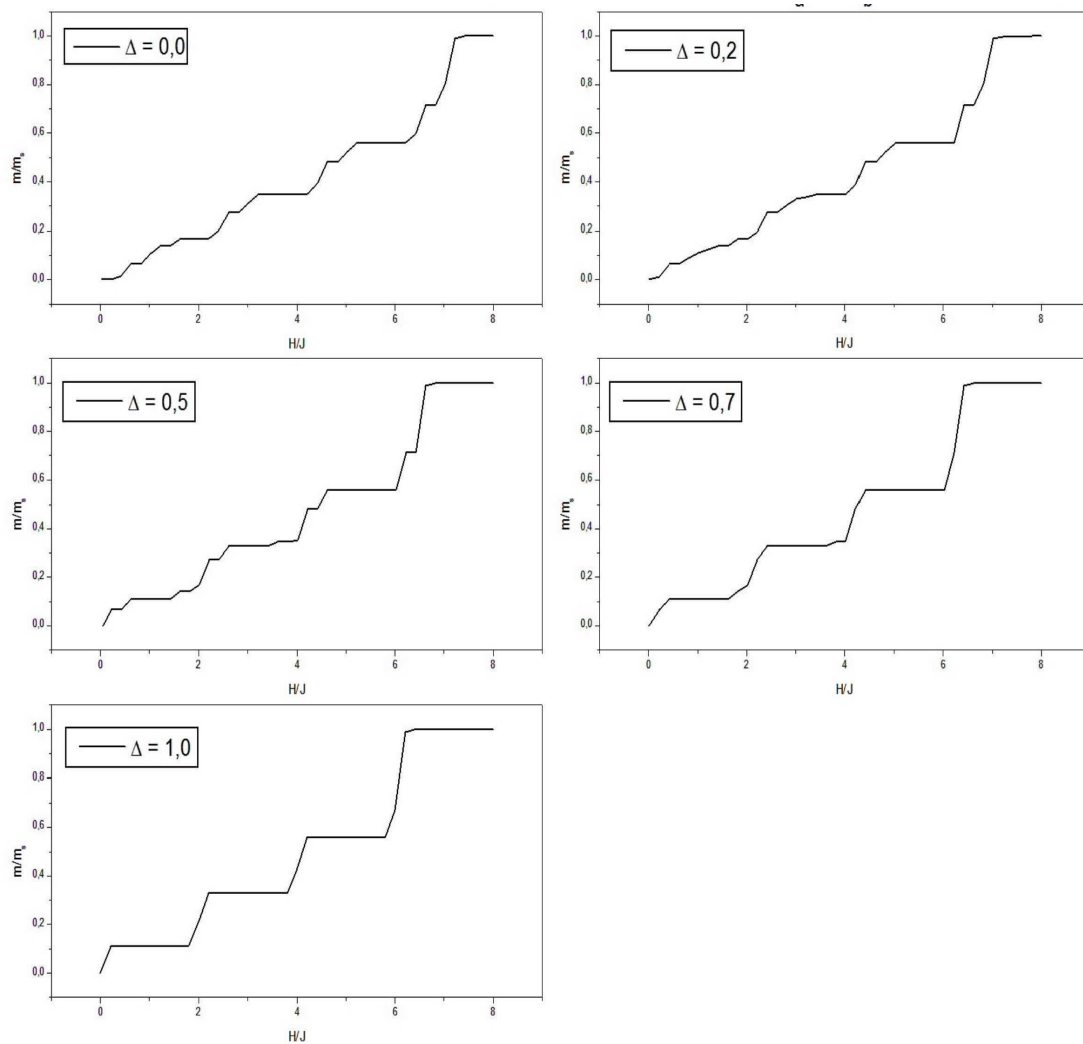


Figura 4.11: Comportamento da magnetização de platô (m/m_{sat}) para o modelo de Heisenberg anisotrópico com campo magnético externo (H/J) para vários valores da anisotropia (Δ).

Na figura 4.10 apresentamos o comportamento da temperatura de transição (T_N/J) em função do campo magnético (H/H_C), que mostra a transição de fase de segunda ordem sofrida pelo sistema, na fase (uud), para vários valores da anisotropia (Δ). Observamos que quanto mais próximo do regime de Heisenberg isotrópico ($\Delta = 0$), a fase vai desaparecendo, isto está de acordo com o teorema de Mermin-Wagner que afirma que não há transição de fase para o modelo de Heisenberg isotrópico com dimensionalidade baixa ($d=1,2$), e vemos ainda um deslocamento do primeiro campo crítico H_{C1}/H_C , apresentando comportamento muito semelhante, qualitativamente, com os resultados experimentais e para três sub-redes.

Na figura 4.11, apresentamos o comportamento da magnetização (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo (H/J), observamos platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e ainda dois outros platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{10}$ e $m/m_{sat} = \frac{3}{5}$, que são platôs não previstos teoricamente, para o regime Ising. No entanto, quando diminuimos a anisotropia (Δ) outros platôs vão se formando, visto que no modelo de Heisenberg há um número muito maior de possíveis estados de platôs, conservando o platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$.

Capítulo 5

FRUSTRAÇÃO NA REDE PIROCLORO

5.1 Considerações Iniciais

Óxidos metálicos ternários com a fórmula geral $A_2B_2O_7$, representam uma família de fases isoestruturais do mineral pirocloro – $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. A origem etimológica do termo pirocloro é grega, fogo e verde, isso por conta de alguns minerais tornarem-se verdes ao sofrer combustão. Pirocloro denota um grande grupo de 22 minerais cristalograficamente similares que são altamente diversificados quimicamente e amplamente distribuídos geologicamente. A fórmula geral desses minerais é dada por $A_{2-m}B_2O_6(O, OH, F)_{1-n} \cdot pH_2O$ ou alternativamente $A_{2-m}B_2O_{6-w}(Y)_{1-n} \cdot pH_2O$, onde $m = 0$ a 1,7, $w = 0$ a 0,7; $n = 0$ a 1,0 e $p = 0$ a 1,75; A é um cátion relativamente grande (Ca, K, Ba, Y, Ce, Pb, U, Sr, Cs, Na, Sb^{3+} , Bi, e/ou Th), de raio maior ou igual a 1Å; B é um cátion menor em relação a A (Nb, Ta, Ti, Sn, Fe e/ou W), e os sítios dos ânions na estrutura cristalina podem ser ocupados pelos íons O^{2-} , OH^- ou F^- [81].

Os pirocloros são bastante estudados, e por conta das diversas possibilidades de substituintes nos sítios A, B e O dos compostos com estrutura pirocloro exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas, tais como ferroeletricidade [82], a exemplo do $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) [83], interessantes propriedades magnéticas como frustração magnética de spin, gelo de spin ($Ln = Dy, Ho$) [84], líquido de spin ($Ln = Tb$), ordenamento antiferromagnético

em muito baixas temperaturas ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Gd}$) [85], permissividade elétrica elevada e estável sob uma ampla faixa de temperaturas [86], rápida condutividade iônica de oxigênio, condutividade metálica, semicondutividade ($\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$, com $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ e Lu) [87], supercondutividade ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$) e transições de fase eletrônicas [88], magnetorresistência colossal (MRC), $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Tl}$), comportamento ferromagnético em baixas temperaturas, ($\text{A} = \text{Y}$, terras raras, In e Tl) [89], alto ponto de fusão, $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [90], estabilidade sob ambientes radioativos de alta e baixa energia, em especial o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [91]. Em virtude dessa ampla variedade de propriedades, os pirocloros têm importantes aplicações tecnológicas como catalisadores, a exemplo do $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Sm}$ e Gd) [92], centro de fluorescência [93], matrizes para actinídeos de resíduos nucleares [94], materiais catódicos e eletrólitos para células de combustível de óxido sólido (CCOS) [95], isolantes térmicos de alta temperatura. Devido à estabilidade química, baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica, a exemplo dos zirconatos de terras raras ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$) [96], capacitores multicamadas e ressonadores elétricos de microondas [97], sensores de gás, termistores, elementos de comutação e resistores [98].

Spinels AB_2X_4 , onde A e B são os íons de metal e $\text{X} = \{\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \dots\}$, estão entre as mais comuns estruturas cristalinas. Enquanto a rede spinel não distorcida tem simetria cúbica global, a rede de sítios B-ion forma uma estrutura pirocloro altamente frustrada, constituída por tetraedros. A simples interação de vizinhos mais próximos na rede pirocloro não pode selecionar um estado fundamental magnético único ou ordenar o estado fundamental. É este fato que faz com que as propriedades de spinels magnéticos, e em particular o seu comportamento a alto campo, seja tão interessante.

O óxido de cromo spinel ACr_2O_4 oferece a oportunidade de estudar a frustração magnética na ausência de cargas e os efeitos orbitais. Tomando-se $\text{A} = \{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \dots\}$ como sendo um íon metálico divalente (ou bivalente), o composto passa a apresentar propriedades magnéticas de um sistema frustrado.

Como podemos notar na figura 5.1, o comportamento de platô é verificado para diversos compostos com estrutura pirocloro, apresentando um platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$. A tabela V.1 lista algumas propriedades dos compostos e descreve o comportamento frustrado dos mesmos, dando conta de que os compostos MgCr_2O_4 [99] e ZnCr_2O_4 [100] não apresentam comportamento de

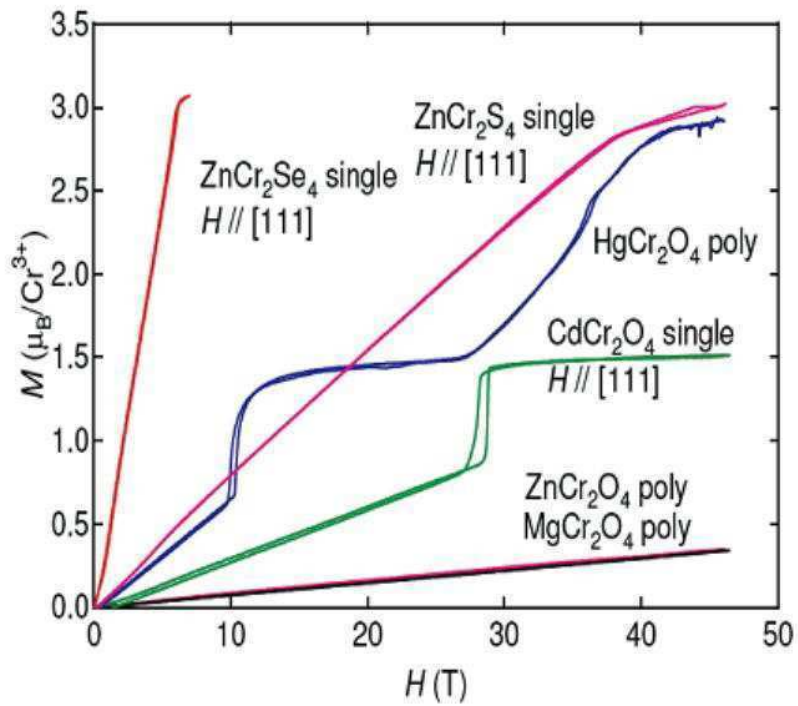


Figura 5.1: Comportamento da magnetização em função do campo com platôs em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ para os compostos CdCr_2O_4 e HgCr_2O_4 [84].

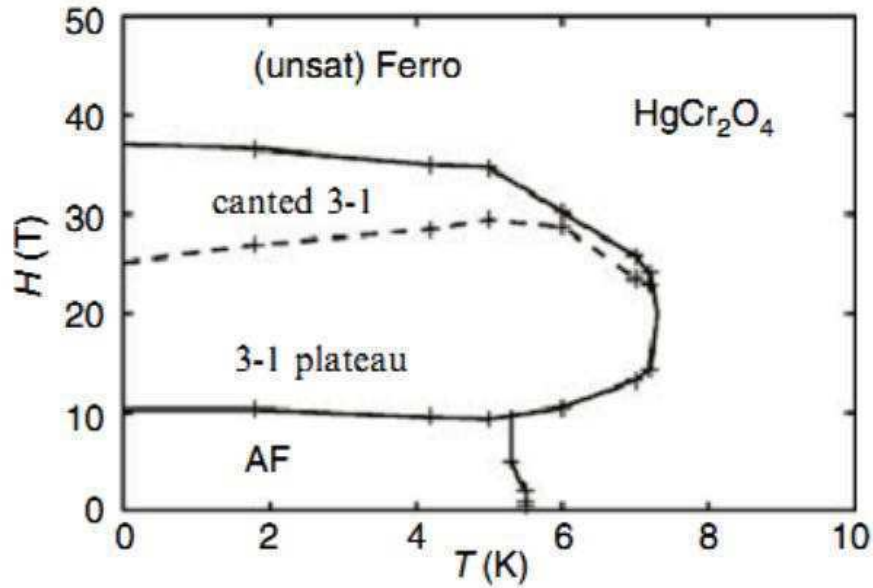


Figura 5.2: Diagrama de fase no plano $T - H$ para o composto HgCr_2O_4 [99].

Tabela V.1: Valores do fator de frustração f para compostos com estrutura pirocloro.

| | MgCr_2O_4 | ZnCr_2O_4 | CdCr_2O_4 | HgCr_2O_4 |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| T_N [K] | 12.5 | 12 | 8 | 5.8 |
| θ_{CW} [K] | 370 | 390 | 70 | 32 |
| $f = \frac{\theta_{CW}}{T_N}$ | 29.6 | 32.5 | 8.75 | 5.51 |
| J [K] | 49 | 53 | 9 | 4 |

platô na magnetização, pois são fortemente frustrados, de tal maneira que impede que a fase paramagnética seja induzida com facilidade, podemos notar os altos valores das interações de primeiros vizinhos (J). No caso dos compostos CdCr_2O_4 e HgCr_2O_4 [101] apresentam platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ e valores de $f = \frac{\theta_{CW}}{T_N}$ bem menores que os dos compostos anteriores, demonstrando que a frustração é mais baixa e permitindo que o sistema se ordene com a influência do campo magnético externo.

Estudaremos a seguir o modelo de Ising antiferromagnético com quatro subredes e campo magnético externo usando a técnica do operador diferencial (EFT-4) com aglomerado de quatro spins. Com este modelo queremos determinar a magnetização de platô e o seu diagrama de fase e verificar se encontramos a magnetização $m/m_{sat} = 1/2$ e a fase $uudd$ (AF),

bem como a fase $uuud$ ($3-1$), como verificamos no comportamento do composto HgCr_2O_4 , figura 5.2.

