



UFAM

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

**Estudo das Propriedades Termodinâmicas no modelo de
Ising aleatoriamente decorado com interações
competitivas**

Igor Tavares Padilha

Manaus - AM
2006



UFAM

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

**Estudo das Propriedades Termodinâmicas no modelo de
Ising aleatoriamente decorado com interações
competitivas**

Igor Tavares Padilha

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

Manaus - AM
2006

Este trabalho foi realizado com apoio do CNPq

Aos meus familiares e amigos.

Agradecimentos

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

Aos meus familiares por tudo, em especial:

Aos meus pais:

- José Hilton Padilha - pelos conselhos, apoio, confiança e paciência;
- Janine Tavares Padilha - pelo amor, carinho e alegria.

Aos meus irmãos:

- Iury Tavares Padilha - pela companhia e batalha de todos os dias;
- Iuky Gesta Padilha - pelo amor puro de criança.

A minha vó:

- Jamile Chame Tavares – por todo amor e carinho.

e a todas as outras pessoas próximas que são como da família: Ana Gesta, Matilde, Fabiano, Patrícia, Daniele entre outros.

À minha noiva Inês Silva de Oliveira pelo amor incondicional, pela sinceridade, pelo apoio, amizade e pelos momentos de felicidades e alegria.

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

Aos meus amigos em geral, Dinóla, Isabel, Francisco Eduardo, Jonathas, Otoniel, Lúcio, Marco Aurélio, Robson, Griffith, Rodrigo, Zé Carlos, Paula, Dilson, Rosana, Thyerso, Leonardo, Neto.

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

Resumo

Neste trabalho estudaremos as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising decorado de forma *quenched* (temperada) com interações competitivas através da teoria de campo efetivo (EFT) com aglomerado de um spin. O modelo de Ising decorado com interações competitivas aqui é utilizado para descrever as propriedades termodinâmicas dos compostos supercondutores baseados em planos de Cobre-Oxigênio em sua fase isolante (antiferromagnética). O modelo consiste em planos nos quais os spins nodais interagem antiferromagneticamente ($J_A < 0$) com seus primeiros vizinhos, e ferromagneticamente ($J_F > 0$) com os spins decoradores, os quais são distribuídos aleatoriamente de forma *quenched* sobre uma rede bidimensional. Os planos interagem antiferromagneticamente com uma fraca interação de troca (i.e., $J_A' = \lambda J_A$, $\lambda = 10^{-5}$). Utilizando o formalismo da teoria do campo efetivo, baseado na técnica do operador diferencial, discutiremos além das propriedades termodinâmicas do sistema o limite de estabilidade antiferromagnética no diagrama temperatura e concentração (T-p), para $\lambda = 10^{-5}$ e vários valores do parâmetro de frustração ($\alpha = J_A / J_F$), campo magnético (H) e parâmetro de concentração (p). Observamos que para certos intervalos de valores do parâmetro α , o sistema apresenta um comportamento reentrante em baixas temperaturas o que se reflete nas propriedades do sistema.

Abstract

In this work we will study the thermodynamics properties of the quenched decorated Ising model with competitive interactions through the effective field theory (EFT) of a one-spin cluster. The quenched decorated Ising model with competitive interactions is here used to describe the thermodynamics properties of the copper-based oxide superconductors compounds in the insulating phase (antiferromagnetic). The model consists of planes in which the nodal spins interact antiferromagnetically ($J_A < 0$) with their nearest-neighbors and ferromagnetically ($J_F > 0$) with the spins that decorated the bonds, which are quenched randomly distributed over the two-dimensional lattice. The planes interact antiferromagnetically with weak exchange interaction (i.e., $J_A' = \lambda J_A$, $\lambda = 10^{-5}$). By using the framework of an effective-field theory, based in the differential operator technique, we discuss beyond thermodynamics properties the antiferromagnetic-phase stability limit in the temperature-decorated bond concentration space (T - p), for $\lambda = 10^{-5}$ and various values of frustration parameter ($\alpha = J_A / J_F$), magnetic field (H) and concentration parameter (p). For certain range of the parameter α we observe a reentrant behavior in low-temperature what it reflects in the properties behavior itself.

Sumário

I	Introdução	8
1.1	Ordenamento Magnético	8
1.2	Aspectos gerais sobre o composto isolante La_2CuO_4	14
1.3	Modelagem teórica do magnetismo	17
1.4	Transição de fase e Fenômenos críticos	22
1.4.1	Expoentes críticos	26
1.4.2	Universalidade	29
1.5	Noções gerais sobre magnetismo diluído	32
1.5.1	Aspectos básicos de desordem	32
1.5.2	Sistemas magnéticos com interações competitivas	39
1.6	Objetivos e conteúdo deste trabalho	43
II	Teoria de Campo Efetivo	45
2.1	Considerações Gerais	45
2.2	Modelo de Ising Puro	49
2.3	Modelo de Ising diluído	53
III	Modelo de Ising Aleatoriamente Decorado	59
3.1	Apresentação do Modelo	59
3.2	Formalismo	61
3.3	Limite de estabilidade da fase antiferromagnética	67
3.4	Curva de Magnetização	75
3.5	Susceptibilidade do sistema	82

3.6 Energia Interna e Calor específico do Sistema	91
IV Conclusões e Perspectivas	100

Lista de Figuras

1.1	Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[2].	9
1.2	Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da referência [6]	12
1.3	Comportamento da susceptibilidade à campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $MnCl_2.4H_2O$ [7]	13
1.4	Diagrama de fase no plano T versus concentração para o composto $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$. As fases antiferromagnética e supercondutora estão indicadas por AF e SC, respectivamente.	16
1.5	Resultados experimentais do diagrama de fase H versus T (curva a esquerda) e do parâmetro de ordem (M_s) em função da temperatura (T) (curva a direita) para o composto La_2CuO_4	17
1.6	Desordem com remoção de uma ligação	34
1.7	Desordem com remoção de um sítio	34
1.8	A rede Kagomé - - - construída por uma transformação estrela - triângulo a partir da rede <i>honeycomb</i>	41
1.9	Rede original	42
1.10	Rede Decorada. Os spins pretos são os decoradores.	43
2.1	Representação esquemática de um sistema com N partículas.	48
2.2	Diagrama de fase T versus p, para o modelo de Ising-1/2 com diluições por ligação e sítio numa rede quadrada obtida por EFT-1.	58

