



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Método variacional no estudo do modelo de Heisenberg
frustrado antiferromagnético numa rede quadrada
anisotrópica**

Orlando Donisete Mabelini

Manaus - AM
2012



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Método variacional no estudo do modelo de Heisenberg
frustrado antiferromagnético numa rede quadrada
anisotrópica**

Orlando Donisete Mabelini

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos pré - requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Octávio Salmon

Manaus - AM
2012

Aos meus familiares e amigos.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado forças, saúde, disposição e conhecimento nesta empreitada.

Ao Prof. Dr. José Ricardo de Sousa pela sua orientação, calma e confiança com que me conduziu a este trabalho.

Aos meus familiares, em especial:

A minha esposa:

- Ecila Lira de Lima Mabelini – por todo amor, carinho e paciência.

Aos meus filhos:

- Yago Lira de Lima Mabelini - pela companhia e batalha de todos os dias;
- Ycaro Lira de Lima Mabelini - pela companhia e batalha de todos os dias.

Aos meus pais:

- Orlando Mabelini - pelos conselhos, apoio, confiança e paciência;
- Constância Aparecida Mabelini - pelo amor, carinho e alegria.

Aos professores do Departamento de Física da UFAM que participaram direta ou indiretamente da minha formação.

Aos meus amigos, em especial, Francisco Pimentel, José Carlos, Denise A. do Nascimento, Igor Oliveira, Arnaldo Machado e ao meu irmão Robson José Mabelini.

E por fim, a todos aqueles que contribuíram de uma maneira ou de outra para a realização deste trabalho.



Universidade Federal do Amazonas

Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA 48ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO: Orlando Donisete Mabelini
DATA: 22/10/2012
HORÁRIO: 10:00h
LOCAL: Sala 03, Bloco de Estatística

TÍTULO: "Metodo Variacional no Estudo do Metodo de Heisenberg Frustrado Antiferromagnético numa Rede Quadrada Anisotrópica"

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa	- Presidente	- UFAM
Prof. Dr. Igor Tavares Padilha	- Membro	- UFAM
Prof. Dr. Mario José de Oliveira	- Membro	- USP

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Art. 32 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para **Exame de Dissertação de Mestrado** sob o título "**Método Variacional no Estudo do Método de Heisenberg Frustrado Antiferromagnético numa Rede Quadrada Anisotrópica**", do candidato Orlando Donisete Mabelini. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. José Ricardo de Sousa** Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram.

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa	conceito =	<u>Reprovado</u>
Prof. Dr. Igor Tavares Padilha	conceito =	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Mario José de Oliveira	conceito =	<u>Aprovado</u>

De acordo com o parágrafo 1º do Art. 33 do Regimento Interno do PPG-FIS, o candidato foi considerado: Reprovado

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **José Ricardo de Sousa**, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 22 de Outubro de 2012.

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa
Presidente
Prof. Dr. Igor Tavares Padilha
Membro
Prof. Dr. Mario José de Oliveira
Membro
Prof. Dr.ª Angsula Ghosh
Coordenadora do PPG-FIS

José Ricardo de Sousa
Igor Tavares Padilha
Mario José de Oliveira
Angsula Ghosh

Resumo

Recentemente, o modelo de Heisenberg quântico antiferromagnético de spin $\frac{1}{2}$ com interações competitivas entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos numa rede quadrada (o chamado modelo J_1 - J_2 Heisenberg) tem sido exhaustivamente estudado por diversos métodos, onde as propriedades críticas são relativamente bem conhecidas em $T = 0$. Para pequenos ($\alpha < \alpha_{1c}$) e grandes ($\alpha > \alpha_{2c}$) valores do parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$ temos dois estados ordenados: o estado de Néel (ou antiferromagnético-AF) e colinear antiferromagnético (CAF), respectivamente, que são separados por um estado desordenado (spin líquido-SL). O estado CAF é caracterizado com os spins orientados paralelamente ao longo da cadeia e antiparalelamente entre cadeias, enquanto o estado SL acredita-se que seja representado por configurações de estados singletos de dímeros ou plaquetas orientados aleatoriamente sobre toda a rede quadrada. Muitos debates foram dedicados à que tipo de ordem da transição de fase nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$, tendo como conclusão sendo de segunda e primeira ordem, respectivamente. Anos atrás, de Oliveira [**Phys. Rev. B** **43**, 6181 (1991)] propôs um método variacional onde usa como ponto de partida o estado fundamental do produto de estados isolados de plaquetas (singletos), obtendo assim a magnetização de sub-rede A, m_A , e a energia interna média como uma função de α . Os resultados qualitativos descritos acima foram observados, com os valores para os pontos de transições de fases iguais a $\alpha_{1c} \approx 0,41$ e $\alpha_{2c} \approx 0,68$. Neste trabalho generalizaremos este método variacional para incluir uma anisotropia espacial no *exchange*, que consiste em interações de primeiros vizinhos diferentes J_1 - na horizontal (vertical) e $J_1' = \lambda J_1$ - na vertical (horizontal), com todas as interações de segundos vizinhos ao longo das diagonais com a mesma intensidade J_2 (o chamado modelo J_1 - J_1' - J_2 Heisenberg). Discutiremos o diagrama de fase em $T=0$ no plano λ - α , o comportamento dos parâmetros de ordem e energia interna média nas fases AF e CAF como uma função de α para vários valores da anisotropia espacial λ . Nosso objetivo é analisar o efeito desta anisotropia sobre o estado desordenado (SL), onde alguns métodos (ondas de spins não linear, expansão em séries) têm previsto que este estado existe para todo valor de $0 < \lambda \leq 1$, enquanto outros métodos (campo efetivo, ondas de spin linear, cluster acoplado) têm previsto apenas este estado SL para altos valores de anisotropia ($\lambda > \lambda_1$) e uma transição de fase de primeira ordem entre as fases AF e CAF.

Abstract

Recently, the quantum spin $\frac{1}{2}$ Heisenberg model with antiferromagnetic competitive interactions between first (J_1) and second (J_2) neighbors on a square lattice (called J_1 - J_2 Heisenberg model) has been extensively studied by several methods, where the critical properties are relatively well known at $T = 0$. For small ($\alpha < \alpha_{1c}$) and large ($\alpha > \alpha_{2c}$) values of the parameter of frustration $\alpha = J_2/J_1$ we ordered two states: the state of Néel (or antiferromagnetic-AF) and collinear antiferromagnetic (CAF), respectively, which are separated by a disordered state (spin-liquid SL). The CAF state consists of spins oriented parallel along the chain and antiparallel between chains, whereas the SL state is believed to be represented by the settings singlet states of dimers or platelets randomly oriented over the entire square lattice. Many debates were devoted to that kind of phase transition order at points $\alpha = \alpha_{1c}$ and $\alpha = \alpha_{2c}$, concluding in a first-order one, respectively. Years ago, Oliveira [**Phys. Rev. B** **43**, 6181 (1991)] proposed a variational method which uses as its starting point the ground state of the product states of isolated platelets (singlets), thus obtaining the magnetization subnet A , m_A , and average internal energy as a function of α . Qualitative results described above were observed with values for points of the same phase transitions $\alpha_{1c} \approx 0.41$ and $\alpha_{2c} \approx 0.68$. In this work we will generalize this variational method to include a spatial anisotropy for the *exchange*, which consists of interactions of different first neighbors J_1 - horizontal (vertical) and $J_1' = \lambda J_1$ - vertical (horizontal), with all interactions seconds to neighbors along the diagonals with the same intensity J_2 (called model J_1 - J_1' - J_2 Heisenberg). We discuss the phase diagram at $T = 0$ plane λ - α , the behavior of order parameters and average internal energy AF and CAF phases as a function of α for various values of the spatial anisotropy λ . Our goal is to analyze the effect of anisotropy on the disordered state (SL), in which some methods (nonlinear waves spins, expanding in series) have provided that this state exist each value of $0 < \lambda \leq 1$, whereas other ones (field effective spin waves linear, coupled cluster) are foreseen only the SL state to high anisotropy values ($\lambda > \lambda_1$) and a first-order phase transition between the phases AF and CAF.

Sumário

1	Introdução	8
1.1	Considerações gerais	8
1.2	Comportamento da susceptibilidade magnética a campo nulo	12
1.3	Modelagem Teórica do magnetismo	16
1.3.1	Hamiltoniano de Heisenberg	16
1.3.2	Anisotropias	23
1.4	Transições de Fases e Fenômenos Críticos	29
1.4.1	Expoentes críticos	31
1.4.2	Universalidade	35
1.5	Apresentação da Tese	38
2	Modelo de Heisenberg Frustrado	40
2.1	Considerações Gerais	40
2.2	O Estado Líquido de Spin (LS)	42
2.3	Estado fundamental do modelo $J_1 - J_2$	49
2.4	Teoria de ondas de spin	53
2.4.1	Modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg	56
2.5	Método Variacional	61
3	Modelo $J - J_1 - J_2$ Antiferromagnético	70
3.1	Considerações Gerais	70
3.2	Método Variacional Estendido	75
3.2.1	Cálculo das magnetizações	76

3.2.2	Cálculo da energia do estado fundamental	77
4	Conclusões e perspectivas futuras	87

Lista de Figuras

1.1	Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados[2] por níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[1].	10
1.2	Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da referência [7]	13
1.3	Comportamento da susceptibilidade à campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [8]	15
2.1	Representação esquemática de uma célula unitária triangular frustrada.	41
2.2	Célula unitária do composto isolante antiferromagnético La_2CuO_4 em uma rede ortorrômbica.	43
2.3	Esquema do estado líquido de spin (LS) em uma rede quadrada formado por estados singletos de dímeros.	44
2.4	Função de onda do estado fundamental do estado LS.	44
2.5	Diagrama de fase no plano temperatura x dopagem do composto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$	45
2.6	(a) Estrutura cristalina do composto Cs_2CuCl_4 mostrando os tetraedros $CuCl_4^{-2}$ (pirâmides) arranjados em camadas (plano bc). A célula unitária ortorrômbica é indicada pelas linhas tracejadas. (b) Interações magnéticas nas camadas dos planos (bc) numa rede triangular anisotrópica: uma forte ligação J ao longo do eixo \vec{b} e uma pequena interação J' que causa a frustração na forma de zig-zag. (c) Diagrama de fase esquemático no plano temperatura <i>versus</i> campo magnético aplicado ao longo do eixo \vec{a} , mostrando a região proibida no experimento representada pela área hachurada (fases líquido de spin e ferromagnética)[60] . . .	46

2.7	(a) Diagrama esquemático do estado fundamental na aproximação de campo médio para três (1, 2, 3) spins localizados nos vértices de um triângulo isósceles com acoplamento J na horizontal e J' no zig-zag da rede triangular. (b) Ordem espiral na rede triangular anisotrópica obtida pela generalização da figura mostrada em (a). As setas indicam os spins ordenados, que rotacionam no plano (xy) por um ângulo incomensurável $\theta = 2\pi Q$ entre sítios primeiros vizinhos na direção do forte acoplamento J . (c) Definição da armação de referência da rotação (ξ, η, ζ) , onde ζ é ao longo da direção média dos spins e η é perpendicular ao plano de rotação[60].	47
2.8	Comportamento da magnetização em unidade de magneton de Bohr (μ_B) em função da temperatura num campo $B = 2T$ ao longo do eixo \vec{b} para o composto Cs_2CuCl_4 [60].	48
2.9	Diagrama de fase em $T = 0$ do modelo $J_1 - J_2$ com spin $S = 1/2$ numa rede quadrada.	50
2.10	Comportamento do parâmetro de ordem (M) como uma função do parâmetro de frustração α para os estados de Néel (AF) e Colinear (CAF) para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada usando ondas de spin linear[101].	61
2.11	Estrutura de uma plaqueta de referência com spins nos sítios 1, 2, 3 e 4 acoplados via campo médio (linhas tracejadas externas) com os outros sítios da rede quadrada.	62
2.12	Comportamento da energia média por spin e por unidade de J_1 em função do parâmetro de frustração α para os estados N (Néel ou AF), P (paramagnético quântico ou PQ) e C (colinear ou CAF) para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido via método variacional[47].	67
2.13	Parâmetro de ordem (M) como uma função do parâmetro de frustração α para os estados de Néel (N) e Colinear (CAF) do modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido via método variacional[47]. O parâmetro de ordem para o estado de Néel tende continuamente a zero para $0 \leq \alpha \leq \alpha_1 = 0,417$, caracterizando uma transição de fase de 2^a ordem, enquanto que para o estado Colinear, salta de um valor diferente de zero para zero em $\alpha_2 = 0,683$, caracterizando uma transição de fase de 1^a ordem.	69

2.14	Comportamento da magnetização de sub-rede (parâmetro de ordem) em $T = 0$ dos estados AF e CAF como função do parâmetro de frustração α do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg antiferromagnético numa rede quadrada obtido via <i>EFT-2</i> [104].	69
3.1	(a) Esquema do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada; ——— J_1 ; - - - - - J'_1 ; -.-.-.-.- J_2 . (b) Estado Néel. (c) Estado Colinear em coluna ($J'_1 < J_1$). (d) Estado colinear em linha ($J'_1 > J_1$).	71
3.2	Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $J_2 - J'$ para o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ antiferromagnético obtido pelo método da diagonalização exata[114]. Neste caso, J_2 corresponde a $J_2/J = \alpha$ e J' corresponde a $J'/J = \lambda$.	72
3.3	Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $J_2 - J'_1$ do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido pelo método do aglomerado acoplado[115]. A nomenclatura QTP (<i>quantum triple point</i>) foi usada inadequadamente, pois segundo a classificação de pontos multicríticos, este é denominado de QCE (<i>quantum critical endpoint</i>).	73
3.4	Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $\lambda - \alpha$ do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido pelo método de teoria de campo[116].	74
3.5	Diagrama de fase em $T = 0$ obtido no plano $\alpha - \lambda$ do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ antiferromagnético obtido pelo método de onda de spin não linear[117].	74
3.6	Parte da rede quadrada na estrutura de plaqueta usada para descrever o método variacional. Simbolizamos as quatro plaquetas por A, B, C e D, onde a plaqueta A será usada como referência (plaqueta base).	76
3.7	Comportamentos dos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} em função do parâmetro de frustração α para valores fixos do parâmetro espacial λ . Notemos que para $\lambda = 1$, os comportamentos de m_{AF} e m_{CAF} são os mesmos obtidos por Oliveira[47].	83

3.8	Diagrama de fase do estado fundamental do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ de spin $-1/2$ numa rede quadrada no plano $\lambda - \alpha$ obtida pelo método variacional. Os símbolos AF, CAF e QP correspondem aos estados antiferromagnético, colinear antiferromagnético e paramagnético quântico (PQ), respectivamente. As linhas contínuas e tracejadas correspondem às transições de segunda e primeira ordem, respectivamente. O ponto em negrito é o ponto crítico terminal (PCT, cuja sigla em inglês é QCE). As figuras inseridas descrevem o comportamento dos parâmetros de ordem.	84
3.9	Comportamento da energia do estado fundamental por plaqueta e unidade de J_1 ($E_0(\alpha)$) do modelo de Heisenberg $J_1 - J'_1 - J_2$ como uma função do parâmetro de frustração α para os casos: (a) $\lambda = 0,4$ e (b) $\lambda = 0,8$	85

Lista de Tabelas

1.1	Valores teóricos e experimentais dos expoentes críticos, $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \nu, \eta$	36
2.1	Valores de J_c e do ângulo de frustração para compostos frustrados antiferromagnéticos descritos pelo modelo J1-J2 quase 2d.	51
2.2	Valores da magnetização de sub-rede A, $m(0)$ do sistema não frustrado e os pontos de transição de fases do modelo J1-J2 numa rede quadrada obtidos por diversas técnicas.	68

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações gerais

Há muito tempo que o estudo das propriedades magnéticas na matéria tem chamado a atenção da comunidade científica e em particular dos físicos de matéria condensada. Este interesse é justificado pela ampla aplicação das propriedades magnéticas no desenvolvimento tecnológico. Diversos materiais na natureza exibem propriedades magnéticas, ou seja, são capazes de atrair ou influenciar outros materiais magnéticos. Entre os materiais que exibem estas propriedades, pode-se destacar o *MnSb*, *CrTe*, *CrO₂*, *CrBr₃*, *Ferro(Fe)*, *Níquel(Ni)*, *Cobalto(Co)* e algumas de suas ligas.

Os primeiros relatos acerca do conhecimento humano desses materiais são comumente associados aos gregos, por volta de 800 a.c., embora, a primeira menção escrita da existência de ímãs esteja atribuída a um chinês chamado Guanzhong, que morreu em 645 a.c.

Objetos feitos de materiais magnéticos foram recuperados em sítios arqueológicos muito mais antigos. Já nos últimos séculos a.c., os chineses conheciam o direcionamento dos ímãs em relação aos pólos geográficos terrestres, e por esta razão atribui-se a invenção da bússola (primeiro artefato tecnológico baseado no magnetismo construído pelo homem) aos chineses, por volta de 1000 d.c.

Embora o magnetismo seja um dos fenômenos físicos mais antigos conhecidos pelo homem, e talvez o primeiro a chamar sua atenção para o interior da matéria, a primeira explicação qualitativa atribuída ao magnetismo é relativamente nova e data do início do século XX. Pierre

Wiess[1], em 1907, foi o primeiro a tentar explicar qualitativamente as propriedades dos materiais magnéticos que têm a propriedade da existência de magnetização espontânea que são classificados como ferromagnéticos (abaixo de uma temperatura característica T_C , conhecida como temperatura de Curie). Na figura 1.1 apresentamos os comportamentos das magnetizações em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_c}$ para os compostos ferromagnéticos constituídos pelo ferro (*Fe*), níquel (*Ni*) e cobalto (*Co*). Comparamos os resultados experimentais[2] com os obtidos teoricamente usando a teoria de Weiss. Numa linguagem moderna, dizemos que quando atingimos a temperatura de Curie, o sistema sofreu uma transição de fase, onde para $T < T_C$ temos uma fase ordenada com menor simetria (ferromagnética) e $T > T_C$ temos uma fase desordenada com maior simetria (paramagnética) – dizemos então que o sistema sofreu uma quebra espontânea da simetria. A figura 1.1 mostra que esses materiais só possuem magnetização espontânea para valores de temperaturas menores que uma dada temperatura crítica T_C (característica do material), e para temperaturas maiores que a temperatura crítica $T > T_C$, o material perde sua magnetização tornando-se um material paramagnético, ou seja, sem magnetização espontânea.

A teoria de Pierre Weiss propõe que um único momento magnético associado a um íon da rede cristalina do material interage através de um campo com todos os demais íons da rede. Pierre chamou este campo de campo molecular, que é proporcional à média dos momentos magnéticos da rede, ou seja, à magnetização. Apesar da teoria de Pierre levar em conta aspectos microscópicos da matéria, a teoria de campo molecular proposta não se baseia na mecânica quântica que se originou a partir dos estudos de Bohr, dessa forma, é perfeitamente natural que esteja sujeita a inconsistências físicas.

A teoria de Pierre prevê qualitativamente bem a temperatura crítica T_C de compostos ferromagnéticos que apresentam temperatura crítica baixa, como, por exemplo, *MnSb*, *CrTe*, *CrO₂*, *CrBr₃*, *EuO*, *EuS*, porém, para materiais que apresentem altas temperaturas críticas como *Fe*, *Ni* e *Co*, a teoria falha completamente. A falha descrita está diretamente relacionada com as considerações físicas básicas da teoria. Fisicamente, para explicar as propriedades de compostos ferromagnéticos, Pierre considerou que apenas a energia de interação entre os momentos de dipolo magnéticos dos íons do composto contribuíam para a formação dos ordenamentos, no caso

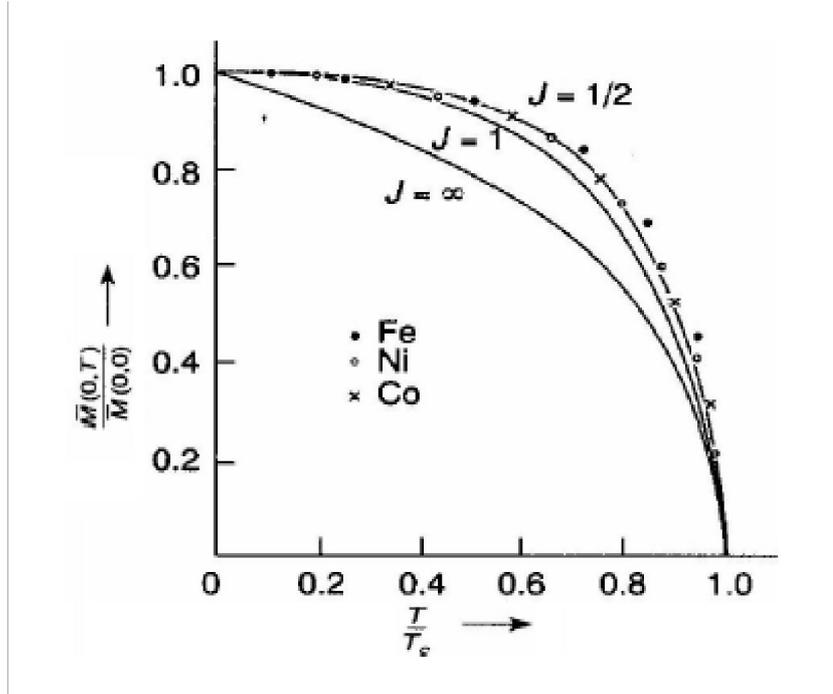


Figura 1.1: Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados[2] por níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[1].

ferromagnético. Esta consideração supõe uma energia de interação tipo dipolos magnéticos da ordem de $\Delta E = \mu^2/a^3 = 10^{-4}eV$, onde μ é o momento magnético (magnéton de Bohr) dos íons e $a = 10^{-10}m$ é o parâmetro de rede. Baseado na energia de interação entre os íons, podemos estimar um valor para T_C , para isso, igualamos a energia térmica $k_B T$ (energia adquirida pelos íons do material no processo de aumento de temperatura) com a energia de interação entre seu íons (energia responsável para manter o ordenamento estável). Fazendo isso, obtém-se um valor da ordem de $T_C = 10^{-1}K$. Este valor para a temperatura crítica não está consistente com a realidade observada, uma vez que experiências mostram que alguns materiais como Fe, Ni e Co apresentam temperatura crítica muito mais elevadas (i.e. $T_C(Fe) = 543K$, $T_C(Ni) = 731K$, $T_C(Co) = 1395K$). Essas temperaturas nos permitem concluir que o magnetismo no interior da matéria é capaz de resistir a altos valores de energia térmica. A inconsistência acima entre a teoria de Pierre Weiss e a experiência mostra que a origem do forte magnetismo da matéria não se deve exclusivamente às interações dipolar entre os íons.

Sendo assim, deve existir outro tipo de energia proveniente de uma interação mais forte a fim

de orientar os momentos de dipolos. Esta especulação só seria respondida após a formulação da mecânica quântica. A mecânica quântica aliada às modernas técnicas experimentais, permitiu que o homem interpretasse de forma mais consistente o interior da matéria. Os conceitos provenientes da mecânica quântica permitiram a descoberta de uma propriedade quântica intrínseca dos elétrons, chamada de spin. Diferentemente da interação entre os íons, que dá origem a uma energia que não explica os altos valores de temperatura crítica, a interação entre os spins produz uma energia representada pelo símbolo J que é suficientemente forte para explicar altos valores de T_C . A energia J é de natureza eletrostática e é conhecida como energia de troca, energia de intercâmbio ou do termo em inglês *exchange*[3]. Essa interação microscópica é a principal responsável pelo forte magnetismo da matéria. Numa estimativa temos que $J \simeq e^2/a$ ($e = 1,6 \times 10^{-19}C$ é a carga do elétron) e que comparada com a energia térmica $k_B T_C$ obtemos $T_C \simeq 10^3 K$ em concordância com a experiência. O ferromagnetismo (F) não é o único tipo de manifestação magnética da matéria. Além dos materiais ferromagnéticos existem ainda os materiais antiferromagnéticos (AF), ferrimagnéticos, diamagnéticos e paramagnéticos (P). Neste trabalho, nos deteremos no estudo do ordenamento AF , inicialmente estudado por Néel em 1936[4]. O ordenamento AF não apresenta magnetização total na ausência de campo externo. A principal diferença (macroscópica) entre os ordenamentos magnéticos F e AF está na magnetização total de cada um, pois na ausência de campo magnético externo e em baixa temperatura, o ordenamento F possui magnetização total diferente de zero. O comportamento dos materiais AF é explicado pelo fato de que nesses materiais, abaixo da temperatura crítica T_N , conhecida como temperatura de Néel, os átomos magnéticos interagem de forma a alinhar antiparalelamente a direção de seus momentos magnéticos (spins), resultando assim numa magnetização total nula. Sabe-se ainda que do ponto de vista microscópico os materiais AF são descritos, teoricamente, por duas sub-redes que se interpenetram formando momentos magnéticos não nulos em cada uma delas, mais de tal forma que suas magnitudes se cancelam resultando numa magnetização total nula em qualquer temperatura.

Fisicamente, as propriedades magnéticas estão associadas aos momentos magnéticos localizados nos íons. O elétron é o responsável pelo magnetismo, com o seu momento angular intrínseco, o spin. A existência de um momento magnético permanente tem sua origem nas camadas eletrônicas internas d ou f quando estas se encontram incompletas[5]. 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). Como a camada f é mais localizada e fortemente ligada ao átomo, as propriedades magnéticas dos isolantes são melhores explicadas se considerarmos sua origem nessas camadas. No caso de metais, o magnetismo é explicado pela interação s-d, onde o elétron da camada s é delocalizado. Esse elétron itinerante, torna-se temporariamente residente no átomo em um estado tipo d antes de tunelar de volta ao estado delocalizado[6]. No entanto se tratarmos um íon de metal isoladamente, teremos um sistema compreendido por um spin delocalizado mais os elétrons itinerantes. A população de elétrons s em torno do íon tem polarização de spin contrária ao do momento magnético do íon. Esta nuvem de spin antiferromagnéticos em ressonância próximo do íon é chamada de compensação de Nagaoka do ligante de Kondo. Abaixo de uma temperatura característica T_K , a temperatura de Kondo, os spins antiparalelos neutralizam o momento magnético do íon e reduzem a zero seu valor observável, no limite teórico.

Resumindo, o magnetismo presente na matéria pode ter uma das duas origens:

- a) Devido aos spins localizados: magnetismo localizado (isolante);
- b) Devido aos spins dos elétrons em movimento: magnetismo itinerante (metal).

1.2 Comportamento da susceptibilidade magnética a campo nulo

Outra característica marcante nos materiais ferromagnéticos é apresentar divergências na grandeza susceptibilidade magnética à campo nulo, $\chi_o = (\frac{\partial M}{\partial H})_{H=0}$, quando a temperatura crítica T_c é atingida. Por outro lado, existem materiais que apresentam divergência de χ_o em $T = T_c$, mas não são ferromagnéticos. Por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4), mineral conhecido desde a antigüidade, assim como outros óxidos de ferro com a estrutura cristalina do espinélio material, tais como, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ 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). Com este desbalanceamento dos spins na rede cristalina, faz com que os ferrimagnetos com estrutura cristalina de granada apresentem um comportamento diferente da magnetização total do apresentado na figura (1.1) para os compostos ferromagnéticos. A

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 e a medida que a temperatura aumenta M atinge um ponto de máximo e 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. Os ferrimagnéticos com esta característica marcante de existência de temperatura de compensação são descritos pela fórmula química $A_3(Fe_5O_{12})$, onde A é um metal trivalente. Vejamos alguns exemplos: $Yb_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 0K$, $T_c = 548K$], $Er_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 83K$, $T_c = 556K$], $Ho_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 137K$, $T_c = 567K$], $Dy_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 226K$, $T_c = 563K$], $Tb_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 246K$, $T_c = 568K$], $Gd_3Fe_5O_{12}$ [$T_{comp} = 286K$, $T_c = 564K$]. Na figura 1.2 apresentamos os comportamentos da magnetização espontânea em função da temperatura para as granadas de ferro do tipo $A_3Fe_5O_{12}$ (A é um dos elementos dos metais das terras-raras) obtidos experimentalmente por Pauthenet[7].