5.1.1 Vidro de Spin

O estado vidro de spin é caracterizado pelo congelamento dos spins abaixo de uma temperatura de transição chamada T_f (Freezing temperature) ou T_G (Glass transition temperature). Neste estado, os momentos estão em direções aleatórias e, diferente das outras fases magnéticas estudadas, não se observa ordenamento de longo alcance neste sistema. Este fenômeno é decorrente da frustração e da desordem, que pode surgir a partir da aleatoriedade da ocupação dos sítios ou da aleatoriedade nas interações magnéticas.

Do ponto de vista experimental, o material num estado de vidro de spin possui as seguintes características [102]:

- Para frequências baixas, a susceptibilidade apresenta um pico na temperatura de transição (T_G), que dependerá da frequência e adquire forma arredondada ao se aplicar um campo baixo;
- A susceptibilidade começa a desviar da lei de Curie em temperaturas bem maiores que a temperatura de congelamento;
- Abaixo de T_G , a magnetização e a susceptibilidade dc dependem das condições do experimento, isto é, estas medidas diferem no processo de resfriamento a campo nulo e na presença de campo magnético;
- É observada remanência magnética que decai lentamente com o tempo para temperaturas $T < T_G$.

Modelos teóricos foram desenvolvidos no intuito de confirmar a existência da fase vidro de spins. Podemos citar o modelo de Edwards e Anderson [103], que utiliza a teoria de campo médio para demonstrar algumas propriedades do estado, descrevendo o Hamiltoniano da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.1)$$

onde a soma é para primeiros vizinhos com interação aleatória J_{ij} entre eles, seguindo uma distribuição de probabilidade Gaussiana, com \mathbf{S}_i assumindo valores ± 1 . Outra contribuição

importante no estudo dos materiais spin glasses é o modelo de Sherrington e Kirkpatrick [104], o qual assume que cada spin interage com todos os outros spins do sistema e, dessa forma, chega as mesmas conclusões que o modelo Edwards e Anderson. Almeida e Thouless [105] estudaram a estabilidade da solução com simetria de réplicas para o modelo Sherrington e Kirkpatrick.

5.1.2 Gelo de Spin

O estado gelo de spin é consequência da frustração devido à geometria da rede (frustração geométrica) quando as interações entre os spins são antiferromagnéticas. A configuração de equilíbrio neste estado é semelhante à estrutura do gelo, na água; daí o nome gelo de spins. Este estado foi verificado em compostos de estrutura pirocloro, que é formada por redes tetraédricas interligadas. Na estrutura do gelo, os oxigênios formam redes tetraédricas e a distribuição dos hidrogênios na estrutura é de tal forma que dois deles estão mais próximos e dois mais afastados de cada íon oxigênio (Fig. 5.3(a)). Em termos das posições dos hidrogênios nos tetraedros, dois estão dentro e dois fora. Essas regras de distribuição ficaram conhecidas como regras do gelo (“2in- 2out”). Outro aspecto que chamava a atenção sobre a estrutura do gelo era a existência de uma entropia residual, ou entropia de ponto zero, o que aparentemente vai de encontro à terceira lei da termodinâmica. Linus Pauling explicou a entropia residual do gelo, assumindo que existem diferentes formas de se distribuir os átomos de hidrogênio seguindo as regras do gelo, o que implica em um grande número de configurações estruturais distintas, todas elas possuindo, entretanto, a mesma energia [106]. A degenerescência do estado fundamental acompanha todos os sistemas frustrados. No estado gelo de spin, a rede tetraédrica, formada por íons magnéticos, segue as regras do gelo, ou seja, dois dos momentos magnéticos apontam para dentro e dois para fora do tetraedro. A razão desta configuração é a influência do campo cristalino sob uma interação ferromagnética entre os spins, que os força a se alinharem ao longo das direções que unem os vértices ao centro de cada tetraedro (direções [111]). Na figura 5.3 vemos a analogia entre a estrutura do gelo, onde em (b) as setas representam vetores deslocamento dos hidrogênios a partir da distância média entre oxigênios e em (c) o posicionamento dos spins nos tetraedros da rede magnética.

Algumas evidências experimentais foram registradas para os materiais que primeiramente apresentaram o estado gelo de spin ($\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Podemos citar, entre

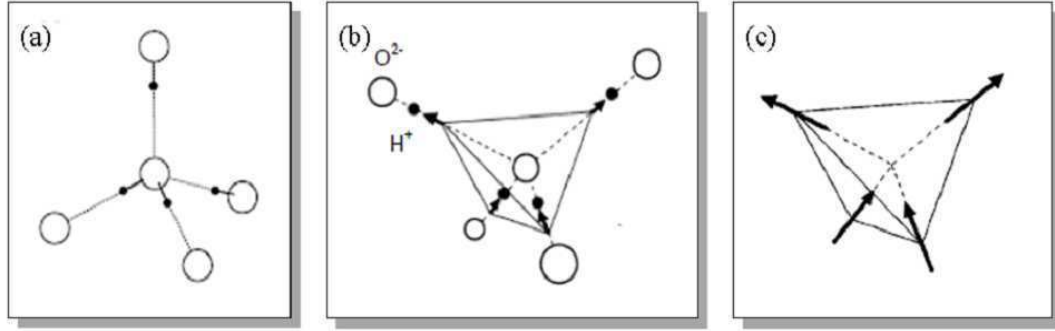


Figura 5.3: Configuração do estado gelo de spin; os spins seguem a regra “2in-2out”.

outras, as medidas magnéticas de susceptibilidade que apresentaram um pico nos intervalos de temperatura de 1K - 2K; há dependência da susceptibilidade ac com a frequência para temperaturas acima de 0,5K, a partir da qual os spins se encontram firmemente “congelados” em cada tetraedro seguindo as regras do gelo [107].

5.2 Hamiltoniano e Método

O Hamiltoniano do modelo de Ising num aglomerado com $N = 4$ spins é escrito por

$$\begin{aligned}
 H_4^{AF} = & J(S_1^z S_2^z + S_1^z S_3^z + S_1^z S_4^z + S_2^z S_3^z + S_2^z S_4^z + S_3^z S_4^z) + \\
 & + J \sum_{\delta_1} \sigma_{\delta_1}^z S_1^z + J \sum_{\delta_2} \sigma_{\delta_2}^z S_2^z + J \sum_{\delta_3} \sigma_{\delta_3}^z S_3^z + J \sum_{\delta_4} \sigma_{\delta_4}^z S_4^z - \\
 & - H(S_1^z + S_2^z + S_3^z + S_4^z)
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Tomemos o modelo de Ising sob a influência do campo magnético externo (H), tal influência dá origem a transição de fase no sistema antiferromagnético, com um aglomerado de quatro spins, com as subredes m_A , m_B , m_C e m_D , com interação entre primeiros vizinhos através da energia de exchange ($J > 0$).

Podemos expressar o Hamiltoniano do modelo na forma

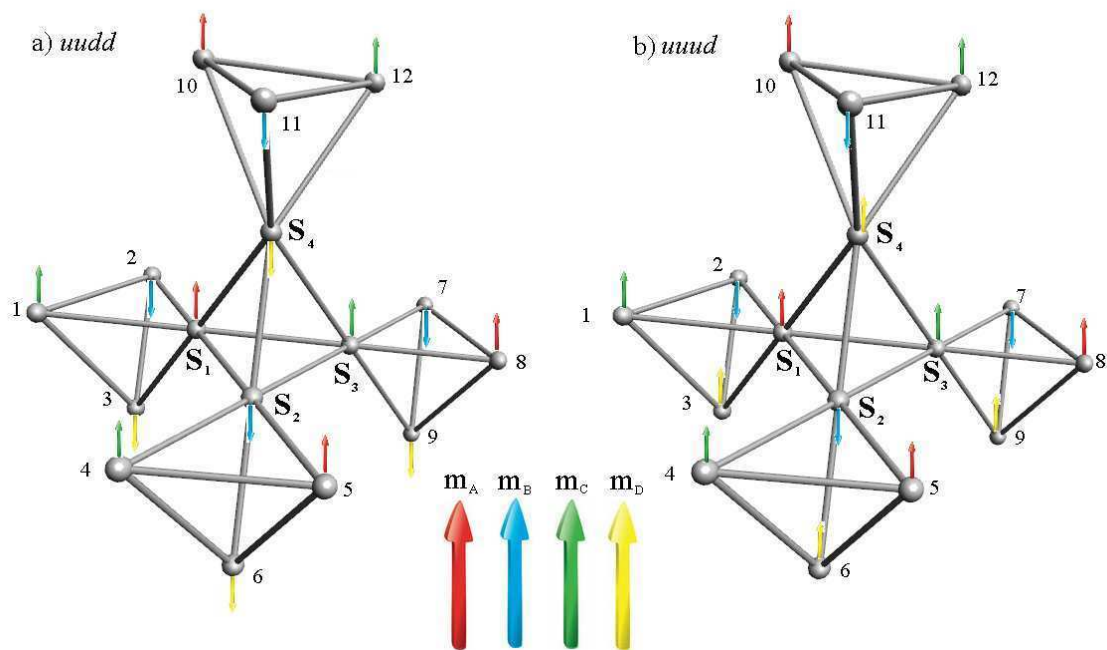


Figura 5.4: Configuração dos spins na rede pirocloro e suas subredes m_A , m_B , m_C e m_D . (a) Aglomerado com a configuração *uudd*. (b) Aglomerado com a configuração *uuud*.

$$\begin{aligned}
-\beta H_{AF}^A &= -K (S_1^Z . S_2^Z + S_1^Z . S_3^Z + S_1^Z . S_4^Z + S_2^Z . S_3^Z + S_2^Z . S_4^Z + S_3^Z . S_4^Z) + \\
&+ L(S_1^Z + S_2^Z + S_3^Z + S_4^Z) + X S_1^Z + Y S_2^Z + Z S_3^Z + W S_4^Z
\end{aligned} \tag{5.3}$$

onde, de acordo com a figura 5.4, temos

$$\left\{ \begin{array}{l} X = -K \sum_{\delta_1=1,2,3} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^Z \\ Y = -K \sum_{\delta_2=4,5,6} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^Z \\ Z = -K \sum_{\delta_3=7,8,9} \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^Z \\ W = -K \sum_{\delta_4=10,11,12} \sigma_{4+\vec{\delta}_4}^Z \end{array} \right. , \tag{5.4}$$

com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J$ e $L = \beta H$.

A função de partição do modelo de Ising para spin meio ($S = \frac{1}{2}$) é dada por

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_4 &= 2 \exp(-6K) \cosh(X + Y + Z + W + 4L) + 2 \cosh(2L + X + Y + \\
&+ Z + W) + 2 \cosh(2L + X + Y - Z + W) + 2 \cosh(2L + X - Y + Z + W) + \\
&+ 2 \cosh(2L - X + Y + Z + W) + 2 \exp(2K) (\cosh(-X - Y + Z + W) + \\
&+ \cosh(-X + Y - Z + W) + \cosh(X - Y - Z + W))
\end{aligned} \tag{5.5}$$

A magnetização das subredes é definida por

$$m_A = \langle S_1^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_1^z \exp(-\beta H_{AF}^A)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^A)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \ln(\mathcal{Z}_4) \right\rangle, \tag{5.6}$$

$$m_B = \langle S_2^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_2^z \exp(-\beta H_{AF}^A)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^A)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Y} \ln(\mathcal{Z}_4) \right\rangle, \tag{5.7}$$

$$m_C = \langle S_3^z \rangle = \left\langle \frac{Tr S_3^z \exp(-\beta H_{AF}^A)}{Tr \exp(-\beta H_{AF}^A)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Z} \ln(\mathcal{Z}_4) \right\rangle \tag{5.8}$$

e

$$m_D = \langle S_4^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_4^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial W} \ln(\mathcal{Z}_4) \right\rangle. \quad (5.9)$$

Definindo a função

$$m_A = G_A(X, Y, Z, W) \quad (5.10)$$

generalizando a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$e^{a_1 D_X + a_2 D_Y + a_3 D_Z + a_4 D_W} G_A(X, Y, Z, W) = G_A(X + a_1, Y + a_2, Z + a_3, W + a_4), \quad (5.11)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = X, Y, Z, W$) é o operador diferencial. Aplicando a Eq. (5.10) na Eq. (5.11), ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização da subrede A

$$m_A = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1=1,2,3} \exp[-K D_X \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_2=4,5,6} \exp[-K D_Y \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_3=7,8,9} \exp[-K D_Z \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_4=10,11,12} \exp[-K D_W \sigma_{4+\vec{\delta}_4}^z] \right\rangle G_A(X, Y, Z, W)|_{X=Y=Z=W=0}. \quad (5.12)$$

Assim, após usarmos a identidade de van der Waerden $\exp(\phi \sigma_i) = \cosh(\phi) + \sigma_i \sinh(\phi)$,

com $\sigma_i = \pm 1$ e ainda, numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike [2])

$\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle$, ficamos com

$$\begin{aligned} m_A = & [(\alpha_x - m_C \beta_x) \cdot (\alpha_x - m_B \beta_x) \cdot (\alpha_x - m_D \beta_x) \cdot \\ & \cdot (\alpha_y - m_C \beta_y) \cdot (\alpha_y - m_A \beta_y) \cdot (\alpha_y - m_D \beta_y) \cdot \\ & \cdot (\alpha_z - m_A \beta_z) \cdot (\alpha_z - m_B \beta_z) \cdot (\alpha_z - m_D \beta_z) \cdot \\ & \cdot (\alpha_w - m_A \beta_w) \cdot (\alpha_w - m_B \beta_w) \cdot (\alpha_w - m_C \beta_w)] G_A(X, Y, Z, W)|_{X=Y=Z=W=0} \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde $\alpha_\nu = \cosh(KD_\nu)$ e $\beta_\nu = \sinh(KD_\nu)$, com $\nu = x, y, z$ e w . O procedimento é análogo para as magnetizações das demais sub-redes.