3.1	Célula cúbica unitária de cobre decorada com íons de oxigênio em seus planos horizontais	60
3.2	Análise por sítio: Primeiros vizinhos do ponto de vista dos átomos de Cobre . . .	62
3.3	Análise por sítio: Primeiros vizinhos do ponto de vista dos átomos de Oxigênio .	65
3.4	Diagrama de fase H <i>versus</i> T: Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para o parâmetro de frustração	68
3.5	Diagrama de fase H <i>versus</i> T : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para a concentração de ligações decoradas.	69
3.6	Diagrama de fase T <i>versus</i> p : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para diferentes valores do parâmetro de frustração.	70
3.7	Diagrama de fase T <i>versus</i> p : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para diferentes valores do campo externo.	71
3.8	Diagrama de fase no plano T-H para o modelo de Ising 1/2 aleatoriamente decorado quase-2d para diferentes valores do parâmetro de frustração.	73
3.9	Diagrama de fase no plano T- α para o modelo de Ising 1/2 aleatoriamente decorado quase-2d para diferentes valores da concentração de ligações decoradas . .	74
3.10	Comportamento da magnetização <i>staggered</i> para diferentes valores do parâmetro de frustração (α) com valores fixos da concentração(p) e campo externo(H) . . .	75
3.11	Comportamento da magnetização <i>staggered</i> para diferentes valores do campo externo(H) com valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α)	76
3.12	Comportamento da magnetização <i>staggered</i> para diferentes valores da concentração(p) com valores fixos do parâmetro de frustração(α) e do campo externo(H).	77
3.13	Gráfico da magnetização total para diferentes valores do parâmetro de frustração e valores fixos da concentração e campo externo	78
3.14	Gráfico da magnetização total para diferentes valores do campo externo e valores fixos da concentração e do parâmetro de frustração	79
3.15	Gráfico da magnetização Staggered para diferentes valores da concentração e valores fixos do parâmetro de frustração e do campo externo	80

3.16	Comportamento da magnetização de sub-rede pela temperatura, mostrando como o efeito de frustração pode gerar um comportamento inesperado como o aparecimento de duas temperaturas críticas.	82
3.17	Comportamento da susceptibilidade <i>starggered</i> para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) com valores fixos da concentração(p) e campo externo(H) . . .	85
3.18	Comportamento da susceptibilidade <i>starggered</i> para diferentes valores do campo externo(H) com valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α). 86	
3.19	Comportamento da susceptibilidade <i>starggered</i> para diferentes valores da concentração(p) com valores fixos do parâmetro de frustração(α) e do campo externo(H).	87
3.20	Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) com valores fixos da concentração(p) e campo externo(H). . . .	88
3.21	Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores do campo externo(H) com valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α). .	89
3.22	Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores da concentração(p) com valores fixos do campo externo(H) e do parâmetro de frustração(α). 90	
3.23	Célula unitária contendo os spins nodais e decoradores. Para um total de 16 sítios, temos 4 da sub-rede A, 4 da sub-rede B e 8 spins decoradores, o que dá as proporções 1/4, 1/4 e 1/2, respectivamente para cada contribuinte na energia média da partícula.	91
3.24	Comportamento da energia interna do sistema para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) e valores fixos da concentração(p) e campo externo(H).	94
3.25	Gráfico da energia interna do sistema para diferentes valores do campo externo(H) e valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α). . .	95
3.26	Gráfico da energia interna do sistema para diferentes valores da concentração(p) e valores fixos do campo externo(H) e do parâmetro de frustração(α)	96
3.27	Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) e valores fixos da concentração(p) e do campo externo(H).	97
3.28	Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores do campo externo(H) e valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α). . .	98

3.29 Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores da concentração(p)
e valores fixos do campo externo(H) e do parâmetro de frustração(α). 99

Lista de Tabelas

I.1	Valores teóricos e experimentais dos expoentes críticos, $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \nu, \eta$	30
I.2	Valores teóricos das concentrações de percolação por sítio e ligação em diversas topologias de redes	36

Capítulo I

Introdução

1.1 Ordenamento Magnético

É conhecido desde a antiguidade que algumas substâncias apresentam propriedades magnéticas. Porém, somente a partir do início do século XX que o magnetismo foi interpretado do ponto de vista qualitativo por Pierre Weiss [1], em 1907. Weiss apresentou uma teoria fenomenológica que era capaz de explicar qualitativamente o comportamento dos materiais ferromagnéticos. Estes materiais têm magnetização espontânea (sem a presença de campo externo) abaixo de uma temperatura crítica T_c (temperatura de Curie) e se anula para $T > T_c$, tornando-se paramagnético.

A idéia básica da teoria de Weiss (campo molecular) é que um único momento magnético, associado a um dado íon do material, interage com o restante do cristal através de um campo, a que ele chamou de campo molecular, que é proporcional a magnetização (média dos momentos magnéticos) do material. Mesmo sendo introduzido vários anos antes do modelo atômico de Bohr, a teoria de Weiss ainda representa o ponto de partida para investigações de sistemas magnéticos interagentes. 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 com os obtidos teoricamente usando a teoria de Weiss [2]. Numa linguagem moderna, dizemos que quando atingimos a temperatura de Curie [por exemplo $T_c(Fe) = 770^\circ C$, $T_c(Ni) = 358^\circ C$, $T_c(Co) = 1122^\circ C$], 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.

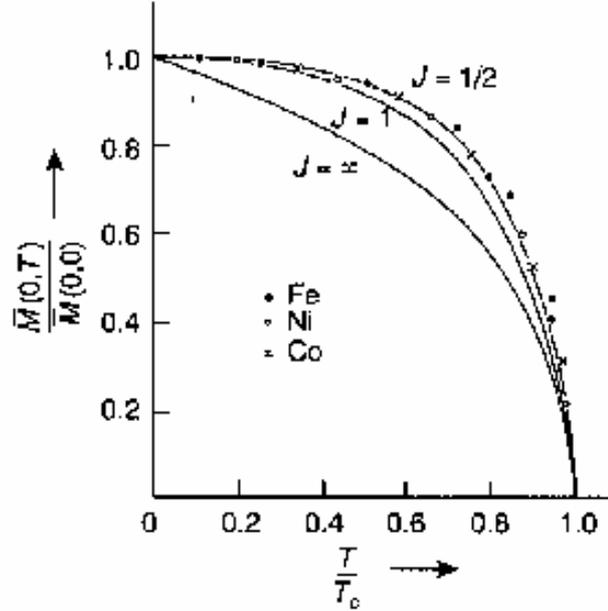


Figura 1.1: Comportamento das magnetizações espontâneas dos compostos formados por níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co). As curvas teóricas são baseadas na teoria de Weiss[2].