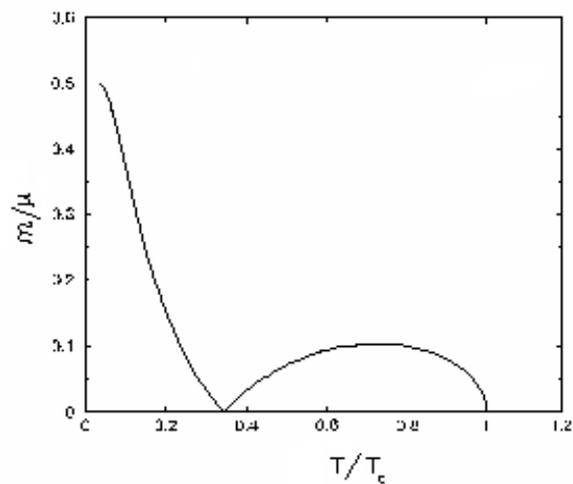


Figura 1.2: Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da referência [7]

Existem, porém, outros materiais, como, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3) e os óxidos CoO e Cr_2O_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 (i.e., $T > T_N$), 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 se orientarem (mínimo de energia) antiparalelamente. Os compostos antiferromagnéticos mais simples são fluoretos FeF_2 [$T_N = 90K$] e MnF_2 [$T_N = 75K$] que apresentam uma estrutura cristalina de corpo centrado, e os $KMnF_3$ [$T_N = 95K$], $KNiF_3$ [$T_N = 275K$] e $RbMnF_3$ [$T_N = 82K$] com estrutura de perovskita numa rede cúbica simples. A estrutura cristalina desses materiais é constituída por uma rede magnética que se divide em apenas duas sub-redes equivalentes (A e B) e interpenetrantes. Devido a interação de *exchange* negativa ($J < 0$), os momentos magnéticos são orientados antiparalelamente sobre toda a rede cristalina, e na ausência de campo externo temos $m_B = -m_A$ (m_A e m_B são as magnetizações das sub-redes A -up e B -down, respectivamente).

Por outro lado, existem outros antiferromagnetos que possuem estruturas mais complexas, constituídas por várias sub-redes magnéticas como, por exemplo, os compostos magnéticos de faces centradas MnO ($T_N = 120K$), FeO ($T_N = 198K$), CoO ($T_N = 291K$) e NiO ($T_N = 530K$), cujas as magnetizações das sub-redes são todas colineares. Estes compostos antiferromagnéticos apresentam em comum a propriedade da susceptibilidade magnética total, $\chi_o = (\frac{\partial M}{\partial H})_{H=0}$ ($M = M_A + M_B$, $H \rightarrow 0$), de exibir um ponto de máximo na temperatura T_N , diferindo drasticamente dos materiais ferromagnéticos que em $T = T_c$ têm uma divergência em χ_o . Na figura (1.3) mostramos os resultados experimentais de χ_o versus T para o composto antiferromagnético $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ obtido por Lasher, Van der Broek e Gorter[8]. As curvas c e b correspondem $\chi_o(T)$ de um monocristal obtidos ao longo do campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo fácil de magnetização, respectivamente. A curva p corresponde à susceptibilidade do pó. Rigorosamente falando, segundo Fisher, T_N não corresponde ao valor máximo de χ_o e sim ao ponto de inflexão, que ocorre ligeiramente abaixo deste máximo, conforme pode ser visto na curva à direita de figura 1.3.

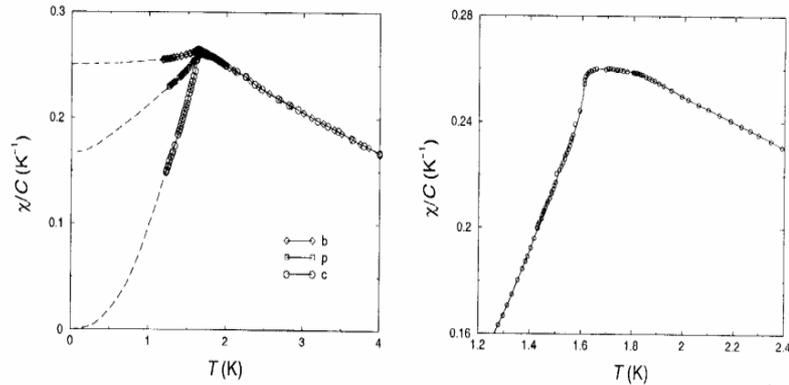


Figura 1.3: Comportamento da susceptibilidade à campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [8]

Diferente dos compostos ferromagnéticos, que na presença de campo magnético externo na direção do eixo fácil da magnetização a transição de fase é destruída (não existe T_c , por exemplo), os antiferromagnetos na presença do campo externo podem exibir diversos tipos de ordenamento magnético no diagrama de fase no plano $T - H$. Do ponto de vista teórico, os primeiros estudos das propriedades magnéticas em compostos antiferromagnéticos foram desenvolvidos por Néel [4]. 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 apresentadas na figura 1.3.

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 [9]. A presença dos materiais magnéticos em nossas vidas é observada desde o ímã que colocamos na geladeira até a memória (HD) do computador. O estudo dos fenômenos magnéticos cria interface entre a Física e outras ciências, por exemplo, a medicina. Medir os campos magnéticos produzidos por organismos vivos pode ser útil no entendimento de sistemas biofísicos, diagnóstico e terapia de humanos. Tais campos têm origem

nas correntes que são produzidas pela atividade de despolarização das células (cérebro, coração, nervos).

1.3 Modelagem Teórica do magnetismo

1.3.1 Hamiltoniano de Heisenberg

Basicamente, o modelo, na descrição do magnetismo isolante, consiste de um sistema de spins localizados nos sítios de uma rede cristalina e acoplados via uma interação de origem eletrostática. A descrição desse modelo pode ser aplicada a um cristal que consiste de N átomos idênticos localizados nos sítios da rede. De início, vamos considerar que os elétrons das camadas mais cheias e os da banda de valência (ou condução) interagem fracamente entre si, e dessa maneira podem ser considerados como dois sistemas independentes. As propriedades magnéticas da matéria podem ser estudadas levando em conta somente os elétrons das camadas mais internas (elétrons tipo d e elétrons tipo f). Para isso, vamos supor que cada átomo tem um elétron tipo d , onde o momento orbital e a interação entre o momento magnético e orbital podem ser desprezados. Nestas circunstâncias, estamos considerando somente a interação entre o elétron tipo d e o tipo s dos átomos dos sítios da rede. Desta maneira, estão presentes os argumentos físicos que permitem estudar os ordenamentos magnéticos numa rede constituída de átomos contendo um elétron tipo s de valência como sendo o responsável pelo magnetismo.

A descrição microscópica de um sólido magnético envolve três problemas distintos:

- i) a natureza dos portadores de momento magnético;
- ii) a origem das interações entre eles; e
- iii) a termodinâmica do sistema constituído por um conjunto de portadores de momento magnético em interação.

Para entendermos a natureza da interação de troca entre spins, vamos considerar um sistema de dois elétrons descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_e} + V_L(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (1.1)$$

onde as duas primeiras parcelas correspondem à energia cinética dos elétrons e o restante, à energia potencial ao qual os elétrons estão submetidos. O primeiro termo da energia potencial

$V_L(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é simplesmente a energia de ligação (coulombiana) de cada elétron com seu núcleo e $V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ é o potencial coulombiano de interação entre os elétrons.

O Hamiltoniano da equação acima não contém termos que envolvam explicitamente os operadores de spin, sendo assim, a função de onda espacial é obtida por meio da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathcal{H}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(1, 2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.2)$$

onde $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é a auto-função e $E(1, 2)$ a auto-energia dos dois elétrons. Como os elétrons são férmions, a função de onda total Ψ_T composta do produto entre a solução espacial $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ e spinorial $\chi(1, 2)$ precisa ser anti-simétrica com respeito à troca de coordenadas espaciais e spinoriais dos elétrons. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, isso faz com que a função de onda total seja anti-simétrica (*i.e.*, $\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$), ou seja, se $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ for simétrica [$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$], $\chi(1, 2)$ tem que ser anti-simétrica [$\chi(1, 2) = -\chi(2, 1)$] e vice-versa.

Utilizamos a soma do momento angular para spin 1/2 para descrever os estados totais $\chi_S(S, M = -S \dots S)$ [$S = 0, 1$] como uma combinação linear dos estados de dois spins $\chi(m_1, m_2)$. Isto faz com que tenhamos os spins totais $S = 0 (M = 0)$ ou $S = 1 (M = -1, 0, 1)$, cujas componentes dos spinores são dadas por

$$\chi_S(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow, \downarrow) - \chi(\downarrow, \uparrow)] \quad \textbf{Singleteo}(\textit{anti-simétrica}) \quad (1.3)$$

$$\chi_S(1, 0) = \begin{cases} \chi(\uparrow, \uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi(\uparrow, \uparrow) + \chi(\downarrow, \downarrow)] \\ \chi(\downarrow, \downarrow) \end{cases} \quad \textbf{Tripleteo}(\textit{simétrica}) \quad (1.4)$$

onde $\chi(m_1, m_2)$ corresponde ao estado do elétron 1 com componente de spin $m_1 = \pm 1/2$ e do elétron 2 com componente de spin $m_2 = \pm 1/2$.

A função de onda espacial é obtida a partir da resolução da equação diferencial representada pela equação de Schrödinger, Eq.(1.2). No entanto, a presença do termo de interação entre os elétrons, $V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, torna a solução exata impossível. Em vista disso tratamos o problema

de forma aproximada, via teoria de perturbação, dado que o termo de interação $V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ pode ser encarado como termo perturbativo. A Eq.(1.2) é aplicada então para um sistema de elétrons independentes sendo depois acrescentada a correção aproximada devido à perturbação.

Para o caso em que $V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = 0$ e desprezando as interações tipo spin órbita, podemos desmembrar $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ (solúvel) para cada partícula, respectivamente \mathcal{H}_{01} e \mathcal{H}_{02} , assim chegamos às seguintes expressões:

$$\mathcal{H}_{01}\phi_n(\vec{r}_1) = E_{0n}(1)\phi_n(\vec{r}_1) \quad (1.5)$$

$$\mathcal{H}_{02}\phi_m(\vec{r}_2) = E_{0m}(2)\phi_m(\vec{r}_2) \quad (1.6)$$

onde m e n identificam os estados orbitais quânticos de cada partícula. Dessa forma, a função de onda espacial será dada pelo produto das funções de onda de cada partícula, isto é,

$$\phi_{n,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.7)$$

$$\phi_{n,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) = \phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.8)$$

As duas auto-funções acima aplicadas ao sistema formado por partículas idênticas apresentam uma degenerescência dada por: $E_{0n,m}(1, 2) = E_{0n}(1) + E_{0m}(2) = E_{0n}(2) + E_{0m}(1)$.

Sabendo disso, podemos tratar os efeitos de $V_{1,2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ via teoria de perturbação degenerada de 1ª ordem, onde procuramos resolver inicialmente o seguinte determinante para encontrar as auto-energias:

$$\begin{vmatrix} \langle \mathcal{H} \rangle_{11} - E_{n,m}(1, 2) & \langle \mathcal{H} \rangle_{12} \\ \langle \mathcal{H} \rangle_{21} & \langle \mathcal{H} \rangle_{22} - E_{n,m}(1, 2) \end{vmatrix} = 0 \quad (1.9)$$

sendo

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{12} = \langle \mathcal{H} \rangle_{21} = J = \int \phi_n^*(\vec{r}_1) \cdot \phi_m^*(\vec{r}_2) \cdot V_{1,2} \cdot \phi_m(\vec{r}_1) \cdot \phi_n(\vec{r}_2) \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (1.10)$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{11} = \langle \mathcal{H} \rangle_{22} = E_{0_{n,m}}(1, 2) + K \quad (1.11)$$

onde

$$\begin{aligned} K &= \int \phi_n^*(\vec{r}_1) \cdot \phi_n^*(\vec{r}_2) \cdot V_{1,2} \cdot \phi_n(\vec{r}_1) \cdot \phi_n(\vec{r}_2) \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = \\ &= \int |\phi_n(\vec{r}_1)|^2 \cdot V_{1,2} \cdot |\phi_n(\vec{r}_2)|^2 \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (1.12)$$

A integral J representa a energia correspondente à interpenetração das funções de onda e é conhecida como integral de troca ou *exchange*. Resolvendo o determinante, obtemos os auto-valores associados às auto-funções dadas pela solução simétrica:

$$\begin{aligned} E_1(1, 2) &= E_{0_{n,m}}(1, 2) + K + J \\ \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \end{aligned} \quad (1.13)$$

e solução anti-simétrica:

$$\begin{aligned} E_2(1, 2) &= E_{0_{n,m}}(1, 2) + K - J \\ \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \end{aligned} \quad (1.14)$$

Devido à anti-simetrização das funções de onda, o potencial $V_{1,2}$ depende implicitamente do spin com energia associada ao estado singlete $E(S = 0)$ dada pela Eq.(1.13) e o tripleto $E(S = 1)$, representado pela Eq.(1.14). Tomando a diferença de energia entre esses dois estados teremos o valor da energia de *exchange* dado por

$$J = \frac{1}{2} [E(S = 0) - E(S = 1)] \quad (1.15)$$

onde $E(S = 0)$ corresponde à energia do estado singlete (spins antiparalelos: $\uparrow\downarrow$) e $E(S = 1)$, ao estado tripleto (spins paralelos $\uparrow\uparrow$).

Levando em conta a situação de mínima energia para o equilíbrio do sistema temos:

- ▶ para $J > 0$ formação do estado tripleto
- ▶ para $J < 0$ a formação do estado singlete

A energia de *exchange* tem a propriedade de decrescer exponencialmente com a distância entre os íons, em contraste com a interação coulombiana que decresce mais lentamente ($\approx \frac{1}{r}$). Isto ocorre pois na integral definida para J há o produto entre funções de onda de elétrons ligados em diferentes núcleos, isso provoca um *overlap* nas funções que têm por característica um rápido decrescimento. Assim, interações de *exchange* são essencialmente de curto-alcance.

Considerando então um sistema formado por dois elétrons com autofunção dada por:

$$\Psi_{S=0,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(1, 2) \quad (1.16)$$

temos o spin total dado por $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, o operador \vec{S}^2 satisfaz a seguinte relação:

$$\begin{cases} \mathbf{S}^2 \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = S(S+1) \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \mathbf{S}_i^2 \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{3}{4} \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{cases} \quad (1.17)$$

onde consideramos $\hbar \equiv 1$.

Usando as relações (17) em (16) encontramos

$$\frac{1}{2}(1 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [S(S+1) - 1] \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.18)$$

Vimos que o Hamiltoniano inicial pode ser dado pela soma entre um termo que representa as partículas livres \mathcal{H}_0 e outro que é o termo de interação $V_{12}(r)$, ou seja, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_{12}(r)$.

A equação de Schrödinger para \mathcal{H} apresenta soluções dadas pelas Eqs.(1.13) e (1.14), sendo $E_1(1, 2) = E(S = 0)$ e $E_2(1, 2) = E(S = 1)$. Definimos então um operador que possui autovalor $E(S = 0)$ no estado singlete e $E(S = 1)$ no estado tripleto, desta maneira ficaremos:

$$\mathcal{H} \Psi_{S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(S = 0) \Psi_{S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E + K + J) \Psi_{S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.19)$$

e

$$\mathcal{H}\Psi_{S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(S=1)\Psi_{S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E + K - J)\Psi_{S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.20)$$

Usando o resultado da Eq.(1.17), podemos reescrever o Hamiltoniano (1.1) na seguinte forma:

$$\mathcal{H} = [\mathcal{H}_0 + (K - \frac{J}{2})] - J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.21)$$

Redefinindo a constante (termo entre colchetes) para o ponto zero das energias obtemos[10]:

$$\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.22)$$

O Hamiltoniano dado pela Eq.(1.22) foi obtido de forma simples para o caso de uma molécula diatômica. Para o caso de um sistema com N partículas interagentes, consideramos novamente apenas interações coulombianas. As funções de onda do sistema apresentam propriedades de simetria bem definidas e realizando uma combinação de pares de ligações distintas na rede podemos generalizar o Hamiltoniano dado pela Eq.(1.22) na forma:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.23)$$

onde $J_{ij} > 0$ ($J_{ij} < 0$) é a interação de troca F(AF) entre os dois sítios i e j na rede cristalina, a soma é feita entre primeiros, segundos, etc vizinhos mais próximos e $\vec{S}_i = (S_{xi}, S_{yi}, S_{zi})$ é o operador de spin em um sítio i. A interação de *exchange* se caracteriza pelo fato de ser independente da orientação dos spins, consequentemente o Hamiltoniano deve ser invariante por rotação de spin. A Eq.(1.23) é conhecida como modelo de Heisenberg isotrópico pois as três direções no espaço apresentam a mesma probabilidade de orientação.

O Hamiltoniano dado pela Eq.(1.23) foi derivado por meio da aproximação de Heitler-London, que é usada na teoria das moléculas com ligações covalentes. Átomos livres são rearrumados como uma aproximação de ordem zero, onde o entrelaçamento (*overlap*) entre funções

de onda atômica de sítios próximos é tratado como uma pequena perturbação. Desta forma, expressamos a integral de *exchange*, Eq.(1.10), em termos das funções atômicas e da energia elétrica entre os elétrons.

À primeira vista, o estado fundamental de redes antiferromagnéticas seria aquele em que todos os spins se alinham antiparalelamente (estado de Néel). Porém, este não é auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg e, além deste estado, há uma infinidade com spin total nulo ($S^z = \sum_i S_i^z$), que devem ser combinados para formar o estado fundamental. A dificuldade em estabelecer um estado fundamental é o maior problema teórico que surge no estudo do antiferromagnetismo e é o que justifica o fato de que, embora ele apresente maior interesse do ponto de vista experimental, tenha se dado, inicialmente, maior atenção ao caso ferromagnético.

Pelo fato de o estado clássico de Néel não ser auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético, claramente, as flutuações quânticas desempenham um papel muito mais importante do que no sistema ferromagnético. Por exemplo, em $T = 0$ (estado fundamental), uma cadeia Heisenberg ferromagnética, com apenas interações entre primeiros vizinhos ($J_{ij} = J > 0$), apresenta um auto-estado caracterizado com todos os spins da rede no estado $S_l = S$, ou seja, $|0\rangle_F = |S, S, S \dots S\rangle$. No caso da cadeia antiferromagnética (Heisenberg), as flutuações quânticas, causadas pela superposição de estados com $S^z = \sum_l S_l^z = 0$, destroem a ordem de longo alcance, isto é, a magnetização de uma das sub-redes (A ou B) é nula: $m_A(0) = -m_B(0) = 0$. Note que a cadeia ferromagnética por ter seu estado fundamental conhecido "induz" a um ordenamento (ausência de flutuações quânticas) magnético com $m(0) = S$. As propriedades do estado fundamental do modelo Heisenberg antiferromagnético 1D são bem conhecidas (Ansatz de Bethe), mostrando ser não-degenerado e desordenado, exibindo somente correlações de curto-alcance. Para spin semi-inteiro ($S = 1/2, 3/2, \dots$) o espectro de excitação é sem GAP, sendo, portanto, um protótipo de um sistema quântico crítico. A ausência de GAP na cadeia de Heisenberg (Ferro ou Anti-ferromagnético) com spin semi-inteiro tem como consequência física importante a existência de comportamento "lei de potência" nas grandezas termodinâmicas no limite de baixas temperaturas, ou seja, $C_0(T) \approx T^n$ e $\chi_0(T) \approx T^{-l}$, quando $T \rightarrow 0$.

Por outro lado, no caso de uma cadeia Heisenberg AF com spins inteiros, as propriedades termodinâmicas, do ponto de vista qualitativo, diferem bastante do spin semi-inteiro, conforme a

conjectura Haldane[11]. Segundo esta conjectura, para valores de spins inteiros, o sistema exibe um GAP no espectro (diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental). Esta conjectura de Haldane tem sido verificada experimentalmente em diversos compostos magnéticos quase-unidimensionais como, por exemplo, $CsNiCl_3$, $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2(ClO_4)$ (NENP), $Ni(C_3H_{10}N_2)_3ClO_4$ (NINAZ) e Y_2BaNiO_5 .

A dependência das propriedades termodinâmicas na região de baixas temperaturas depende fortemente da natureza do espectro de excitação (existência ou não de GAP). Por exemplo, para um líquido de Fermi, o espectro é sem GAP e, portanto, o calor específico eletrônico possui uma dependência com a "Lei de Potência da Temperatura". No caso de um supercondutor convencional, existe um GAP (Δ) que está relacionado com a energia de emparelhamento dos pares de Cooper, e o calor específico eletrônico é proporcional a $e^{-\Delta/K_B T}$.

Acreditava-se que as flutuações quânticas também destruíam a ordem de longo alcance do modelo de Haisenberg AF numa rede quadrada em $T = 0$. Durante um longo debate sobre este tema[12] é aceito que este modelo apresenta uma ordem de longo alcance e, devido às flutuações quânticas, o valor da magnetização de sub-rede é reduzido do seu valor clássico (S), ou seja, $m_A = S - \varepsilon$, onde ε depende da topologia da rede (não frustrada) e do valor do spin ($S \rightarrow \infty, \varepsilon = 0$) e está relacionado com a superposição de estados possíveis com $S^z = \sum_l S_l^z = 0$. Por exemplo, para o caso S=1/2 temos fortes flutuações quânticas de modo que $m_A(0) = 0,30$, uma redução de aproximadamente 60% do valor clássico: $m_A(0) = 1/2$ [12]. Em temperatura finita ($T > 0$), a ordem de longo alcance é destruída por flutuações térmicas[13].

1.3.2 Anisotropias

A interação de troca se caracteriza por ser independente da orientação dos spins, ou seja, o Hamiltoniano de Heisenberg apresenta simetria rotacional. Desta maneira, implica que o Hamiltoniano (1.23) representa o termo bilinear. Vários outros termos de interação (Coulomb) podem ser deduzidos via teoria de perturbação de ordem superior, como, por exemplo, o termo biquadrático dado pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_8 = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}^{(8)} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2, \quad (1.24)$$

ou a interação entre quatro spins

$$\mathcal{H}_4 = - \sum_{\langle i,j,l,k \rangle} J_{ijkl}^{(4)} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_l \cdot \vec{S}_k), \quad (1.25)$$

etc

O tipo de estrutura cristalina é determinado pela natureza e magnitude das interações entre os momentos magnéticos dos íons que constituem o cristal magnético. A interação de troca, de origem eletrostática mais o Princípio de Pauli (interação eletromecânica), são os responsáveis pelo ordenamento magnético na matéria, sendo de natureza isotrópica, incapaz de definir alguma orientação dos momentos magnéticos com respeito aos eixos cristalográficos, mas ela produz um ordenamento mútuo dos spins em vários sítios da rede. O fato de que a distribuição de spins ordenados é sempre orientada numa dada direção (eixo de fácil magnetização), definida com respeito ao eixo cristalino, devemos assim ter algum outro tipo de interação que torne o Hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico. Fisicamente, as energias magnéticas (Zeeman, dipolar, quadrupolar, etc) são responsáveis pela existência da anisotropia magnetocristalina que se manifesta com a dependência da energia do cristal nas orientações dos momentos magnéticos dos íons com relação ao eixo cristalino.

Desta maneira, dizemos que no cristal existem campos magnéticos efetivos intensos sobre os íons que tendem a orientar os momentos magnéticos numa dada direção privilegiada. Este campo pode alterar algumas vezes as orientações mútuas dos momentos magnéticos dos íons, distorcendo assim a estrutura magnetocristalina. Um primeiro tipo de anisotropia adicional ao Hamiltoniano de Heisenberg, que quebra a simetria rotacional, induzindo ordem magnética em duas dimensões, é a interação dipolar.

$$\mathcal{H}_D = -4\mu_B^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j)}{r_{ij}^3} \right\}, \quad (1.26)$$

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é o vetor posição que separa os íons i e j e μ_B é o magneton de Bohr.

O magnetismo dos elementos de transição do grupo ferro é sempre associado ao momento magnético dos spins. Isso ocorre porque nos cristais, formados por estes elementos, o campo cristalino geralmente remove a degenerescência orbital do estado eletrônico responsável pelo magnetismo. Como o valor esperado do momento orbital de um estado não-degenerado é zero

(*Quenching*), isto é, numa primeira aproximação a susceptibilidade estática não recebe contribuição do momento orbital. Esta contribuição apenas aparece se levarmos em consideração a interação spin-órbita, que é descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_i \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (1.27)$$

onde $\xi(\vec{r}_i) = \frac{1}{2m^2 r_i} \frac{dV}{dr_i}$, $V(\vec{r}_i)$ é a energia eletrostática (núcleo-elétron), \vec{L}_i e \vec{S}_i são os operadores momento angular e spin, respectivamente, no sítio i . Usando Teoria de perturbação de 2ª ordem no Hamiltoniano (1.27), obtemos

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \sum_{\alpha, \beta} \Lambda^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_i^\beta, \quad (1.28)$$

sendo

$$\Lambda^{\alpha\beta} = 2\xi^2 \sum_{l \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i^\alpha | l \rangle \langle l | L_i^\beta | 0 \rangle}{E_0^0 - E_l^0} \quad (1.29)$$

o tensor de anisotropia spin-órbita, $\xi^2 = \langle \xi^2(\vec{r}_i) \rangle$ e E_l^0 é a auto-energia do Hamiltoniano não-perturbado (livre).

Devido à simetria cristalina, o Hamiltoniano usado habitualmente para descrever a anisotropia ortorrômbica leva em consideração apenas os termos da diagonal na Eq. (1.28), podendo ser reescrita na forma

$$\mathcal{H}_0 = D_1 \sum_i (S_i^z)^2 + D_2 \sum_i [(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2], \quad (1.30)$$

onde, para o caso particular $D_2 = 0$, reduz-se à anisotropia uniaxial. Notemos que a anisotropia (1.30) só é relevante para spin $S > 1/2$ (para $S = 1/2$ temos a identidade $(S_i^y)^2 = 1/4$) e representa a auto-interação do íon i , a qual é denominada de anisotropia de íon único. A inclusão do termo da anisotropia uniaxial ($D_2 = 0$) no Hamiltoniano de Heisenberg (1.23) quebra a simetria rotacional, de tal modo que, para $D_1 > 0$ em duas dimensões, teremos um ordenamento no plano (spin) xy e para $D_1 < 0$, ao longo do eixo z.

A interação spin-órbita também pode induzir anisotropia no *exchange*. Segundo Van Vleck[14],

a anisotropia uniaxial deste tipo tem origem no acoplamento dos momentos orbitais dos íons adjacentes, que depende não só da orientação relativa dos dois momentos, mas, também, da orientação destes com relação ao eixo que une os dois íons na rede cristalina. Em termos dos spins, esse acoplamento pode ser simulado por uma interação dipolar, cujo coeficiente é inteiramente disposto do coeficiente da interação magnética real. Neste caso, a perturbação é do tipo $W_{ij} = \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i + \lambda \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j$, desta maneira podemos reescrever o Hamiltoniano efetivo na forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha \cdot S_j^\beta, \quad (1.31)$$

onde $J_{ij}^{\alpha\beta}$ é a interação de troca entre os sítios i e j associados às componentes α e β do operador spin. Este Hamiltoniano generalizado contém a parte simétrica $J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ij}^\alpha \delta_{\alpha\beta}$ e a parte anti-simétrica $J_{ij}^{\alpha\beta} \neq J_{ji}^{\alpha\beta}$. O termo anti-simétrico surge em redes com baixa simetria[15], sendo responsável, em alguns compostos antiferromagnéticos (ex.: La_2CuO_4) pela existência de um pequeno valor da magnetização (pequeno ferromagnetismo), que é conhecida como Interação Dzyaloshinski e Moriya[16], expressa por

$$\mathcal{H}_{DM} = - \sum \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (1.32)$$

onde $\vec{D}_{ij} = -\vec{D}_{ji}$ é a interação anti-simétrica. Sendo esta interação DM muito pequena. É possível mostrar que a inclusão desta interação DM no Hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético induz a um pequeno desvio do ângulo θ ao longo do eixo proporcional à razão D/J , de tal forma que teremos uma magnetização transversal a este eixo dada por $m = m_A + m_B \approx D/J$ (pequeno ferromagnetismo).