Usando a equação acima para a fase $uudd$, podemos definir $m_A = m_C = m_1$ e $m_B = m_D = m_2$, além disso faremos

$$\begin{cases} m = \frac{1}{4}(m_A + m_B + m_C + m_D) \\ m_s = \frac{1}{4}(m_A - m_B + m_C - m_D) \end{cases}, \quad (5.14)$$

com m a magnetização total por sítio e m_s a magnetização alterada, substituindo a definições de m_1 e m_2 nas Eqs. (5.14), obtemos

$$\begin{cases} m_1 = m + m_s \\ m_2 = m - m_s \end{cases}. \quad (5.15)$$

Escrevendo a função da magnetização das subredes teremos

$$\begin{cases} m_A = \sum_{i=0}^{12} A_i m_s^i \\ m_B = \sum_{i=0}^{12} B_i m_s^i \\ m_C = \sum_{i=0}^{12} C_i m_s^i \\ m_D = \sum_{i=0}^{12} D_i m_s^i \end{cases}, \quad (5.16)$$

onde A_i, B_i, C_i e D_i são coeficientes que dependem de m, H e T .

Substituindo as Eqs. (5.16) nas Eqs. (5.14), ficaremos

$$m = \frac{1}{4} \left[\sum_{i=0}^{12} (A_i + B_i + C_i + D_i) m_s^i \right] \quad (5.17)$$

e

$$m_s = \frac{1}{4} \left[\sum_{i=0}^{12} (A_i - B_i + C_i - D_i) m_s^i \right], \quad (5.18)$$

assim, se resolvermos simultaneamente as Eqs. (5.17) e (5.18), teremos o comportamento da magnetização, e se fizermos $m_s = 0$, teremos o comportamento que descreve a transição de fase

do estado $uudd$, resolvendo simultaneamente as equações

$$m = \frac{1}{4} (A_0 + B_0 + C_0 + D_0) \quad (5.19)$$

e

$$1 = \frac{1}{4} (A_1 - B_1 + C_1 - D_1). \quad (5.20)$$

Resolvendo numericamente as Eqs. (5.19) e (5.20) encontramos $T_N = 0$ para qualquer valor do campo H .

Como um dos resultados deste trabalho, temos a figura 5.5 que nos dá o comportamento da magnetização total por sítio (m/m_{sat}) em função do campo magnético externo (H/J), onde observamos platôs em $m/m_{sat} = 0$, de largura $H/J = 0$ a $H/J = 2$, $m/m_{sat} \simeq \frac{1}{4}$, de largura $H/J = 2$ a $H/J = 4$ e $m/m_{sat} \simeq \frac{1}{2}$, de largura $H/J = 4$ a $H/J = 6$. Resultado que prevê o platô experimental $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$, associado a fase $uuud$ e o platô $m/m_{sat} = 0$, associado a fase $uudd$. O platô intermediário $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$ observado neste trabalho, tem origem na possibilidade que o modelo apresenta de mudar o sentido dos spins com o aumento do campo magnético externo, esse efeito, "spin-flop", faz com que nem todos os spins da rede mudem de sentido ao mesmo tempo, se considerarmos que os spins dos sítios 3 e 9 da figura 5.4 (a) mudarem de sentido, teremos a fase com platô $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$.

Consideremos agora o efeito de frustração para cada fase descrita na figura 5.4 ($uudd$ e $uuud$) e ainda a fase ferromagnética ($uuuu$), que como podemos ver na figura 5.6, que descreve o comportamento dos compostos pirocloros $Ho_2Sn_2O_7$ e $Ho_2Ti_2O_7$ [108], com valores de $\theta_{CW} = 1.8K$ e $\theta_{CW} = 2.3K$, respectivamente. Tomando-se como fator de frustração das fases $f = \frac{\theta_{CW}}{T_N}$, e usando os seguintes Hamiltonianos adaptados para cada fase, e ainda o método do operador diferencial temos

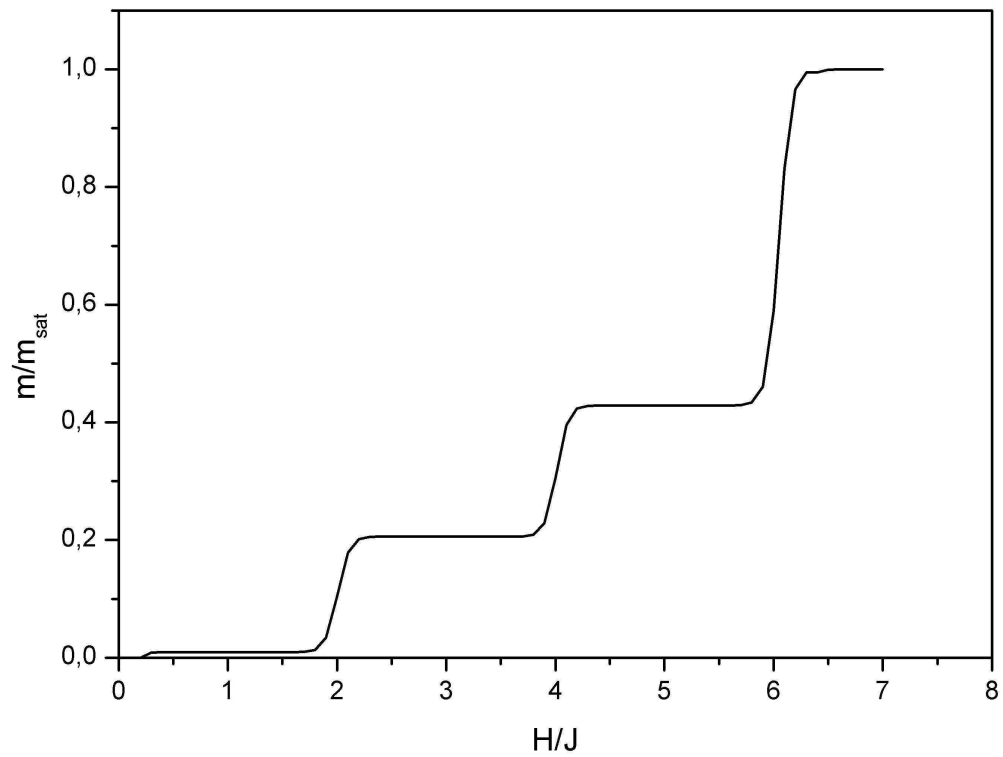


Figura 5.5: Comportamento da magnetização total por sítio em função do campo magnético externo para o modelo de Ising (EFT-4) com as subredes m_A , m_B , m_C e m_D . Os platôs aparecem em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$.

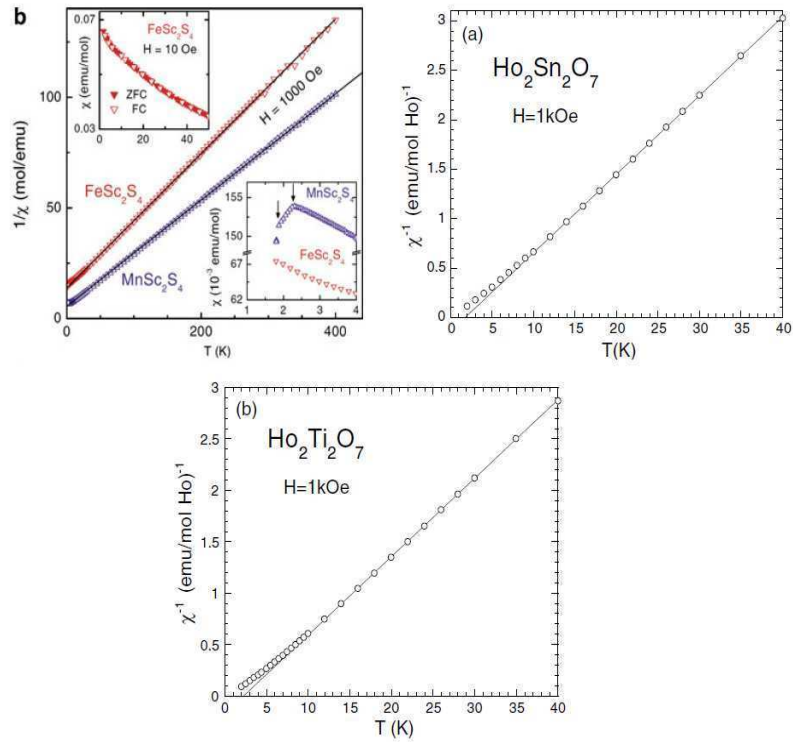


Figura 5.6: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura (T), para os compostos pirocloros FeSc_2S_4 e MnSc_2S_4 , e ainda para os compostos $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, com valores experimentais de $\theta_{CW} = 1.8\text{K}$ e $\theta_{CW} = 2.3\text{K}$, respectivamente [108].

$$\begin{aligned}
-\beta H_{F(uuuu)} &= K(S_1^z S_2^z + S_1^z S_3^z + S_1^z S_4^z + S_2^z S_3^z + S_2^z S_4^z + S_3^z S_4^z) + \\
&+ L(S_1^z + S_2^z + S_3^z + S_4^z) + X S_1^z + Y S_2^z + Z S_3^z + W S_4^z,
\end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
-\beta H_{AF(uudd \text{ e } uuud)} &= -K(S_1^z S_2^z + S_1^z S_3^z + S_1^z S_4^z + S_2^z S_3^z + S_2^z S_4^z + S_3^z S_4^z) + \\
&+ L(S_1^z + S_2^z + S_3^z + S_4^z) + X S_1^z + Y S_2^z + Z S_3^z + W S_4^z,
\end{aligned} \tag{5.22}$$

sendo

$$\left\{ \begin{array}{l} X = -K \sum_{\delta_1=1,2,3} \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^Z \\ Y = -K \sum_{\delta_2=4,5,6} \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^Z \\ Z = -K \sum_{\delta_3=7,8,9} \sigma_{3+\vec{\delta}_3}^Z \\ W = -K \sum_{\delta_4=10,11,12} \sigma_{4+\vec{\delta}_4}^Z \end{array} \right. , \tag{5.23}$$

com $\langle \sigma_i \rangle = \pm m$.

O cálculo é análogo ao já apresentado anteriormente para a susceptibilidade magnética a campo magnético nulo no modelo de Heisenberg anisotrópico na rede kagomé, os resultados são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

Com o resultado obtido, podemos concluir que a fase antiferromagnética (*uuud*) é a mais frustrada, visto que a curva do inverso da susceptibilidade magnética é mais elevada do que para a fase antiferromagnética (*uudd*), como vemos nos compostos *FeSc₂S₄* e *MnSc₂S₄*[109], e que o comportamento qualitativo da fase ferromagnética é consistente com o observado para os compostos *Ho₂Sn₂O₇* e *Ho₂Ti₂O₇*.

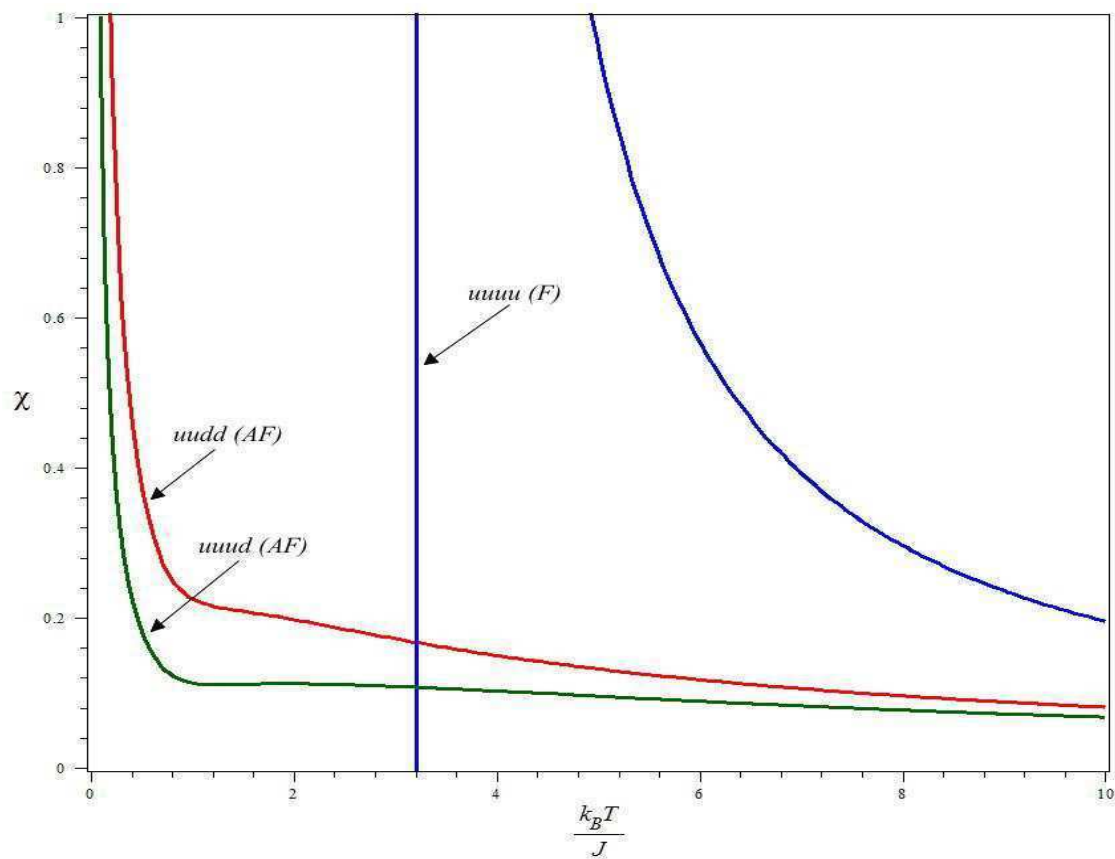


Figura 5.7: Comportamento da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura ($\frac{T}{J}$), para as fases ferromagnética ($uuuu$), antiferromagnética ($uudd$) e antiferromagnética ($uuud$), com $\frac{k_B T_C}{J} = 3, 20$.