Apesar da teoria de Weiss ser capaz de descrever qualitativamente várias propriedades magnéticas dos compostos ferromagnéticos (ex.: $MnSb$, $CrTe$, CrO_2 , EuO), esta apresenta sérias inconsistências do ponto de vista quantitativo. Por exemplo, Weiss imaginava que os momentos magnéticos interagem no interior destes materiais, dando um ordenamento ferromagnético, cuja energia de interação era do tipo dipolo-dipolo. Esta energia dipolar $\Delta E_d \simeq \frac{\mu^2}{a^3}$ (μ é o momento magnético do íon e a é o parâmetro de rede) não é capaz de explicar fisicamente os altos valores de T_c . Vejamos o raciocínio qualitativo: suponhamos que nos compostos ferromagnéticos o ordenamento dos momentos magnéticos ocorre porque a energia de interação, aqui representada pela dipolar ΔE_d , é suficientemente maior do que a energia térmica $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann), isto é, $\Delta E_d \gg k_B T$. À medida que a temperatura aumenta, a magnetização decresce conforme mostra a figura 1.1, e quando atingimos T_c a ordem é destruída porque, fundamentalmente, a energia térmica é da mesma magnitude de ΔE_d , isto é,

$\Delta E_d \simeq k_B T_c$. Portanto, usando μ aproximadamente μ_B (magnéton de Bohr), $a \simeq 1\text{\AA}$ e o valor constante k_B , estimamos $T_c \simeq 10^{-1}K$ muito inferior aos resultados experimentais $T_c \simeq 10^3K$! Concluimos assim que a origem microscópica do forte magnetismo (altos valores de T_c) não deve-se a interação magnética entre os íons nos compostos ferromagnéticos. Devemos salientar que nos compostos magnéticos a interação dipolar sempre está presente, porém por ser de natureza extremamente fraca ela sozinha não explica o forte magnetismo. Por outro lado, materiais orgânicos apresentam baixos valores para T_c o que torna a interação dipolar indispensável para descrever as propriedades magnéticas destes novos compostos [3]. Modernamente 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 [4]. Cinco grupos de elementos na tabela periódica apresentam essas características. São os grupos do ferro (camada 3d), paládio (camada 4d), lantânio (camada 4f), platina (camada 5d) e actíneo (camada 5f). 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 deslocalizado. Esse elétron itinerante, torna-se temporariamente residente no átomo em um estado tipo d antes de tunelar de volta ao estado deslocalizado [5]. 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).

Nesse trabalho nos restringimos ao estudo de modelos magnéticos localizados, descritos por Hamiltoniano tipo Ising aleatoriamente decorado com interações competitivas, cujo objetivo

será analisar as propriedades termodinâmicas deste sistema.

Outra característica marcante nos materiais ferromagnéticos é apresentar divergências na grandeza susceptibilidade magnética à campo nulo, $\chi_o = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}$, quando a temperatura crítica T_c é atingida. Por outro lado, existem materiais que apresentam divergência de χ_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 [6].

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

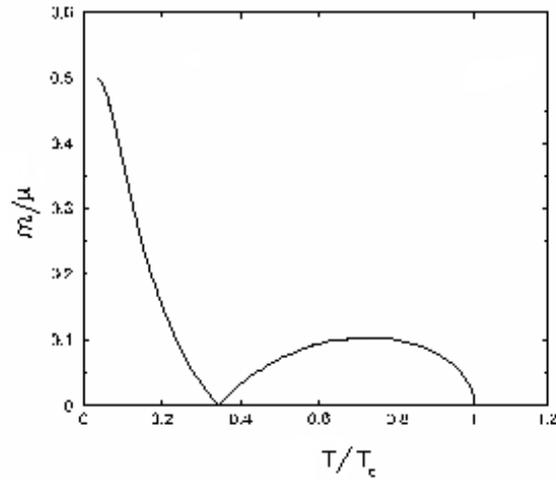


Figura 1.2: Magnetização espontânea molar em função da temperatura das granadas de ferro $A_3Fe_5O_{12}$ obtida da referência [6]

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 [7]. 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.

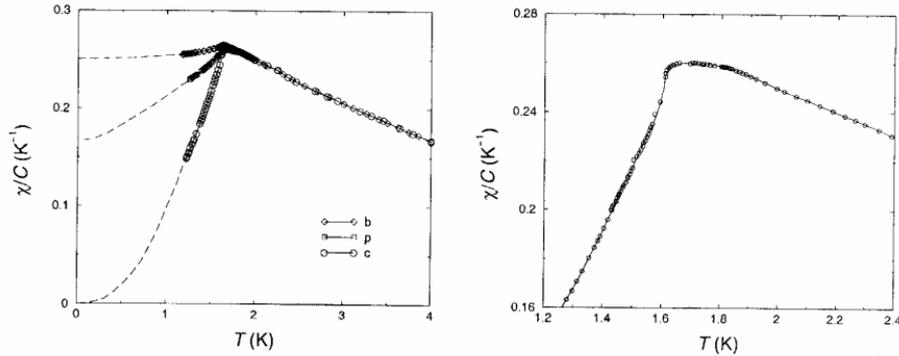


Figura 1.3: Comportamento da susceptibilidade à campo nulo em função da temperatura para o composto antiferromagnético $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [7]

Por outro lado, 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 di-

versos 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 [8]. A teoria de Néel corresponde à aplicação da teoria do campo molecular de Weiss, onde dividimos o sistema antiferromagnético em duas ou mais subredes interpenetrantes. Com esta Teoria é possível explicar qualitativamente os comportamentos da susceptibilidade 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).