Dependendo das intensidades das interações J_{ij}^α no Hamiltoniano (simétrico) dado pela Eq. (1.31), podemos ter três limites importantes:

a) Modelo de Ising

Este modelo corresponde fisicamente ao limite do modelo de Heisenberg anisotrópico (1.31) no qual $J_{ij}^z \gg J_{ij}^{x,y}$, portanto, teremos o seguinte Hamiltoniano aproximado

$$\mathcal{H}_I = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (1.33)$$

O Modelo de Ising é o sistema de spin mais simples da mecânica estatística e foi proposto por Wilhelm Lenz, em 1920, como parte da tese de doutoramento para seu estudante Ernest Ising, na tentativa de descrever o comportamento da magnetização em função da temperatura (ver figura 1.1) para os compostos ferromagnéticos. Este modelo apresenta solução exata para os casos unidimensional[17] e bidimensional[18] sem campo externo. No artigo curto publicado em 1925[17], Ising calculou a função de partição exata para o modelo numa rede 1d, mostrando que na ausência de campo externo o sistema não apresenta magnetização espontânea em $T > 0$. Desta maneira, não conseguiu explicar a curva experimental da magnetização dos compostos ferromagnéticos. Ising, ainda, especulou através de cálculos aproximados que seu modelo não exibiria ordem de longo-alcance em duas e três dimensões, frustrando, assim, Lenz e Ising, por não conseguir descrever o ferromagnetismo. Vale a pena mencionar que o modelo de Ising foi proposto antes da formulação da mecânica quântica (modelo de Heisenberg), mas aqui estamos apresentando o argumento físico para a existência de tal limite, partindo do Hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico (eq. 1.31). A decepção de Ising foi tanta que abandonou a carreira científica, dedicando-se apenas ao magistério. Por outro lado, Peierls, em 1936, mostrou que esse modelo apresenta uma magnetização espontânea em duas dimensões, ressurgindo, assim, o interesse pelo modelo de Ising.

O primeiro resultado quantitativo (exato) no modelo de Ising 2d foi apresentado, em 1941, por Kramers e Wannier[19], onde a temperatura crítica T_C para diversas topologias de rede foi encontrada. Alguns outros resultados, porém incompletos, também foram obtidos, a citar Zernike[20], Ashkin e Lamb[21], Kubo[22], etc, mostrando ser possível existir transição de fase ($T_C \neq 0$) em redes 2d e 3d. Um trabalho memorável nesta linha de pesquisa foi apresentado, em 1944, por Lars Onsager[18], no qual foi obtida de forma exata a expressão da magnetização espontânea numa rede quadrada, onde o valor para T_C é o mesmo encontrado anos anteriores por Kramers e Wannier[19]. Estes resultados foram apresentados em 28 de fevereiro de 1942 pelo químico norueguês-norte-americano Onsager na Academia de Ciência de nova Iorque, uma data que representou um marco significativo na história da mecânica estatística, em particular

no estudo de transições de fase e fenômenos críticos. A expressão da magnetização do modelo de Ising na rede quadrada, sem campo externo, só foi deduzida outra vez em 1952 por Yang[23], porém de forma diferente da apresentada por Onsager em 1942.

A solução exata do modelo de Ising 2d com campo externo e 3d (com ou sem campo externo) são problemas em aberto na área da mecânica estatística em sistemas integráveis. A ausência da solução exata, analiticamente, motivou o desenvolvimento de técnicas rigorosas, tais como, expansão em série[24] e simulação de Monte Carlo[25], que podem ser consideradas as "soluções exatas", do ponto de vista numérico, para o modelo de Ising 3d, por exemplo. Diversas tentativas foram feitas na obtenção da solução exata do modelo de Ising 3d, em particular o valor da temperatura crítica T_C (em unidade de J/K_B). Em 1985, Rosengren[26] conjecturou ter obtido a solução exata para $T_C = 4,5114176\dots$ numa rede cúbica simples, que difere do resultado obtido através de simulação de Monte Carlo e Grupo de Renormalização[25]: $T_C = 4,511505(5)$. Como apontado por Fisher[27], os argumentos utilizados por Rosengren são bastante obscuros e se deteve na comparação dos seus resultados com os obtidos através da expansão em série e Monte Carlo. Em 2007, Zhang[28] conjecturou ter encontrado a solução exata do modelo de Ising 3d, onde todas as grandezas críticas e termodinâmicas foram obtidas. Por exemplo, Zhang encontrou para uma rede cúbica simples uma temperatura crítica $T_C = 4,15617384\dots$ que difere da solução de Rosengren e também do resultado de simulação de Monte Carlo. Zhang tem argumentado no seu trabalho que "simulação de Monte Carlo trata de rede finita" e, portanto, o processo de extrapolação pode não ser correto para se obter a solução "exata" para T_C (pseudo temperatura crítica). Por exemplo, se tivéssemos recursos computacionais capazes de realizar simulações com $N = 10^{12}$ spins ($N = L^3, L = 10^4$), poderíamos obter no processo de extrapolação valores menores para T_C , aproximando-se do valor exato. Esta solução exata (conjectura) tem recebido fortes críticas, em especial no que se refere às hipóteses usadas[29, 30], mas Zhang[31] tem respondido satisfatoriamente todas as questões levantadas pelos outros autores (críticos). Desta maneira, essa conjectura de Zhang ainda não corresponde à verdadeira solução exata do modelo de Ising 3d, mas, certamente, constitui um resultado importante em direção à compreensão rigorosa de Transições de Fases e Fenômenos Críticos em materiais uniaxiais (Ising)[32], tais como $DyAlO_3$, $DyPO_4$, $FeCl_2$, $FeBr_2$, $RbCoF_4$.

b) Modelo XY

Este modelo corresponde ao limite $J_{ij}^z \ll J_{ij}^{x,y}$, então, da Eq. (1.31), teremos o Hamiltoniano aproximado

$$\mathcal{H}_{XY} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y) \quad (1.34)$$

O modelo XY ou planar foi introduzido na literatura por Matsubara e Matsuda[33] obtendo solução exata em uma dimensão para o caso de spin 1/2. No caso 2d, este modelo isotrópico $J_{ij}^x \gg J_{ij}^y$ (simetria contínua) não apresenta ordem de longo-alcance em temperatura finita ($T > 0$). É observada uma transição de fase topológica[34], que está associada à formação de vórtices, não tendo magnetização espontânea (ordem magnética).

1.4 Transições de Fases e Fenômenos Críticos

Nas últimas décadas, surgiu o interesse teórico em se estudar transições de fases quânticas[35, 36] que são induzidas pela variação de algum parâmetro, que não seja a temperatura, num dado Hamiltoniano. Do ponto de vista experimental, existem diversos sistemas reais que vão desde as transições metal-isolante[37], do tipo Anderson-Mott, às transições entre fases de Hall em sistemas eletrônicos bidimensionais[38] e sistemas magnéticos puros e desordenados, como é o caso das transições ordem-desordem no composto $LiHoF_4$ [39], que consiste na flutuação dos íons de Ho entre dois estados de spins que são alinhados paralelos a um eixo cristalino particular, cuja ordem é destruída por um campo magnético perpendicular a tal eixo. Teoricamente, as propriedades das transições de fases quânticas no composto $LiHoF_4$ são descritas através de um Hamiltoniano de Ising com campo transversal[40], que representa o protótipo de modelo na descrição de transição de fase quântica.

A origem das teorias de transições de fases clássicas[41] ocorreu na década de 1960, quando conceitos básicos como de parâmetro de ordem, classe de universalidade e também escalas das funções termodinâmicas foram introduzidos e posteriormente ficaram fundamentados na década de 1970 com as idéias de Grupo de Renormalização. Sendo essas teorias clássicas bastante consolidadas, é natural esperar que no estudo das transições de fases quânticas se utilizem de toda essa base teórica na sua descrição. Apesar de tantas similaridades, as transições de fases

quânticas possuem certas particularidades que serão vistas a seguir.

A transição de fase clássica é caracterizada pela singularidade da energia livre $g(T, H)$ e suas derivadas, onde T e H correspondem à temperatura e ao campo magnético, respectivamente. Desta maneira, classificamos uma transição de fase de n -ésima ordem quando temos singularidade (ou descontinuidade) na n -ésima derivada deste potencial termodinâmico. Por exemplo, uma transição de primeira ordem no ferromagneto é caracterizada pela descontinuidade da magnetização espontânea, isto é, $m(T) = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_{H=0}$ e/ou entropia, $s(T) = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{H=0}$. No caso da descontinuidade da entropia no ponto de transição de fase de primeira ordem, em $T = T_C^*$, dizemos existir um calor latente $q_L = T_C^* \Delta s$. Devemos mencionar que numa transição de primeira ordem não necessariamente está associado um calor latente, devemos, sim, ter, pelo menos, uma descontinuidade das primeiras derivadas do potencial que são $m(T)$ e $s(T)$. Uma transição de segunda ordem, ou contínua, é caracterizada pela descontinuidade da susceptibilidade magnética $\chi_o(t) = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_{H=0} = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2}\right)_{H=0}$ e calor específico $c_o(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{H=0}$. A magnetização espontânea vai a zero quando atingimos a temperatura crítica T_C , conforme mostrado na figura 1.1. No caso da entropia (primeira derivada do potencial), na transição contínua em $T = T_C$, temos apenas descontinuidade na primeira derivada que está relacionada com o calor específico. A denominação de ponto crítico só deve ser dada àqueles referentes à transição contínua; no caso da transição de primeira ordem, chamamos T_C^* apenas de **ponto de transição**.

À medida que nos aproximamos do ponto crítico ($T = T_C$, $H = 0$), o sistema simplesmente começa a ajustar-se sobre uma escala microscópica. Estes ajustes aparecem sob a forma de flutuações térmicas, os quais tornam-se muito grandes nas proximidades do ponto crítico. Por exemplo, a susceptibilidade está associada à flutuação da magnetização; o calor específico à flutuação da energia interna (Hamiltoniano de interação). No caso de um ferromagneto, a magnetização vai a zero quando $T \rightarrow T_C^-$ e dizemos que, para $T < T_C$, o sistema está ordenado e sua ordem é de longo-alcance. Para $T > T_C$, a magnetização é nula (estado desordenado) e, numa linguagem mais formal, temos ausência de ordem de longo alcance. De um ponto de vista qualitativo, a ordem de longo-alcance no ferromagneto pode ser compreendida 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 essa ordem magnética. Na região

das altas temperaturas ($K_B T \gg J_{ij}$), 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 ordenamento magnético (magnetização espontânea). À medida que diminuimos a temperatura, a interação de troca começa a tornar-se relevante e os spins, a curtas distâncias (\leq ao comprimento de correlação ξ), ficam correlacionados. Quando $K_B T \approx J$, 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 correlação de longo-alcance é responsável pelo comportamento singular das funções termodinâmicas.

1.4.1 Expoentes críticos

Para um ferromagneto tradicional que sofre transição de fase de 2^a ordem, o ponto crítico é caracterizado por $H = 0$ e $T = T_c$, e segundo o teorema de Yang-Lee a energia livre é singular $g(T, H)$.

Assim sendo, as grandezas termodinâmicas dadas a partir de derivadas da energia livre, apresentam um comportamento assintótico tipo lei de potência ao redor da região crítica, vejamos:

a) magnetização

$$m(T, H) = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \simeq \begin{cases} (-t)^\beta, H = 0, t \rightarrow 0^- \\ H^{1/\delta}, T = T_c, H \rightarrow 0^+ \end{cases} \quad (1.35)$$

onde $t = \frac{T_c - T}{T_c}$.

b) susceptibilidade

$$\chi_o(t) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2} \right)_T \simeq |t|^{-\gamma}, H = 0, t \rightarrow 0^\pm \quad (1.36)$$

c) calor específico

$$c_o(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_H \simeq |t|^{-\alpha}, H = 0, t \rightarrow 0^\pm \quad (1.37)$$

d) **função de correlação**

$$G_c(r) = \langle [\vec{\sigma}(\vec{r}) - \langle \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle] \times [\vec{\sigma}(0) - \langle \vec{\sigma}(0) \rangle] \rangle \quad (1.38)$$

que mede a correlação da flutuação da magnetização entre dois pontos do cristal, e que para $r \rightarrow \infty$ temos o seguinte comportamento assintótico

$$G_c(r) = \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \quad (1.39)$$

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

A determinação experimental dos expoentes críticos $\{\beta, \delta, \gamma, \alpha, \nu, \eta\}$ depende fortemente da escolha do intervalo para a variável t , e o intervalo considerado pequeno é uma escolha delicada que é influenciada pelo tipo de material analisado. Por exemplo, para sistemas magnéticos escolhe-se a região crítica $|t| \lesssim 10^{-3}$, enquanto nos supercondutores $|t| \lesssim 10^{-10}$, na transição lambda (He^4) $|t| \lesssim 10^{-7}$, 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 reta do gráfico $\ln F(t)$ versus $\ln |t|$ está relacionada com o seu expoente crítico associado.

Os expoentes críticos $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ não são independentes entre si, mas guardam certas relações[41], tais como a relação de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (1.40)$$

Griffiths

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2, \quad (1.41)$$

Widom

$$\gamma = \beta(\delta - 1), \quad (1.42)$$

Fisher

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad (1.43)$$

e Josephson (hiper-escala)

$$d\nu = 2 - \alpha, \quad (1.44)$$

onde d é a dimensão.

Para o modelo de Ising 2d, temos os seguintes expoentes críticos exatos: $\beta = 1/8, \delta = 15, \gamma = 7/4, \alpha = 0(\log), \nu = 1$ e $\eta = 1/4$, que satisfazem as relações (40) - (44). Quando $\alpha > 0$, o calor específico tem uma singularidade em $T = T_C$, como, por exemplo, o metamagneto uniaxial FeF_3 que tem $\alpha = 0,14$. No caso $\alpha < 0$, por exemplo, temos o metamagneto Heisenberg $RbMnF_3$ que tem $\alpha = -0,10$ e o calor específico é não-singular, apresentando uma descontinuidade, ou seja, um comportamento assintótico na forma

$$c_o(t) \simeq c_o(0) + A_{\pm} |t|^{-\alpha} \quad (1.45)$$

Durante quase 50 anos, os expoentes críticos $\beta = 5/16, \delta = 5, \gamma = 5/4, \alpha = 1/8, \nu = 5/8$ e $\eta = 0$ derivados por Fisher[42] e Domb[24] usando expansão em série eram considerados como os valores exatos (conjecturas) para o modelo de Ising 3d. Porém, com o aumento da performance computacional, simulações de Monte Carlo têm mostrado inconsistências nos valores destes expoentes críticos "exatos" e, por isso, credita-se que os resultados $\beta = 3/8, \delta = 13/3, \gamma = 5/4, \alpha = 0(\log), \nu = 2/3$ e $\eta = 1/8$, obtidos recentemente por Zhang[28], são os possíveis candidatos à solução exata. Estes resultados estão muito próximos dos valores dos expoentes críticos de alguns magnetos uniaxiais, como, por exemplo, $CrBr_3 : \{\beta = 0,364 \pm 0,005; \delta = 4,32 \pm 0,10; \gamma = 1,21\}$; $Gd : \{\beta = 0,370 \pm 0,010; \delta = 4,39 \pm 0,10; \gamma = 1,25\}$; $Ni : \{\beta = 0,373 \pm 0,016; \delta = 4,44 \pm 0,18; \gamma = 1,28\}$, onde o expoente γ foi obtido através da relação (1.42).

Para determinar o expoente crítico α , é mais apropriado analisar a grandeza $\frac{dc_o(t)}{dt} \simeq |t|^{-\alpha-1}$, eliminando assim a constante $c_o(0)$.

Podemos, ainda, ter uma singularidade logarítmica para o calor específico obtendo $\alpha = 0(\log)$, como ocorre para o modelo de Ising 2d

$$c_o(t) \simeq -0.4945 \ln |t| \quad (1.46)$$

Finalmente, quando o calor específico sofre uma descontinuidade em $T = T_c$ temos também $\alpha = 0(\text{descontinuidade})$, o que ocorre geralmente nos cálculos realizados via aproximações de campo efetivo (campo molecular, Bragg-Williams, Bethe-Peierls, etc).

O modelo de Ising numa rede quadrada anisotrópica, com interações J_x e J_y nas direções horizontal e vertical, respectivamente, também foi tratado de forma exata, e tem sido provado que os expoentes críticos independem da razão $r = J_y/J_x$ apenas a temperatura crítica apresenta uma dependência explícita, isto é, temos uma curva crítica $T_c(r)$ que decresce com a diminuição do parâmetro r , se anula no limite $r = 0$ (rede 1d) de uma forma assintótica logarítmica $T_c(r) \simeq 1/\ln(1/r)$.

Uma outra generalização do modelo de Ising é considerar a variável de spin \vec{S}_i variando entre $-\infty$ e ∞ , que ficou conhecido na literatura como modelo esférico, apresenta solução exata com ordem de longo-alcance para dimensão $d > 2$, cujos os expoentes críticos são dados por¹:

i) $2 < d < 4$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{d-4}{d-2} \\ \beta = 1/2 \\ \gamma = \frac{2}{d-2} \\ \delta = \frac{d+2}{d-2} \\ \nu = \frac{1}{d-2} \\ \eta = 0 \end{array} \right. \quad (1.47)$$

¹A dimensionalidade crítica inferior do modelo de Ising (simetria discreta) na qual o sistema experimenta uma transição de fase em temperatura não nula é $d_l = 1$, por outro lado, para modelos com simetria contínua (Heisenberg, XY e esférico) $d_l = 2$.

ii) $d=4$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_o(t) \simeq \frac{|t|}{\ln(1/|t|)}, H = 0 \\ \chi_o(t) \simeq \frac{|t|^{-1}}{\ln(1/|t|)} \\ c_o(t) \simeq \frac{|t|}{\ln(1/|t|)} \\ m_c(H) \simeq (H \ln H)^{1/3}, t = 0 \end{array} \right. \quad (1.48)$$

iii) $d>4$, os expoentes são todos de campo médio, isto é, $\beta = 1/2, \alpha = 0$ (descontinuidade), $\gamma = 1, \delta = 3, \nu = 1/2, \eta = 0$.

1.4.2 Universalidade

Vimos, anteriormente, que os expoentes críticos do modelo de Ising numa rede quadrada anisotrópica independem do parâmetro r . Temos, ainda, que as redes honeycomb (hexagonal), kagomé e triangular têm os mesmos conjuntos de expoentes críticos da rede quadrada, o que mostra de certa forma uma independência destes expoentes com a topologia da rede. Resultados de simulação de Monte Carlo também mostra esta independência dos expoentes críticos com a topologia em redes tridimensionais (cúbica simples - sc, cúbica de corpo centrado - bcc e cúbica de face centrada - fcc). Outra coisa marcante nos valores dos expoentes críticos é a simetria do Hamiltoniano, assim sendo, os modelos de Heisenberg, XY e Ising 3d apresentam criticalidades distintas. Na Tabela 1-1 apresentamos os valores dos expoentes críticos dos modelos de spins que apresentam transição de fase e comparamos com valores experimentais (ver Ref.[43]).

Os expoentes críticos obtidos via aproximação de campo médio (MFA) são universais, independentemente da dimensão (d) e simetria (n) do Hamiltoniano. Esta aproximação despreza as flutuações térmicas, que são estritamente relevantes na criticalidade, e por isto, foi argumentado por Ginzburg que para $d > 4$ os expoentes críticos são universais e seus valores encontrados via campo médio são considerados exatos. MFA pode ser reinterpretada como sendo uma aproximação onde um dado sítio interage em média com todos os sítios da rede, introduzindo desta maneira uma interação de longo-alcance e com isto o modelo é solúvel exatamente. Por isto, MFA induz transição de fase em modelos unidimensionais.

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

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

Resumidamente, podemos dizer que para a grande maioria dos sistemas analisados em mecânica estatística os expoentes críticos dependem dos seguintes critérios (classe de universalidade):

- 1) Simetria do Hamiltoniano (n), que refletirá no número de componentes do parâmetro de ordem. Assim sendo, $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = \infty$ correspondem os limites dos modelos de Ising, XY, Heisenberg e esférico, respectivamente;
- 2) Dimensão espacial (d). Não depende da topologia da rede²;
- 3) Alcance da interação.

A princípio, os expoentes críticos, definidos d , n e o alcance da interação, são independentes dos detalhes microscópicos do Hamiltoniano. Por exemplo, os expoentes críticos do modelo de Ising numa rede quadrada anisotrópica apresentam valores independentes do valor de $r = J_y/J_x$. Por outro lado, existem alguns modelos que violam a hipótese da universalidade. Como primeiro exemplo, podemos citar o modelo dos oitos vértices usado bastante na descrição da transição de fase do gelo. Este modelo, solúvel exatamente[44], tem uma linha crítica no diagrama de fase definido por um parâmetro (μ) na qual os expoentes críticos variam continuamente, isto é,

²Devemos lembrar que esta independência com a topologia da rede deve ser levado em consideração a inexistência de algum conflito de interações. Por exemplo, se falarmos de uma rede triangular antiferromagnética temos a presença do fenômeno da frustração, que destrói a ordem de longo-alcance no modelo de Ising. Portanto, não terá sentido algum falar aqui de criticalidade, e nem mesmo comparar com expoentes críticos da rede quadrada com interação apenas entre primeiros vizinhos (ausência de frustração).

$\alpha = 2 - \frac{\pi}{\mu}$, $\beta = \frac{\pi}{16\mu}$ e $\nu = \frac{\pi}{2\mu}$. Outro exemplo de modelos que violam a hipótese de universalidade é o Ising numa rede quadrada com interações entre primeiros J_1 (ferro ou antiferromagnética) e segundos J_2 (antiferromagnética) vizinhos. Para o valor $r = r_c = J_2/J_1 = 0.5$, o referido modelo não apresenta ordem de longo-alcance e tem um comportamento para o calor específico tipo um modelo de Ising 1d. Para $r < r_c$ temos a classe de universalidade do modelo de Ising 2d, enquanto que para $r > r_c$ temos os expoentes críticos variando continuamente com o parâmetro r . Desta maneira, não podemos garantir *a priori* que a **hipótese de universalidade** seja um resultado oriundo de fundamentos rigorosos, e sim apenas observações feitas nos diversos sistemas (teórico e experimental), faltando assim um argumento mais aprofundado e que em breve deverá ser solucionado.

Baseado na solução exata de Onsager para o modelo de Ising numa rede quadrada na ausência de campo externo, Widom[45] verificou que próximo da criticalidade a parte singular da energia livre é uma função homogênea generalizada do tipo:

$$g_{\text{sing}}(\lambda^{a_t} t, 0) = \lambda g_{\text{sing}}(t, 0), \quad (1.49)$$

onde a_t e λ são parâmetros arbitrários. Diante deste cenário, Widom assumiu que de uma maneira geral, para sistemas que sofrem transição de fase de segunda ordem, que a parte singular da energia livre é uma função homogênea para as variáveis t e H , e que ficou conhecida na literatura como hipótese de Widom expressa por

$$g_{\text{sing}}(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_H} H) = \lambda g_{\text{sing}}(t, H), \quad (1.50)$$

onde a_t e a_H são dois expoentes não conhecidos.

A hipótese de Widom (relação de escala para a energia livre) é mais fraca, em relação a uma fundamentação teórica, do que a aproximação de campo médio, onde uma expansão analítica (expansão de Landau) em potências do parâmetro de ordem é obtido, e conseqüentemente os expoentes críticos obtidos via MFA são universais independentes dos valores da simetria do Hamiltoniano (n) e dimensão (d). Embora não permita uma abordagem microscópica dos fenômenos críticos, a hipótese de escala aponta um caminho para generalizar a equação de estado de um ferromagneto, obtendo apenas os expoentes críticos em função dos parâmetros a_t

e a_H (não conhecidos), isto é,

$$\begin{cases} \beta = \frac{1-a_H}{a_t} \\ \gamma = \frac{2a_H-1}{a_t} \\ \delta = \frac{a_H}{1-a_H} \\ \alpha = \frac{2a_t-1}{a_t} \end{cases} \quad (1.51)$$

Combinando as relações acima, mostramos, por exemplo, as identidades de Rushbrooke: $\alpha + 2\beta + \gamma = 1$, Griffiths: $\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$, Widom: $\gamma = \beta(\delta - 1)$, etc. Analisando os valores dos expoentes críticos na Tabela 1-1 temos que eles não são quaisquer, satisfazem as diversas relações acima, mesmo os obtidos via aproximação de campo médio e os modelos que violam a hipótese de universalidade também satisfazem. A justificativa formal da hipótese de Widom deve-se ao argumento heurístico apresentado por Kadanoff com a formulação das idéias de grupo de renormalização (GR)[46]. Desta maneira, diversas metodologias de GR foram formuladas para se obter os expoentes a_t e a_H , conseqüentemente, todos os outros expoentes críticos são diretamente obtidos.

1.5 Apresentação da Tese

Recentemente, o modelo de Heisenberg quântico antiferromagnético de spin $-1/2$ com interações competitivas entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) numa rede quadrada (o chamado modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg) tem sido exhaustivamente estudado por diversos métodos, onde as propriedades críticas são relativamente bem conhecidas em $T = 0$. Para pequenos ($\alpha < \alpha_{1c}$) e grandes ($\alpha > \alpha_{2c}$) valores do parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$ temos dois estados ordenados: o estado de Néel (ou antiferromagnético-AF) e colinear antiferromagnético (CAF), respectivamente, que são separados por um estado desordenado (spin líquido-SL). O estado CAF é caracterizado com os spins orientados paralelamente ao longo da cadeia e antiparalelamente entre cadeias, enquanto o estado SL acredita-se que seja representado por configurações de estados singletos de dímeros ou plaquetas orientados aleatoriamente sobre toda a rede quadrada. Muitos debates foram dedicados à que tipo de ordem da transição de fase nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$, tendo como conclusão sendo de segunda e primeira ordem, respectivamente. Anos atrás, de Oliveira[47] propôs um método variacional onde usa como ponto de partida o

estado fundamental do produto de estados isolados de plaquetas (singletos), obtendo, assim, a magnetização de sub-rede A, m_A , e a energia interna média como uma função de α . Os resultados qualitativos descritos acima foram observados, com os valores para os pontos de transições de fases iguais a $\alpha_{1c} \approx 0,41$ e $\alpha_{2c} \approx 0,68$. Neste trabalho generalizaremos este método variacional para incluir uma anisotropia espacial de exchange, que consiste em interações de primeiros vizinhos diferentes J_1 - na horizontal (vertical) e $J'_1 = \lambda J_1$ - na vertical (horizontal), com todas as interações de segundos vizinhos ao longo das diagonais com a mesma intensidade J_2 (o chamado modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ Heisenberg).

No capítulo 2 apresentaremos uma breve revisão dos resultados encontrados na literatura para a transição de fase quântica no modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada. Descreveremos de um ponto fenomenológico como se comporta o estado líquido de spin, que está presente no estado intermediário entre os estados ordenados AF e CAF. Do ponto de vista quantitativo estudaremos as transições de fase quântica, analisando os comportamentos dos parâmetros de ordem das fases AF e CAF como uma função do parâmetro de frustração α , usando as teorias de ondas de spin linear e o método variacional. Compararemos os resultados entre estes dois formalismos a fim de justificar o uso do método variacional neste trabalho.