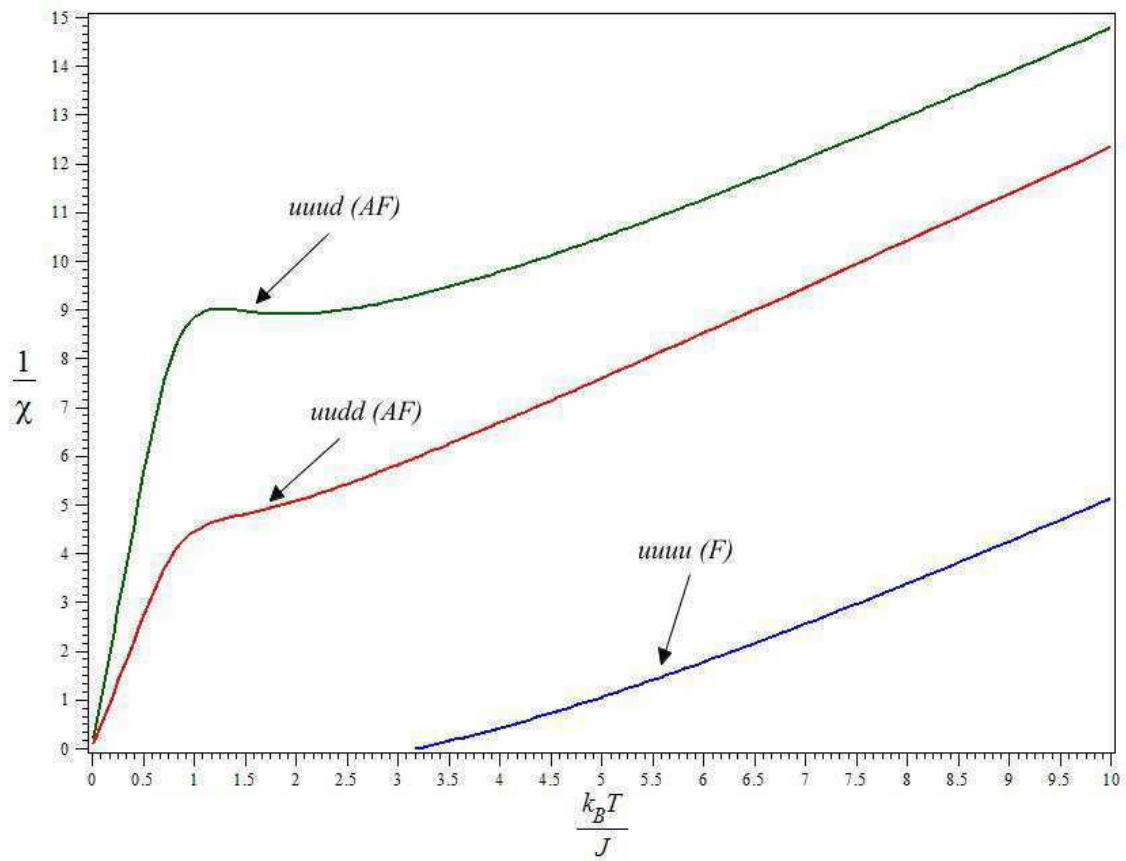


Figura 5.8: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética ($\frac{1}{\chi}$) em função da temperatura ($\frac{T}{J}$), para as fases ferromagnética ($uuuu$), antiferromagnética ($uudd$) e antiferromagnética ($uuud$).

Capítulo 6

FRUSTRAÇÃO NA REDE FCC

6.1 Considerações Iniciais

O estudo dos modelos de spins antiferromagnéticos frustrados geometricamente têm atraído o interesse de estudiosos da física experimental e teórica nos últimos vinte anos. Um grande interesse emergiu com uma nova classe de materiais magnéticos com propriedades físicas incomuns. A frustração leva a efeitos não-triviais como, estados fundamentais altamente degenerados, que dificulta muito achar a solução correta para um dado modelo, mesmo quando são utilizadas aproximações como a teoria de campo médio. Em particular, a frustração geométrica não necessita de ajuste da magnitude das constantes de acoplamento e os mais conhecidos exemplos de sistemas frustrados são as malhas triangulares antiferromagnético e Kagomé, em duas dimensões e as redes pirocloro e fcc em três dimensões. Em todas estas redes a unidade elementar da estrutura magnética é um triângulo, que torna impossível satisfazer todas as interações antiferromagnéticas ao mesmo tempo, com o resultado de um estado fundamental macroscopicamente degenerado.

O primeiro sistema frustrado foi resolvido por Wannier, como já dissemos, que foi o modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular, mostrando que em $T_N = 0$, não ocorre ordenamento magnético. A frustração dá origem ao alto grau de degenerescência do modelo, provocando por exemplo, nos diversos modelos frustrados geometricamente transições de fase de

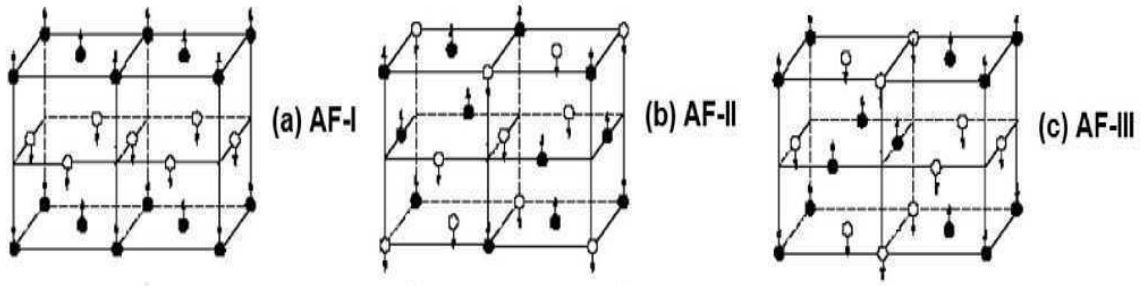


Figura 6.1: Estrutura esquemática das configurações do estado fundamental na rede FCC. Os pontos preto e branco representam os spins *up* e *down* ao longo do eixo de magnetização fácil (*z*).

primeira (Ising AF na rede FCC, por exemplo) e segunda (Ising AF na rede FCC com interação de segundos vizinhos) ordens.

Podemos destacar três tipos de ordenamento magnético na rede FCC, denominadas AF-I, AF-II e AF-III, que apresentam uma dependência do parâmetro $\alpha = \frac{J_2}{J_1}$, razão entre as interações de segundo e primeiro vizinhos. A ordem AF-I é composta por planos ferromagnéticos (100) acoplados antiferromagneticamente, que é a ordem estudada neste trabalho. O tipo AF-II pode ser visto como um tipo defeituoso de AF-I, no qual os spins em um dado aglomerado do plano (100) podem ser subdivididos em pelo menos dois aglomerados antiferromagnéticos interpenetrantes. Todos os spins em um determinado aglomerado são paralelo ou antiparalelo ao eixo do aglomerado. Finalmente, a ordenação AF-III tem quatro configurações degeneradas, e é necessário dividir a estrutura fcc em quatro sub-redes interpenetrantes A (spin do vértice), B, C, e D (três spins de face centrada, respectivamente). Na figura 6.1 temos esquematicamente as configurações do estado fundamental da ordem magnética AF-I (a), AF-II (b), AF-III (c).

Experimentalmente existem diversos compostos que apresentam estas configurações, AF-I [110]: NdP ($J_1 = 0.01K$, $J_2 = -0.11K$, $\alpha = -11.0$, $T_N = 11K$), NdAs ($J_1 = 0.03K$, $J_2 = -0.10K$, $\alpha = -3.3$, $T_N = 13K$), NdSb ($J_1 = 0.07K$, $J_2 = -0.11K$, $\alpha = -1.6$, $T_N = 16K$), e NdBi ($J_1 = 0.09K$, $J_2 = -0.18K$, $\alpha = 2.0$, $T_N = 24K$). A ordem magnética AF-II é observada em MnO ($J_1 = 0.01K$, $J_2 = -0.11K$, $\alpha = -1.1$, $T_N = 118K$)[111], CoO ($J_1 = 5.5K$, $J_2 = 27.5K$, $\alpha = 5.0$, $T_N = 289K$)[112], NiO ($J_1 = 34.16K$, $J_2 = 202K$, $\alpha =$

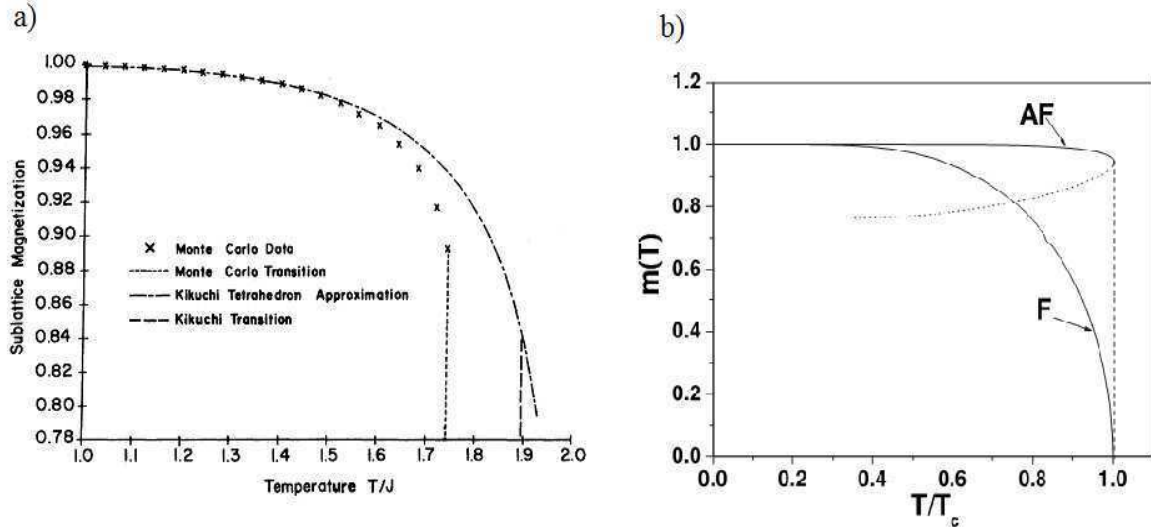


Figura 6.2: (a) Magnetização versus Temperatura para o modelo de Ising antiferromagnético, apresentando a transição de primeira ordem e $\frac{k_B T_N}{J} = 1,736$, obtida por Polgreen utilizando Monte Carlo [115]. (b) Magnetização versus Temperatura para o modelo n-vetorial, apresentando a transição de primeira ordem em $\frac{k_B T_N}{J} = 1,526$, obtida por de Sousa e Plascak utilizando EFT-2 [116].

8.4, $T_N = 523K$) [113], α -MnS ($J_1 = 7.0K$, $J_2 = 12.7K$, $\alpha = 1.8$, $T_N = 152K$)[114]. O terceiro tipo de ordem antiferromagnética, AF-III, foi observado em β -MnS ($J_1 = 28K$, $J_2 = 2.8K$, $\alpha = 0.1$, $T_N = 98K$) e em alguns semicondutores magnéticos diluídos como $A_{1-x}Mn_xB$, onde $A=Cd,Zn,Hg$ and $B=Se,Te$.

O modelo de Ising antiferromagnético na rede FCC foi resolvido por Polgreen [115], que utilizando a técnica de Monte Carlo encontrou para a temperatura de transição $\frac{k_B T_N}{J} = 1,736$, e também por de Sousa e Plascak [116], aplicando a Teoria de Campo Efetivo no modelo n-vetorial clássico. Na figura 6.2 apresentamos os resultados da magnetização em função da temperatura, onde usando EFT indica claramente uma transição de fase de primeira ordem em $\frac{k_B T_N}{J} = 1,526$. Beath e Ryan [117], obtiveram $\frac{k_B T_N}{J} = 1,7217$, usando o Método de Monte Carlo.

Outro importante resultado teórico para a rede FCC foi obtido por Diep e Thanh Ngo [118], onde, utilizando a simulação de Monte Carlo, encontraram uma transição de primeira ordem para filmes antiferromagnéticos Heisenberg. Na figura 6.3, podemos verificar a variação da temperatura de transição próximo de $\frac{k_B T_N}{J} \approx 0.5$.

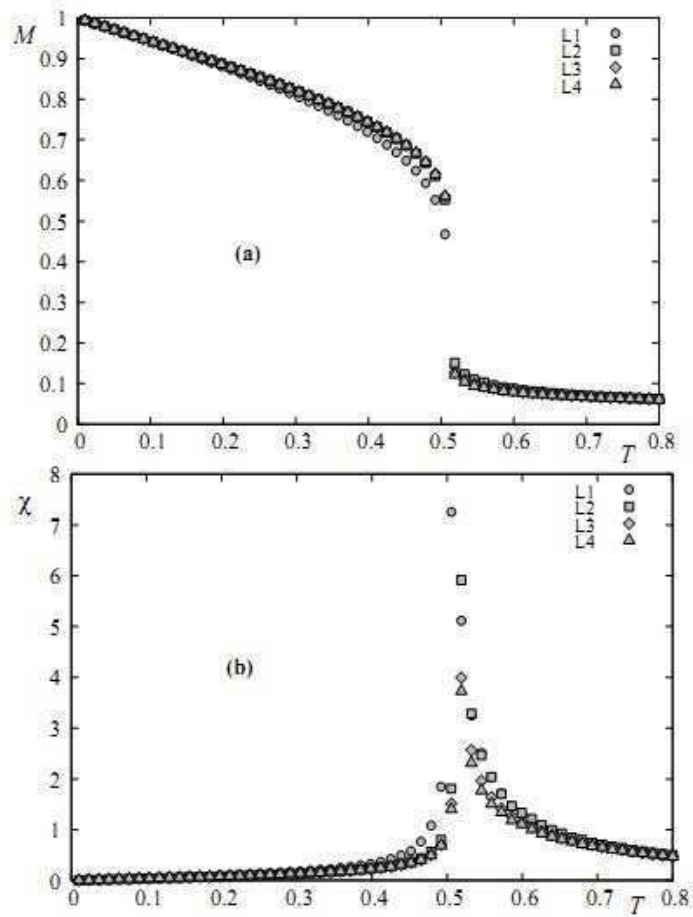


Figura 6.3: Magnetização e Susceptibilidade magnetica versus a Temperatura para filmes FCC Heisenberg, com transição de primeira ordem para sub-redes [118].

Neste trabalho, encontraremos as temperaturas de transição para o modelo de Heisenberg anisotrópico, bem como a dependência da temperatura de transição em função do parâmetro de anisotropia.