1.2 Aspectos gerais sobre o composto isolante La_2CuO_4

Evidências experimentais, incluindo espalhamento de nêutrons [10, 11, 12], rotação de muon-spin [13, 14], técnica de ressonância nuclear em quadrupolos [15], e medidas utilizando Mössbauer [16], 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 [17]. 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 por um 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 [18].

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 [19], 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 [18], i.e., os buracos geram uma interação ferromagnética local de troca entre os acoplamentos antiferromagnéticos dos íons de cobre.

De um ponto de vista teórico, o modelo de Ising aleatoriamente decorado vem sendo utilizado com relativo sucesso para descrever as propriedades magnéticas dos compostos supercondutores de alta temperatura crítica formados por planos de CuO_2 [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26], na fase isolante, embora acredita-se que sistemas com spins sejam melhores descritos pelo modelo de Heisenberg. A presença de ligações decoradas causa a frustração do sistema e, conseqüentemente, diminui a ordem antiferromagnética resultando em sucessivas transições de fases para $T \neq 0$.

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* [figura (1.4)].

Para ilustrar uma outra propriedade magnética do composto não dopado La_2CuO_4 , na figura (1.5) apresentamos os resultados experimentais do diagrama de fase no plano $T - H$. A linha crítica que separa a fase AF da paramagnética $T_N(H)$ decresce a medida que o campo magnético aumenta, se anulando no campo crítico H_c . Esta interação magnética com frustração pode ser descrita matematicamente por um modelo decorado com distribuição aleatória de buracos.

Utilizando transformações do tipo decoração-iteração [27, 28] vários autores [22, 24, 29,

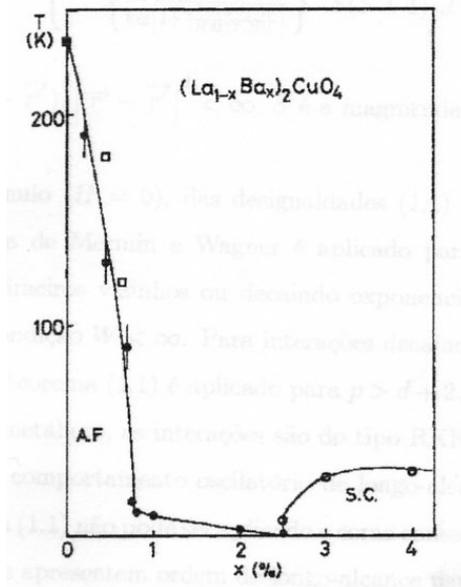


Figura 1.4: Diagrama de fase no plano T versus concentração para o composto $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$. As fases antiferromagnética e supercondutora estão indicadas por AF e SC, respectivamente.

30, 31, 32] têm estudado o modelo de Ising decorado, onde suas propriedades termodinâmicas e diagramas de fase foram analisados. A presença da frustração causa, antes de tudo, a degenerescência e aumenta a energia do estado fundamental, assim como decresce a temperatura de transição dentro dos estados ordenados, onde fenômenos de reentrância [29, 32] podem ser observados e cujas características dependem da razão $\alpha = \frac{J_A}{J_F}$ (parâmetro de frustração).

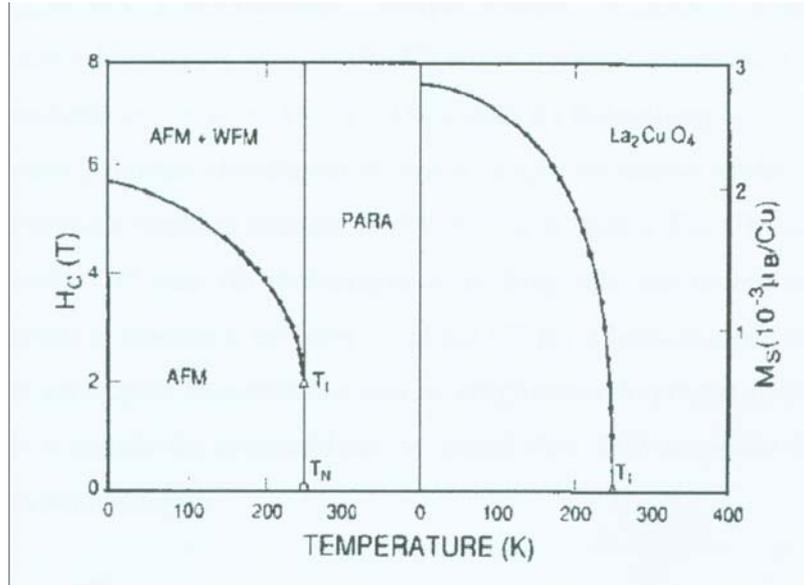


Figura 1.5: Resultados experimentais do diagrama de fase H versus T (curva a esquerda) e do parâmetro de ordem (M_s) em função da temperatura (T) (curva a direita) para o composto La_2CuO_4 .

1.3 Modelagem teórica do magnetismo

Na seção anterior, apresentamos de forma sucinta alguns tipos de ordenamentos magnéticos na matéria. Para explicar o forte magnetismo do ponto de vista microscópico, Heisenberg [33] propôs que o alinhamento dos spins decorria de seus vizinhos mais próximos. A interação eletrostática entre elétrons das camadas externas de íons adjacentes, tratada quanticamente via teoria de perturbação, produz uma separação dos níveis de energia eletrônicos, que pode ser entendida como a quantidade de energia necessária para trocar os elétrons de spins opostos do átomo. Por exemplo, para um sistema com dois elétrons interagentes[9, 34], o princípio de exclusão de Pauli exige que as autofunções de onda total sejam anti-simétricas, e usando teoria de perturbação obtem-se as auto-energias dadas por

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

com

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

onde E_o é a auto-energia na ausência da perturbação coulombiana, $\phi_n(\vec{r}_i)$ é a autofunção da partícula $i = 1, 2$ no estado n do sistema não perturbado. A energia de troca (ou *exchange*) $J_{12} = E_{\uparrow\downarrow}(S = 0) - E_{\uparrow\uparrow}(S = 1)$ (onde $E_{\uparrow\downarrow}(S = 0)$ e $E_{\uparrow\uparrow}(S = 1)$ são as auto-energias dos estados singlete e tripleto, respectivamente) foi proposta independentemente por Frenkel [35] e Dorfman [36]. Quando $J_{12} > 0$, o estado de menor energia é o tripleto, portanto, prevalece a orientação de spins paralelos (estado ferromagnético) e $J_{12} < 0$ o estado de menor energia é o singlete, prevalecendo a orientação de spins antiparalelos (estado antiferromagnético). A energia de troca J_{12} tem propriedade de decrescer rapidamente com a distância entre os íons (decaimento exponencial), em contraste com a interação coulombiana que decresce mais lentamente ($\sim \frac{1}{r}$). A razão é que J_{12} , Eq.(1.2), contém o produto de funções de onda de elétrons ligados em diferentes núcleos, portanto, J_{12} dependerá do entrelaçamento (*overlap*) das funções de onda, e este *overlap* decresce exponencialmente com a distância. Desta maneira, a interação de troca corresponde a uma interação de curto alcance, diferindo da interação dipolar que é de natureza de interação de longo alcance ($\sim \frac{1}{r^3}$).