No capítulo 3 investigaremos a influência da interação entre cadeias, que é representada através do parâmetro $\lambda = J'_1/J_1$, sobre o estado intermediário desordenado. Inicialmente apresentaremos os resultados existentes na literatura que estão conflitantes, uma vez que, alguns autores afirmam que o estado PQ (paramagnético quântico) existe para qualquer valor de $\lambda \in [0, 1]$, enquanto que outros indicam que o estado PQ existe para $\lambda > \lambda_1$ e quando $\lambda < \lambda_1$ temos uma direta transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF. Generalizaremos o método variacional, desenvolvido preliminarmente por de Oliveira[47] para o limite $\lambda = 1$ (modelo $J_1 - J_2$), para analisarmos os comportamentos dos parâmetros de ordem, m_{AF} e m_{CAF} , e energia média interna como funções do parâmetro α para diversos valores de λ . Desta maneira as ordens das transições de fases são encontradas e o diagrama de fase no plano $\lambda - \alpha$ é obtido. Investigaremos também o processo de mudança ("crossover") de dimensionalidade representado através da anisotropia espacial λ .

Finalmente, no capítulo 4 apresentaremos as principais conclusões deste trabalho e algumas perspectivas futuras.

Capítulo 2

Modelo de Heisenberg Frustrado

2.1 Considerações Gerais

Durante as três últimas décadas, o estudo de modelos de baixa dimensionalidade de spins quânticos frustrados tornou-se um dos temas mais estimulantes da Física da Matéria Condensada, pois as flutuações quânticas podem levar a novos estados fundamentais da matéria (ex.: spin líquido, RVB, spin Peierls, **supercondutividade** etc) e também à existência de propriedades anômalas em baixas temperaturas.

A frustração magnética corresponde ao estado de conflito de orientações dos spins numa rede cristalina. O exemplo mais canônico de frustração magnética é o caso de uma rede triangular com spins localizados interagindo antiferromagneticamente, conforme esquematizado na figura 2.1. Observamos que a configuração dos spins (Ising) antiparalelos não pode ser satisfeita simultaneamente em uma célula unitária e nem mesmo sobre toda a rede cristalina, o que ocasiona globalmente a ausência de ordem de longo alcance (ordenamento magnético), existindo apenas uma ordem local.

O mais simples, misterioso e exótico modelo quântico é o de Heisenberg de spin $-1/2$ antiferromagnético (AF), onde o estado fundamental para spins clássicos (chamado de estado de Néel - N), que consiste de spins apontando anti-paralelamente sobre toda a rede cristalina, **não** é auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg quântico. A ausência de um estado fundamental

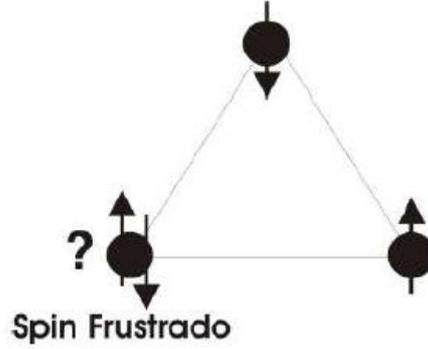


Figura 2.1: Representação esquemática de uma célula unitária triangular frustrada.

AF bem caracterizado para este modelo quântico tem motivado muitos estudos, contrariamente ao caso deste modelo com interação ferromagnética, onde o estado fundamental é bem caracterizado com todos os spins orientados paralelamente sobre uma rede cristalina.

Mesmo não sabendo qual o verdadeiro estado fundamental antiferromagnético do modelo de Heisenberg quântico (HAF) de spin - $1/2$, isto não tem impedido de se calcular teoricamente as suas propriedades magnéticas (termodinâmica e transição de fase). Os diversos métodos desenvolvidos na literatura (ondas de spins, função de Green, Campo Efetivo, Expansão em Série, Monte Carlo etc) para estudar este modelo usa-se, como ponto de partida, o estado fundamental de Néel e, com as flutuações quânticas inerentes ao modelo, as propriedades são satisfatoriamente calculadas. Teoricamente, o estado de Néel pode ser analisado partindo da idéia de dividir o sistema em duas sub-redes interpenetrantes (A e B), com os spins apontando em direções opostas, fazendo com que os estados sejam superpostos. Por exemplo, em $T = 0$, numa rede quadrada, o sistema é ordenado antiferromagneticamente (AF), com uma magnetização de sub rede reduzida de certo valor ε em relação ao seu valor clássico (flutuações quânticas), ou seja, $m_A(0) = 1/2 - \varepsilon$. Fisicamente podemos interpretar esta redução na magnetização do estado fundamental AF supondo que este estado deve ser uma superposição de configurações de spins apontadas em sentidos opostos, de modo que a soma total da componente z do spin seja nula ($S^z = 0$). Assim, esta superposição de estados tem como consequência um valor médio de S_i^z em um dado sítio i pertencente à sub-rede A (m_A) menor do que $1/2$ ($m_A < 1/2$).

Evidências experimentais, incluindo espalhamento de nêutrons[48, 49, 50], rotação de muon-

spin[51, 52], técnica de ressonância nuclear em quadrupolos[53], e medidas utilizando Mössbauer[54], dão suporte ao fato de que o magnetismo é um ingrediente importante para a compreensão do comportamento dos supercondutores baseados em óxidos metálicos de cobre.

Uma característica comum observada sobre os supercondutores de alta T_c (temperatura crítica) é a existência de planos de CuO_2 , onde a supercorrente supostamente flui[55]. O transporte de cargas nestes compostos ocorre por buracos presentes nas bandas dos oxigênios, originados por meio de dopagem. Estes compostos puros apresentam uma ordem antiferromagnética que é descrita teoricamente pelo Hamiltoniano de Heisenberg quase-bidimensional, que com uma dopagem de elementos alcalinos introduz portadores de carga que estão localizados basicamente nos íons de oxigênio presentes em cada plano[56].

Esta rede de spins $\frac{1}{2}$ cujos portadores de cargas (O^{-2}) interagem com seus átomos de cobre (também com spin $\frac{1}{2}$) vizinhos é forte o bastante para mudar o acoplamento antiferromagnético original em um acoplamento ferromagnético[57], resultando em um efeito de frustração devido a presença destas interações competitivas, que introduzem uma atração entre os portadores de cargas que podem vir a formar pares de Cooper[56], i.e., os buracos geram uma interação ferromagnética local de troca entre os acoplamentos antiferromagnéticos dos íons de cobre.

2.2 O Estado Líquido de Spin (LS)

As propriedades supercondutoras destes compostos são determinadas pelos portadores de cargas dos planos de CuO_2 e pelas suas interações elétricas e magnéticas. Por exemplo, ao doparmos o composto puro de La_2CuO_4 com elementos alcalinos (Ba, Sr), os íons de oxigênio situados entre os átomos de cobre (Cu) no plano apresenta um desbalanceamento de carga, induzindo assim um spin ($\vec{\sigma}$) efetivo $1/2$, que interage ferromagneticamente, de maneira aleatória, com estes átomos, provocando o fenômeno da frustração. Esse efeito competitivo de interações nos planos de CuO_2 , causa uma redução drástica na ordem AF do sistema, e conseqüentemente a temperatura de Néel (T_N) diminui à medida que a concentração de buracos aumenta, se anulando finalmente no valor crítico x_c . Para $x > x_c$, a fase supercondutora aparece, onde as correntes supercondutoras nos planos de CuO_2 acopla os pares de Cooper via energia de *exchange*.

Este composto puro ($x = 0$), i.e., La_2CuO_4 (ver figura (2.2): a célula unitária na rede ortorrômbica) é um isolante quase bidimensional descrito pelo modelo HAF, onde os íons de Cu^{+2} no plano $a - c$ interagem antiferromagneticamente com uma energia de troca J e, entre os planos de CuO_2 , com uma energia de troca λJ ($\lambda \approx 10^{-5}$).

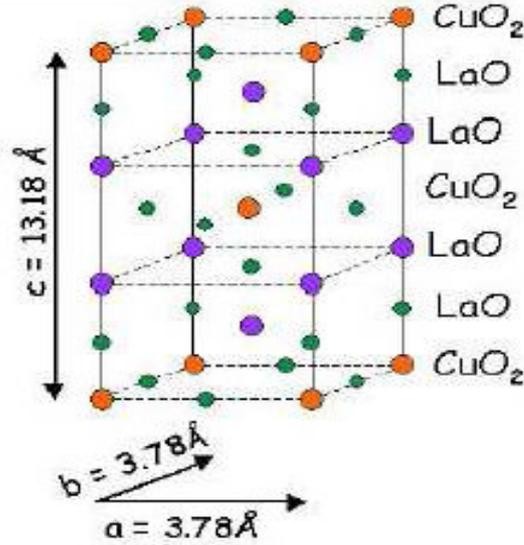


Figura 2.2: Célula unitária do composto isolante antiferromagnético La_2CuO_4 em uma rede ortorrômbica.

Estudar teoricamente estes compostos dopados, partindo dos primeiros princípios, é muito difícil, pois nas simulações numéricas temos que usar como ponto de partida modelos magnéticos itinerantes, como, por exemplo, o modelo de Hubbard ou modelo $t - j$, onde temos o problema central do sinal em sistemas fermiônicos.

Nesses cupratos, o antiferromagnetismo e a supercondutividade são separados através de um regime de *pseudogap*. Tem sido conjecturado que este regime de *pseudogap* está conectado através de um ponto triplo quântico não usual. Em particular, a ordem AF pode ser destruída dando origem a um estado líquido de spin (LS) sem ordem de longo alcance e que pode ser a responsável pelo acoplamento dos pares de Cooper.

Pontos críticos quânticos, presentes no estado líquido de spin (LS), têm sido muito explorados na literatura, tanto teórica como experimentalmente[36]. Em particular, este estado LS é caracterizado pela existência de estados singletos formados por dímeros, plaquetas etc,

distribuídos aleatoriamente sobre uma rede cristalina e pela presença de gap (diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental)¹. Para ilustrarmos este estado LS, temos, na figura 2.3, esquematizada a configuração de spins para o caso de dímeros, onde não existe ordem de longo alcance magnética e sim uma ordem local de estado singlete, em outro aspecto, pode-se dizer que surge, assim, uma ordem de longo alcance formada por estes dímeros (correlação entre dímeros).

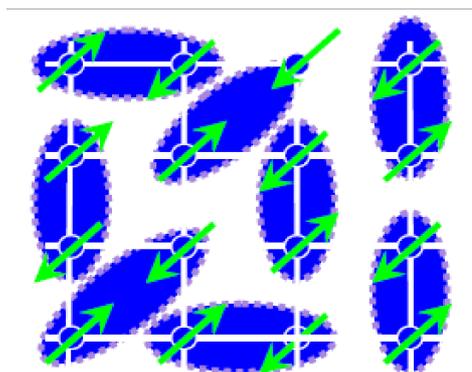


Figura 2.3: Esquema do estado líquido de spin (LS) em uma rede quadrada formado por estados singletos de dímeros.

A função de onda do estado fundamental do estado LS, para esta configuração, é composta de uma superposição de várias configurações destes estados singletos de dímeros (ver figura 2.4), isto é:

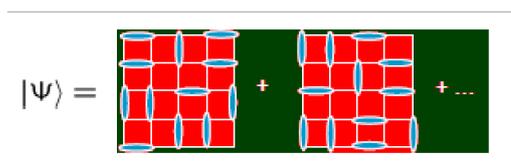


Figura 2.4: Função de onda do estado fundamental do estado LS.

¹Uma grande motivação para estudar este estado *LS* deve-se ao fato de que o gap- Δ é proporcional à interação de troca (i.e.: $\Delta \approx J$), logo ele pode ser o responsável pelo emparelhamento dos pares de Cooper nos compostos supercondutores de altas temperaturas formados por planos de CuO_2 , tipo $La_{(2-x)}Ba_xCuO_4$, o que a princípio explica os altos valores de T_c nestes compostos, não compreendidos através da teoria BCS, que associa o valor do gap- Δ à interação fônon ($\hbar\omega$).

Os primeiros estudos sobre este tipo de ordenamento foram feitos na década de oitenta por Shastry e Sutherland[58] e, somente em 1989, este estado LS foi estudado utilizando-se teoria ondas de spin[59]. Uma grande motivação para se estudar este ordenamento LS deve-se ao fato de que o gap - Δ , que é proporcional à interação de troca, pode ser o responsável pelo emparelhamento dos pares de Cooper nos compostos supercondutores de altas temperaturas formados por planos de CuO_2 , tipo $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Na figura 2.5 temos o diagrama de fase deste composto supercondutor que, para baixas concentrações de buracos, o sistema é um isolante com ordenamento AF e para baixas temperaturas e $x_{1c} < x < x_{2c}$ temos um estado metálico supercondutor.

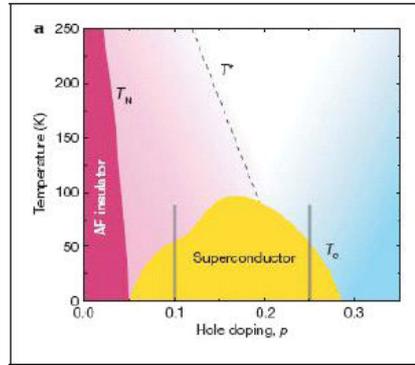


Figura 2.5: Diagrama de fase no plano temperatura x dopagem do composto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$.

Uma possível realização de evidência experimental no estado líquido de spin tem sido observada em compostos magnéticos frustrados. Um material canônico com frustração geométrica é o magneto quântico (transição de fase em baixa temperatura) Cs_2CuCl_4 com os spins ($1/2$) em cada íon Cu^{+3} arranjados em uma rede triangular (sistema quasi-2d), apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica conforme a figura 2.6(a)[60]. Esta estrutura quasi-2d é um resultado da estrutura cristalina, formada por planos (bc), interagindo anisotropicamente entre primeiros vizinhos (J e J') numa rede triangular, conforme esquematizado na figura 2.6(b). O Hamiltoniano que descreve esse composto frustrado é o Heisenberg e que no plano (bc) apresenta interação antiferromagnética anisotrópica J e J' . No limite $J' = 0$ temos cadeias não acopladas e $J = 0$ numa rede quadrada não frustrada. Existe um pequeno acoplamento entre camadas (J'') que estabiliza uma ordem de longo alcance[61] abaixo de $T_N = 0,62K$. A ordem

é incomensurável devido à frustração no plano (bc) com vetor de onda $\vec{Q} = (0, 5 + \epsilon_0)\vec{b}^*$, onde $\epsilon_0 = 0,030$. Os spins rotacionam numa espiral ao redor contendo o plano (bc) devido a um pequeno acoplamento Dzyaloshinskii-Moriya (DM). A projeção da ordem espiral sobre o plano (bc) é esquematicamente ilustrada na figura 2.6[60].

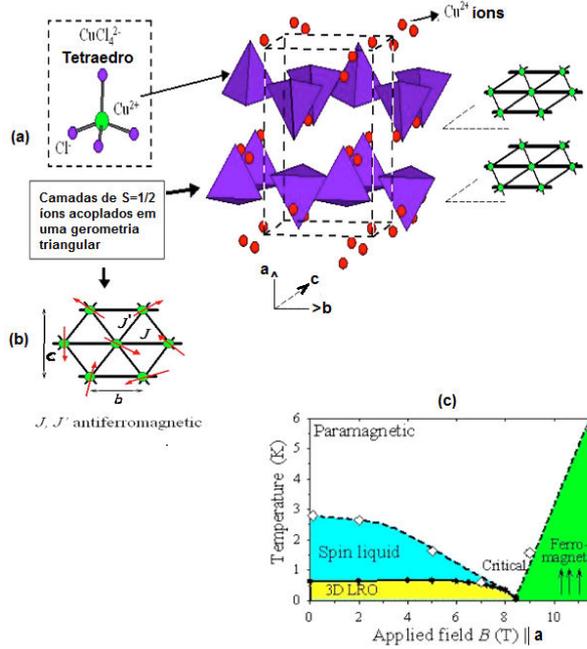


Figura 2.6: (a) Estrutura cristalina do composto Cs_2CuCl_4 mostrando os tetraedros $CuCl_4^{2-}$ (pirâmides) arranjados em camadas (plano bc). A célula unitária ortorrômbica é indicada pelas linhas tracejadas. (b) Interações magnéticas nas camadas dos planos (bc) numa rede triangular anisotrópica: uma forte ligação J ao longo do eixo \vec{b} e uma pequena interação J' que causa a frustração na forma de zig-zag. (c) Diagrama de fase esquemático no plano temperatura *versus* campo magnético aplicado ao longo do eixo \vec{a} , mostrando a região proibida no experimento representada pela área hachurada (fases líquido de spin e ferromagnética)[60]

Para encontrarmos o estado fundamental clássico, consideramos primeiramente um triângulo isósceles [2.7(a)], que são acoplados em bloco sobre a rede triangular anisotrópica [2.7(b)]. Na ausência do acoplamento zig-zag $J' = 0$, o forte acoplamento antiferromagnético J favorece o alinhamento antiparalelo dos spins 2 e 3. Este ordenamento colinear é destruído com a presença de um acoplamento (frustração) J' e, na aproximação de campo médio criado pelo spin 1, induz uma configuração dos spins 2 e 3 tipo spin-flop. O ângulo Ψ depende do raio J'/J e é portanto incomensurável com a rede (não têm medida comum). Uma generalização

do modelo (Heisenberg antiferromagnético em uma rede triangular anisotrópica) resulta num estado colinear espiral como ilustrado na 2.7(b). O spin ordenado no sítio \vec{R} vale $\vec{m}_R = \langle \vec{S}_R \rangle = S \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R} + \phi_0) \hat{x} + S \sin(\vec{Q} \cdot \vec{R} + \phi_0) \hat{y}$, onde S é a magnitude do spin, ϕ_0 é uma fase arbitrária e $\hat{x}(\hat{y})$ é o vetor unitário do sistema de coordenadas ortogonal definindo o plano do spin rotacionado. O vetor de onda de ordenamento \vec{Q} é encontrado pela minimização da energia de *exchange* $J_K = J \cos(2\pi K) + 2J' \cos(\pi K) \cos(\pi l)$, $\vec{K} = (h, K, l)$, obtendo $\vec{Q} = (0, 0.5 + \epsilon_0, 0)$, sendo $\epsilon_0 = \sin^{-1}[(J'/2J)/\pi]$ o parâmetro de incomensurabilidade relativa à ordem de Néel. Na aproximação de campo médio, a fase colinear incomensurável ocorre imediatamente quando as cadeias são acopladas, i. e., $J' \neq 0$ e é estável no intervalo $0 < \frac{J'}{J} < 2$, que é incluído o limite da rede isotrópica $\frac{J'}{J} = 1$ na qual $\epsilon_0 = 1/6$.

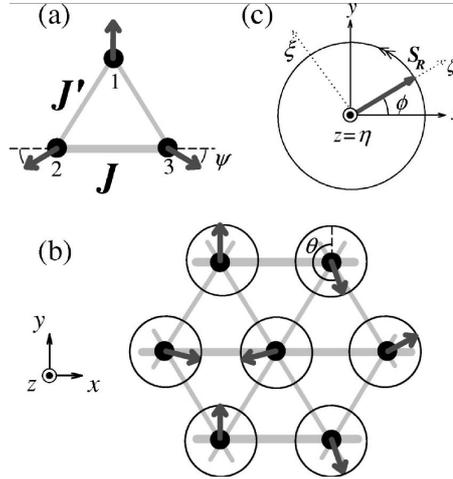


Figura 2.7: (a) Diagrama esquemático do estado fundamental na aproximação de campo médio para três (1, 2, 3) spins localizados nos vértices de um triângulo isósceles com acoplamento J na horizontal e J' no zig-zag da rede triangular. (b) Ordem espiral na rede triangular anisotrópica obtida pela generalização da figura mostrada em (a). As setas indicam os spins ordenados, que rotacionam no plano (xy) por um ângulo incomensurável $\theta = 2\pi Q$ entre sítios primeiros vizinhos na direção do forte acoplamento J . (c) Definição da armação de referência da rotação (ξ, η, ζ), onde ζ é ao longo da direção média dos spins e η é perpendicular ao plano de rotação[60].

Uma ordem espiral incomensurável como mostrada na figura 2.7(b) é observada[61] no composto Cs_2CuCl_4 em baixa temperatura ($T < T_N \simeq 0,62K$). A medida da incomensurabilidade $\epsilon_0 = 0,030$ é significativamente menor que o valor clássico $\epsilon_0 = 0,054$ correspondendo o valor medido[62] para o raio $\frac{J'}{J} = 0,34$. Esta larga renormalização $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0^c} \simeq 0,56$ é devido às flutuações

quânticas não tratadas adequadamente na aproximação de campo médio, mas bem reproduzidas por cálculos que incluem correlações singleto-singleto entre primeiros vizinhos no estado fundamental incomensurável[63].

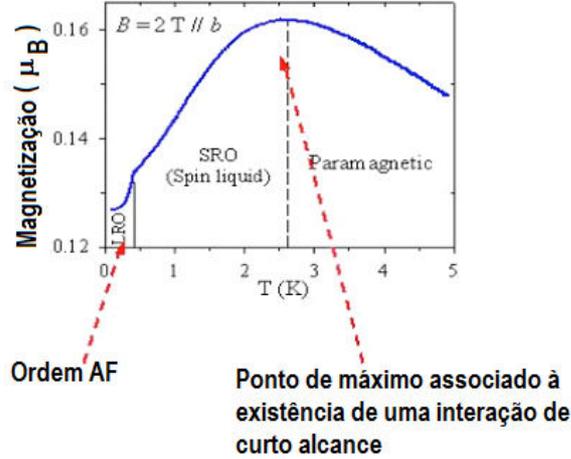


Figura 2.8: Comportamento da magnetização em unidade de magneton de Bohr (μ_B) em função da temperatura num campo $B = 2T$ ao longo do eixo \vec{b} para o composto Cs_2CuCl_4 [60].

Estas correlações favorecem o alinhamento antiferromagnético dos pares de spins, portanto atuando para reduzir a incomensurabilidade como observada.

Para obtermos o diagrama de fase no plano $(T - B)$ do composto Cs_2CuCl_4 , uma medida da magnetização foi realizada. A temperatura de Néel $T_N(B)$ é identificada como sendo o ponto de inflexão (descontinuidade) da curva, correspondendo assim a uma transição de fase. O ponto de máximo é identificado como a transição líquido de spin-paramagnética, que é caracterizada como sendo composta de interação de curto alcance formada por estados singletos distribuídos sobre toda a rede. Na figura 2.8 temos uma amostra destes resultados experimentais[60] obtidos para um campo externo $B=2T$, onde os pontos foram assinalados no diagrama de fase na figura 2.6(c).

2.3 Estado fundamental do modelo $J_1 - J_2$

O modelo canônico que tem sido muito estudado para analisar o estado LS é o de Heisenberg de spin 1/2 numa rede quadrada com interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos (denotado de modelo $J_1 - J_2$), que é descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_2 \sum_{\langle i,j' \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{j'} \quad (2.1)$$

onde a primeira soma é feita sobre os primeiros vizinhos e a segunda sobre os segundos vizinhos. Um novo e perspectivo composto supercondutor que é baseado em planos de íons de ferro [64] pode também ser descrito por um modelo $J_1 - J_2$ com spin $S > 1/2$ [65].

Na ausência de interações entre segundos vizinhos, isto é, $J_2 = 0$, o estado fundamental ($T=0$) tem ordenamento AF que é caracterizado classicamente pelos spins alternados em sentidos opostos sobre toda a rede quadrada (Estado de Néel). A presença da interação $J_2 > 0$ induz no sistema frustração magnética (conflito de ordenamento dos spins) que tem a função de destruir esta ordem AF (ou Néel). Desta maneira, com o aumento do parâmetro de frustração $\alpha = J_2/J_1$, ao atingir um dado valor de um ponto crítico $\alpha_{1c} = (J_2/J_1)_{1c}$, o sistema sofre uma transição de fase entre AF e a fase paramagnética (estado magnético desordenado). Este estado magnético desordenado, caracterizado pela existência de estados singletos formados por dímeros e pela presença de GAP, persiste até que se atinja outro valor característico $\alpha_{2c} = (J_2/J_1)_{2c}$. Acima deste último valor, teremos um estado Colinear ou Superantiferromagnético (CAF). O estado CAF é caracterizado pela existência de ordenamento de spins paralelos na direção do eixo x (y) e alternados na direção do eixo y (x). Notemos que este estado CAF é degenerado, ou seja, as configurações em linha ou colunas têm a mesma energia. Na região intermediária, isto é, $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$, teremos um estado magnético desordenado, caracterizado pela existência de estados singletos formados por dímeros e pela presença de GAP e denotado pelo estado LS.

O modelo $J_1 - J_2$ tem sido usado na descrição das propriedades magnéticas nos compostos de vanádio quase-2d[66], como, por exemplo, o composto Li_2VOSiO_4 . Através de medidas experimentais de ressonância magnética nuclear (RMN) foi observado que este composto apresenta um ordenamento colinear e estimado que $J_1 = 1,1J_2$. Outros compostos formados por vanádios, tipo Li_2VOGeO_4 , $VOMoSiO_4$ e $BaCdVO(PO_4)_2$ são bem descritos teoricamente

pelo modelo $J_1 - J_2$, e os seus estados fundamentais são colineares[86].

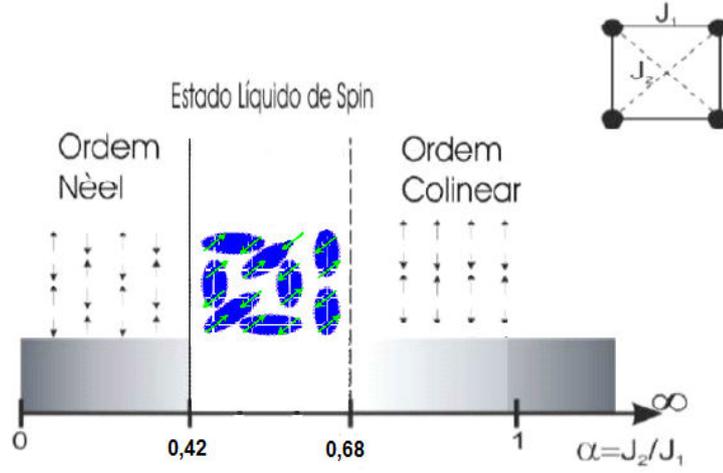


Figura 2.9: Diagrama de fase em $T = 0$ do modelo $J_1 - J_2$ com spin $S = 1/2$ numa rede quadrada.

Na figura 2.9 temos o diagrama de fase esquemático do modelo $J_1 - J_2$ com spin $S = 1/2$ em $T = 0$. A natureza da transição entre as fases AF e líquido de spin (LS), bem como as propriedades da fase LS e o valor preciso deste ponto de transição de fase é um problema de muito debate na literatura[36, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]. Acredita-se que a transição de fase entre as fases AF e LS é de segunda ordem, enquanto que entre LS e CAF é de primeira ordem. O estado intermediário LS depende fortemente da dimensionalidade espacial (d), isto é, em rede tridimensional ($d = 3$) não observamos o estado LS[81, 82, 83, 84, 85, 87].

Na tabela 2-1 temos algumas propriedades básicas de vários compostos frustrados antiferromagnéticos. Apenas o caso do composto $Zn_2VO(PO_4)_2$ apresenta um ordenamento AF, os outros têm ordenamento CAF. É muito difícil, se não impossível, distinguir experimentalmente os ordenamentos AF e CAF na ausência de campo externo. Somente através de espalhamento com nêutrons podemos dar uma resposta definitiva para estabelecer o ordenamento destes compostos na ausência de campo externo, mas apenas o caso do material $Pb_2VO(PO_4)_2$ tem sido tratado por esta técnica[88]. Acredita-se que os outros com-

postos também têm um ordenamento CAF, uma vez que medidas do campo de saturação $H_c = J_1[1 - \cos(Q_x) - \cos(Q_y)] + 2J_2[1 - \cos(Q_x)\cos(Q_y)]$ em baixas temperaturas pode determinar o tipo de ordenamento do sistema, onde Q_x e Q_y são as componentes do respectivo vetor de onda do ordenamento. Por exemplo, o estado AF é caracterizado pelos vetores $(Q_x, Q_y) = (\pi, \pi)$, enquanto o estado CAF por $(\pi, 0)$ ou $(0, \pi)$, então, através dos dados experimentais da magnetização do sistema podemos estimar os valores de J_1 e J_2 , bem como o tipo de ordenamento.