6.2 Modelo e Formalismo

Estudaremos o modelo de Heisenberg anisotrópico com campo magnético externo ao longo do eixo z, e aplicaremos a técnica do operador diferencial (EFT-2), encontrando a transição de fase do primeira ordem para o caso Ising ($\Delta = 1.0$) e Heisenberg ($\Delta = 0.0$) para aglomerado com $N = 2$ spins, o Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H}_{AF} = J[(1 - \Delta)(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) + S_1^z S_2^z] + J \sum_{\delta_1} \sigma_{\delta_1}^z S_1^z + J \sum_{\delta_2} \sigma_{\delta_2}^z S_2^z - H(S_1^z + S_2^z), \quad (6.1)$$

que pode ser reescrito na forma abaixo, utilizando a distribuição de spins da figura 6.4,

$$-\beta \mathcal{H}_{AF} = -K[(1 - \Delta)(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) + S_1^z S_2^z] + X S_1^z + Y S_2^z + L(S_1^z + S_2^z) \quad (6.2)$$

sendo

$$\left\{ \begin{array}{l} X = -K \sum_{\substack{\delta_1=1,2,3,4, \\ 5,6,7,8, \\ 9,10,16}} \sigma_{\delta_1}^z \\ Y = -K \sum_{\substack{\delta_2=2,4,9,11 \\ 12,13,14,15, \\ 16,17,18}} \sigma_{\delta_2}^z \end{array} \right., \quad (6.3)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J$ e $L = \beta H$.

Escrevendo o Hamiltoniano na base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$,

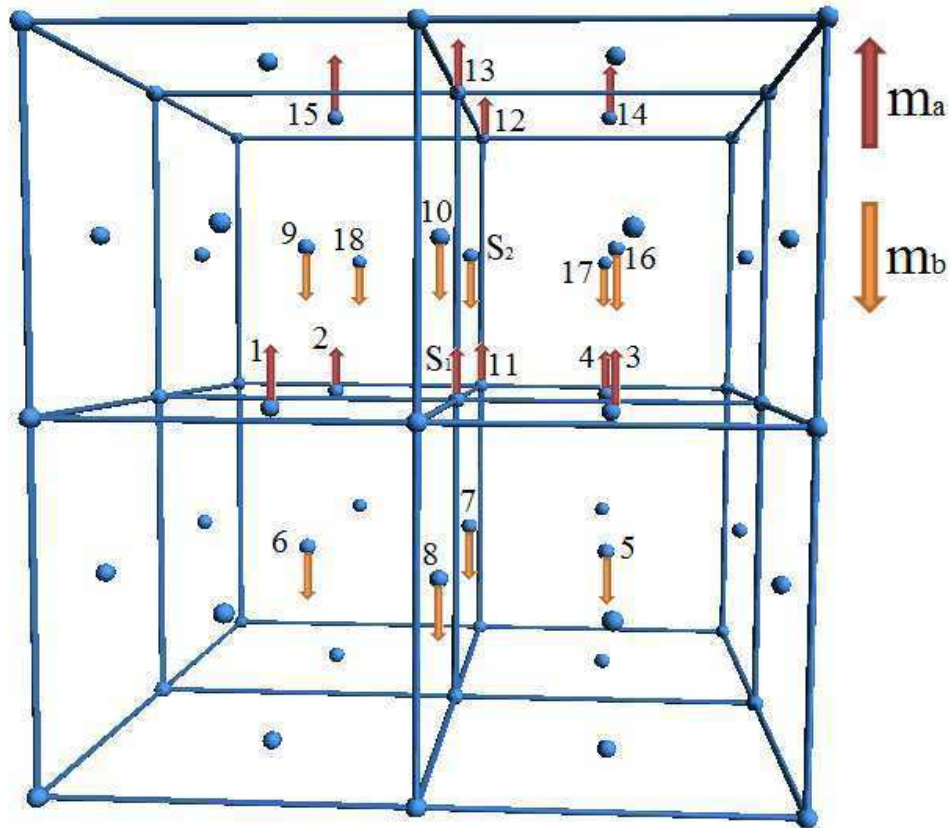


Figura 6.4: Estrutura esquemática de rede fcc AF-I, com duas sub-redes m_a e m_b , com os primeiros vizinhos de S_1 e S_2 .

diagonalizando, obteremos a função de partição

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_2 = & 2 \exp(-K) \cosh(X + Y + 2L) + \\ & + 2 \exp(K) \cosh\left(\sqrt{(X - Y)^2 + 4K^2(1 - \Delta)^2}\right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

as magnetizações das subredes são determinada por

$$m_A = \langle S_1^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_1^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \ln(\mathcal{Z}_2) \right\rangle, \quad (6.5)$$

$$m_B = \langle S_2^z \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr} S_2^z \exp(-\beta H_{AF}^4)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{AF}^4)} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial Y} \ln(\mathcal{Z}_2) \right\rangle, \quad (6.6)$$

Definindo a função

$$G_A(X, Y) = m_A \quad (6.7)$$

generalizando a propriedade do operador diferencial, ou seja,

$$e^{a_1 D_X + a_2 D_Y} G_A(X, Y) = G_A(X + a_1, Y + a_2), \quad (6.8)$$

onde $D_\nu = \frac{\partial}{\partial \nu}$ ($\nu = X, Y$) é o operador diferencial. Aplicando a Eq. (6.7) na Eq. (6.8), ficaremos com a seguinte expressão para a magnetização da subrede A

$$m_A = \left\langle \prod_{\vec{\delta}_1=1,2,3} \exp[-K D_X \sigma_{1+\vec{\delta}_1}^z] \cdot \prod_{\vec{\delta}_2=4,5,6} \exp[-K D_Y \sigma_{2+\vec{\delta}_2}^z] \right\rangle G_A(X, Y)_{X=Y=0}.$$

Assim, após usarmos a identidade de van der Waerdan $\exp(\phi \sigma_i) = \cosh(\phi) + \sigma_i \sinh(\phi)$, com $\sigma_i = \pm 1$ e ainda, numa primeira aproximação (RPA ou desacoplamento de Zernike [2]) $\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \dots \sigma_m^z \sigma_n^z \rangle \simeq \langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle \dots \langle \sigma_m^z \rangle \langle \sigma_n^z \rangle$, ficamos com

$$m_A = [(\alpha_x - m_A\beta_x)^2 \cdot (\alpha_x - m_B\beta_x)^5 \cdot (\alpha_y - m_A\beta_x)^5 \cdot (\alpha_y - m_B\beta_x)^2 \cdot (\alpha_{xy} - m_A\beta_{xx})^2 \cdot (\alpha_{xy} - m_A\beta_{xy})^2] G_A(X, Y)_{X=Y=0}$$

onde $\alpha_\nu = \cosh(KD_\nu)$ e $\beta_\nu = \sinh(KD_\nu)$, com $\nu = x, y$. O procedimento é análogo para a magnetização da subrede B.

Usando a equação acima para a fase *AF-I*, podemos definir $m_A = m_1$ e $m_B = m_2$, além disso

$$\begin{cases} m = \frac{1}{2}(m_A + m_B) \\ m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B) \end{cases}, \quad (6.9)$$

com m a magnetização total por sítio e m_s a magnetização alterada, substituindo a definições de m_1 e m_2 nas Eqs. (6.9), encontramos

$$\begin{cases} m_1 = (m + m_s) \\ m_2 = (m - m_s) \end{cases}. \quad (6.10)$$

Escrevendo a função da magnetização das subredes teremos

$$\begin{cases} m_A = \sum_{i=0}^{18} A_i m_s^i \\ m_B = \sum_{i=0}^{18} B_i m_s^i \end{cases}, \quad (6.11)$$

onde A_i e B_i são coeficientes que dependem de m , H , T e Δ .

Substituindo as Eqs. (6.11) nas Eqs. (6.9), ficaremos com

$$m = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^{18} (A_i + B_i) m_s^i \right] \quad (6.12)$$

e

$$m_s = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^{18} (A_i - B_i) m_s^i \right]. \quad (6.13)$$

Para encontrarmos a magnetização de platô, precisamos resolver simultaneamente as Eqs. (6.12) e (6.13).

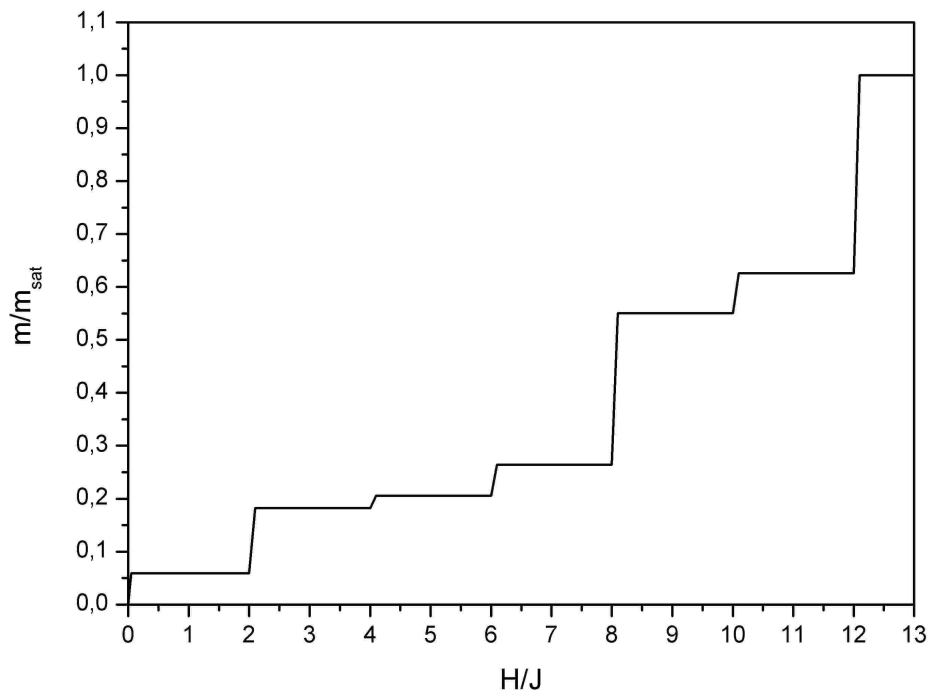


Figura 6.5: Comportamento da magnetização de versus o campo magnético externo ($\frac{H}{J}$) para o modelo de Ising ($\Delta = 1$), com platô em $\frac{m}{m_{sat}} = 0,05$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,18$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,20$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,26$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,55$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,64$ e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$.

O comportamento da magnetização em função do campo magnético externo em $T = 0$ está mostrado na figura 6.5, para o modelo de Ising ($\Delta = 1$). Os patoeres encontrados foram $\frac{m}{m_{sat}} = 0,05$ na região $0 < H \leq 2$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,18$ em $2 < H \leq 4$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,20$ e, $4 < H \leq 6$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,26$ em $6 < H \leq 8$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,55$ em $8 < H \leq 10$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,64$ em $10 < H \leq 12$ e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$ para $H > 12$. Na literatura, Brady, Souza e Almeida [119] apresentaram resultados que comprovam que a fase paramagnética induzida ocorre em $H = 12$, concordando com o resultado obtido pelo modelo estudado. As magnetizações possíveis associadas a estes platôs são determinadas pela conjectura de Haldane. Podemos perceber que os platôs teóricos associados aos resultados obtidos são: $\frac{m}{m_{sat}} = 0$ com 10 spins (*up*) e 10 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{5}$ com 12 spins (*up*) e 8 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{10}$ com 13 spins (*up*) e 7 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{2}$ com 15 spins (*up*) e 5 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{5}$ com 16 spins (*up*) e 4 spins (*down*) e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$ com todos para cima.

É possível que alguns destes platôs não sejam estáveis e não formem uma configuração ordenada por indução de campo magnético externo.

Utilizaremos a Eq. (6.12) na ausência de campo ($H = 0$) temos que $m_s = 0$, pois faremos $m_A = -m_B = m$ e tomando a derivada em relação a temperatura da equação da magnetização, ficando

$$m = \sum_{p=0}^{18} A_p m^p, \quad (6.14)$$

A fim de obter a temperatura de transição, vamos usar a metodologia que em $T = T_N$ temos $m = 0$ com $\frac{dm}{dT} \rightarrow \infty$ numa transição contínua, e $m \neq 0$ com $\frac{dm}{dT} \rightarrow \infty$ na transição de primeira ordem. derivando a Eq. (6.14) obtemos

$$\frac{dm}{dT} = \left(\sum_{p=0}^{18} \left[\frac{dA_p}{dT} m^p + p A_p m^{p-1} \frac{dm}{dT} \right] \right), \quad (6.15)$$

agrupando termo a termo ficamos

$$\frac{dm}{dT} = \sum_{p=0}^{18} \frac{dA_p}{dT} m^p + \frac{dm}{dT} \sum_{p=0}^{18} p A_p m^{p-1}$$

reescrevendo encontramos

$$\frac{dm}{dT} = \frac{\sum_{p=0}^{18} \frac{dA_p}{dT} m^p}{1 - \sum_{p=0}^{18} p A_p m^{p-1}}, \quad (6.16)$$

como sabemos, essa derivada tende ao infinito na temperatura de transição, encontramos

$$\sum_{p=1}^{18} p A_p m^{p-1} = 1, \quad (6.17)$$

onde $A_p = A_p(T, H, \Delta)$.

Resolvendo a Eq. (6.14), e fazendo $\Delta = 0$ (Heisenberg) e $\Delta = 1$ (Ising), teremos o comportamento da magnetização em função da temperatura para $H = 0$, resultando nos comportamentos que apresentam transição de fase de primeira ordem, tanto para o caso Heisenberg como para o Ising. Na figura 6.6 a transição de primeira ordem é identificada como sendo o valor onde $\frac{dm}{dT} \rightarrow \infty$, onde obtemos $\frac{k_B T_N}{J} = 0,709$ (Heisenberg) e $\frac{k_B T_N}{J} = 1,684$ (Ising).

Resolvendo simultaneamente as Eqs. (6.14) e (6.17), obtemos o comportamento da temperatura de transição em função da anisotropia. Verificamos que o aumento da anisotropia torna o sistema mais correlacionado e conseqüentemente temos um aumento gradual de T_N . No caso AF temos linha de primeira ordem, enquanto no caso F temos uma linha crítica. Na figura 6.7 temos os resultados do diagrama de fase no plano $T - \Delta$.