Usando relações dos operadores de spin \vec{S}^2 e \vec{S}_i^2 ($i = 1, 2$), onde $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ ($S = 0, 1$), e com base nas auto-funções correspondentes às auto-energias dadas pela Eq.(1.1), Dirac [37] propôs o seguinte Hamiltoniano efetivo de spins

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

pois, de fato temos

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

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

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

onde $\langle i, j \rangle$ representa o somatório sobre todos os pares de spins i e j (primeiro, segundo, ... vizinhos), $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ indica o operador de spin no sítio i . A Eq.(1.5) é conhecida na literatura como modelo de Dirac-Heisenberg. Para $J_{ij} > 0$ ($J_{ij} < 0$) dizemos ser o Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético (antiferromagnético).

Os materiais magnéticos encontrados na natureza são, com raras exceções, antiferromagnéticos [38, 39]. O estado fundamental do Hamiltoniano de Heisenberg ferromagnético corresponde a todos os spins alinhados paralelamente. Por outro lado, o estado fundamental deste Hamiltoniano antiferromagnético não corresponde a todos os spins orientados antiparalelamente (estado de Néel), pois este não é auto-estado do Hamiltoniano. Existe uma infinidade de estados de spin total nulo ($S^z = 0$), que devem ser combinados para formar o estado fundamental do sistema [40]. A dificuldade em estabelecer um estado fundamental é o maior problema teórico que surge no estudo do antiferromagnetismo do modelo de Heisenberg.

A interação de troca (*exchange*) se caracteriza pelo fato de ser independente da orientação dos spins, ou seja, o Hamiltoniano de Heisenberg, apresenta simetria de rotação dos spins. Esta transformação implica que este deve conter apenas pares de operadores S_i^μ , onde a forma aproximada dada pela Eq.(1.5) representa o Hamiltoniano bilinear [34]. Vários outros termos de interações (originários de interações coulombianas) podem ser deduzidos via teoria de perturbação de ordem superior, como por exemplo, o termo biquadrático

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{\langle i, j \rangle} J'_{ij} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right)^2 \quad (1.6)$$

ou interação entre quatro spins

$$\mathcal{H}_2 = - \sum_{\langle i, j, l, k \rangle} J''_{ijkl} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \left(\vec{S}_l \cdot \vec{S}_k \right) \quad (1.7)$$

e assim por diante.

Os tipos de estrutura cristalmagnética são determinados pela natureza e magnitude das interações entre os momentos magnéticos dos íons que formam o cristal. A interação de troca, de origem eletrostática (junto com o princípio da exclusão de Pauli) responsável pelo ordenamento magnético na matéria, é de natureza isotrópica, não sendo capaz de definir alguma

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

Um primeiro tipo de anisotropia adicional na Eq.(1.5) é a interação dipolar, que é representada pelo seguinte Hamiltoniano:

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

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é o vetor posição que separa os íons i e j , $\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$ é o vetor unitário na direção \vec{r}_{ij} e μ_B é o magneton de Bohr. Note que o somatório acima é feito sobre todos os pares i e j de spins sobre a rede cristalina, e representa uma interação de longo alcance. Devido a simetria rotacional do Hamiltoniano de Heisenberg Eq.(1.5), tem sido provado que numa rede bidimensional as interações bilineares entre primeiros vizinhos não são capazes de ordenar os momentos magnéticos em temperatura finita, ou seja, a magnetização espontânea é nula [41]. A presença da interação de longo alcance, tipo dipolar, no Hamiltoniano de Heisenberg pode induzir ordenamento magnético em $T > 0$ numa rede $2d$ [42].

O magnetismo dos elementos de transição do grupo ferro é sempre associado ao momento magnético dos spins. Isto ocorre porque nos cristais, formados por estes elementos, o campo cristalino geralmente remove a degenerescência orbital do estado eletrônico responsável pelo magnetismo. Como o valor esperado do momento orbital de um estado não degenerado é zero, verifica-se que se convencionou chamar *quenching* do momento orbital, isto é, numa primeira aproximação a susceptibilidade estática não recebe contribuição do momento orbital. Esta

contribuição apenas aparece se levarmos em conta a interação spin-órbita, que é descrita pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1.9)$$

onde $\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2 r_i} \frac{dV}{dr_i}$, $V(r_i)$ é a energia potencial elétrica (núcleo-elétron), \vec{L}_i e \vec{S}_i são os operadores de momento angular orbital e spin, respectivamente no sítio i .

Usando teoria de perturbação de 2ª ordem para a energia spin-órbita, Eq.(1.9), poderá ser reescrita na forma

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

sendo

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

o tensor de anisotropia spin-órbita e E_n^0 é a auto-energia do Hamiltoniano não perturbado.

O Hamiltoniano usado habitualmente para descrever anisotropias ortorrômbicas leva em conta apenas os termos diagonais, assim sendo, a Eq.(1.10) ficará reduzida à forma

$$\mathcal{H} = -D \sum_i (S_i^z)^2 + E \sum_i [(S_i^x)^2 - (S_i^y)^2] \quad (1.12)$$

onde $E = 0$ reduz-se a anisotropia uniaxial.