Composto	Ordenamento	$\theta/\pi = \tan^{-1}(\alpha)$	$J_c(K) = \sqrt{J_1^2 + J_2^2}$
$Zn_2VO(PO_4)_2$	Antiferromagnético	0,008	7,9
$BaZnVO(PO_4)_2$	Colinear	0,66	10,5
$Pb_2VO(PO_4)_2$	Colinear	0,67	11,5
Li_2VOGeO_4	Colinear	0,44	4,2
$Li_2VO Si O_4$	Colinear	0,47	6,3

Tabela 2.1: Valores de J_c e do ângulo de frustração para compostos frustrados antiferromagnéticos descritos pelo modelo J1-J2 quase 2d.

Da Tabela 2-1 temos que os compostos quase-2d tipo $AA'VO(PO_4)_2$ têm um ordenamento colinear (exceção para $A = A' = Zn$), mas o valor da interação de troca entre primeiros vizinhos é negativa ($J_1 < 0$), indicando este ser ferromagnético, enquanto que os compostos tipo Li_2VOXO_4 são antiferromagnéticos ($J_1 > 0$). Tem-se estimado que o parâmetro de frustração α para os compostos ferromagnéticos varia de $\alpha \simeq -1,8$ ($AA' = Pb_2, BaZn$) a $\alpha \simeq -1,1$ ($AA' = SrZn$).

Numa rede quadrada em $T = 0$, o Hamiltoniano (1.10) apresenta dois tipos de ordenamentos dependendo do raio $\alpha = J_2/J_1$. No caso $J_2 > 0$ (AF) e J_1 arbitrário, os spins na rede não satisfazem as orientações presentes no Hamiltoniano, ou seja, se $J_1 > 0$ então todos os primeiros vizinhos tendem a se orientarem antiparalelamente provocando, assim, um conflito de orientação dos spins na rede quadrada. A este conflito de orientação dos spins na rede cristalina denominamos de frustração magnética. Note que a frustração no Hamiltoniano (1.10) é induzida pela competição entre interações, porém, o conceito foi inicialmente introduzido por Toulouse[89] para descrever o conflito de configuração do modelo de Ising AF numa rede triangular, neste

caso dizemos ter uma frustração induzida pela topologia da rede. Outras topologias de redes que têm como uma célula unitária um triângulo são frustradas quando um dado Hamiltoniano é AF, por exemplo, as redes kagomé e cúbica de faces centradas (fcc). Uma consequência dessa frustração (infinitos estados fundamentais) está associada à existência de uma entropia residual em $T = 0$ ($S(0) \neq 0$), contrário ao resultado da rede ferromagnética que apresenta uma única configuração dos spins apresentando $S(0) = 0$.

A presença de frustração magnética pode induzir o sistema a evoluir para estados magnéticos complexos, como, por exemplo, estado vidro de spin, helimagnetismo, etc. No caso do Hamiltoniano Eq(1.2), que descreve as propriedades magnéticas dos compostos formados por planos de vanádios, para pequenos valores do parâmetro de frustração $\alpha \ll 1$ o estado fundamental é AF se $J_1 > 0$, ou F se $J_1 < 0$. Para $\alpha \gg 1$, o estado é denominado colinear, onde os spins são orientados ferromagneticamente ao longo de uma cadeia e alternada em direções opostas dos spins entre cadeias. No caso de spin clássico, existe um ponto crítico $\alpha_c = 1/2$ que delimita estes dois estados ordenados, ou seja, para $\alpha < \alpha_c$ temos uma ordem AF(F) e para $\alpha > \alpha_c$ uma ordem colinear (ou superantiferromagnética - SAF). Adotamos a nomenclatura CAF para o estado colinear AF quando $J_1 > 0$ no Hamiltoniano Eq(1.2) e CF para o estado colinear F quando $J_1 < 0$. Por outro lado, no caso de spin quântico, em particular $S = 1/2$, existe um estado intermediário magneticamente desordenado (spin líquido - LS) na região $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$, onde para $\alpha < \alpha_{1c}$ temos uma ordem AF(F) e para $\alpha > \alpha_{2c}$ uma ordem CAF(CF). A natureza do estado LS, assim como a ordem de transição de fase nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$, constitui tema de muita investigação teórica e será objeto de estudo deste trabalho de dissertação de mestrado. Do ponto de vista experimental, o composto Li_2VOGeO_4 apresenta um ordenamento CAF 3d com $\alpha \approx 1$. Recentemente, este composto colocado sob a ação de pressão na direção do eixo de fácil magnetização reduz em até 40% do valor do parâmetro de frustração α , o que de certa forma podemos obter parte do diagrama de fase em $T = 0$ e analisar a estrutura dos aglomerados no estado LS experimentalmente. Os dados experimentais ainda não foram capazes de estabilizar o cristal sobre pressão e obter o estado LS, mas pesquisas em andamento têm-se mostrado promissoras e motivadoras para o real entendimento deste estado quântico desordenado, bem como, as ordens de transição de fases em α_{1c} e α_{2c} .

O estudo do modelo de Heisenberg antiferromagnético de spin 1/2 tem sido motivado re-

centemente, sobretudo por causa da possível conexão com os compostos supercondutores de altas temperaturas formadas por planos de CuO_2 [90, 91], como, por exemplo, os compostos $YBa_3Cu_3O_{7-x}$ e $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Esses compostos são fortemente anisotrópicos, havendo um forte acoplamento entre os íons de cobre pertencentes ao plano de CuO_2 e um fraco acoplamento entre planos.

2.4 Teoria de ondas de spin

Trataremos, do ponto de vista teórico, o estado de Néel como sendo o estado fundamental de referência do modelo de Heisenberg quântico antiferromagnético numa rede quadrada. Muitos métodos aproximativos têm usado esta metodologia, como, por exemplo, Campo Efetivo, Função de Green, Ondas de Spin, Método Variacional, Grupo de Renormalização, Expansão em Séries, etc.

A teoria de Muitos Corpos depende fortemente dos métodos teóricos de campo, onde o método da Segunda Quantização é uma ferramenta essencial muito simples e compacta. Nesse método, o conceito de partícula é de pouca importância e este é substituído por excitações elementares que são os *quanta* de um campo contínuo, denotados por $\Psi(\vec{r})$ e $\Psi^\dagger(\vec{r})$. Neste formalismo de teoria quântica de campos, a energia de interação entre as partículas são representadas em termos desses operadores $\Psi(\vec{r})$ e $\Psi^\dagger(\vec{r})$. É importante salientar que o número de partículas no processo de interação não é geralmente conservado e também o processo de excitações elementares de um sistema pode ser representado por uma quase-partícula.

Estudando o comportamento termodinâmico em baixas temperaturas dos materiais ferromagnéticos (ex.: Fe, Ni, Co e Dy), que são modelados pelo Hamiltoniano de Heisenberg, Felix Bloch[92], em 1930, introduziu o conceito de Ondas de Spin. O estado fundamental ferromagnético corresponde a todos os spins alinhados paralelamente, isto é, $|0\rangle_F = |S, S, S, \dots S\rangle$. A onda de spin corresponde à propagação dos desvios coerentemente sob toda rede cristalina, decorrente da interação microscópica (*exchange*) entre os spins para $T \ll T_C$. A idéia central desse formalismo consiste em fazer associação entre redes de spins interagentes com uma rede de osciladores acoplados (bósons), com os modos normais de oscilação designados mágnons correspondentes ao quantum das excitações. Usando tratamento semi-clássico, Bloch mostrou que

os estados excitados próximos do estado fundamental podem ser descritos pela superposição de ondas desse tipo, resultando, assim, em um comportamento da magnetização dado pela expressão $M = M_0 - AT^{3/2}$ (M_0 é a magnetização de saturação), conhecida como lei $T^{3/2}$ de Bloch.

Inicialmente, as evidências experimentais das ondas de spin eram feitas através de medidas das propriedades termodinâmicas, mas, atualmente, existe uma variedade de técnicas experimentais para estudar os processos linear e não-linear, como, por exemplo, espalhamento inelástico de luz ou nêutrons, espectroscopia de micro-ondas e várias formas de ressonância magnética.

A superposição das ondas de spin de Bloch enfrentou as seguintes objeções:

I) o número de spins da rede é finito e, portanto, deve ser considerado algum tipo de interação que limite o número de ondas excitáveis. Essa interação local foi denominada por Dyson[93] de interação cinemática.

II) a energia para a inversão de spins localizados na vizinhança de um spin invertido é menor do que a energia para a inversão de spins alinhados e isto dá origem à interação dinâmica.

O tratamento matemático feito por Bloch no estudo das ondas de spin nos ferromagnetos foi semi-clássico, uma vez que utilizou a equação de movimento na descrição da dinâmica dos spins (segunda lei de Newton do movimento de rotação) através do Hamiltoniano de Heisenberg que descreve microscopicamente as interações entre os spins localizados numa rede cristalina. Dessa maneira, Bloch, numa primeira aproximação, que é fisicamente aceitável no regime de baixas temperaturas ($T \ll T_C$), obteve uma dinâmica dos spins correspondendo à precessão dos spins em torno da posição de equilíbrio (eixo z), acoplados coerentemente através da energia de troca. A frequência de precessão (relação de dispersão) apresenta um comportamento quadrático com o vetor de onda ($\omega \approx k^2$), que é uma característica marcante dos ferromagnetos.

Em 1936, Hulthén[94] generalizou a abordagem semi-clássica das ondas de spin para tratar do modelo Heisenberg antiferromagnético, onde a idéia da precessão dos spins nas sub-redes, em torno da posição de equilíbrio, foi utilizada, porém ignorando a energia do ponto zero.

O tratamento quântico das ondas de spin no ferromagneto Heisenberg foi somente desenvolvido na década de 1940 por Holstein e Primakoff[95], onde foi usado um conjunto de coordenadas que caracteriza precisamente o estado quântico do sistema de spins. Foi então for-

mulada uma transformação dos operadores de spins em termos das amplitudes das ondas de spins. O Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético escrito a partir das transformações de HP (Holstein e Primakoff) se compõe de um termo quadrático na amplitude das ondas de spins, correspondente à superposição linear de Bloch e os termos de ordem superiores representando as interações dinâmicas. Através desse formalismo de segunda quantização, a lei $T^{3/2}$ de Bloch foi deduzida, mas as correções dinâmicas não foram exploradas. As primeiras tentativas nesse sentido foram feitas por Schafrothf[96], em 1954, e por Van Kranendonckf[97], em 1955, onde ambos obtiveram resultados espúrios para a expansão da magnetização em baixas temperaturas da ordem $T^{7/4}$ e T^2 , resultados estes não confirmados experimentalmente.

Em 1952, Anderson[98] estendeu o tratamento de Hulthein incluindo a energia do ponto zero; com isso, obteve resultados coerentes para as grandezas termodinâmicas em $T = 0$, descrevendo adequadamente as flutuações quânticas. No mesmo ano, Kubo[99] formulou a teoria quântica das ondas de spin no antiferromagneto Heisenberg, onde as transformações HP foram generalizadas. Expandindo até a ordem linear as transformações HP, que ficou conhecida como teoria de ondas de spin linear, Kubo mostrou que, devido às flutuações quânticas (estado fundamental não caracterizado), a magnetização de sub-rede A , em $T = 0$ e dimensão $d \geq 2$ para o caso de spin $S = 1/2$, é dada por

$$m_A(0) = 1/2 - \epsilon \quad (2.2)$$

sendo

$$\epsilon = \frac{1}{2N} \sum_k \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_k^2}} - 1 \right] \quad (2.3)$$

onde $\gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\vec{\delta}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}}$ é o fator de topologia de rede. Para uma rede quadrada ($z = 4$), obtemos após integração $\epsilon \approx 0,197$ e, conseqüentemente, $m_A(0) = 0,303$. Este valor da magnetização da sub-rede em $T = 0$ está em acordo com os resultados rigorosos de simulação de Monte Carlo Quântico[12], ou seja, $m_A(0) = 0,307$.

Em 1956, Dyson[93] apresentou um cálculo rigoroso da forma assintótica da energia livre em termos das ondas de Bloch, levando em consideração as interações cinemáticas e dinâmicas, num

tratamento semelhante ao da teoria de campo com interações fracas na eletrodinâmica quântica. Neste trabalho, estabeleceu-se a inexistência dos termos $T^{7/4}$ e T^2 na magnetização espontânea, cuja origem estaria no tratamento inadequado da interação cinemática. Segundo o trabalho de Dyson, a contribuição dessa interação é desprezível e a contribuição da interação dinâmica é da ordem em T^4 , obtendo assim uma expansão assintótica do tipo $M = M_0 - A_1 T^{3/2} - A_2 T^{5/2} - A_3 T^{7/2} - A_4 T^4 \dots$, onde as potências semi-inteiras da temperatura são devidas às ondas de spins livres (cinemática) e a quarta potência devida às interações entre elas (dinâmica).

Em 1960, Oguchi[100] fez uma expansão rigorosa do Hamiltoniano de Heisenberg usando as transformações HP em ordem S^{-1} e reproduziu o resultado de Dyson. Nesta expansão foi incluída as interações entre as ondas de spin que são responsáveis pelo termo T^4 .

2.4.1 Modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg

Anos atrás, Chandra e Doucot[101] desenvolveram a Teoria de Ondas de Spins Linear para analisarem a transição de fase quântica no modelo de Heisenberg quântico de spin 1/2 numa rede quadrada com interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos (modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg) e obtiveram $\alpha_{1c} = 0,37$ e $\alpha_{2c} = 0,51$ como os pontos de transições de segunda e primeira ordem entre as fases $AF - PQ$ e $PQ - CAF$, respectivamente. Nos últimos 20 anos, este modelo tem sido estudado por diversos métodos como, por exemplo, ondas de spin não-linear[102], diagonalização numérica[103], campo efetivo[104], método variacional[47], método do cluster acoplado[105], função de Green[106]. Dois problemas fundamentais existem no estudo da transição de fase quântica deste modelo: 1) a característica exata do estado desordenado na região $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$, que acredita-se ser um estado líquido de spin (LS), como descrito anteriormente; 2) qual o verdadeiro tipo de transição de fase nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$, onde, atualmente, é aceito como sendo de 2^a e 1^a ordem, respectivamente.

Vamos, a seguir, desenvolver os resultados de ondas de spin linear[101] no modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg. Desta maneira, escrevemos primeiro o Hamiltoniano em termos dos operadores de spins de levantamento e abaixamento, ou seja,

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\frac{1}{2} (S_i^+ . S_j^- + S_i^- . S_j^+) + S_i^z . S_j^z \right] + J_2 \sum_{\langle i,l \rangle} \left[\frac{1}{2} (S_i^+ . S_l^- + S_i^- . S_l^+) + S_i^z . S_l^z \right] \quad (2.4)$$

onde $S_l^\pm = S_l^x \pm iS_l^y$, a primeira (segunda) soma é feita entre os primeiros (segundos) vizinhos de uma rede quadrada e, o índice i pertence à sub-rede A , o índice j pertence à sub-rede B , o índice l pertence à sub-rede A , então temos o que corresponde ao estado de Néel (AF); se i pertence à sub-rede A , j pertence à A (eixo x), à B (eixo y), $l \in B$, então temos o que corresponde ao estado colinear antiferromagnético (CAF).

O Hamiltoniano (2.4) pode ser mapeado, em termos de operadores de Bósons (segunda quantização) usando as transformações de HP definidas para duas sub-redes A e B por

$$S_i^z = S - a_i^\dagger a_i$$

$$S_i^+ = (S_i^-)^+ = \sqrt{2S}\Phi_i(n_i)a_i \quad (2.5)$$

onde $i \in A$,

$$S_j^z = -S + b_j^\dagger b_j$$

$$S_j^+ = (S_j^-)^+ = \sqrt{2S}b_j\Phi_j(n_j) \quad (2.6)$$

onde $j \in B$, $n_i = a_i^\dagger a_i$ e $n_j = b_j^\dagger b_j$ são os operadores número das sub-redes A e B , respectivamente e

$$\Phi_p(n_p) = \left(1 - \frac{n_p}{2S}\right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Na aproximação linear, $\Phi_p(n_p) \approx 1$, substituindo (2.5) e (2.6) no Hamiltoniano (2.4) obtemos uma expressão contendo apenas termos quadráticos que pode ser diagonalizada exatamente, após tomarmos as transformadas de Fourier definidas por

$$a_i = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_k \quad (2.8)$$

e

$$b_j = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} b_k \quad (2.9)$$

onde a soma em \vec{k} é feita na primeira zona de Brillouin que contém $N/2$ vetores $\vec{k} = (k_x, k_y)$, temos:

a) Estado AF

Definindo a condição de contorno adequadamente, obtemos

$$\mathcal{H}_{AF} = \mathcal{H}_{0AF} + \mathcal{H}_{2AF} \quad (2.10)$$

sendo

$$\mathcal{H}_{0AF} = -2NJ_1S^2(2 - 2\alpha) \quad (2.11)$$

e

$$\mathcal{H}_{2AF} = J_1 \sum_k [A_{0K}^{AF} (a_k^+ a_k + b_k^+ b_k) + B_{0K}^{AF} (a_k^+ b_{-k}^+ + a_k b_{-k})] \quad (2.12)$$

com

$$A_{0K}^{AF} = 4S[\alpha(\cos k_x a \cos k_y a - 1) + 1] \quad (2.13)$$

e

$$B_{0K}^{AF} = 2S(\cos k_x a + \cos k_y a) \quad (2.14)$$

Para diagonalizarmos o Hamiltoniano (2.12), introduzimos as transformações de Bogoliubov

$$\begin{cases} a_k^+ = \alpha_k \tilde{a}_k^+ + \beta_k \tilde{b}_{-k} \\ b_{-k} = \beta_k \tilde{a}_k^+ + \alpha_k \tilde{b}_{-k} \end{cases} \quad (2.15)$$

onde os coeficientes α_k e β_k são definidos por

$$\begin{cases} \alpha_k = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \Delta_k)} \\ \beta_k = -\sqrt{\frac{1}{2}(-1 + \Delta_k)} \end{cases} \quad (2.16)$$

com

$$\Delta_k = \frac{A_{0K}^{AF}}{\sqrt{(A_{0K}^{AF})^2 - (B_{0K}^{AF})^2}} \quad (2.17)$$

Após esta transformação, o termo quadrático (2.12) fica reescrito na forma

$$\mathcal{H}_{2AF} = J_1 S \sum_k (\omega_K^{AF} - A_{0K}^{AF}) + J_1 \sum_k \omega_K^{AF} (\tilde{a}_k^+ \tilde{a}_k + \tilde{b}_k^+ \tilde{b}_k) \quad (2.18)$$

onde $\omega_K^{AF} = \sqrt{(A_{0K}^{AF})^2 - (B_{0K}^{AF})^2}$ é a relação de dispersão. O primeiro termo da Eq.(2.18) e a Eq.(2.11) correspondem à energia de ponto zero e a segunda parte da Eq.(2.18) representa a energia de excitação dos magnons na teoria de ondas de spin linear. A partir do Hamiltoniano (2.18) diagonalizado obtemos

$$\Psi_k \equiv \langle \tilde{a}_k^+ \tilde{a}_k \rangle = \langle \tilde{b}_k^+ \tilde{b}_k \rangle = \frac{1}{e^{\omega_K^{AF}/T} - 1} \quad (2.19)$$

onde $T \equiv k_B T / J_1$ é a temperatura reduzida e a Eq. (2.19) corresponde à distribuição de Bose-Einstein dos magnons.

Usando a transformação canônica (2.15) e as definições dos coeficientes α_k e β_k , mostramos

$$\langle a_k a_k^+ \rangle = \frac{A_{0K}^{AF}}{2\omega_K^{AF}/T} (1 + 2\Psi_k) - 1/2 \quad (2.20)$$

onde Ψ_k é definido pela Eq.(2.19).

O valor médio da magnetização da sub-rede A é encontrada pela relação

$$m_A = \frac{1}{N} \sum_{i \in A} \langle S_i^z \rangle = S - \frac{2}{N} \sum_{i \in A} \langle a_i^+ a_i \rangle$$

Tomando a transformada de Fourier Eq.(2.8), ficamos

$$m_A(T) = S - \frac{2}{N} \sum_k \langle a_k^+ a_k \rangle \quad (2.21)$$

Substituindo (2.20) em (2.21), obtemos

$$m_A(T) = S - \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{N} \sum_k \left[\frac{A_{0K}^{AF}}{\omega_K^{AF}} \coth\left(\frac{\omega_K^{AF}}{2T}\right) - 1 \right] \right\} \quad (2.22)$$

No estado fundamental ($T = 0$), teremos

$$m_A(0) \equiv m_A(\alpha) = S - \frac{1}{N} \sum_k (\Delta_k - 1) \quad (2.23)$$

que é uma função monotonicamente decrescente com o aumento do parâmetro de frustração α , anulando-se em $\alpha = \alpha_{1c} \approx 0,37$, com o comportamento assintótico $m_A(\alpha) \approx (\alpha_{1c} - \alpha)^{1/2}$, quando $\alpha \rightarrow \alpha_{1c}^-$.

b) Estado CAF

Considerando o estado clássico colinear antiferromagnético (*CAF*) como sendo caracterizado com os spins ordenados paralelamente ao longo da horizontal e antiparalelamente na direção ortogonal. A rotação da rede quadrada por um ângulo $\frac{\pi}{2}$ muda a configuração dos spins mas mantém a mesma energia (degenerescência). Seguindo o mesmo procedimento anterior da diagonalização do Hamiltoniano, obtemos

$$\mathcal{H}_{0CAF} = -2NJ_1 S^2 (2 + 2\alpha) \quad (2.24)$$

$$A_{0K}^{CAF} = 2S(2\alpha + \cos k_y a - 1) \quad (2.25)$$

e

$$B_{0K}^{CAF} = 2S(\cos k_x a + 2\alpha \cos k_x a \cos k_y a) \quad (2.26)$$

onde o parâmetro de ordem é obtido pela expressão (2.23), substituindo (2.25) e (2.26) na Eq.(2.17). A partir do valor $\alpha = \alpha_{2c} \approx 0,51$, o parâmetro de ordem cresce monotonicamente com o aumento de α , onde em $\alpha = \alpha_{2c}$ temos $m_A = 0$, o que não caracteriza, plenamente,

uma transição de primeira ordem! Usando outros métodos, como, por exemplo, o método variacional, que discutiremos a seguir, verificamos que em $\alpha = \alpha_{2c}$ temos uma transição de primeira ordem. Na figura 2.10, temos o comportamento dos parâmetros de ordem como uma função do parâmetro de frustração obtido via Teoria de Ondas de Spin Linear, onde temos duas transições contínuas em $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$ e uma fase desordenada na região $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$.

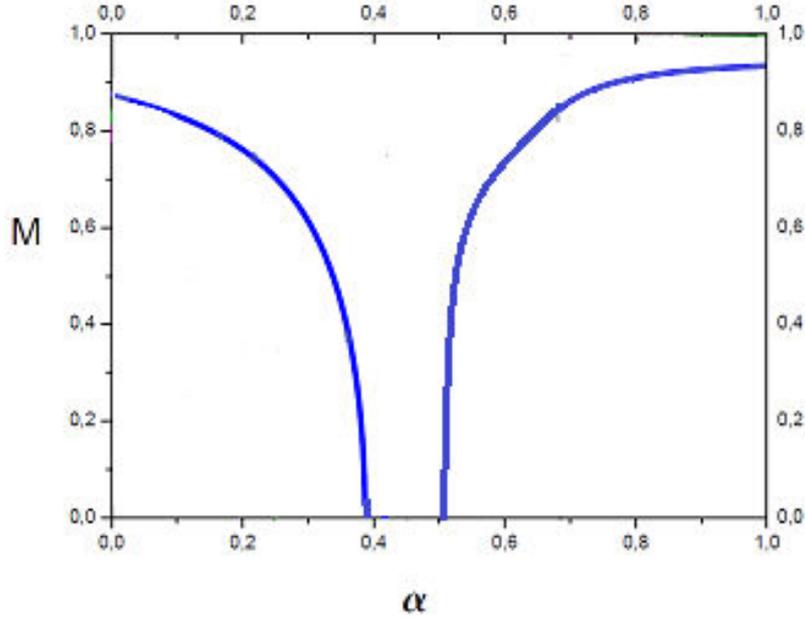


Figura 2.10: Comportamento do parâmetro de ordem (M) como uma função do parâmetro de frustração α para os estados de Néel (AF) e Colinear (CAF) para o modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada usando ondas de spin linear[101].

2.5 Método Variacional

O método variacional que iremos utilizar neste trabalho, foi desenvolvido por de Oliveira[47], para tratar o modelo de Heisenberg Antiferromagnético de spin $1/2$, com interações entre primeiros e segundos vizinhos, numa rede quadrada, também é aproximativo, pois assume o estado de Néel como sendo o estado de referência AF e é descrito pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j + J_2 \sum_{\langle i,j' \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{j'} \quad (2.27)$$

onde $\vec{\sigma}_i$ é o operador de spin de Pauli no sítio i e a primeira (segunda) soma é feita entre primeiros (segundos) vizinhos numa rede quadrada.

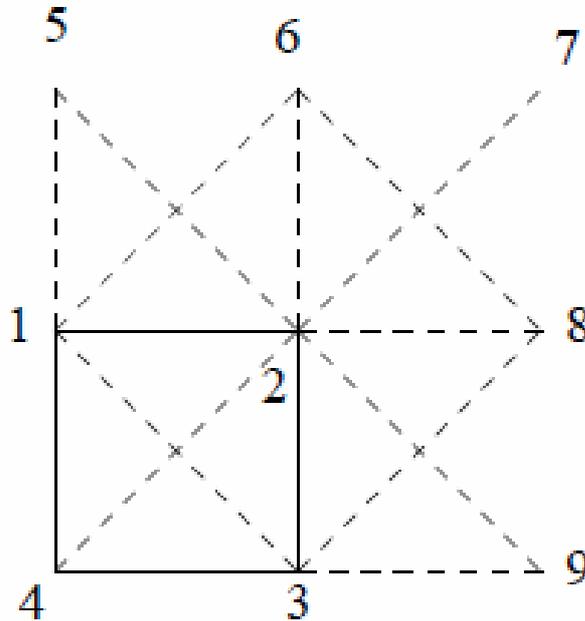


Figura 2.11: Estrutura de uma plaqueta de referência com spins nos sítios 1, 2, 3 e 4 acoplados via campo médio (linhas tracejadas externas) com os outros sítios da rede quadrada.

Consideremos, como referência de cálculo, a figura 2.11 que compõe uma parte da rede quadrada. Vamos utilizar a seguinte convenção: os sítios 1, 2, 3 e 4 pertencem à plaqueta destacada denominada por A; os sítios 5 e 6, à denominada plaqueta B; os sítios 8 e 9, à plaqueta C e o sítio 7, à plaqueta D. Notemos que a plaqueta de referência A interage com as outras plaquetas via aproximação de campo médio e assim, usando condição de contorno, não teremos acoplamentos à esquerda dos sítios 1 e 4 e abaixo dos sítios 3 e 4, resultando apenas aos sítios distintos 5, 6, 7, 8 e 9 como sendo os representativos das interações J_1 e J_2 . Pela condição de contorno temos spins equivalentes das plaquetas B, C e D com os spins da plaqueta A; vejamos: $\vec{\sigma}_5 \equiv \vec{\sigma}_4$, $\vec{\sigma}_6 \equiv \vec{\sigma}_3$, $\vec{\sigma}_7 \equiv \vec{\sigma}_4$, $\vec{\sigma}_8 \equiv \vec{\sigma}_1$ e $\vec{\sigma}_9 \equiv \vec{\sigma}_4$.