Para estudarmos o comportamento da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, tomamos o mesmo procedimento utilizado nas seções anteriores, encontrando a susceptibilidade a campo nulo para o modelo estudado. A figura 6.8 (a) mostra o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para os casos Ising Ferromagnético - linha verde, apresentando uma temperatura crítica $\frac{k_B T_C}{J} = 10,986$ e Heisenberg Ferromagnético $\frac{k_B T_C}{J} = 10,909$, para o caso Ising ($\Delta = 1$) percebemos que o comportamento da susceptibilidade é do tipo Curie e que o comportamento do inverso da susceptibilidade - linha azul - representa uma fase ordenada figura 6.8 (b), com fraca frustração. Para o caso

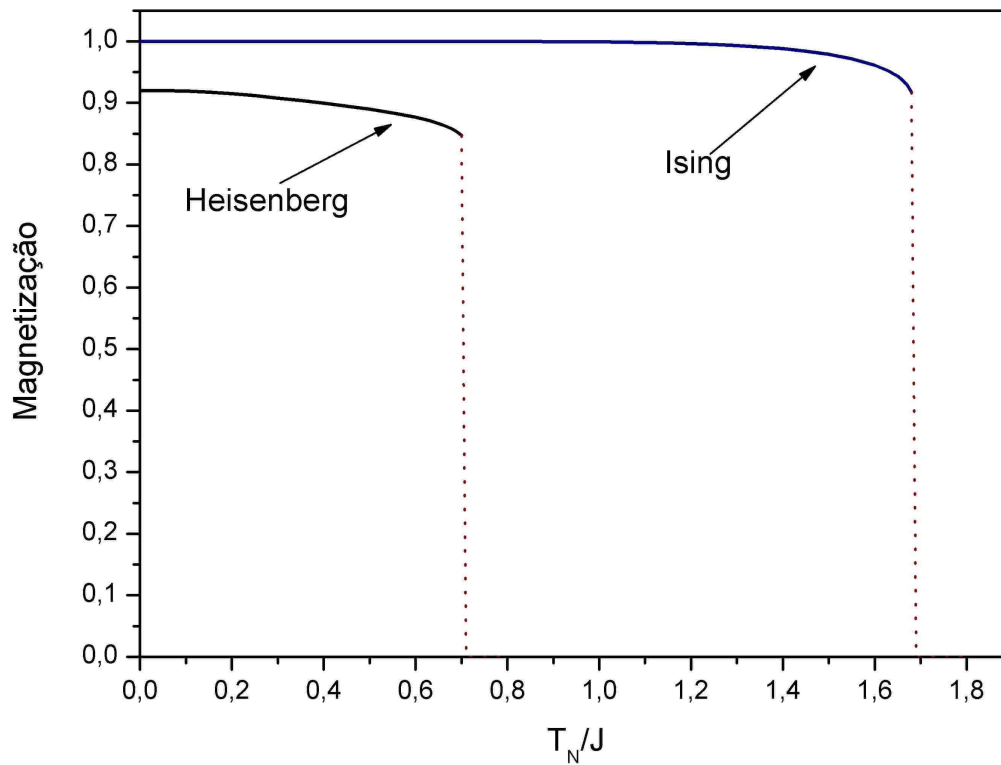


Figura 6.6: Comportamento da magnetização de sub-rede em função da temperatura para o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$, $\frac{k_B T_N}{J} = 0,709$) e Ising ($\Delta = 1$, $\frac{k_B T_N}{J} = 1,686$) numa rede FCC.

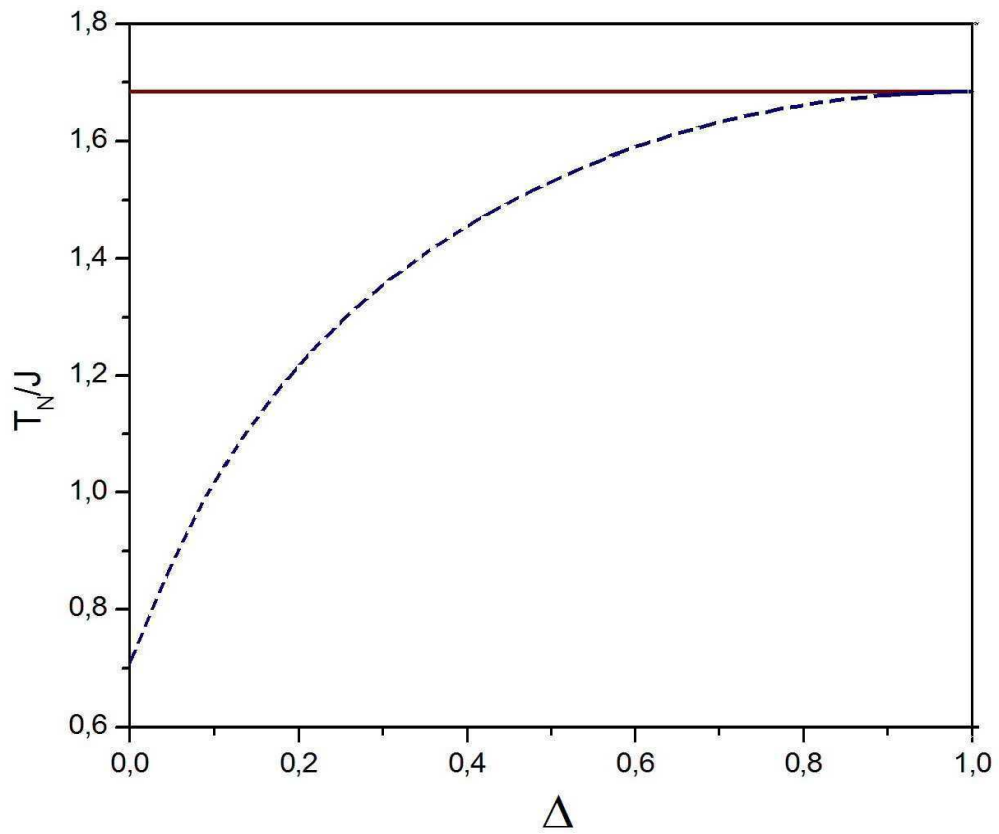


Figura 6.7: Diagrama de fase no plano $T - \Delta$ do modelo de Heisenberg quântico de spin $\frac{1}{2}$ anisotrópico numa rede FCC. As linhas contínua (caso ferromagnético) e tracejada (caso antiferromagnético) correspondem as transições de segunda e primeira ordem, respectivamente.

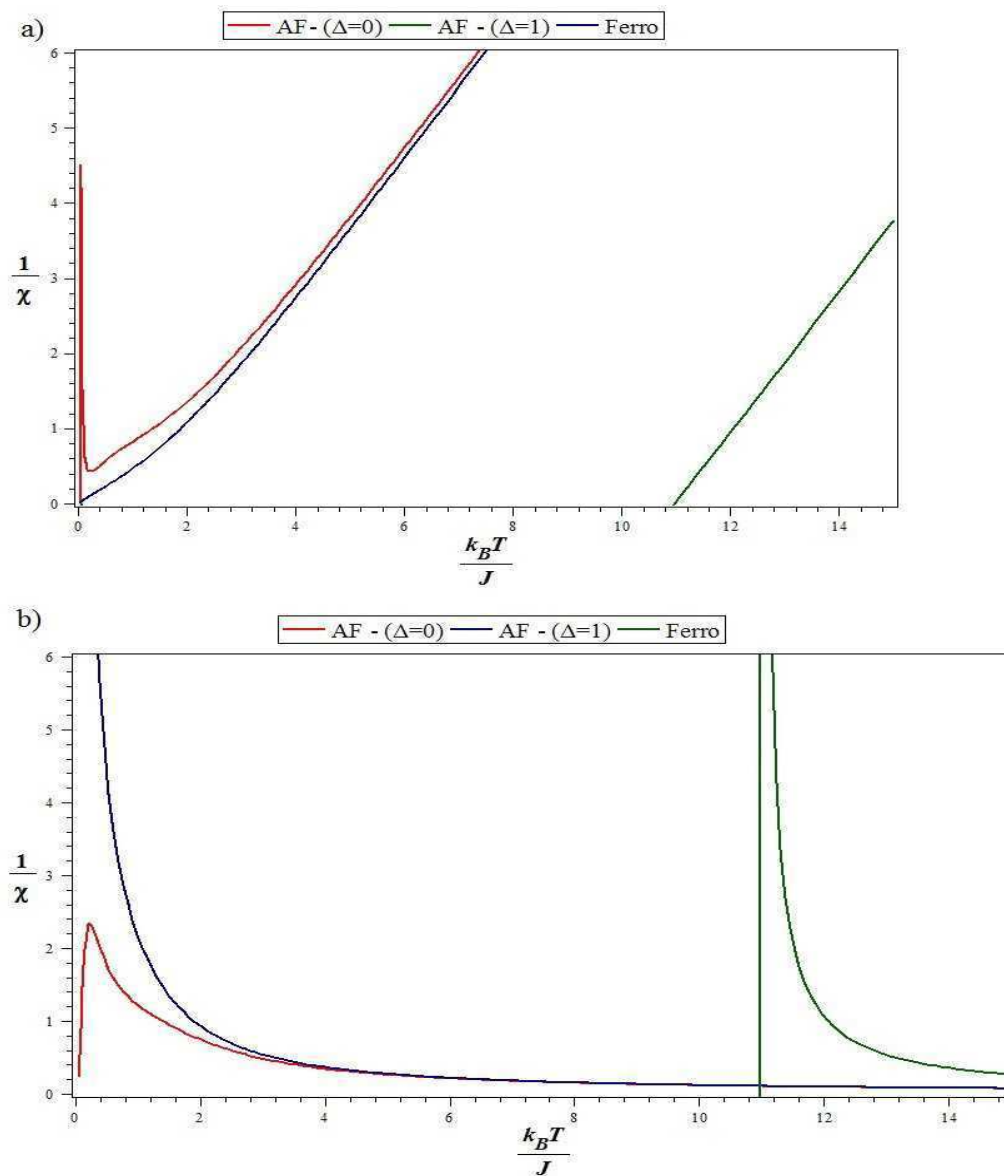


Figura 6.8: a) Comportamento do Inverso da Susceptibilidade em função da temperatura. b) Comportamento da Susceptibilidade em função da temperatura. Em ambos os casos, temos o comportamento para a fase Ferromagnética Ising (F), Antiferromagnética Ising (AF-I com $\Delta = 1$) e Antiferromagnética Heisenberg (AF com $\Delta = 0$).

Heisenberg ($\Delta = 0$)– linha vermelha - vemos claramente através do gráfico da susceptibilidade um máximo e a elevação da curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura revelando o aumento da frustração do modelo.

Capítulo 7

CONCLUSÃO

Neste trabalho investigamos o efeito da frustração em modelos de spins nas redes kagomé, triangular, pirocloro e FCC, onde a transição de fase e estrutura de platô na magnetização em função do campo magnético externo foram analisadas.

Vimos que para as moléculas p-merizadas, o comportamento de platô está associado ao arranjo dos spins em certas configurações e ainda pudemos mostrar que esse efeito não é exclusivamente quântico, como era sugerido no início das observações deste fenômeno. Sabemos também que quanto maior a temperatura mais desordenado fica o sistema, fazendo com que os platôs desapareçam. Revisamos inicialmente, o modelo de Ising dimerizado em uma dimensão, encontramos o platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$, para o caso em que consideramos o spin $S = 1$. E investigamos o efeito da anisotropia de íon-único sobre o formação dos platôs, e mostramos que esta anisotropia pode mudar a largura e ainda fazer com que alguns platôs não sejam vistos no diagrama da fase, como mostram as relações obtidas a partir das energias dos estados.

Estudando também cadeia de Ising quadrimerizada, onde platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$, $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ e $m/m_{sat} = \frac{3}{4}$, foram encontrados, apresentando os mesmos efeitos observados na molécula dimerizada, com relação a influência de $\frac{J_A}{J_F}$ na largura do platô e $\frac{D}{J_F}$ no aparecimento e desaparecimento de regiões de platôs.

Estudando a frustração do modelo de Heisenberg anisotrópico na rede Kagomé, pudemos verificar que em ambos os casos, Heisenberg Isotrópico ($\Delta = 0$), e Ising ($\Delta = 1$), o sistema é frustrado, sendo mais acentuado para o caso Heisenberg isotrópico mediante o fato de ter-

mos uma maior degenerescência. Vimos ainda que o comportamento da magnetização apresenta apenas três platôs para o caso Ising, $m/m_{sat} = \frac{1}{7}$ e $m/m_{sat} = \frac{3}{7}$, aparecendo ainda, os platôs típicos $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$. Não encontramos ordem de longo alcance para o modelo. Comparamos a frustração dos modelos Ising e Heisenberg isotrópico para a rede kagomé e verificamos, como esperado, que o modelo de Heisenberg é mais frustrado que o de Ising.

Fizemos uma análise da linha de transição de segunda ordem e verificamos que o platô na magnetização aparece em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{4}$ com $0 < H < 2$ e em $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{4}{9}$ para $2 < H < 4$, saturando para $H > 4$. No entanto, estes platôs só obedecem a conjectura de Haldane se considerarmos que um dos spins da subrede B é tão frustrado que não consegue adotar um sentido fixo, assim, consideramos que a frustração é forte a ponto de anular a contribuição do spin.

Estudando a frustração do modelo de Ising com três subredes na rede triangular, verificamos a existência da fase *uud* (up-up-down), fase esta que vai desaparecendo conforme vamos transformando o sistema de Ising para Heisenberg isotrópico. Utilizando o modelo de Heisenberg anisotrópico observamos o comportamento de platô do modelo de Ising com três sub-redes prevendo o comportamento qualitativo da magnetização com platô em $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$. Analisando o comportamento da magnetização para o modelo de Heisenberg anisotrópico, notamos uma quantidade elevada de platôs, com os platôs típicos $m/m_{sat} = \frac{1}{3}$ e $m/m_{sat} = \frac{2}{3}$. Com base na análise do gráfico do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura pudemos demonstrar que a fase colinear *uud* é frustrada. Percebemos que os campos críticos associados a fase *uud* para o modelo de Ising com três subredes não coincide com os valores exatos obtidos pela técnica de Monte Carlo, encontramos $H_{C1} = 2$ e $H_{C2} = 4$, onde esperávamos um valor $H_{C2} = 6$. No caso Heisenberg usando EFT-2, encontramos os mesmos valores apresentados por Kabakçioğlu [92] para o campo médio, $H_{C1} = 0$ e $H_{C2} = 2$.