Observe que o primeiro termo da Eq.(1.12) representa a interação do sítio i com ele mesmo (auto-interação), que é denominada de anisotropia de íon-único. A Eq.(1.12) só é relevante para sistemas com spin $S > 1/2$, pois para o caso particular de $S = 1/2$ temos que $(S_i^\nu)^2 = 1/4$ ($\hbar \equiv 1$) para qualquer componente $\nu = x, y, z$ e, conseqüentemente, este termo reduzirá a uma constante, não sendo relevante nos cálculos das propriedades magnéticas do sistema.

A interação spin-órbita também pode induzir anisotropia na interação de troca, Eq.(1.5). Segundo van Vleck [43], anisotropia uniaxial deste tipo tem origem no acoplamento dos momentos orbitais dos átomos adjacentes, que não só dá orientação relativa dos dois momentos, como também dá orientação destes com relação ao eixo que une os dois átomos. Em termos de spins, esse acoplamento pode ser simulado por uma interação dipolar, cujo coeficiente composto da interação magnética real dada pela Eq.(1.8). Neste caso, a perturbação é dada por

$W_{ij} = \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j + \lambda \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j$, então o Hamiltoniano efetivo será escrito por

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

onde $J_{ij}^{\alpha\beta}$ é a interação entre os sítios i e j associados às direções α e β dos spins. O Hamiltoniano generalizado dado pela Eq.(1.13) contém a parte simétrica $J_{ij}^\alpha (\alpha = \beta) = J_{ji}^\alpha$ e antisimétrica ($\alpha \neq \beta, J_{ij}^{\alpha\beta} \neq J_{ji}^{\alpha\beta}$). O termo anti-simétrico surge em redes com baixa simetria [44], e é responsável em alguns compostos antiferromagnéticos pela existência de um pequeno valor de magnetização (*pequeno ferromagnetismo*).

1.4 Transição de fase e Fenômenos críticos

A origem da teoria de transição de fase e fenômenos críticos é da década de 60, quando os conceitos básicos de classe de universalidade e escala de funções termodinâmicas foram introduzidos, além dos princípios do procedimento do cálculo associado ao grupo de renormalização. O pioneirismo no aspecto da universalidade em transições de fase se deve a Kadanoff e seus colaboradores [45].

A transição de fase de um sistema é caracterizado por singularidades nas suas funções termodinâmicas: no caso de sistemas magnéticos a energia livre e suas correspondentes derivadas, associadas a magnetização e susceptibilidade.

Para analisarmos de maneira mais completa e clara a Eq.(1.13), podemos considerar três limites particulares de modelos de spins que dependem dos valores das interações $J_{ij}^{\alpha\beta}$:

(a) Modelo de Ising

Corresponde ao caso em que $J_{ij}^z \gg J_{ij}^{x,y}$, e portanto podemos aproximar o Hamiltoniano (1.13) para um modelo com interação entre componentes dos spins z, isto é,

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

O Hamiltoniano (1.14) representa o sistema mais simples na mecânica estatística e apresenta solução exata numa rede unidimensional e bidimensional (sem campo externo) [46]. Contrário ao caso do modelo de Heisenberg antiferromagnético, o estado de Néel, representado por spins

alternados em direções diferentes sobre a rede cristalina, é auto-estado do Hamiltoniano de Ising antiferromagnético. Na ausência de campo externo, as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising ferromagnético são equivalentes ao caso antiferromagnético, isto porque temos a invariância da função de partição $Z_F(J_{ij}) = Z_{AF}(-J_{ij})$. A inclusão do campo magnético ou de algum termo energético relevante ao sistema (como no caso do problema tratado neste trabalho) pode vir a quebrar esta invariância, $Z_F(J_{ij}) \neq Z_{AF}(-J_{ij})$. Para redes tridimensionais, o modelo de Ising não apresenta solução exata, mas resultados de simulação de Monte Carlo têm sido considerados como precisos.

O desenvolvimento de técnicas experimentais sofisticadas tem tornado capaz reduzir a dimensionalidade de um cristal magnético tornando-o bidimensional. A transição de fase ferromagnética-paramagnética em compostos ultrafinos ($\ell = 1, 2$), onde ℓ é o número de camadas de átomos, como, por exemplo, Co/Cu(111), Fe/W(110), etc, apresentam as propriedades críticas do modelo de Ising numa rede quadrada, ou seja, a magnetização apresenta próximo de $T = T_c$ o seguinte comportamento assintótico $m \simeq (T_c - T)^\beta$, onde $\beta = 1/8$.

(b) **Modelo XY (ou planar)**

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

$$\mathcal{H}_{xy} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left(J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y \right) \quad (1.15)$$

O modelo XY ou planar foi introduzido na literatura por Matsubara e Matsuda [47] e tem solução exata em uma dimensão [48]. Em duas dimensões este modelo não apresenta ordem magnética (magnetização espontânea) em temperatura não nula. Kosterlitz e Thouless [49] propuseram um tipo diferente de transição de fase, onde foi definida uma ordem de longo alcance topológica, caracterizada por uma súbita mudança na resposta do sistema a perturbações externas. Definiram uma temperatura de transição T_{KT} , no qual para $T > T_{KT}$ a função de correlação spin-spin decai exponencialmente com a distância entre pares e $T < T_{KT}$ a função de correlação tem um decaimento segundo uma lei de potência. Acredita-se que esta transição de fase seja causada por um mecanismo de desligamento de pares de vórtice- anti-vórtice. Um vórtice (anti-vórtice) é uma excitação topológica na qual os spins em um caminho fechado ao

redor do centro da excitação gira por $2\pi(-2\pi)$ no mesmo sentido. Experimentalmente tem sido usado o modelo XY $3d$ para descrever as propriedades magnéticas dos compostos $CoBr_2$ e $CoCl_2$ [50] bem como para explicar as configurações de vórtices na fase superfluida no filme (monocamada) de He^4 [51].