Primeiro, vamos estabelecer como ponto de partida um estado vetor fundamental como sendo o produto de estados possíveis das plaquetas $\{|\phi_{0l}\rangle\}$, ou seja:

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{l=1}^{N/4} |\phi_{0l}\rangle = |\phi_{01}\rangle \otimes |\phi_{02}\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_{0N/4}\rangle \quad (2.28)$$

onde o estado da l -ésima plaqueta é dado por uma combinação linear de estados dos spins 1, 2, 3 e 4 (plaqueta destacada da figura 2.11 tomada como referência), com os seguintes estados singletos de quatro spins com $S^z = 0$: $\{|n\rangle\} \equiv \{|m_1 m_2 m_3 m_4\rangle\} \equiv \{|1\rangle = |+-+-\rangle; |2\rangle = |-+ -+\rangle, |3\rangle = |++--\rangle; |4\rangle = |-++-\rangle; |5\rangle = |--++\rangle; |6\rangle = |+- -+\rangle\}$, onde os coeficientes $\{a_n\}$ dessa combinação linear são os parâmetros variacionais sujeitos à condição (vínculo) de normalização $\sum_{n=1}^6 a_n^2 = 1$, ou seja:

$$|\phi_{0l}\rangle = \sum_{n=1}^6 a_n |n\rangle \quad (2.29)$$

O Hamiltoniano para a plaqueta A (destacada na figura 2.11) é dado por

$$\mathcal{H}_{04} = J_1(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_4 + \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{\sigma}_3 + \vec{\sigma}_3 \cdot \vec{\sigma}_4) + J_2(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_3 + \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{\sigma}_4) \quad (2.30)$$

Com essa escolha do estado vetor, as componentes x e y dos valores dos spins são nulas ($m_{x,y} = \langle \sigma_i^{x,y} \rangle = 0$), assim teremos apenas a componente z (axial) como sendo a direção do parâmetro de ordem. Portanto, definimos as magnetizações médias em cada sítio de uma plaqueta por $m_p = \langle \phi_{0l} | \sigma_p^z | \phi_{0l} \rangle$, $p = 1, 2, 3$ e 4; onde a média é calculada usando o estado vetor obtido, o que nos permitiu encontrar:

i) Para as magnetizações dos sítios 1, 2, 3 e 4 da plaqueta tomada como base (plaqueta A destacada na figura anterior) temos

$$\begin{cases} m_1 = 2(xu + yv - z\omega) \\ m_2 = 2(-xu + yv + z\omega) \\ m_3 = 2(xu - yv + z\omega) \\ m_4 = 2(-xu - yv - z\omega), \end{cases} \quad (2.31)$$

onde usamos a transformação (canônica) $x = (a_1 + a_2)/\sqrt{2}$, $y = (a_3 + a_5)/\sqrt{2}$, $z = (a_4 + a_6)/\sqrt{2}$, $u = (a_1 - a_2)/\sqrt{2}$, $v = (a_3 - a_5)/\sqrt{2}$, $\omega = (a_4 - a_6)/\sqrt{2}$, que obedece à condição de normalização $x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + \omega^2 = 1$.

ii) Para a energia por spin $E_0 = \frac{1}{4NJ_1} \langle \mathcal{H}_{04} \rangle = \frac{1}{4NJ_1} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{04} | \Psi_0 \rangle$, teremos:

$$E_0 = -x^2 - u^2 - 4x^2u^2 + 2x(y+z) + \alpha \left\{ \frac{1}{2} - (y-z)^2 - v^2 - w^2 + 6x^2u^2 - 6y^2v^2 - 6z^2w^2 \right\} \quad (2.32)$$

Para obtermos a energia mínima com a condição de contorno $x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + w^2 = 1$, usaremos o método do multiplicador de Lagrange que corresponde à minimização do funcional

$$F = E_0 - \eta(x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + w^2 - 1). \quad (2.33)$$

As soluções estacionárias ($\delta F = 0$) são obtidas resolvendo o seguinte conjunto de equações não lineares

$$\begin{cases} -x + y + z + (6\alpha - 4)xu^2 = \eta x \\ x - \alpha y + \alpha z - 6\alpha yv^2 = \eta y \\ x + \alpha y - \alpha z - 6\alpha z\omega^2 = \eta z \\ -u + (6\alpha - 4)x^2u = \eta u \\ -\alpha v - 6\alpha y^2v = \eta v \\ -\alpha\omega - 6\alpha z^2\omega = \eta\omega, \end{cases} \quad (2.34)$$

obedecendo às condições de contorno dadas pelos parâmetros de ordem nas soluções Paramagnética (P), de Néel(N) e Colinear(C) e satisfazendo ao vínculo de normalização dos parâmetros variacionais, ou seja:

a) **Solução Paramagnética:** $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = 0$, que obtemos $xu = yv = zw = 0$. Neste caso, o conjunto das seis equações reduzem-se a um conjunto de equações lineares. Das seis soluções estacionárias, apenas uma dá um mínimo absoluto da energia, a saber: $x = -2/\sqrt{6}, y = z = 1/\sqrt{6}$, o que nos permite obter $E_0 = \epsilon = -2 + \alpha/2$. Cabe ressaltar que a função de onda plaqueta $|\phi_l\rangle$ é um estado singleto, ou seja, $|\phi_l\rangle$ é um autovetor de \vec{S}_l^2 , onde \vec{S}_l é o spin total da plaqueta tomada como base, com autovalor igual a zero. Identificamos este estado magneticamente desordenado como um estado não degenerado RVB (Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes).

b) Solução de Néel: $m_1 = -m_2 = m_3 = -m_4$, que obtemos $v = \omega = 0$ e $u \neq 0$. Esta solução ocorre enquanto $\alpha < \alpha_1 \simeq 0,417$. O parâmetro de ordem $m = (m_1 - m_2 + m_3 - m_4)/4$, decresce monotonicamente se anulando em $\alpha = \alpha_1$, caracterizando uma transição de fase de segunda ordem.

c) Solução Colinear: $m_1 = m_2 = -m_3 = -m_4$, que obtemos $u = \omega = 0$ e $v \neq 0$ ou $u = v = 0$ e $\omega \neq 0$. Para $\alpha > \alpha_2 \simeq 0,683$, a energia (E_0) no estado colinear é menor que a energia da solução paramagnética. O parâmetro de ordem $m = (m_1 + m_2 - m_3 - m_4)/4$ tem um salto em $\alpha = \alpha_2$ da ordem de 0,841, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem. Para $\alpha < \alpha_{2C}$ a energia do estado desordenado é menor que no estado CAF, portanto, prevalece a energia mínima e o sistema é desordenado.

Identificamos os pontos de transições de fases igualando as energias minimizadas nas fases ordenadas AF e CAF (ϵ_{AF} e ϵ_{CAF}) com a desordenada paramagnética quântica PQ (ϵ_{PQ}). Assim, para este modelo, encontramos analiticamente os valores $\alpha_{1C} = 5/12$ e $\alpha_{2C} = (\sqrt{3} + 1)/4$. Para classificarmos a ordem da transição de fase, primeiramente podemos analisar o comportamento da energia minimizada $\epsilon(\alpha)$ como uma função do parâmetro de frustração α .

No caso de uma transição contínua (2^a ordem), no ponto de transição $(\frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha})_{\alpha_C} > 0$, enquanto que na transição de primeira ordem temos uma derivada negativa $(\frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha})_{\alpha_C} < 0$. Ou seja, segundo Feng e Kao[107] na transição de primeira ordem quântica temos um comportamento tipo "cusp" na energia. Desta maneira, os pontos $\alpha = \alpha_{1C} \simeq 0,42$ e $\alpha = \alpha_{2C} \simeq 0,68$ são classificados como transições de segunda e primeira ordem, respectivamente. Uma outra maneira alternativa de identificar a ordem da transição de fase é investigando o comportamento do parâmetro de ordem m_{AF} , no qual a fase AF decresce monotonicamente a zero com o aumento do parâmetro de frustração α , se anulando no ponto $\alpha = \alpha_{1C}$, caracterizando uma transição de fase (AF-PQ) contínua. No caso da fase CAF, temos que o parâmetro de ordem m_{CAF} cresce, a partir do ponto $\alpha = \alpha_{2C}$, com uma descontinuidade que caracteriza a transição (PQ-CAF) de primeira ordem, à medida que α aumenta. Existe assim um estado intermediário para $\alpha_{1C} < \alpha < \alpha_{2C}$ que não apresenta ordem de longo alcance e que denominamos de estado paramagnético quântico (PQ).

Na figura 2.12 temos o comportamento da energia $\epsilon(\alpha)$ versus α obtido por Oliveira[47]. Quando a energia ϵ_{AF} coincide com a energia ϵ_{PQ} , uma curva reta com declividade 1/2 (i.e., $\epsilon_{PQ} = \alpha/2 - 2$), obtemos o ponto crítico $\alpha_{1C} \simeq 0,42$ e quando $\epsilon_{PQ} = \epsilon_{CAF}$ encontramos $\alpha_{2C} \simeq$

0,68, que caracteriza a transição de primeira ordem através do "cusp" $\left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_{2C}} < 0 \right]$. Este comportamento qualitativo para $\epsilon(\alpha)$ está de acordo com resultados recentes usando o método das plaquetas renormalizadas[107], cujos valores encontrados para os pontos de transição foram $\alpha_{1C} \simeq 0,40$ e $\alpha_{2C} \simeq 0,62$, caracterizando adequadamente a ordem da transição de fase. A outra maneira que analisamos a ordem da transição de fase foi através do comportamento dos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} , conforme a figura 2.13. No caso da fase AF (ou Néel) temos que, em $\alpha = \alpha_{1C} \simeq 0,42$, $m_{AF} = 0$, o que indica uma transição contínua (2ª ordem). No caso da fase CAF temos que, em $\alpha = \alpha_{2C} \simeq 0,68$, m_{CAF} sofre uma descontinuidade, o que indica uma transição de 1ª ordem.

Do ponto de vista qualitativo, o método variacional desenvolvido por Oliveira[47] apresenta os comportamentos dos parâmetros de ordem das fases AF e CAF satisfatórios caracterizando adequadamente as ordens das transições de fase. No caso da teoria de ondas de spins, apresentado na figura 2.10, a transição de fase em $\alpha = \alpha_{2C} \simeq 0,51$ tem se mostrado ser de 2ª ordem. Quantitativamente falando, estudos combinando RPA ("random phase approximation") com grupo de renormalização[108] têm mostrado rigorosamente que o estado desordenado encontra-se entre os valores do parâmetro de frustração $\alpha = \alpha_{1C} \simeq 0,40 - 0,45$ e $\alpha = \alpha_{2C} \simeq 0,66 - 0,68$. Portanto, os valores encontrados usando o método variacional, $\alpha = \alpha_{1C} \simeq 0,42$ e $\alpha = \alpha_{2C} \simeq 0,68$, estão dentro do intervalo esperado para a existência do estado desordenado. Estes resultados, tanto qualitativos como quantitativos, obtidos pelo método variacional, são encorajadores para que o método seja estendido a outros sistemas (modelos) quânticos a fim de analisarmos as propriedades magnéticas e transições de fases e este será o objetivo deste trabalho de dissertação no próximo capítulo.

Outra grandeza importante que podemos fazer comparação com os valores obtidos por outros métodos é a magnetização da sub-rede A na rede quadrada não frustrada ($\alpha = 0$) $m_A(0)$. Um fator 1/2 deve ser multiplicado ao valor $m_A(0)$ encontrado usando o método variacional, uma vez que usamos o operador de spin de Pauli e não o spin 1/2 ($\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$). Desta maneira dos resultados numéricos encontramos $m_A(0) \simeq 0,41$, que é superestimado quando comparado com resultados rigorosos, como, por exemplo, expansão em série, Monte Carlo quântico e diagonalização exata, conforme mostrado na Tabela 2.2. Na vizinhança do ponto crítico quântico α_{1C} , o parâmetro de ordem da fase AF apresenta um comportamento

lei de potência $m_A(\alpha) \simeq (\alpha_{1C} - \alpha)^\beta$, com um comportamento assintótico tipo de campo médio $\beta = 1/2$. Este comportamento de campo médio também tem sido observado por outros métodos mais elaborados[107, 108, 109].

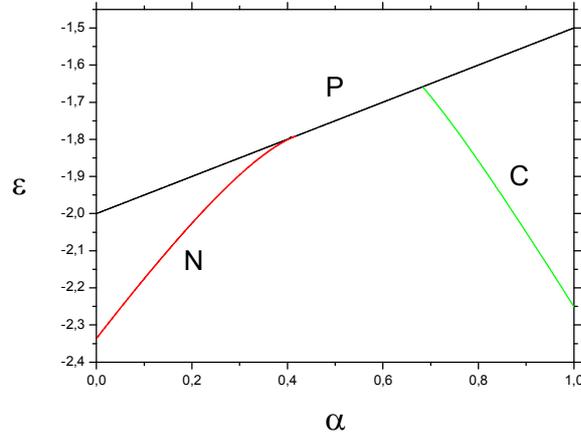


Figura 2.12: Comportamento da energia média por spin e por unidade de J_1 em função do parâmetro de frustração α para os estados N (Néel ou AF), P (paramagnético quântico ou PQ) e C (colinear ou CAF) para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido via método variacional[47].

A fim de uma comparação entre os diversos métodos, apresentamos o valor da magnetização de sub-rede A em $T = 0$, $m_A(0)$, na Tabela 2.3, para o modelo de Heisenberg de spin 1/2 antiferromagnético numa rede quadrada (limite $\alpha = 0$ do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg) que é obtida através de vários métodos. Nos casos dos métodos *EFT* e Variacional, tipo campo médio, os valores para $m_A(0)$ são superestimados em relação à simulação Monte Carlo, por exemplo.

Comparando os resultados obtidos anteriormente, usando ondas de spin linear (*OSL*) e método variacional (*MV*), notamos uma diferença marcante no comportamento do parâmetro de ordem da fase *CAF*: enquanto no formalismo *OSL* ocorre uma transição contínua em $\alpha = \alpha_{2c}$, o parâmetro de ordem calculado pelo *MV* sofre uma descontinuidade, caracterizando uma

Método	$m_A(0)$	α_{1C}	α_{2C}
Ondas spin linear[99]	0,303	0,25	0,76
Ondas spin não-linear[120]	0,307	0,41	0,58
Diagonalização exata[121]	0,25	0,35	0,66
Monte Carlo quântico[122]	$0,31 \pm 0,02$	—	—
Método Variacional[47]	0,41	0,42	0,68
Campo efetivo[104]	0,46	0,25	0,76
Expansão em série[123]	$0,308 \pm 0,008$	0,38	0,62

Tabela 2.2: Valores da magnetização de sub-rede A, $m(0)$ do sistema não frustrado e os pontos de transição de fases do modelo J1-J2 numa rede quadrada obtidos por diversas técnicas.

transição de fase de primeira ordem. Os métodos de função de Green[106], cluster acoplado[105] e diagonalização numérica estão qualitativamente de acordo com os resultados de ondas de spin.

Recentemente, Viana e de Sousa[104] desenvolveram uma nova metodologia para descrever transição de fase quântica de primeira ordem, tendo como ponto de partida o uso da técnica do operador diferencial aliada à teoria de campo efetivo (*EFT*) e, desta maneira, foi proposto um funcional para a energia livre. Aplicada essa metodologia ao modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg numa rede quadrada, os autores mostraram que, em $\alpha = \alpha_{1c} \approx 0,25$ e $\alpha = \alpha_{2c} \approx 0,76$, temos transições de 2^a e 1^a ordem, respectivamente. Notemos que os valores $\alpha_{1c} \approx 0,25$ e $\alpha_{2c} \approx 0,76$ são, respectivamente, subestimado e superestimado em relação aos resultados rigorosos $\alpha_{1c} \approx 0,40$ e $\alpha_{2c} \approx 0,60$. Apesar desses resultados quantitativos não serem satisfatórios, os comportamentos qualitativos dos parâmetros de ordem são coerentemente corretos, conforme apresentado na figura 2.14

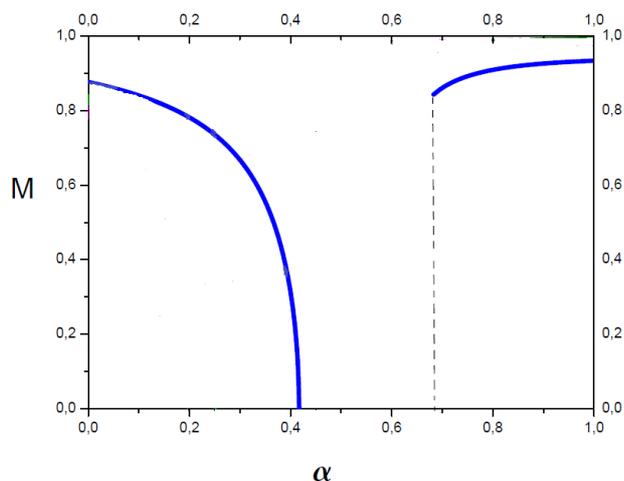


Figura 2.13: Parâmetro de ordem (M) como uma função do parâmetro de frustração α para os estados de Néel (N) e Colinear (CAF) do modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido via método variacional[47]. O parâmetro de ordem para o estado de Néel tende continuamente a zero para $0 \leq \alpha \leq \alpha_1 = 0,417$, caracterizando uma transição de fase de 2^a ordem, enquanto que para o estado Colinear, salta de um valor diferente de zero para zero em $\alpha_2 = 0,683$, caracterizando uma transição de fase de 1^a ordem.

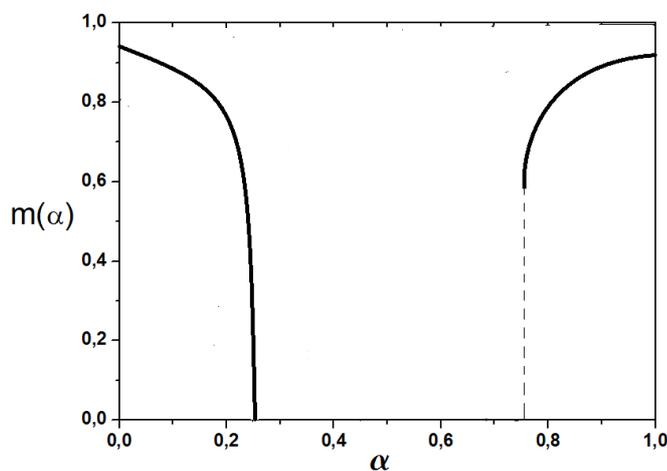


Figura 2.14: Comportamento da magnetização de sub-rede (parâmetro de ordem) em $T = 0$ dos estados AF e CAF como função do parâmetro de frustração α do modelo $J_1 - J_2$ Heisenberg antiferromagnético numa rede quadrada obtido via $EFT - 2$ [104].

Capítulo 3

Modelo $J - J_1 - J_2$

Antiferromagnético

3.1 Considerações Gerais

Estudos teóricos têm indicado que os efeitos de frustração (α), anisotropia de exchange (Δ), dimensionalidade (λ) e o valor de spin (S) podem influenciar drasticamente na destruição do estado paramagnético quântico (PQ) no modelo $J_1 - J_2$. Por exemplo, no limite Ising ($\Delta = 1$), que representa a ausência completa de efeitos quânticos no sistema, não temos a presença do estado PQ [104, 110, 66], onde apenas uma transição de fase de primeira ordem direta entre as fases AF e CAF é observada em $\alpha_C = 1/2$ na rede quadrada.

O aumento da dimensionalidade no estudo deste modelo $J_1 - J_2$ tem como consequência a diminuição das flutuações quânticas, assim sendo, numa rede cúbica (3d) simples, o estado PQ não está presente [85, 87]. Analisando uma rede 3d composta de planos com simetria quadrada frustrada (J_1 e J_2 interações), interagindo através de um acoplamento λ , de tal modo que este parâmetro aumentado gradualmente simulará a diminuição dos efeitos quânticos ($\lambda = 0$ corresponderá às redes quadradas desacopladas), foi mostrado, utilizando várias metodologias [75, 111, 112], que existe certo valor característico λ_c no qual, acima dele, a dimensionalidade é vista como sendo 3d, de modo que a fase PQ não existe e, abaixo dele, temos um comportamento 2d, com presença dessa fase intermediária (PQ). Esse *crossover* de dimensionalidade é um dos vários tópicos de interesse teórico no estudo deste modelo quântico frustrado.

Uma generalização do modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada foi proposta anos atrás por Nersesyan e Tsvelik[113] e tem sido estudada por outros grupos usando diversos métodos[114, 115, 116, 117, 118], que ficou denominado na literatura de modelo $J_1 - J'_1 - J_2$. No modelo generalizado $J_1 - J'_1 - J_2$, introduz-se uma anisotropia espacial (λ) no modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada com interação entre primeiros vizinhos apresentando diferentes valores: J_1 e $J'_1 = \lambda J_1$ nas direções horizontal e vertical, respectivamente, conforme mostrado esquematicamente na figura 3.1.

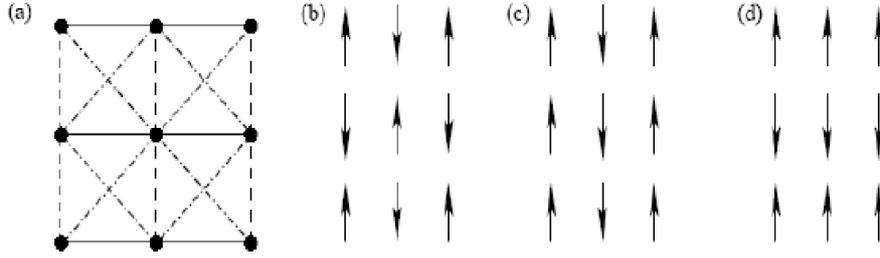


Figura 3.1: (a) Esquema do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada; ——— J_1 ; - - - - J'_1 ; -.-.-.- J_2 . (b) Estado Néel. (c) Estado Colinear em coluna ($J'_1 < J_1$). (d) Estado colinear em linha ($J'_1 > J_1$).

Estudos extensos de estruturas de bandas[119] para os compostos de fosfato de vanádio $ABVO(PO_4)_2$ ($AB = Pb_2, SrZn, BaZn$ e $BaCd$) têm indicado quatro inequivalências nos acoplamentos J_1 e J'_1 entre primeiros vizinhos ao longo das direções horizontal e vertical e J_2 e J'_2 entre segundos vizinhos ao longo das diagonais da rede quadrada. Por exemplo, no caso do composto $SrZnVO(PO_4)_2$, foram estimados os valores $J'_1/J_1 \simeq 0,7$ e $J'_2/J_2 \simeq 0,4$, causando assim uma distorção na rede de spins. Para certos valores desta anisotropia espacial, podemos destruir por completo a região desordenada PQ, que é existente no caso puro do modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada.

O Hamiltoniano que descreve o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ é dado por:

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_x} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+\vec{\delta}_x} + J'_1 \sum_{\langle i,j \rangle_y} \sigma_i \cdot \sigma_{i+\vec{\delta}_y} + J_2 \sum_{\langle i,j' \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_{j'} \quad (3.1)$$

onde a primeira soma é feita entre os primeiros vizinhos ao longo do eixo x, a segunda soma entre os primeiros vizinhos ao longo do eixo y e a última soma entre os segundos vizinhos ao longo das diagonais da rede quadrada.

O modelo clássico ($S = \infty$) apresenta apenas dois estados ordenados: a fase AF, para $\alpha > \lambda/2$ e a fase CAF para $\alpha < \lambda/2$, que são separadas por uma linha de primeira ordem em $\alpha_c = \lambda/2$. Flutuações quânticas têm um papel significativo no diagrama de fase em $T = 0$. No caso de spins $S = 1/2$, devido às fortes flutuações quânticas combinadas com o efeito da frustração magnética, o modelo apresenta uma fase desordenada para o caso puro ($\lambda = 1$) que separa as duas fases ordenadas AF e CAF. Diagonalização exata[118] tem estimado duas linhas críticas em $\alpha_{CAF} = \alpha_C + 5\lambda^2/8\pi^2$ para a transição entre as fases CAF e PQ e em $\alpha_{AF} = \alpha_C - \lambda^2/8\pi^2$ entre as fases AF e PQ.

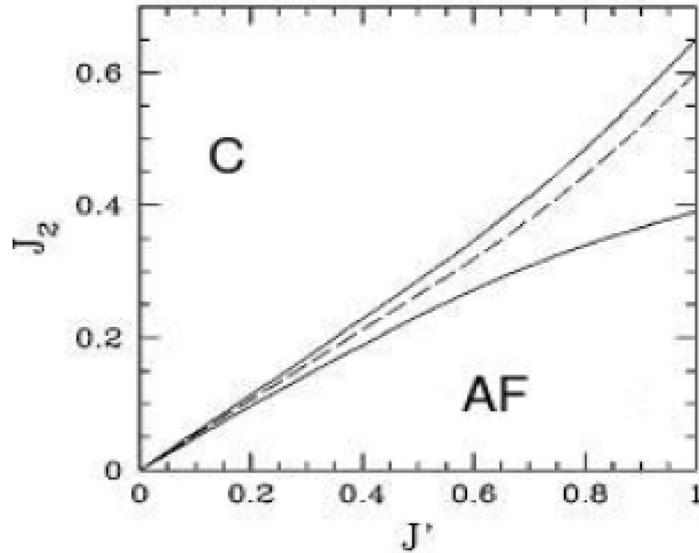


Figura 3.2: Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $J_2 - J'$ para o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ antiferromagnético obtido pelo método da diagonalização exata[114]. Neste caso, J_2 corresponde a $J_2/J = \alpha$ e J' corresponde a $J'/J = \lambda$.

O diagrama de fase obtido no plano $\alpha(J_2/J) - \lambda(J'/J)$ mostrado na figura 3.2 está de acordo com os resultados de Starykh e Balents[114] usando teoria de campo, ou seja, para todos os valores de $\lambda < 1$ temos a existência da fase desordenada intermediária PQ.

Por outro lado, Bishop e colaboradores[115], usando um método de cluster acoplado, observaram que o estado desordenado persiste apenas para $\lambda > \lambda_1$, enquanto que, para $\lambda < \lambda_1$, temos uma transição de fase direta entre as fases AF e CAF, conforme mostrado na figura 3.3. Neste novo cenário, contrário ao resultado de Starykh e Balents[114], foi previsto um ponto crítico terminal (QCE) no diagrama de fase onde se encontram uma transição de primeira ordem com uma de segunda ordem (ver figura 3.3). A verdadeira natureza das transições de fases não foi bem compreendida neste formalismo de aglomerado (cluster) acoplado[115].

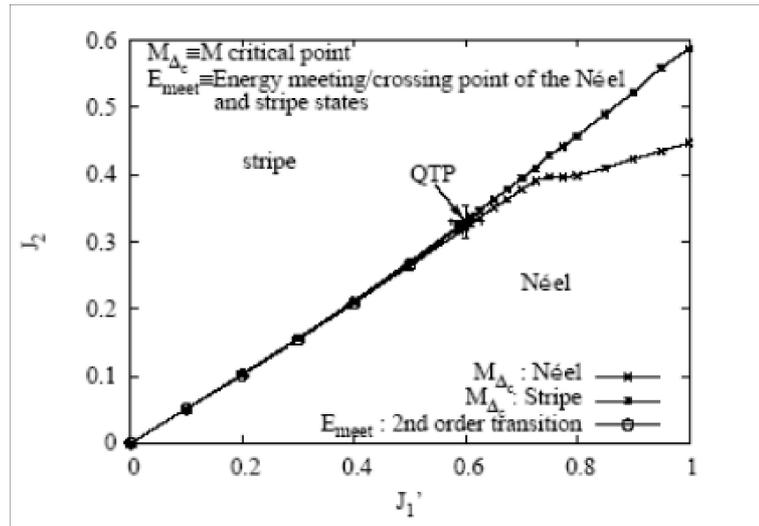


Figura 3.3: Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $J_2 - J_1'$ do modelo $J_1 - J_1' - J_2$ numa rede quadrada obtido pelo método do aglomerado acoplado[115]. A nomenclatura QTP (*quantum triple point*) foi usada inadequadamente, pois segundo a classificação de pontos multicríticos, este é denominado de QCE (*quantum critical endpoint*).

Mendonça e colaboradores[116], usando teoria do campo efetivo em aglomerado finito, têm estudado o diagrama de fase do modelo $J_1 - J_1' - J_2$ na rede quadrada, conforme mostrado na figura 3.4. Este método foi capaz de identificar os tipos de transições de fases existentes e que o comportamento qualitativo do diagrama de fase está de acordo com os resultados da figura 3.4, ou seja, foi previsto um QCE no diagrama de fase.