Aplicamos a teoria de campo efetivo em aglomerado com $N = 4$ spins (EFT-4) para o modelo de Ising com campo magnético externo e quatro sub-redes numa rede pirocloro, e estudamos o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo, encontrando platôs em $m/m_{sat} = 0$, $m/m_{sat} = \frac{1}{4}$ e $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$, cujas configurações previstas para $m/m_{sat} = 0$ é *uudd*, onde *u*(up) e *d*(down), e para $m/m_{sat} = \frac{1}{2}$ é *uuud*. A frustração também foi estudada levando-se em consideração a grandeza denominada fator de frustração,

dada por $f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}$, que mede, de maneira simple, o grau de frustração do sistema, onde θ_{CW} é a chamada temperatura de Curie-Weiss e T_N a temperatura de transição. Se $f = 1$, dizemos que não há frustração, no entanto, para valores maiores ou menores que $f = 1$, dizemos que o sistema está frustrado. Usamos o gráfico da susceptibilidade magnética para determinar o grau de frustração das duas fases descritas acima e verificou-se que a fase $uuud$ que possui $f = 8,5$ (um possível composto seria $CdCr_2O_4$), é mais frustrada que a fase $uudd$ onde $f = 3,5$ (um possível composto seria $MnAl_2O_4$), resultado que acreditamos estar relacionado ao fato de que a energia da fase $uuud$ é maior que a energia da fase $uudd$, o que nos leva a crer que o sistema seria mais facilmente encontrado na fase $uudd$. Também verificou-se a possibilidade de haver uma transição de fase de segunda ordem, mas percebemos que não há ocorrência deste tipo de transição para as fases citadas na rede pirocloro.

Finalmente estudamos a rede FCC, e encontramos as temperaturas de transição de primeira ordem $\frac{k_B T_N}{J} = 0,709$ (Heisenberg) e $\frac{k_B T_N}{J} = 1,684$ (Ising) com $H = 0$, e ainda as temperaturas críticas $\frac{k_B T_C}{J} = 10,986$ (Ising) e $\frac{k_B T_C}{J} = 10,909$ (Heisenberg ferromagnéticos).

O comportamento da magnetização com o campo magnético externo, foi obtido para o modelo de Ising ($\Delta = 1$), e os platôes encontrados são $\frac{m}{m_{sat}} = 0,05$ na região $0 < H \leq 2$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,18$ em $2 < H \leq 4$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,20$ em $4 < H \leq 6$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,26$ em $6 < H \leq 8$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,55$ em $8 < H \leq 10$, $\frac{m}{m_{sat}} = 0,64$ em $10 < H \leq 12$ e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$ para $H > 12$. Na literatura, Brady, Souza e Almeida [128], apresentaram resultados que comprovam que a fase paramagnética induzida ocorre acima de $H = 12$, concordando com o resultado obtido pelo modelo estudado. As magnetizações possíveis associadas a estes platôs são determinadas pela conjectura de Haldane. Podemos perceber que os platôs teóricos associados aos resultados obtidos são: $\frac{m}{m_{sat}} = 0$ com 10 spins (*up*) e 10 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{5}$ com 12 spins (*up*) e 8 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{10}$ com 13 spins (*up*) e 7 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{1}{2}$ com 15 spins (*up*) e 5 spins (*down*), $\frac{m}{m_{sat}} = \frac{3}{5}$ com 16 spins (*up*) e 4 spins (*down*) e $\frac{m}{m_{sat}} = 1$ com todos para cima.

Vimos também, que a temperatura de Transição aumenta com o parâmetro de anisotropia Δ , quando sai do estado de Heisenberg isotrópico para Ising.

Como perspectivas futuras sugerimos

i) Podemos realizar, futuramente, o estudo da chamada fase de Neel 120° , que é observada para a rede triangular, para tanto seria necessário utilizar o método de ondas de spin e

ainda verificar se tal fase pode ser encontrada utilizando-se Teoria de Campo Efetivo.

ii) Estudar o comportamento de platô para a fase de Neel 120° e identificar quais os possíveis valores da magnetização de platô.

iii) Ampliar os estudos dos diagramas de fases e magnetização de platôs realizados neste trabalho para as fases AF-II e AF-III na rede FCC e ainda a frustração associada a cada fase.

iv) Sugerir novos modelos e estruturas que determinem as fases observadas na experiência de Yoshida para a rede Kagomé.

v) Acrescentar a desordem aos modelos e verificar a alteração no comportamento dos diagramas de fases.

Assim, acreditamos que os objetivos desta tese, que visava o estudo do fenômeno de frustração para as redes com estrutura triangular, foram satisfatoriamente alcançados.

Referências

- [1] P. Weiss, J. Phys. Radium 4, 661 (1907).
- [2] S.J.Barnett, Proc. Am. Acad. Arts and Sci. 75, 109 (1944), G. G. Scott, Phys. Rev.82, 542 (1951), Ibid 87, 697 (1952).
- [3] L.de Jonghe, A.R.Miedema, Adv. Phys. 23, 1(1974).
- [4] P. S. Allen, Contemp. Phys. 17, 387 (1976).
- [5] A.E.BelleA.D.Caplin, Contemp. Phys. 16, 375 (1975).
- [6] R. Pauthenit, Ann. Physique 3, 424 (1958).
- [7] M.A.Lasher,J.vanderBroekeC.J.Garter, Physica 24, 1061, 1076 (1958).
- [8] L.Néel,Ann. Physique 18, 5 (1932).
- [9] N. F. Oliveira, A. Paduan-Filho e S. R. Salinas, AIP Conference Proceedings 29,463 (1975).
- [10] M. E. Fisher e D. R. Nelson, Phys. Rev.Lett. 32, 1350 (1974).
- [11] E. Stryjewski e N. Giordano, Adv. Phys .26, 487 (1977).
- [12] R. B. Griffiths, Phys. Rev.B 7, 545 (1973).
- [13] D.P.Landau,B.E.Keen,B.Schneider,eW.P.Wolf, Phys. Rev. B 3, 2310 (1970).
- [14] W. K. Heisenberg, Z. Phys. 49, 619 (1928).
- [15] D. C. Malttis, TheTheory of Magnetism I (Springer-Verlag, New York, 1985).

- [16] J. G. Ramos, II Simpósio Brasileiro de Física Teórica, Rio de Janeiro, 1969.
- [17] Y. Frenkel, Z. Phys. 49, 619 (1928).
- [18] Y. Dorfman, Nature 119, 353 (1928).
- [19] P. A. M. Dirac, The Principles of quantum mechanics, (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [20] L. J. de Jongh e A.R.Miedema, Experiments on simple magnetic model systems (Taylor and Francis Ltd., London, 1974), Pag.133.
- [21] E. J. Samuelsen, et al., Phys. Rev. B 3, 157 (1971).
- [22] K. Yosida, Theory of Magnetism (Springer-Verlag, New York, 1996), Pag.125.
- [23] N. D. Mermin e H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 22, 1133 (1966).
- [24] J. Ricardo de Sousa e N. S. Branco, Phys. Rev. B 72, 13442 (2005).
- [25] J. H. van Vleck, J.Phys. Rad. 12, 262 (1931); Phys. Rev. 52, 1178 (1937).
- [26] T. Moryia, Magnetism, Ed. G. T. Rado e H. Suhl, (Academic Press, 1963) vol 1.
- [27] L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
- [28] Minos A. Neto e J. Ricardo de Sousa, Phys. Rev. B 70, 22443 (2004).
- [29] J. Kohlepp, H. J. Elmers, S. Cordes, e V. Gradmann, Phys. Rev. B 45, 12287 (1992).
- [30] H. J. Elmers, J. Hauschild, e V. Gradmann, J. Magn. Magn. Matter.140 - 144,1559 (1995); 140 - 144, 671 (1995); C. H. Back, Ch.Würsch, A. Vaterlaus, V.Ramsperger, V. Maier, e D. Pescia, Nature 378, 597 (1995).
- [31] C. Rau, P. Mahavadi, e M. Lu, J. Appl. Phys. 73, 6757 (1993).
- [32] Z. Q. Qiu, J. Pearson, e S. D. Bader, Phys. Rev. B 49, 8797 (1994).
- [33] M.C.Hanf,C.Krembel, D.Bolmont,e G.Gewinner, Phys. Rev. B 68, 144419 (2003).
- [34] R. J. Baxter, Exactly solved models in statistical mechanics (Academic Press, New York, 1982).

- [35] T. Matsubara e H. Matsuda, *Progr. Theor. Phys.* 16, 416 (1956).
- [36] E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* 18, 1046 (1967); *ibi* 19, 108 (1967).
- [37] 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).
- [38] A. N. Berker e D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* 19, 2488 (1979).
- [39] H. Bethe, *Z. Phys.* 71, 205 (1931).
- [40] H. Hulthén, *Arkiv. Nat. Astron. Fys.* 26A, 11 (1938).
- [41] L. R. Walker, *Phys. Rev.* 116, 1089 (1959).
- [42] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, e T. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1613 (1987).
- [43] Y. Endoh, et.al., *Phys. Rev.B* 37, 7443 (1988).
- [44] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, cap.4. (1971).
- [45] Nelson Moreno Salazar, *Propriedades magnéticas intrínsecas e comportamento crítico da liga metálica $Fe_{1-x}Al_x$* , dissertação de mestrado, UFPE (1994).
- [46] D.L.Connelly, J.S.Loomis e D.E.Mapother, *Phys. Rev.B* 3, 924 (1971).
- [47] C. H. Chang, *Phys. Rev.* 88, 1422 (1952).
- [48] T. H. Berlin e M. Kac, *Phys. Rev.* 86, 821 (1952). Ver também G. A. Baker Jr., *Quantitative Theory of critical Phenomena* (Academic Press, New York, 1990).
- [49] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. Solid State* 2, 1824 (1960). Ver também J. Als-Nielsen e R. J. Birgeneau, *Am.J.of Phys.* 45, 554 (1977).
- [50] J. D. Gunon e M. J. Buckingham, *Phys. Rev.* 116, 152 (1968).
- [51] J. Ricardo de Sousa, *Phys. Rev. Lett.* A v. 236, p. 419 (1997).

- [52] DIEP, H. T.; GIACOMINI, H. Frustration- Exactly solved frustrated models. In DIEP, H. T. (Ed.), Frustrated Spin Systems. New Jersey: World Scientific, 2004. p. 1-54.
- [53] CHALKER, J. T. Geometrically Frustrated Antiferromagnets: Statistical Mechanics and Dynamics. In: LACROIX, C., MENDELS, P., MILA, F. (Eds). Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory. New York: Springer, 2011. p. 3-22.
- [54] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 2626. B.M. Bartlett, D.G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 127, 8985 (2005)
- [55] J. Darriet and J. P. Regnault, Solid State Comm. 89 (1993) 409.## A.S. Wills, A. Harrison et al., Phys. Rev. B 61, 6156 (2000)
- [56] H. Sakaribara, K. Sugiyama, M. Date, and H. Suematsu, Synthetic Metals 6 (1983) 165. ## A.S. Wills, Phys. Rev. B 63, 064430 (2001)
- [57] H. Nojiri, Y. Tokunaga, and M. Motokawa, J. Phys. (Paris) 49 Suppl. C 8 (1988) 1459.
- [58] T. Inami, Y. Ajiro, and T. Goto, J. Phys. Soc. Japn. 65 (1996) 2374.
- [59] F.D.M. Haldane, Phys. Lett. 93A, 464 (1983).
- [60] M. Oshikawa, M. Yamanaka, I. Affleck, Phys. Rev. Lett. 78, 1984 (1997)
- [61] E.H. Lieb, T. Schultz, D.J. Mattis, Ann. Phys. (N.Y.) 16, 407 (1961)
- [62] Wakako Shiramura, Ken-ichi Takatsu, Budhy Kurniawan, Hidekazu Tanaka, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Kohichi Takizawa; Jour. Phys. Soc. Japan Vol. 67, No. 5, May, 1998, pp. 1548-1551.
- [63] F. C. Litaiff, J. R. Sousa, N. S. Branco, Solid State Communications, 147, 494 (2008).
- [64] H. A. Kramers and G. H. Wannier, Phys. Rev. 60 (1941) 252. H. A. Kramers and G. H. Wannier, Phys. Rev. 60 (1941) 263.
- [65] Proceedings of the Highly Frustrated magnetism Conference, 2000, M. J. P. Gingras; P. Chiffer, A. P. Ramirez, et al., Phys. Rev. Lett. 82, 1012(1999); N. P. Rajee, et al., Phys. Rev. B 64, 024408(2001); A. S. Wills, et al., Phys. Rev B 61, 6156(2000); I. S. Hagemann,

- et al., Phys. Rev. Lett. 86, 894(2001); A. J. Garcia-Adeva, D. L. Huber, Phys. Rev. B 64, 172403(2001).
- [66] H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa, Z. Hiroi; J. Phys. Soc. Jpn. 78, No.4 (2009).
- [67] H. Yoshida et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78, 043704 (2009).
- [68] H. Yoshida et al., Phys. Rev. Lett. 103, 077207 (2009).
- [69] F. C. Sá Barreto, I. P. Fitipaldi, Physica A, 129, 360 (1985).
- [70] J. Roberto Viana, J. Ricardo de Sousa, Phys. Rev. B 75, 052403(2007).
- [71] J. W. Tucker, J. Phys. A: Math. Gen., 27, 659 (1994).
- [72] F. Zernike, Physica, 1, 565 (1940).
- [73] P. Mendes, et al., Phys. Rev. Lett. 85, 3496(2000). (2004), Prog. Theor. Phys. Suppl. 159, 217 (2005). H. Tsuji et al., Phys.Rev.B 76, 060406 (2007).
- [74] A. J. Garcia-Adeva, D. L. Huber, Phys. Rev. B 64, 172403(2001).
- [75] G. H. Wannier; Phys. Rev., Vol. 79, Numb. 2 July, 1950, 357-364.
- [76] Alkan Kabakçioğlu, A. Nihat Berker, and M. Cemal Yalabik; Phys. Rev. E, vol. 49, 2680, 1994.
- [77] Chi-Ok Hwang, Seung-Yeon Kim, Daeseung Kang, Jin Min Kim; Jour. Korean Phys. Soc., Vol. 52, February 2008, S203-S208.
- [78] T. Ono et al. Phys.Rev.B 67, 104431 (2003), J.Phys.:Condens. Matter 16, S773.
- [79] M. N. Tamashiro, S. R. Salinas, Phys. Rev. B 56, 8241(1996).
- [80] A. Pelizzola, M. Pretti; Phys. Rev. B, vol 60, No. 14, 10134 - 10144.
- [81] T. A. Vanderah, I. Levin, and M. W. Lufaso, European Journal of Inorganic Chemistry 2895 (2005).