(c) **Modelo de Heisenberg**

Neste caso os termos de troca $J_{ij}^{\alpha\beta}$ ($\alpha = x, y, z$) são da mesma ordem. No limite $J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ij}$, o Hamiltoniano (1.13) reduz-se ao modelo de Heisenberg isotrópico descrito pela Eq.(1.5). O estado fundamental ($T = 0$) e algumas excitações elementares da Eq.(1.5) numa rede unidimensional com spin $S = 1/2$ foi resolvido exatamente por Bethe [52] e Hulthín [53]. A generalização para incluir anisotropia do tipo: $J_{ij}^x = J_{ij}^y = \eta J$ e $J_{ij}^z = J$ foi feita anos mais tarde por Walker[54], cuja energia por partícula do estado fundamental é dada por:

$$E_o = \frac{J}{2} \left\{ \frac{1}{2} - \tanh(a) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{1 + e^{2\eta a}} \right] \right\} \quad (1.16)$$

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

Outro resultado exato para o modelo de Heisenberg numa rede d -dimensional ($d = 1, 2$) é o teorema de Mermin e Wagner [41], que afirma que este sistema não apresenta ordem de longo-alcance a $T > 0$ no limite isotrópico, que podemos resumidamente expressar pelas desigualdades:

$$|M(T, H)| \leq \begin{cases} \left[\frac{\pi^2 \beta^2 W}{\tanh^{-1} \left[\sqrt{\frac{\pi^2 S(S+1)W}{|M(T, H)|}} \right]} \right]^{\frac{1}{3}} S(S+1)H^{\frac{1}{3}}, d = 1 \\ \left[\frac{4\pi\beta W}{\log \left[1 + \frac{\pi^2 S(S+1)W}{H|M(T, H)|} \right]} \right]^{\frac{1}{2}} S(S+1), d = 2, \end{cases} \quad (1.17)$$

onde $W = \sum_{(i,j)} J_{ij} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty$, S é a magnitude do spin, H o campo externo e $\beta = \frac{1}{k_B T}$. No limite de campo nulo ($H = 0$), a partir das desigualdades (1.17) temos que a única solução possível é $M(T, H = 0) = 0$ ($T \neq 0$), ou seja, ausência de ordem de longo-alcance para $T > 0$.

O estudo do modelo de Heisenberg antiferromagnético de spin $1/2$ tem sido motivado recentemente, sobretudo por causa da possível conexão com os compostos supercondutores de altas temperaturas formadas por planos de CuO_2 [55, 56], 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. Neste trabalho, calcularemos as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising aleatoriamente decorado, devido a sua simplicidade matemática de cálculos, a fim de simular qualitativamente os resultados experimentais destes compostos dopados, sabendo que experimentalmente foi observado que a simetria real deste composto é Heisenberg.

Podemos estudar esse comportamento das transições de fases de um dado sistema através de um diagrama de fase que delimita a região de existência de cada fase, em função da variação dos parâmetros externos, ou através de uma função de estado. A função de estado assume valores diferentes nas diferentes fases e se anula na fase mais desordenada, então esta é denominada parâmetro de ordem.

O parâmetro de ordem é uma quantidade não-nula na fase em que o sistema encontra-se ordenado, e nula na fase desordenada. Os parâmetros externos relevantes em que ocorrem as transições de fase de sistemas magnéticos são a temperatura T e o campo magnético uniforme H . Portanto, para $T < T_c$ o sistema está ordenado, próximo de T_c o sistema começa a se desordenar e logo acima de T_c o sistema encontra-se desordenado. Num sistema ferromagnético, a magnetização é o parâmetro de ordem, enquanto num sistema antiferromagnético o parâmetro de ordem é a magnetização de uma dada subrede ou a diferença entre elas.

Podemos classificar a ordem de uma transição pela ordem mais baixa da derivada da energia livre que apresenta descontinuidade: uma transição de 1ª ordem é caracterizada pela descontinuidade da magnetização e/ou entropia (primeira derivada da energia livre), caracterizada pela presença de calor latente, e uma transição de 2ª ordem vai a zero continuamente quando $T \rightarrow T_c$, onde a aproximação é a esquerda de T_c ($T \rightarrow T_c^-$), mas a susceptibilidade (derivada segunda da energia livre) diverge.

Além da magnetização, outras grandezas termodinâmicas apresentam singularidades no *ponto crítico*, como a susceptibilidade por exemplo. O ponto crítico é o ponto onde o parâmetro de ordem sofre mudança, se anula para uma nova fase. Mas uma coisa importante deve-se salientar, a denominação *ponto crítico* só é dada para aqueles pontos referentes a transições de segunda ordem, os pontos de transição de primeira ordem são chamados apenas de *pontos de transição*. A medida que este ponto começa a ser alcançado, o sistema simplesmente começa a ajustar-se sobre uma escala microscópica. Estes ajustes aparecem em forma de flutuações

(flutuações na magnetização para o caso de sistemas magnéticos) os quais tornam-se muito grandes nas proximidades do ponto crítico. Pode ocorrer contudo que o parâmetro de ordem tenda a zero de forma descontínua, não havendo mais ordem de longo alcance. Todavia, de outra forma, haverá não só ordem de curto alcance mas também uma coexistência dinâmica de várias fases. A junção dessas fases no diagrama de fase é dada por um ponto denominado multicrítico. Para o nosso problema em específico, todas as transições são de segunda ordem, portanto, todos os pontos de transição são críticos.

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 $g(T, H)$. De um ponto de vista qualitativa, a ordem de longo-alcance no ferromagneto pode ser entendido devido a competição entre a energia de troca J , responsável pelo alinhamento dos spins paralelamente, e a energia térmica $k_B T$, que faz com que os spins apontem em direções aleatórias (desordem). Para temperaturas altas (i.e., $k_B T \gg J$), o sistema comporta-se aproximadamente como se não existisse interação, de modo que o efeito microscópico dos spins será ausência de ordem magnética (magnetização espontânea). A medida que diminuimos a temperatura, a interação de troca começa a ficar relevante e os spins a curtas distâncias (\leq 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 assim o sistema sofre uma transição de fase. A existência de correlações de longo-alcance é responsável pelo comportamento singular das funções termodinâmicas.

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**

$$m(T, H) = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \simeq \begin{cases} (-t)^\beta, H = 0, t \rightarrow 0^- \\ H^{1/\delta}, T = T_c, H \rightarrow 0^+ \end{cases} \quad (1.18)$$

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

b) **susceptibilidade**

$$\chi_o(t) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2} \right)_T \simeq |t|^{-\gamma}, H = 0, t \rightarrow 0^\pm \quad (1.19)$$

c) **calor específico**

$$c_o(t) = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_H \simeq |t|^{-\alpha}, H = 0, t \rightarrow 0^\pm \quad (1.20)$$

d) **função de correlação**

$$G_c(r) = \langle [\vec{\sigma}(\vec{r}) - \langle \vec{\sigma}(\vec{r}) \rangle] \times [\vec{\sigma}(0) - \langle \vec{\sigma}(0) \rangle] \rangle \quad (1.21)$$

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

$$G_c(r) = \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \quad (1.22)$$

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.