Recentemente, usando a teoria de ondas de spins de segunda ordem, Majumdar[117] tem também investigado este modelo anisotrópico e não foi previsto o QCE, conforme mostrado na

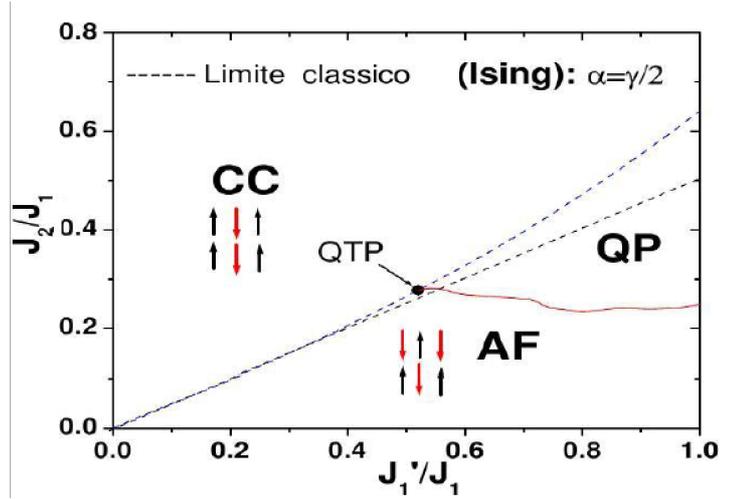


Figura 3.4: Diagrama de fase em $T = 0$ no plano $\lambda - \alpha$ do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada obtido pelo método de teoria de campo[116].

figura 3.5 e portanto, a fase desordenada persiste para todos os valores de $\lambda < 1$, o que mostra uma certa dúvida a respeito do verdadeiro diagrama de fase no plano $\lambda - \alpha$, ou seja, existe ou não o QCE no diagrama de fase?

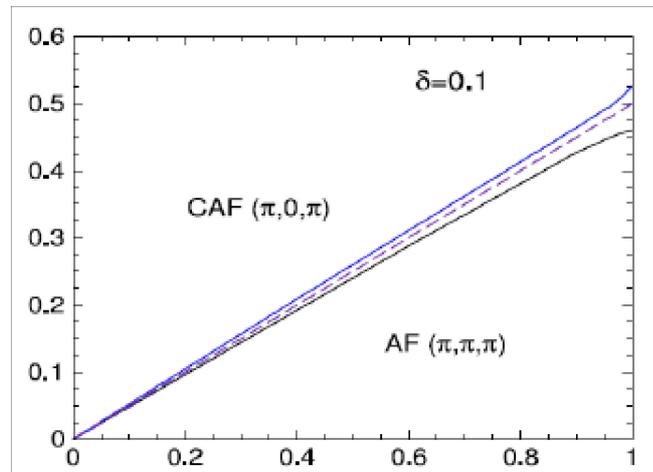


Figura 3.5: Diagrama de fase em $T = 0$ obtido no plano $\alpha - \lambda$ do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ antiferromagnético obtido pelo método de onda de spin não linear[117].

Para responder a esta pergunta, novos métodos devem ser testados e nisto reside a maior motivação deste trabalho de dissertação de mestrado, onde será desenvolvido (estendido) um

método variacional no estudo do modelo de Heisenberg frustrado antiferromagnético numa rede quadrada anisotrópica.

3.2 Método Variacional Estendido

Diante do conflito de conclusões a respeito da existência ou não do **QCE** no diagrama de fase no plano $\lambda - \alpha$ para o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada, iremos, neste trabalho, aplicar uma nova metodologia que tem sido usada com sucesso por Oliveira[47] para estudar o limite puro deste modelo (i.e., limite isotrópico com $\lambda = 1$). O método variacional desenvolvido inicialmente por Oliveira[47] trata uma plaqueta com quatro spins de forma exata, supondo uma função de onda composta de uma combinação linear de estados (seis) independentes (tipo campo médio), com a componente total $S^z = 0$, onde os coeficientes dessa combinação linear são os parâmetros variacionais sujeitos a um vínculo de normalização. Nesta dissertação vamos estender este método para tratar o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ numa rede quadrada.

Consideremos a figura 3.6 que compõe uma parte da rede quadrada na qual aplicaremos o modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ e vamos utilizar a seguinte convenção: os sítios 1, 2, 3 e 4 pertencem à plaqueta denominada plaqueta A; os sítios 5 e 6, à denominada plaqueta B; os sítios 8 e 9, à plaqueta C e o sítio 7, à plaqueta D.

Inicialmente teremos um estado vetor fundamental como sendo o produto de estados das plaquetas $\{|\phi_{0l}\rangle\}$, isto é:

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{l=1}^{N/4} |\phi_{0l}\rangle = |\phi_{01}\rangle \otimes |\phi_{02}\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_{0N/4}\rangle \quad (3.2)$$

onde o estado da l -ésima plaqueta é dado por uma combinação linear de estados dos spins 1, 2, 3 e 4 (plaqueta A da figura acima usada como referência de cálculo). Os estados independentes de quatro spins com $S^z = 0$ são: $\{|n\rangle = |m_1, m_2, m_3, m_4\rangle\} = \{|1\rangle = |+, -, +, -\rangle; |2\rangle = |-, +, -, +\rangle; |3\rangle = |+, +, -, -\rangle; |4\rangle = |-, +, +, -\rangle; |5\rangle = |-, -, +, +\rangle; |6\rangle = |+, -, -, +\rangle\}$. Supondo, agora, a função de onda $|\phi_{0l}\rangle$ composta de uma combinação linear desses seis estados independentes, com a componente total $S^z = 0$, onde os coeficientes $\{a_n\}$ dessa combinação linear são os parâmetros variacionais sujeitos ao vínculo de normalização $\sum_{n=1}^6 a_n^2 = 1$, ou seja:

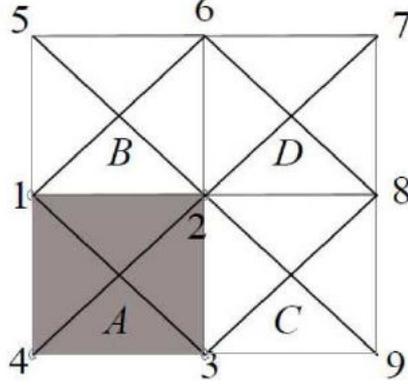


Figura 3.6: Parte da rede quadrada na estrutura de plaqueta usada para descrever o método variacional. Simbolizamos as quatro plaquetas por A, B, C e D, onde a plaqueta A será usada como referência (plaqueta base).

$$|\phi_{0l}\rangle = \sum_{n=1}^6 a_n |n\rangle \quad (3.3)$$

Lembrando do formalismo da matriz de Pauli $\sigma_i^x |\pm\rangle = |\mp\rangle$, $\sigma_i^y |\pm\rangle = \pm i |\mp\rangle$, $\sigma_i^z |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$, a fim de calcularmos as médias das grandezas através do vetor $|\phi_{0l}\rangle$, e com essa escolha do estado vetor, as componentes x e y dos valores dos spins são nulas ($m_{x,y} = \langle \sigma_i^{x,y} \rangle = 0$), assim teremos apenas a componente z (axial) como sendo a direção da magnetização de sub-rede. Portanto, definimos as magnetizações médias em cada sítio de uma plaqueta por $m_p = \langle \phi_{0l} | \sigma_p^z | \phi_{0l} \rangle$, $p = 1, 2, 3$ e 4; onde a média é calculada usando o estado vetor $|\phi_{0l}\rangle$.

3.2.1 Cálculo das magnetizações

Para a magnetização do sítio 1 da plaqueta A ($m_1 = \langle \phi_{0A} | \sigma_1^z | \phi_{0A} \rangle$), obtemos :

$$m_1 = a_1^2 - a_2^2 + a_3^2 - a_4^2 - a_5^2 + a_6^2 \quad (3.4)$$

Efetuando-se a mudança de variáveis $\{a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6\} \Rightarrow \{x, y, z, u, v, w\}$, que se relacionam por: $x = \frac{a_1+a_2}{\sqrt{2}}$, $y = \frac{a_3+a_5}{\sqrt{2}}$, $z = \frac{a_4+a_6}{\sqrt{2}}$, $u = \frac{a_1-a_2}{\sqrt{2}}$, $v = \frac{a_3-a_5}{\sqrt{2}}$, $w = \frac{a_4-a_6}{\sqrt{2}}$ e também estão sujeitas ao vínculo de normalização, ou seja: $x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + w^2 = 1$, reescrevemos m_1

na forma

$$m_1 = 2(xu + yv - zw). \quad (3.5)$$

Analogamente para os sítios 2, 3 e 4 da plaqueta A, encontramos

$$\begin{aligned} m_2 &= 2(-xu + yv + zw) \\ m_3 &= 2(xu - yv + zw) \\ m_4 &= 2(-xu - yv - zw) \end{aligned} \quad (3.6)$$

3.2.2 Cálculo da energia do estado fundamental

Utilizando a convenção de que os sítios 1, 2, 3 e 4 pertencem à plaqueta denominada plaqueta A; os sítios 5 e 6, à denominada plaqueta B; os sítios 8 e 9, à plaqueta C e o sítio 7, à plaqueta D, assim, devemos determinar a energia do estado fundamental por spin e unidade de J_1 , ou seja, $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle / 4NJ_1 = (E_{01} + E_{02} + E_{03})/4$. Para tal, vamos dividir a energia do estado fundamental em três parcelas: a primeira que contém as plaquetas isoladas, usamos como referência a plaqueta A, ou melhor, utilizando apenas a função $|\phi_{0l}\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned} E_{01} &= \langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \rangle_A + \langle \vec{\sigma}_3 \cdot \vec{\sigma}_4 \rangle_A + \lambda[\langle \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{\sigma}_3 \rangle_A + \langle \vec{\sigma}_4 \cdot \vec{\sigma}_1 \rangle_A] + \\ &\quad \alpha[\langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_3 \rangle_A + \alpha \langle \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{\sigma}_4 \rangle_A] \end{aligned} \quad (3.7)$$

As outras duas parcelas são calculadas utilizando-se de duas plaquetas que são independentes. Assim, a segunda parcela corresponde às interações entre duas plaquetas (campo médio), com essas interações entre primeiros vizinhos:

$$E_{02} = \lambda[\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_5 \rangle_B + \langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B] + \langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_8 \rangle_D + \langle \vec{\sigma}_3 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_9 \rangle_D \quad (3.8)$$

E, finalmente, a terceira parcela contendo as duas plaquetas com as interações entre segundos vizinhos:

$$E_{03} = \alpha[\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B + \langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_5 \rangle_B + \langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_7 \rangle_C + \langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_9 \rangle_D + \langle \vec{\sigma}_3 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_8 \rangle_D + \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B \cdot \langle \vec{\sigma}_8 \rangle_D] \quad (3.9)$$

Cada média é calculada usando uma das plaquetas. Por exemplo, $\langle \vec{\sigma}_2 \rangle_A$ é calculada usando a plaqueta A, enquanto $\langle \vec{\sigma}_8 \rangle_D$ é calculada usando a plaqueta D. No entanto, devemos perceber que, por simetria, $\langle \vec{\sigma}_8 \rangle_D$ usando a plaqueta D é o mesmo que $\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A$ usando a plaqueta A e assim por diante. Desta forma, todos os cálculos podem ser feitos utilizando-se uma única plaqueta, no caso, a plaqueta A; onde $\langle V \rangle_l = \langle \phi_{0l} | V | \phi_{0l} \rangle$ é o valor médio de um dado observável "V" calculado do estado vetor da l-ésima (l=A,B,C,D) plaqueta como ilustrada na figura 3.6. Assim, a energia do estado fundamental será igual à soma dessas três parcelas dividida por 4.

A fim de ilustração, calcularemos $\langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \rangle_A$ e $\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B$, lembrando do formalismo da matriz de Pauli, que por simetria $\langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B = \langle \vec{\sigma}_3 \rangle_A$ e que

$$|\phi_{0A}\rangle = a_1 |+-+-\rangle + a_2 |-+ -+\rangle + a_3 |++--\rangle +$$

$$a_4 |-+ +- \rangle + a_5 |-- ++ \rangle + a_6 |+ - - + \rangle =$$

$$a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle + a_3 |3\rangle + a_4 |4\rangle + a_5 |5\rangle + a_6 |6\rangle$$

Sendo $\langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \rangle_A = \langle \phi_{0A} | \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 | \phi_{0A} \rangle = \langle \phi_{0A} | \sigma_1^x \sigma_2^x + \sigma_1^y \sigma_2^y + \sigma_1^z \sigma_2^z | \phi_{0A} \rangle$, então vamos calcular separadamente cada componente da função de correlação $\langle \phi_{0A} | \sigma_1^\nu \sigma_2^\nu | \phi_{0A} \rangle$, ($\nu = x, y, z$), ou seja, para a componente x teremos:

$$\sigma_1^x \sigma_2^x | \phi_{0A} \rangle = a_1 |4\rangle + a_2 |6\rangle + a_3 |-- -- \rangle + a_4 |1\rangle + a_5 |++ ++ \rangle + a_6 |2\rangle. \quad (3.10)$$

Multiplicando a Eq.(3.10) por $\langle \phi_{0A} |$, obtemos:

$$\langle \phi_{0A} | \sigma_1^x \sigma_2^x | \phi_{0A} \rangle = a_1 a_4 + a_2 a_6 + a_4 a_1 + a_6 a_2 = 2a_1 a_4 + 2a_2 a_6$$

Analogamente para a componente y:

$$\sigma_1^y \sigma_2^y | \phi_{0A} \rangle = a_1 |4\rangle + a_2 |6\rangle - a_3 |---\rangle + a_4 |1\rangle - a_5 |+++ \rangle + a_6 |2\rangle. \quad (3.11)$$

Multiplicando a Eq.(3.11) por $\langle \phi_{0A} |$, obtemos:

$$\langle \phi_{0A} | \sigma_1^y \sigma_2^y | \phi_{0A} \rangle = a_1 a_4 + a_2 a_6 + a_4 a_1 + a_6 a_2 = 2a_1 a_4 + 2a_2 a_6$$

Analogamente para a componente z:

$$\sigma_1^z \sigma_2^z | \phi_{0A} \rangle = -a_1 |1\rangle - a_2 |2\rangle + a_3 |3\rangle - a_4 |4\rangle + a_5 |5\rangle - a_6 |6\rangle. \quad (3.12)$$

Multiplicando a Eq.(3.12) por $\langle \phi_{0A} |$, obtemos:

$$\langle \phi_{0A} | \sigma_1^z \sigma_2^z | \phi_{0A} \rangle = -a_1^2 - a_2^2 + a_3^2 - a_4^2 + a_5^2 - a_6^2$$

Agrupando todas as componentes obtemos:

$$\langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \rangle_A = \langle \phi_{0A} | \vec{\sigma}_{1A} \cdot \vec{\sigma}_{2A} | \phi_{0A} \rangle = -a_1^2 - a_2^2 + a_3^2 - a_4^2 + a_5^2 - a_6^2 + (4a_1 a_4 + 4a_2 a_6)$$

Usando a transformação Canônica nos coeficientes $\{a_n\}$, reescrevemos a função de correlação na forma:

$$\langle \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \rangle_A = -(x^2 + u^2) + 2yv + 2zw \quad (3.13)$$

Sendo $\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B = \langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_3 \rangle_A = \langle \phi_{0A} | \vec{\sigma}_1 | \phi_{0A} \rangle \cdot \langle \phi_{0A} | \vec{\sigma}_3 | \phi_{0A} \rangle$ e sabendo que as componentes x e y dos valores dos spins são nulas ($m_{x,y} = \langle \sigma_i^{x,y} \rangle = 0$), assim teremos apenas a componente z (axial) como sendo a direção da magnetização, logo usando a propriedade da simetria e as expressões para m_1 e m_3 calculadas anteriormente, Eqs. (3.4)-(3.6), obtemos

$$\langle \vec{\sigma}_1 \rangle_A \cdot \langle \vec{\sigma}_6 \rangle_B = m_1 m_3 = 4(xu + yv - zw)(xu - yv + zw) = 4[x^2 u^2 - (yv - zw)^2]$$

Seguindo o mesmo procedimento para todas as médias e depois de algumas manipulações algébricas obtemos a expressão final da energia $E_0 = (E_{01} + E_{02} + E_{03})/4$, que é expressa por:

$$\begin{aligned} E_0 = & - \left(\frac{\lambda + 1}{2} \right) (x^2 + u^2) - 2(\lambda + 1)x^2 u^2 + \left(\frac{1 - \lambda}{2} \right) [(y^2 + v^2) - (z^2 + w^2)] + \\ & + 2(1 - \lambda)(y^2 v^2 - z^2 w^2) + 2x(\lambda y + z) + \\ & \alpha \left[\frac{1}{2} - (y - z)^2 - v^2 - w^2 + 6x^2 u^2 - 6y^2 v^2 - 6z^2 w^2 \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Para minimizar a energia E_0 devemos levar em consideração o vínculo entre os parâmetros, desta maneira usaremos o método do multiplicador de Lagrange que deve minimizar o seguinte funcional:

$$F(x, y, z, u, v, w) = E_0 - \eta_k (x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + w^2 - 1) \quad (3.15)$$

Minimizando o funcional acima ($\partial F = 0$) obtemos um conjunto de seis equações não lineares onde η_k é o multiplicador de Lagrange para as fases AF (η_N), CAF em coluna (η_C) e PQ(η_P), que são dadas por

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\eta_k x + (\lambda + 1)x + 4(\lambda + 1)xu^2 - 2(\lambda y + z) - 12\alpha xu^2 = 0 \\ 2\eta_k y - (1 - \lambda)y - 2\lambda x + 2\alpha(y - 2z) + 12\alpha yv^2 = 0 \\ 2\eta_k z + (1 - \lambda)z + 4(1 - \lambda)zw^2 - 2x - 2\alpha(y - z) = 0 \\ 2\eta_k u + (\lambda + 1)u + 4(\lambda + 1)x^2u - 12\alpha x^2u = 0 \\ 2\eta_k v - (1 - \lambda)v - 4(1 - \lambda)y^2v + 2\alpha v(1 + 12y^2) = 0 \\ 2\eta_k w + (1 - \lambda)w + 4(1 - \lambda)z^2w + 2\alpha w(1 + 12y^2) = 0 \end{array} \right. \quad (3.16)$$

Notemos que, no limite isotrópico $\lambda = 1$, as equações acima são as mesmas obtidas por de Oliveira no caso do modelo $J_1 - J_2$. Neste trabalho generalizamos para o caso anisotrópico a fim de investigarmos a influência da anisotropia λ sobre o estado PQ.

Analisando o sistema de seis equações não-lineares acima em conjunto com o vínculo de normalização, isto é, $x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + v^2 + w^2 = 1$, encontramos, numericamente, todos os parâmetros variacionais associados à cada estado magnético do modelo com as seguintes condições de contorno:

i) Estado paramagnético quântico (PQ): $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = 0$

$$xu = yv = zw = 0 \quad (3.17)$$

ii) Estado de Néel (AF): $m_1 = -m_2 = m_3 = -m_4 \neq 0$

$$v = w = 0 \text{ e } u \neq 0 \quad (3.18)$$

iii) Estado colinear antiferromagnético (CAF): $m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 \neq 0$ (em coluna $\lambda < 1$).

$$u = v = 0 \text{ e } w \neq 0 \quad (3.19)$$

Para resolver o conjunto de seis equações não lineares acima temos usado o software MAPLE (aplicativo fsolve) e encontramos as soluções dos parâmetros variacionais. Desta maneira, a energia e o parâmetro de ordem foram calculados numericamente para as fases AF e CAF. No caso da fase paramagnética quântica (PQ), onde não temos ordem de longo-alcance (magnetizações nulas em todos os sítios da rede quadrada), apenas a energia foi obtida, cuja solução analítica pode ser encontrada, sendo demasiadamente grande para ser expressa aqui. Portanto, omitiremos tal expressão.

Analisando os comportamentos dos parâmetros de ordem, m_{AF} e m_{CAF} , como uma função de α e fixando a anisotropia espacial λ , permitiu-nos encontrar completamente os pontos de fase caracterizando o tipo de ordem, no qual foi possível obtermos numericamente $\alpha_{1c}(\lambda)$ e $\alpha_{2c}(\lambda)$ igualando as energias em suas respectivas fases. No caso de uma transição de segunda ordem, o parâmetro vai à zero continuamente, enquanto numa transição de primeira ordem temos uma descontinuidade no ponto de transição, conforme mostrado na figura 3.7.

Na figura 3.7 apresentamos os comportamentos dos respectivos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} como uma função do parâmetro de frustração α , onde temos fixado alguns valores da anisotropia espacial λ . Observamos que para λ acima de certo valor característico $\lambda_1 \approx 0,53$, a partir do qual a fase PQ começa a existir, o parâmetro de ordem m_{AF} decresce monotonicamente com o aumento do parâmetro α , sendo nulo no valor crítico $\alpha_{1c}(\lambda)$ caracterizando assim uma transição de segunda ordem entre as fases AF e PQ. Na região intermediária do parâmetro de frustração $\alpha_{1c}(\lambda) < \alpha < \alpha_{2c}(\lambda)$, o sistema é desordenado, enquanto que para $\alpha > \alpha_{2c}(\lambda)$ o parâmetro de ordem m_{CAF} cresce monotonicamente com o aumento de α , com uma descontinuidade em $\alpha = \alpha_{2c}(\lambda)$ caracterizando uma transição de primeira ordem entre as fases PQ e CAF. Por outro lado, para $\lambda < \lambda_1$ a fase desordenada PQ é destruída e uma direta transição de primeira ordem é observada entre as fases AF e CAF. Os pontos de transições de fases $\alpha_{1c}(\lambda)$ e $\alpha_{2c}(\lambda)$ foram obtidos igualando as energias da fase PQ com as fases AF e CAF, respectivamente. À medida que diminuimos o valor de λ temos uma mudança de comportamento (*crossover*) de dimensionalidade 2d ($\lambda > \lambda_1$) para tipo 1d ($\lambda < \lambda_1$). No caso do comportamento tipo 2d observamos o estado desordenado intermediário, enquanto que no comportamento 1d esse estado PQ é destruído com uma direta transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF, com o parâmetro de ordem indo a zero quando $\alpha \rightarrow \alpha_C^-$ ($\alpha_C - \vartheta, \vartheta \rightarrow 0$) que é uma

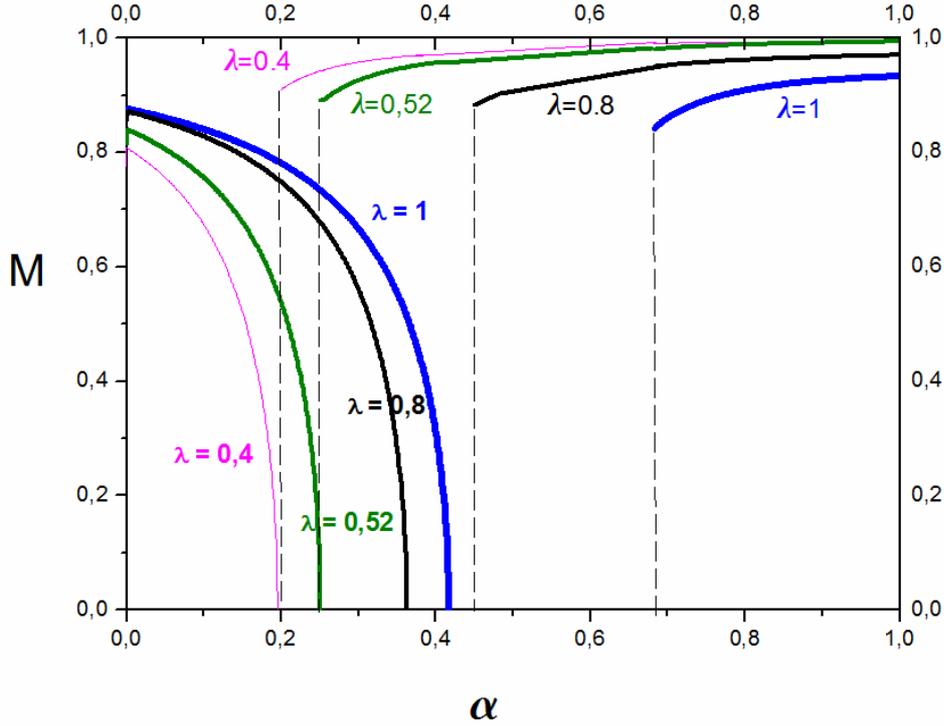


Figura 3.7: Comportamentos dos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} em função do parâmetro de frustração α para valores fixos do parâmetro espacial λ . Notemos que para $\lambda = 1$, os comportamentos de m_{AF} e m_{CAF} são os mesmos obtidos por Oliveira[47].

característica de uma cadeia Heisenberg que não apresenta ordem de longo alcance em $T = 0$.

O resultado do diagrama de fase do estado fundamental no plano $\alpha - \lambda$ está mostrado na figura 3.8, que qualitativamente está de acordo com os resultados obtidos usando aglomerados acoplados[115] e teoria de campo efetivo[116], mas em desacordo com os resultados de diagonalização exata[114], e teoria de ondas de spins de segunda ordem[117] que não prediz o ponto crítico terminal (PCT).

Na figura 3.8, discutimos o diagrama de fase no estado fundamental no plano $\alpha - \lambda$, onde observamos dois tipos de comportamentos. O primeiro para $\lambda > \lambda_1$, o sistema apresenta um comportamento tipo bidimensional (o modelo $J_1 - J_2$ isotrópico) com presença de um estado desordenado separando as fases ordenadas AF e CAF. Este método foi capaz de descrever corretamente o tipo de transição de fase, que foi de segunda ordem, $\alpha_{1c}(\lambda)$, entre as fases AF e QP e de primeira ordem, $\alpha_{2c}(\lambda)$, entre as fases QP e CAF. Por outro lado, para $\lambda < \lambda_1$

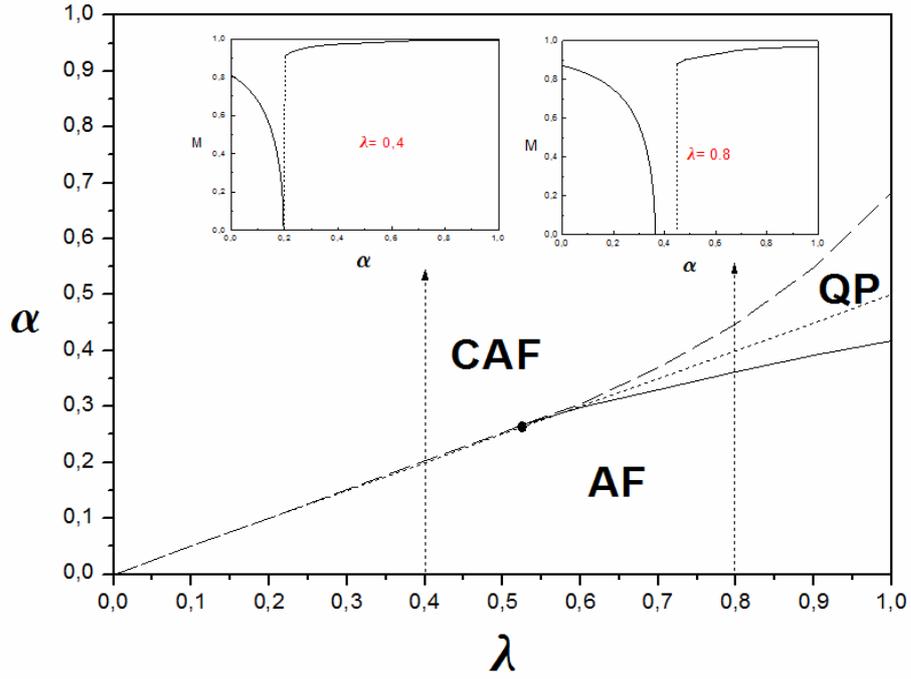


Figura 3.8: Diagrama de fase do estado fundamental do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ de spin $-1/2$ numa rede quadrada no plano $\lambda - \alpha$ obtida pelo método variacional. Os símbolos AF, CAF e QP correspondem aos estados antiferromagnético, colinear antiferromagnético e paramagnético quântico (PQ), respectivamente. As linhas contínuas e tracejadas correspondem às transições de segunda e primeira ordem, respectivamente. O ponto em negrito é o ponto crítico terminal (PCT, cuja sigla em inglês é QCE). As figuras inseridas descrevem o comportamento dos parâmetros de ordem.

o estado intermediário é destruído e temos apenas uma transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF, que é caracterizada pela descontinuidade entre os respectivos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} . As linhas de transições $\alpha_{1c}(\lambda)$ e $\alpha_{2c}(\lambda)$ emergem de um ponto crítico terminal (QCE). Este modelo foi tratado inicialmente por diagonalização numérica[114, 118], mas o tamanho da rede (máximo $N=40$ spins!) não foi o suficientemente a fim de analisar a convergência dos resultados, tendo assim obtido um diagrama de fase sem presença do QCE. Usando os métodos do aglomerado acoplado[115] e campo efetivo[116] têm sido observados o QCE, apresentando diagrama de fase qualitativo equivalente aos nossos resultados apresentados na figura 3.8.