- [82] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, *Progress in Solid State Chemistry* 15, 55 (1983). G. Jeanne, G. Desgardin, G. Allais, and B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* 15, 193 (1975). D. Bernard, J. Pannetier, and J. Lucas, *Ferroelectrics* 21, 429 (1978).
- [83] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, *Reviews of Modern Physics* 82, 53 (2010).
- [84] T. Fennell et al., *Physical Review B* 70, (2004). S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* 294, 1495 (2001).
- [85] J. D. M. Champion et al., *Physical Review B* 68, (2003). J. D. M. Champion et al., *Physical Review B* 64, (2001). N. P. Raju et al., *Physical Review B* 59, 14489 (1999).
- [86] C. A. Randall et al., *American Ceramic Society Bulletin* 82, 9101 (2003). R. J. Cava, W. F. Peck, and J. J. Krajewski, *Journal of Applied Physics* 78, 7231 (1995).
- [87] W. E. Klee and G. Weitz, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 31, 2367 (1969).
- [88] M. Hanawa et al., *Physical Review Letters* 87, (2001). B. J. Kennedy, *Physica B-Condensed Matter* 241, 303 (1997). S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *Journal of the Physical Society of Japan* 73, 819 (2004). E. Beck et al., *Journal of the Less-Common Metals* 147, L17-L20 (1989). G. M. Kurthy et al., *Journal of Solid State Chemistry* 79, 34 (1989).
- [89] J. A. Alonso et al., *Applied Physics Letters* 76, 3274 (2000). A. P. Ramirez, *Journal of Physics-Condensed Matter* 9, 8171 (1997). Y. Shimakawa et al., *Physical Review B* 59, 1249 (1999).
- [90] K. Blacklock, H. W. White, and E. Gurmen, *Journal of Chemical Physics* 73, 1966 (1980).
- [91] L. Soderholm, J. E. Greedan, and M. F. Collins, *Journal of Solid State Chemistry* 35, 385 (1980).
- [92] J. B. Goodenough and R. N. Castellano, *Journal of Solid State Chemistry* 44, 108 (1982). S. J. Korf et al., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 83, 1485 (1987).

- I. R. Evans, J. A. K. Howard, T. Sreckovic, and M. M. Ristic, *Materials Research Bulletin* 38, 1203 (2003).
- [93] R. A. Mccauley, *Journal of the Optical Society of America* 63, 721 (1973).
- [94] R. G. Dosch, T. J. Headley, and P. Hlava, *Journal of the American Ceramic Society* 67, 354 (1984).
- [95] C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry* 117, 108 (1995). M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, *Journal of Solid State Chemistry* 160, 25 (2001). A. J. Burggraaf, T. Vandijk, and M. J. Verkerk, *Solid State Ionics* 5, 519 (1981). S. Kramer, M. Spears, and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* 72, 59 (1994).
- [96] J. Wu et al., *Journal of the American Ceramic Society* 85, 3031 (2002). H. Lehmann et al., *Journal of the American Ceramic Society* 86, 1338 (2003). X. Q. Cao et al., *Journal of the American Ceramic Society* 84, 2086 (2001).
- [97] D. Huiling, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63, 2123 (2002).
- [98] W. R. Cook and H. Jaffe, *Physical Review* 89, 1297 (1953). B. Li, *Journal of the American Ceramic Society* 72, 2377 (1989).
- [99] H. Ueda, H. Mitamura, Y. Ueda, *Phys. Rev. B* 73, 094415 (2006).
- [100] Lee S-H, Broholm C, Ratclif W, and Cheong S-W 2000 *Phys. Rev. Lett.* 84, 3718.
- [101] Rovers M T, Kyriakou P P, Dabkowska H A, Luke G M, Larkin M I and Savici A T 2002 *Phys. Rev. B* 66, 174434.
- [102] D. Chowdhury, *Spin glasses and other frustrated systems*, World Scientific, 1986.
- [103] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F* 5, 965 (1975).
- [104] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1792 (1975).
- [105] J. R. L. Almeida and D. J. Thouless, *J. Phys. A: Math. Gen.* 11, 983 (1978).

- [106] H. T. Diep, editor, *Frustrated Spins Systems*, World Scientific, 2004.
- [107] H. Fukazawa, R. G. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno, and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. B* 65, 054410 (2002). A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* 399, 6734 (1999).
- [108] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, T. Sakakibara, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) L649–L656.
- [109] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Buttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, V. Tsurkan, *Phys. Rev. Lett.* 92, 116401 (2004).
- [110] J. M. Hastings, N. Elliot, and L. M. Corliss, *Phys. Rev.* 115, 13, (1959) .
- [111] M. E. Lines and E. D. Jones, *Phys. Rev.* 139, A1313, (1965) .
- [112] M. S. Rectin and B. L. Averbach, *Phys. Rev. B* 6, 4294, (1972) .
- [113] G. Srinivasan and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* 29, 6295, (1984).
- [114] D. R. Heffman and R. L. Wild, *Phys. Rev.* 148, 526, (1966) .
- [115] T. L. Polgreen, *Phys. Rev. B* 29, 1468, (1983).
- [116] J. Ricardo de Sousa and J. A. Plascak, *Phys. Rev. B* 77, 024419 (2008).
- [117] A. D. Beath and D. H. Ryan, *Phys. Rev. B* 73, 174416 (2006) ; *J. Appl. Phys.* 101, 09G102 (2007) .
- [118] V Thanh Ngo and H T Diep, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 386202 (2007).
- [119] A.J.F. de Souza, F.G. Brady Moreira and J.R.L. de Almeida. *Sol. Stat. Sol.* 223, R16-R18, (2001).

Apêndice A

Elementos da Matriz de Transferência do Modelo de Ising Quadrimerizado ($S=1$)

Apresentaremos neste apêndice os elementos da matriz de transferência do item 2.3 desta tese, que tem como W a matriz de Wannier, dada por

$$W = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T(+,+) & T(+,0) & T(+,-) \\ T(0,+) & T(0,0) & T(0,-) \\ T(-,+) & T(-,0) & T(-,-) \end{bmatrix}, \quad (1.1)$$

com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $K = \beta J_F$, $q = J_A/J_F$, $h = \beta \mu_B H$ e $d = \beta D$, k_B é a constante de Boltzmann, onde

$$\begin{aligned}
T(+, +) = & 2 \exp(-K - qK + h + 3d) + \exp(K + qK - 2h + 4d) + & (1.2) \\
& + \exp(-K + qK - h + 3d) + \exp(-3K + qK + 4d) + \\
& + \exp(K + qK - h + 3d) + \exp(qK + 2d) + \\
& + \exp(-K + qK + h + 3d) + \exp(K + qK + 4d) + \\
& + \exp(K + qK + h + 3d) + \exp(K + qK + 2h + 4d) + \exp(-h + 3d) + \\
& + \exp(-K + 2d) + \exp(-2K + h + 3d) + \exp(2d) + \exp(h + d) + \\
& + \exp(2h + 2d) + \exp(h + 3d) + \exp(K + 2h + 2d) + \\
& + \exp(2K + 3h + 3d) + \exp(-K - qK + 4d) + \\
& + 2 \exp(-K - qK + 2h + 4d) + \exp(-qK + 2h + 2d) + \\
& + 2 \exp(K - qK + 3h + 3d) + \exp(3K - qK + 4h + 4d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(+, 0) = & \exp(-h + 3d) + \exp(-K + 2d) + \exp(-2K + h + 3d) + & (1.3) \\
& + 2 \exp(2d) + \exp(h + d) + 2 \exp(2h + 2d) + \\
& + \exp(h + 3d) + \exp(K + 2h + 2d) + \exp(2K + 3h + 3d) + \\
& + 3 \exp(-K + h + 3d) + \exp(K - 2h + 4d) + \\
& + \exp(-K - h + 3d) + \exp(-3K + 4d) + \exp(K - h + 3d) + \\
& + \exp(K + 4d) + \exp(K + h + 3d) + \exp(K + 2h + 4d) + \\
& + \exp(-K + 4d) + 2 \exp(-K + 2h + 4d) + \\
& + 2 \exp(K + 3h + 3d) + \exp(3K + 4h + 4d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(+, -) = & \exp(-K - qK + h + 3d) + 2 \exp(-K + qK + h + 3d) + & (1.4) \\
& + \exp(-h + 3d) + \exp(-K + 2d) + \exp(-2K + h + 3d) + \\
& + \exp(2d) + \exp(h + d) + \exp(2h + 2d) + \exp(h + 3d) + \\
& + \exp(K + 2h + 2d) + \exp(2K + 3h + 3d) + \\
& + \exp(K - qK - 2h + 4d) + \exp(-K - qK - h + 3d) + \\
& + \exp(-3K - qK + 4d) + \exp(K - qK - h + 3d) + \\
& + \exp(-qK + 2d) + \exp(K - qK + 4d) + \\
& + \exp(K - qK + h + 3d) + \exp(K - qK + 2h + 4d) + \\
& + \exp(-K + qK + 4d) + 2 \exp(-K + qK + 2h + 4d) + \\
& + \exp(qK + 2h + 2d) + 2 \exp(K + qK + 3h + 3d) + \\
& + \exp(3K + qK + 4h + 4d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(0, +) = & 1 + \exp(qK + 2d) + 2 \exp(-K + 2d) + 2 \exp(h + d) + & (1.5) \\
& + \exp(K + 2h + 2d) + \exp(-qK + 2h + 2d) + \\
& + \exp(K + qK - 2h + 2d) + \exp(-2K + qK - h + 3d) + \\
& + \exp(qK - 2h + 2d) + \exp(-qK + 2d) + \exp(2K + qK - 3h + 3d) + \\
& + \exp(qK - h + d) + \exp(-K + qK + 2d) + \exp(qK - h + 3d) + \\
& + \exp(qK + h + 3d) + \exp(K - 2h + 2d) + 2 \exp(-h + d) + \\
& + \exp(-qK - h + 3d) + \exp(-qK + h + 3d) + \exp(-K - qK + 2d) + \\
& + \exp(-K + h + d) + \exp(K - qK + 2h + 2d) + \exp(-2K - qK + h + 3d) + \\
& + \exp(2K - qK + 3h + 3d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(0, 0) = & 1 + 2 \exp(-h + 3d) + 4 \exp(-K + 2d) + \exp(-2K + h + 3d) + & (1.6) \\
& + 2 \exp(2d) + 3 \exp(h + d) + \exp(2h + 2d) + 2 \exp(h + 3d) + \\
& + 2 \exp(K + 2h + 2d) + \exp(2K + 3h + 3d) + 2 \exp(K - 2h + 2d) + \\
& + 3 \exp(-h + d) + \exp(2K - 3h + 3d) + \exp(-2h + 2d) + \exp(-2K - h + 3d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(0, -) = & 1 + \exp(qK + 2d) + 2 \exp(-K + 2d) + 2 \exp(h + d) + & (1.7) \\
& + \exp(K + 2h + 2d) + \exp(-qK + 2d) + \exp(qK + 2h + 2d) + \\
& + \exp(-K + qK + 2d) + \exp(qK - h + 3d) + \exp(qK + h + 3d) + \\
& + \exp(K - 2h + 2d) + 2 \exp(-h + d) + \exp(-qK - h + 3d) + \\
& + \exp(-qK + h + 3d) + \exp(-K - qK + 2d) + \exp(2K - qK - 3h + 3d) + \\
& + \exp(-qK - 2h + 2d) + \exp(-2K - qK - h + 3d) + \exp(K - qK - 2h + 2d) + \\
& + \exp(-qK - h + d) + \exp(qK + h + d) + \exp(K + qK + 2h + 2d) + \\
& + \exp(-2K + qK + h + 3d) + \exp(2K + qK + 3h + 3d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(-, +) = & \exp(-K - qK + h + 3d) + 2 \exp(-K + qK - h + 3d) + \exp(-h + 3d) + & (1.8) \\
& + \exp(-K + 2d) + \exp(2d) + \exp(h + 3d) + \exp(qK - 2h + 2d) + \\
& + \exp(K - qK - 2h + 4d) + \exp(-K - qK - h + 3d) + \exp(-3K - qK + 4d) + \\
& + \exp(K - qK - h + 3d) + \exp(-qK + 2d) + \exp(K - qK + 4d) + \\
& + \exp(K - qK + h + 3d) + \exp(K - qK + 2h + 4d) + \exp(-K + qK + 4d) + \\
& + 2 \exp(-K + qK - 2h + 4d) + \exp(K - 2h + 2d) + \exp(-h + d) + \\
& + \exp(2K - 3h + 3d) + \exp(-2h + 2d) + \exp(-2K - h + 3d) + \\
& + \exp(3K + qK - 4h + 4d) + 2 \exp(K + qK - 3h + 3d),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(-, 0) = & \exp(-h + 3d) + \exp(-K + 2d) + 2 \exp(2d) + \exp(h + 3d) + & (1.9) \\
& + \exp(-K + h + 3d) + \exp(K - 2h + 4d) + 3 \exp(-K - h + 3d) + \\
& + \exp(-3K + 4d) + \exp(K - h + 3d) + \exp(K + 4d) + \exp(K + h + 3d) + \\
& + \exp(K + 2h + 4d) + \exp(-K + 4d) + \exp(K - 2h + 2d) + \exp(-h + d) + \\
& + \exp(2K - 3h + 3d) + 2 \exp(-2h + 2d) + \exp(-2K - h + 3d) + \\
& + \exp(3K - 4h + 4d) + 2 \exp(K - 3h + 3d) + 2 \exp(-K - 2h + 4d)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
T(-, -) = & \exp(K + qK - 2h + 4d) + \exp(-K + qK - h + 3d) + & (1.10) \\
& + \exp(K + qK - h + 3d) + \exp(qK + 2d) + \exp(-K + qK + h + 3d) + \\
& + \exp(K + qK + 4d) + \exp(K + qK + h + 3d) + \exp(K + qK + 2h + 4d) + \\
& + \exp(-h + 3d) + \exp(-K + 2d) + \exp(2d) + \exp(h + 3d) + \\
& + \exp(-K - qK + 4d) + 2 \exp(-K - qK - h + 3d) + \exp(K - 2h + 2d) + \\
& + \exp(-h + d) + \exp(2K - 3h + 3d) + \exp(-2h + 2d) + \exp(-3K + qK + 4d) + \\
& + \exp(-2K - h + 3d) + \exp(-qK - 2h + 2d) + \exp(3K - qK - 4h + 4d) + \\
& + 2 \exp(K - qK - 3h + 3d) + 2 \exp(-K - qK - 2h + 4d)
\end{aligned}$$

Diagonalizando a matriz de Wannier com os elementos de matriz dados acima, teremos a função de partição e como consequência a energia livre, a magnetização e a susceptibilidade, valores exatos.