Finalmente, na figura 3.9 mostramos a variação da energia do estado fundamental por plaqueta em unidade de J_1 , $E_0(\alpha)$, como uma função do parâmetro de frustração α para $\lambda = 0,40 (\lambda < \lambda_1)$ e $\lambda = 0,80 (\lambda > \lambda_1)$. A partir destas curvas, tais como aquelas mostradas na figura 2.12, vemos que para $\lambda = 0,80$ existe uma região desordenada intermediária (PQ) entre as fases ordenadas AF e CAF. Nos pontos $\alpha_{1c} \simeq 0,35$ e $\alpha_{2c} \simeq 0,47$ ocorrem as transições entre as fases AF-PQ e PQ-CAF, respectivamente. Uma clara ruptura de direção (cúspide), perto de $\alpha = \alpha_{2c}$, é observada, indicando uma transição de fase de primeira ordem. A mudança contínua do declive é encontrada perto de $\alpha = \alpha_{1c}$, indicando uma transição de fase contínua. Para $\lambda = 0,4$ temos uma transição de primeira ordem direta entre as fases AF e CAF, onde também é observada uma cúspide em $\alpha = \alpha_c \simeq 0,20$.

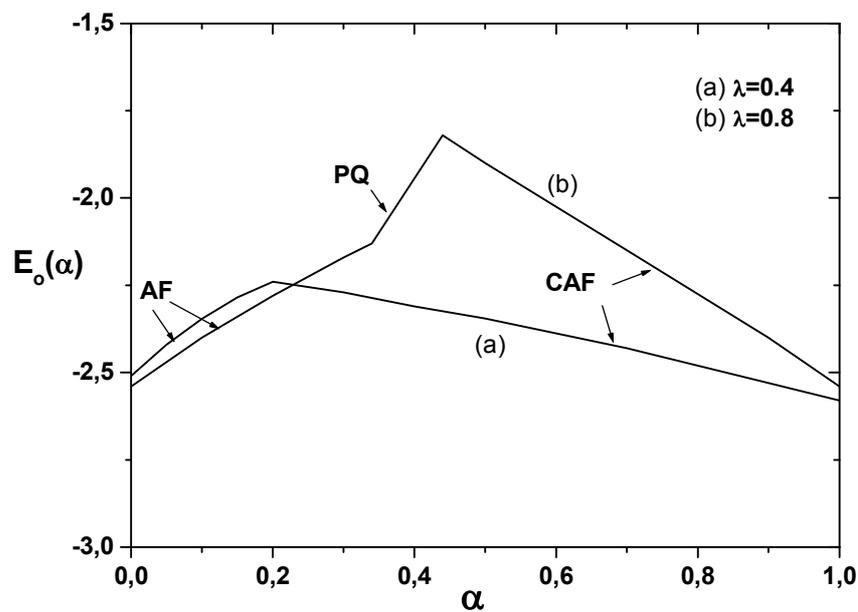


Figura 3.9: Comportamento da energia do estado fundamental por plaqueta e unidade de J_1 ($E_0(\alpha)$) do modelo de Heisenberg $J_1 - J'_1 - J_2$ como uma função do parâmetro de frustração α para os casos: (a) $\lambda = 0,4$ e (b) $\lambda = 0,8$.

Vale a pena mencionar que, no caso do método do aglomerado acoplado, a transição de primeira ordem não foi discutida nos seus maiores detalhes, por exemplo, a descontinuidade do parâmetro de ordem não foi observada. Cálculos recentes de ondas de spin de segunda ordem não observou o QCE, mas nestes cálculos a rede quadrada anisotrópica ($\delta = 0$) não foi tratada por falta de precisão dos resultados, conforme podemos ver a figura 3.5, no qual foi considerada uma interação $\delta = 0, 1$ entre os planos. Portanto, este resultado de ondas de spin não pode ser usado para nossa comparação, no que se refere à verificação da existência do QCE. Para finalizar, podemos comparar os resultados dos pontos $\alpha_{1c}(\lambda)$ e $\alpha_{2c}(\lambda)$ no limite isotrópico ($\lambda = 1$) com os encontrados usando métodos mais elaborados, e verificamos que os valores estão em boa concordância, desta maneira esperamos que a extensão para a rede anisotrópica ($\lambda < 1$) devemos esperar que nossos resultados fossem pelo menos qualitativamente corretos. Mas com a falta de resultados rigorosos neste modelo faz com que apenas especulemos esta tendência do diagrama de fase, e uma futura extensão deste método para incluir plaquetas maiores, por exemplo, uma rede com $N=16$ spins, possam elucidar ainda mais este problema em aberto.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas futuras

Nos últimos 20 anos, o estudo teórico de modelos quânticos frustrados tem sido motivado pela possível aplicação na descrição das propriedades obtidas experimentalmente em compostos magnéticos, como, por exemplo, os materiais supercondutores em altas temperaturas e os vanádios. Novos estados da matéria são previstos teoricamente, tais como o líquido de spin, gelo de spin, RVB, etc.

Do ponto de vista teórico, o primeiro desafio para se estudar os modelos quânticos frustrados é adequar uma metodologia que seja capaz de obter resultados satisfatórios e que possamos admitir ser uma solução rigorosa. Além dos aspectos quânticos, o efeito da frustração também tem corroborado para inabilidade de propostas rigorosas nestes sistemas. Em particular, o modelo de Heisenberg quântico de spin 1/2 com interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos (modelo $J_1 - J_2$) constitui o modelo canônico para investigar esses dois aspectos e tem sido intensivamente estudado na literatura usando uma variedade de métodos. Para pequenos valores de $\alpha = J_2/J_1$ ($< \alpha_{1c}$) temos um ordenamento antiferromagnético (AF) e para altos valores de α ($> \alpha_{2c}$) temos um ordenamento colinear antiferromagnético (CAF). São considerados como ponto de partida nas diversas técnicas aproximativas os estados AF e CAF clássicos. No caso do estado AF, os spins estão orientados antiparalelamente sobre toda a rede quadrada (estado Néel), enquanto que o estado duplamente degenerado CAF é caracterizado com os spins orientados paralelamente ao longo de linhas (colunas) e com estas cadeias "ferromagnéticas" acopladas antiferromagneticamente, ou seja, cadeias orientadas antiparalelamente. Existe uma região intermediária $\alpha_{1c} < \alpha < \alpha_{2c}$ onde não temos ordem de longo-alcance, que acredita-se ser

um sistema formado de estados singletos (dímeros, plaquetas) orientados aleatoriamente sobre toda a rede quadrada, representando assim um estado *líquido de spin*.

O estado intermediário é uma característica de efeitos combinados de frustração e aspectos quântico. No limite de spin clássico ($S \rightarrow \infty$), por exemplo, este estado LS é destruído, onde apenas uma transição direta de primeira ordem entre as fases AF e CAF está presente. Um outro mecanismo de destruição do estado LS é obtido introduzindo anisotropia no *exchange*, de tal maneira que a medida que aumentamos o parâmetro Δ (onde $\Delta = 0$ e 1 corresponde os limites Heisenberg isotrópico e Ising, respectivamente), o efeito quântico diminui, de tal modo espera-se que para certo valor característico $\Delta > \Delta_1$ temos uma direta transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF. Efeito de dimensionalidade também tem sido investigada, onde o exemplo mais canônico é a introdução de um acoplamento entre planos λ de tal modo que o limite $\lambda = 0$ temos o limite 2d (rede quadrada frustrada). Assim sendo, foi verificado que para este modelo anisotrópico espacialmente, quando $\lambda > \lambda_1$ o sistema tem um comportamento tipo tridimensional, o que suprime o estado intermediário LS, e mais uma vez temos a transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF. Finalmente, um outro exemplo, e que foi explorado neste trabalho de dissertação, é o caso de uma anisotropia espacial na rede quadrada, onde considera-se um acoplamento antiferromagnético entre cadeias mediado pelo parâmetro λ . Para $\lambda = 0$ temos uma rede quase-1d, mas devido ao acoplamento entre segundos vizinhos (α) as cadeias não ficam completamente desacopladas. No caso particular em que a rede é não frustrada, isto é, $\alpha = 0$, esperamos que a magnetização de subrede da fase AF, $m_A(\lambda)$, seja uma função monotonicamente decrescente com a diminuição do parâmetro λ se anulando no limite de cadeias desacopladas ($\lambda = 0$, rede 1d), uma vez que é sabido que a cadeia de Heisenberg AF não apresenta ordem de long-alcance em $T = 0$. Usando o método variacional, foi possível prever um comportamento qualitativo correto para o parâmetro de ordem do modelo de Heisenberg AF não frustrado numa rede quadrada anistrópica, mostrando ser este método adequado para ser aplicado ao caso mais geral do modelo.

Os resultados encontrados no capítulo 2 para o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada, usando o método variacional, caracterizam esse método como muito adequado, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo, quando comprado com métodos mais elaborados (ex: expansão em série, diagonalização exata). Qualitativamente falando, foi possível identificar corretamente

as ordens das transições de fases nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}$ e $\alpha = \alpha_{2c}$ como sendo de segunda e primeira ordem, respectivamente. Os valores numéricos encontrados para α_{1c} e α_{2c} são quantitativamente corretos, de acordo com estimativas mais precisas. Portanto, o método variacional desenvolvido por Oliveira foi capaz de reproduzir o comportamento correto das propriedades magnéticas e transições de fases para este modelo quântico frustrado na rede quadrada.

No capítulo 3, aplicamos o método variacional para estudar em $T = 0$ as propriedades magnéticas e transições de fases do modelo $J_1 - J'_1 - J_2$ (ou também chamado de modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada anisotrópica). Inicialmente, calculamos numericamente os comportamentos dos parâmetros de ordem m_{AF} e m_{CAF} como uma função de α fixando a anisotropia espacial λ . Verificamos que acima de um certo valor característico $\lambda > \lambda_1 \simeq 0.53$ temos presença do estado intermediário desordenado, com existência de transição de segunda e primeira ordem nos pontos $\alpha = \alpha_{1c}(\lambda)$ e $\alpha = \alpha_{2c}(\lambda)$, respectivamente. Neste limite associamos um comportamento tipo de uma rede 2d, o que está de acordo com o esperado para o modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada. Por outro lado, para $\lambda < \lambda_1$ temos um "pequeno" acoplamento entre cadeias o que podemos caracterizar um comportamento tipo de uma rede quase-1d. Desta maneira, o estado intermediário é destruído e observamos uma transição de primeira ordem entre as fases AF e CAF. Notamos que o caso do parâmetro de ordem da fase AF, temos um decréscimo de m_{AF} a medida que aumentamos a frustração (α), se anulando no ponto $\alpha = \alpha_c(\lambda)$. Podemos interpretar fisicamente este comportamento quase-1d do parâmetro de ordem da fase AF como sendo o resultado esperado numa cadeia Heisenberg AF, uma vez que esperamos não existir ordem de longo-alcance. No caso do parâmetro de ordem da fase CAF, o efeito de frustração induz um ordenamento, o que faz com que no ponto $\alpha = \alpha_c(\lambda)$ tenhamos um valor finito, o que irá causar uma descontinuidade dos parâmetros de ordens m_{AF} e m_{CAF} , caracterizando assim uma transição de primeira ordem. Este resultado é contrário ao caso em que consideramos interação entre planos, haja vista que a medida do aumento do parâmetro λ destroi o estado intermediário, que é induzido pelo aumento da dimensionalidade, enquanto que no modelo aqui estudado, a diminuição do parâmetro λ (redução da dimensionalidade) é que faz destruir este estado desordenado intermediário. Assim sendo, no caso da rede 3d anisotrópica temos que para $\lambda > \lambda_1$, a transição entre as fases AF e CAF (primeira ordem) é acompanhada por uma descontinuidade entre os respectivos parâmetros de ordens, mas no ponto $\alpha = \alpha_c(\lambda)$ temos

valores não nulos para m_{AF} e m_{CAF} , enquanto que na rede 2d anisotrópica para $\lambda < \lambda_1$ temos $m_{AF} = 0$ e $m_{CAF} > 0$.

Após análises dos comportamentos dos parâmetros de orden, identificamos numericamente vários valores de $\alpha_{1c}(\lambda)$ (transição de segunda ordem AF-PQ), $\alpha = \alpha_{2c}(\lambda)$ (transição de primeira ordem PQ-CAF) e $\alpha_c(\lambda)$ (transição de primeira ordem AF-CAF), desta maneira construímos um diagrama de fase do estado fundamental no plano $\alpha - \lambda$. Para $\lambda > \lambda_1$ temos a presença do estado intermediário PQ e $\lambda < \lambda_1$ este estado desordenado é destruído. Identificamos o ponto crítico quântico terminal (PCT), ou, com sua sigla em inglês, QCE (*quantum critical endpoint*), como sendo localizado nas coordenadas $(\lambda_1 = 0,53, \alpha_1 = 0,26)$. Este resultado do diagrama de fase está qualitativamente de acordo com os resultados obtidos usando teoria de campo efetivo e o método do aglomerado acoplado, porém em contradição com diagonalização exata (ou teoria de campo). Finalmente, como perspectiva alternativa de identificar a ordem da transição de fase, investigamos o comportamento da energia média por partícula em função do parâmetro de frustração α . Quando temos uma transição contínua (ou segunda-ordem) no ponto crítico temos uma suave mudança da declividade, enquanto que na transição de primeira ordem no ponto e transição de fase observamos um comportamento tipo cúspide é observada, com uma mudança mais drástica na declividade.

Como perspectivas futuras de trabalho para aplicar este método variacional, sugerimos:

- 1) estender o método para incluir a anisotropia de *exchange* (Δ)¹
- 2) estender o método para tratar o caso de spin $S \geq 1$ na presença da anisotropia de íon único
- 3) incluir interação de terceiros vizinhos (modelo $J_1 - J_2 - J_3$)
- 4) tratar o caso de redes 2d frustradas geometricamente (triangular, kagomé, hexagonal)

¹Este trabalho está sendo desenvolvido pelo estudante de mestrado Francisco Pimentel no programa de pós-graduação em física da UFAM

Referências

- [1] P. Weiss, *J. Phys. Radium* **4**, 661 (1907).
- [2] S. J. Barnett, *Rev. Mod.* **75**, 109 (1944), G. G. Scott, *Phys. Rev.* **82**, 542 (1951), *Ibid* **87**, 697 (1952).
- [3] L. de Jongh e A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1(1974).
- [4] L. Néel, *Ann. Physique* **18**, 5 (1932).
- [5] P. S. Allen, *Contemp. Phys.* **17**, 387 (1976).
- [6] A. E. Bell e A. D. Caplin, *Contemp. Phys.* **16**, 375 (1975).
- [7] R. Pauthenet, *Ann. Physique* **3**, 424 (1958).
- [8] M. A. Lasher, J. van der Broek e C. J. Garter, *Physica* **21**, 1061, 1076 (1958).
- [9] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [10] J. G. Ramos, *II Simpósio Brasileiro de Física Teórica*, Rio de Janeiro, 1969; W. K. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [11] F. D. Haldane, *Phys. Lett. A* **93**, 464 (1983); *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983); *J. Appl. Phys.* **57**, 3359 (1985).
- [12] E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).
- [13] N. D. Mermin e H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1133 (1966).
- [14] J. H. van Vleck, *J. Phys. Rad.***12**, 262 (1931); *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).

- [15] T. Moryia, *Magnetism*, Ed. G. T. Rado and H. Suhl, (Academic Press, 1963) vol.1.
- [16] I. E. Dzyaloshinski, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [17] E. Ising, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).
- [18] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [19] H. Kramers e G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **60**, 252 e 263 (1941).
- [20] F. Zernike, *Physica* **7**, 565 (1942).
- [21] J. Ashkin e W. E. Lamb Jr, *Phys. Rev.* **64**, 159 (1943).
- [22] R. Kubo, *Busseiron-Kenkryu* **1**, 1 (1943).
- [23] C. N. Yang, *Phys. Rev.* **85**, 5 (1952).
- [24] C. Domb, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Edited by C. Domb e M. S. Green, **vol. 3** (Academic Press, London, 1974).
- [25] D. P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000); K. Binder e E. Luijten, *Phys. Rep.* **344**, 179 (2011).
- [26] A. Rosengren, *J. Phys. A* **19**, 1709 (1986).
- [27] M. E. Fisher, *J. Phys. A* **23**, 6323 (1995).
- [28] Z. D. Zhang, *Phil. Mag.* **87**, 5309 (2007).
- [29] F. Y. Wu, B. M. McCoy, M. E. Fisher e L. Chayes, *Phil. Mag.* **88**, 3093 (2008).
- [30] J. H. H. Perk, *Phil. Mag.* **89**, 761 (2009); **89**, 769 (1989).
- [31] Z. D. Zhang, *Phil. Mag.* **88**, 3097 (2008); **89**, 765 (2009).
- [32] N. H. March e Z. D. Zhang, *Phys. Lett. A* **373**, 2075 (2009).
- [33] T. Matsubada e H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 416 (1956); E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1046 (1967); *ibi* **19**, 108 (1967).

- [34] J. M. Kosterlitz e D. J. Thouless, *J. Phys.C* **6**, 1181 (1973). Ver também o trabalho de revisão D. R. Nelson, *Phase transitions and critical phenomena*, ed. C. Domb e J. L. Lebowitz, **vol. 7**, (Academic Press, New York, 1983).
- [35] M. A. Continentino, Quantum Scaling in Many Body Physics, *World Scientific*, Cingapura, 2001.
- [36] S. Sachdev, Quantum Phase Transitions, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK, 1999.
- [37] D. Belitz e T. R. Kirkpatrick, *Rev-Mod. Phys.* **66**, 261 (1994).
- [38] L. Sandhi, S. M. Girvin, J. P. Carini e D. Shankar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
- [39] D. Bitko, T. F. Rosebaum e G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 940 (1996).
- [40] B. K. Chakrabarti, A. Dutta e P. Sen, Quantum Ising Phases and Transitions in Transverse Ising Models, *Springer*, Heidelberg, 1996.
- [41] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, *Oxford University Press*, Oxford, 1971.
- [42] M. E. Fisher, *Rep. prog. Phys.* **30**, 615 (1967).
- [43] R. B. Stinchcombe, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 7, Editado por C. Domb e J. L. Lebowitz, Academic Press, 19830
- [44] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics* (Academic Press, New York, 1982).
- [45] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3892 (1965); *ibid* **43**, 3898 (1965).
- [46] L. P. Kadanoff, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1113 (1967).
- [47] M. J. Oliveira, *Phys.Rev.B* **43**, 6181 (1991).
- [48] D. Vaknin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- [49] J. M. Tranquada, et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).

- [50] G. Shirane, et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613 (1987).
- [51] Y. J. Uemura, et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1045 (1987).
- [52] N. Nishida, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1856 (1987).
- [53] Y. Kitaoka, et al., *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 734 (1988).
- [54] T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [55] K. Yvon e M. François, *Z. Phys. B* **76**, 413 (1989), T. R. Dinger, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2687 (1987).
- [56] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987); V. J. Emery e G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 4547(1988); A. Aharony, et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330 (1988).
- [57] Y. Guo, J. M. Langlois, and W. A. Goddard, *Science* **239**, 896 (1988).
- [58] B. S. Shastry e B. S. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981).
- [59] P. Chandra e B. Doucot, *Phys. Rev. B* **38**, 9335 (1988); E. Dagotto e A. Moreo, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2148 (1989).
- [60] R. Coldea, et al., *Phys. Rev. B* **68**, 134424 (2003).
- [61] R. Coldea, et al., *J. Phys. Cond. Matter* **8**, 7473 (1996).
- [62] R. Coldea, et al., *Phys. Rev. Ldt.* **88**, 137203 (2002).
- [63] C. H. Chung, J. B. Marton e R. H. McKenzie, *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 5159 (2001); C. H. Chung, K. Voelker e Y. B. Kim, *Phys. Rev. B* **68**, 094412 (2003).
- [64] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, e H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [65] Y. Yildirim, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057010 (2008); Q. Si e E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076401 (2008).
- [66] Rosana A. dos Anjos, J. Roberto Viana, J. Ricardo de Sousa e J. A. Plascak, *Phys. Rev. E* **76**, 022103 (2007).

- [67] N. Read e S. Sachdev, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1773 (1991).
- [68] F. Figueiredo, et al., *Phys. Rev. B* **41**, 4619 (1990).
- [69] J. Richter, *Phys. Rev. B* **47**, 5794 (1993).
- [70] H. J. Schulz e T. A. Ziman, *Europhys. Lett.* **18**, 355 (1992).
- [71] N. B. Ivanov e P. Ch. Ivanov, *Phys. Rev. B* **46**, 8206 (1992).
- [72] R. R. P. Singh, Z. Weihong, C. J. Hamer e J. Oitmaa, *Phys. Rev. B* **60**, 7278 (1999).
- [73] T. Munehisa e Y. Munehisa, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 196202 (2007).
- [74] F. Krüger e S. Scheidl, *Europhys. Lett.* **74**, 896 (2006).
- [75] D. Schmalfum, R. Darradi, J. Richter, J. Schulenberg e D. Ihle, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157201 (2006).
- [76] T. Roscilde, A. Feiguin, A. L. Chernyshev, S. Liu e S. Haas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017203 (2004).
- [77] L. Capriotti, F. Becca, A. Parola e S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 097201 (2001); *ibid Phys. Rev. B* **67**, 212402 (2003).
- [78] L. Capriotti e S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 104406 (2001).
- [79] A. W. Sandvik, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 227202 (2007).
- [80] A. B. Kuklov, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 050405 (2008).
- [81] R. Darradi, et al. *Phys. Rev. B* **78**, 214415 (2008).
- [82] J. Richter, et al. *Int. J. Modern Phys. B* **21**, 2273 (2007).
- [83] D. J. J. Farnell, J. Richter, R. Zinke e R. F. Bishop, *J. Stat. Phys.* **135**, 175 (2009).
- [84] R. Schmidt, J. Schulenberg, J. Richter, e D. D. Betts, *Phys. Rev. B* **66**, 224406 (2002).
- [85] J. Oitmaa e W. Zheng, *Phys. Rev. B* **69**, 064416 (2004).

- [86] R. F. Bishop, et al. *Phys. Rev. B* **78**, 054412 (2008).
- [87] J. Roberto Viana, J. Ricardo de Sousa e M. A. Continentino, *Phys. Rev. B* **77**, 172412 (2008).
- [88] E. Kaul, et al., *J. Mag. Mag. Mater.* **272-276**, 922 (2004).
- [89] G. Toulouse, *Comm. Phys.* **2**, 115 (1977).
- [90] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kaster, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki e T. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613 (1987).
- [91] Y. Endoh, et.al., *Phys. Rev. B* **37**, 7443 (1988).
- [92] Z. F. Bloch, *Physik* **61**, 206 (1930); **74**, 295 (1932).
- [93] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **102**, 1217 (1956).
- [94] H. Hulthein, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* **39**, 190 (1936).
- [95] T. Holstein e H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
- [96] M. R. Schafroth, *Proc. Phys. Soc. (London) A* **67**, 33 (1954).
- [97] Van Kranendonck, *Physica* **21**, 81 (1955).
- [98] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952).
- [99] R. Kubo, *Phys. Rev.* **87**, 568 (1952).
- [100] T. Oguchi, *Phys. Rev.* **117**, 117 (1960).
- [101] P. Chandra e B. Doucot, *Phys. Rev. B* **38**, 9335 (1958).
- [102] K. Majumdar e T. Datta, *J. Phys. Cond. Matter* **21**, 406004 (2009); *J. Stat. Phys.* **139**, 714 (2010).
- [103] J. Richter, R. Darradi, J. Schulenburg, D. J. J. Farnell e H. Rosner, *Phys. rev. B* **81**, 174429 (2010).
- [104] J. Roberto Viana e J. Ricardo de Sousa, *Phys. Rev. B* **75**, 052403 (2007).

- [105] S. Schmalhub, R. Darradi, J. Richter e D. Ihle, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1572011 (2008).
- [106] Huan Li, *EPL* **99**, 17007 (2012).]
- [107] Ji-Feng Yu e Ying-Jer Kao, *Phys. Rev. B* **85**, 094407 (2012).
- [108] J. Reuther e P. Wolffe, *Phys. Rev. B* **81**, 144410 (2010).
- [109] C. Liu, L. Wang, A. W. Sanduik, Y. -C. Su e Y. -J. Kao, *Phys. Rev. B* **82**, 060410 (2010).
- [110] Rosana A. dos Anjos, J. Roberto Viana e J. Ricardo de Sousa, *Phys. Lett. A* **372**, 1180 (2008).
- [111] Wagner Nunes, J. Ricardo de Sousa e J. Roberto Viana, *J. Phys. Cond. Mater.* **22**, 146004 (2010).
- [112] Wagner Nunes, J. Ricardo de Sousa e J. Roberto Viana, *J. Stat. Mech.*, P05016 (2011).
- [113] A. A. Nersesyan e A. M. Tselik, *Phys. Rev. B* **67**, 024422 (2003).
- [114] O. A. Starykh e L. Balent, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127202 (2004).
- [115] R. F. Bishop. P. H. Y. Li, R. Darradi e J. Richter, *J. Phys. Cond. Mater.* **20**, 255251 (2008); *ibid Europhys. Lett.* **83**, 47004 (2008).
- [116] G. Mendonça, Rodrigo S. Lapa, J. Ricardo de Sousa, K. Majumdar, e T. Datta, *J. Stat. Mech.*, P06022 (2010).
- [117] K. Majumdar, *J. Phys. Cond. Mater* **23**, 046001 (2011).
- [118] P. Sindzingre, *Phys. Rev. B* **69**, 94418 (2004).
- [119] Alexander A. Tsirlin e H. Rosner, *Phys. Rev. B* **79**, 214417 (2009).
- [120] Wuhong e colaboradores, *Phys. Rev. B* **43**, 832 (1991).
- [121] S. Tang e J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **39**, 4548 (1989).
- [122] A.W. Sanduik e H. G. Euertz, *Phis. Rev. B* **82**, 024407 (2010).
- [123] R. R. P. Sing, *Phys. Rev. B* **39**, 9760 (1989).

- [124] Wagner Nunes, J. Roberto Viana, e J. Ricardo de Sousa, *Phys. Rev. B* (2012).
- [125] R. Melzi, et al. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1318 (2000) ; R. Melzi, et al. *Phys. Rev. B* **64**, 024409 (2001); H. Rosner, et al. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 1864051 (2002).
- [126] M. Skoulatos, et al., *J. Mag. Mag. Mater.* **310**, 1257 (2007).
- [127] B. Schmidt, P. Thalmeir e N. Shannon, *J. Phys.: Conferences Series* **145**, 012054 (2009); P. Thalmeir, M. E. Zhitomirsky, B. Schmidt e N. Shannon, *Phys. Rev. B* **77**, 10441 (2008).
- [128] G. Misguich, B. Bernu e L. Pierre, *Phys. Rev. B* **68**, 113409 (2003).