Quando $\alpha > 0$, o calor específico diverge na temperatura crítica $T = T_c$ ($t = 0$), como, por exemplo, o metamagneto uniaxial (Ising) FeF_2 tem $\alpha \simeq 0.14$. Por outro lado, quando $\alpha < 0$, por exemplo, o metamagneto Heisenberg RbMnF_3 que tem $\alpha \simeq -0.14$, o calor específico não

diverge em $T = T_c$, porém continua com um comportamento assintótico na forma

$$c_o(t) \simeq c_o(0) + A_{\pm} |t|^{-\alpha} \quad (1.23)$$

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

$$c_o(t) \simeq -0.4945 \ln |t| \quad (1.24)$$

Finalmente, quando o calor específico sofre uma descontinuidade em $T = T_c$ temos também $\alpha = 0(\text{desc.})$, 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 S_i^z 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:

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) $d_l = 2$.

i) $2 < d < 4$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{d-4}{d-2} \\ \beta = 1/2 \\ \gamma = \frac{2}{d-2} \\ \delta = \frac{d+2}{d-2} \\ \nu = \frac{1}{d-2} \\ \eta = 0 \end{array} \right. \quad (1.25)$$

ii) $d=4$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_o(t) \simeq \frac{|t|}{\ln(1/|t|)}, H = 0 \\ \chi_o(t) \simeq \frac{|t|^{-1}}{\ln(1/|t|)} \\ c_o(t) \simeq \frac{|t|}{\ln(1/|t|)} \\ m_c(H) \simeq (H \ln H)^{1/3}, t = 0 \end{array} \right. \quad (1.26)$$

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

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.[57]).

Os expoentes críticos obtidos via aproximação de campo médio (MFA) são universais, independentemente assim 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

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 I.1: Valores teóricos e experimentais dos expoentes críticos, $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \nu, \eta$.

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.

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

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). Isto ocorre também no modelo de Ising antiferromagnético na rede fcc (frustrado).

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 da água. Este modelo, solúvel exatamente[46], tem uma linha crítica no diagrama de fase definido por um parâmetro (μ) na qual os expoentes críticos variam continuamente, isto é, $\alpha = 2 - \frac{\pi}{\mu}$, $\beta = \frac{\pi}{16\mu}$ 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[58] verificou que próximo da criticalidade a parte singular da energia livre é uma função homogênea generalizada do tipo:

$$g_{\text{sing}}(\lambda^{a_t} t, 0) = \lambda g_{\text{sing}}(t, 0), \quad (1.27)$$

onde $a_t = 1$ e λ é um parâmetro arbitrário. Diante deste cenário, Widom assumiu que de uma maneira geral, para sistemas que sofrem transição de fase de segunda ordem 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

$$g_{\text{sing}}(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_H} H) = \lambda g_{\text{sing}}(t, H). \quad (1.28)$$

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,

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1-a_H}{a_t} \\ \gamma = \frac{2a_H-1}{a_t} \\ \delta = \frac{a_H}{1-a_H} \\ \alpha = \frac{2a_t-1}{a_t} \end{array} \right. \quad (1.29)$$

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)[45]. Desta maneira, diversas metodologias de GR foram formuladas[59] para se obter os expoentes a_t e a_H , conseqüentemente, todos os outros expoentes críticos são diretamente obtidos.

1.5 Noções gerais sobre magnetismo diluído

1.5.1 Aspectos básicos de desordem

Os sólidos encontrados na natureza, ou mesmo àqueles sintetizados em laboratórios, apresentam na maioria das vezes algum grau de impurezas ou imperfeições quando comparados com uma estrutura cristalina perfeita, caracterizando assim a desordem. De uma maneira geral, num sólido, podemos estabelecer três tipos de desordem[57], vejamos:

Desordem substitucional

Nela os átomos do elemento A num cristal perfeito é substituído por um outro do tipo B, na hipótese de não haver nenhum distúrbio na rede cristalina, formando uma liga do tipo A_pB_{1-p} (onde p é a concentração de átomo A). Este fenômeno, o qual ocorre para muitos elementos

diferentes em metais, semicondutores e cristais iônicos é de grande importância na metalurgia e em outros campos da ciência dos materiais. A mais simples suposição que se pode fazer quanto a distribuição dos átomos do tipo B é que ela seja aleatória nos sítios da rede cristalina. No entanto, tal suposição da independência estatística da ocupação dos sítios é não realística, por causa dos termos de interação na energia coesiva, isto é, a energia livre do sistema depende da distribuição dos átomos do tipo B em relação aos átomos do tipo A e vice-versa. A impureza substitucional pode também ser um ponto de defeito da rede, tal como uma vacância. Embora fisicamente não é possível colocar uma alta concentração de vacâncias ao acaso num sólido cristalino, tem-se usado isto como um modelo rudimentar de uma fase fluida.

Desordem topológica

Neste caso, o arranjo atômico não é uma rede ordenada, no entanto algumas propriedades do material, tais como a distribuição da carga em cada sítio, satisfazem a relação $F(\vec{r} + \vec{R}_i) = F(\vec{r})$, onde \vec{R}_i refere-se à posição do núcleo do átomo i no espaço real.

Desordem contínua

Este é o caso mais alto de desordem, nela a distribuição dos potenciais atômicos é totalmente aleatória.

Dentre as desordem acima mencionadas, nos deteremos a estudar o caso da desordem substitucional em sistemas magnéticos, denotado na literatura por um material magnético diluído. Dependendo da concentração de átomos não-magnéticos, a mistura pode atingir um limite em que a impureza pode predominar e a ordem magnética do sistema diluído é destruída. Quanto a distribuição de átomos na rede cristalina podemos distinguir dois tipos: a) temperada (*quenched*), onde os átomos magnéticos e não magnéticos situam-se ao acaso nos sítios de uma rede cristalina, isto é, a probabilidade que um dado sítio esteja ocupado por um spin é independente de outras ocupações e permanece constante; b) Recozida (*annealed*), no qual a probabilidade de distribuição dos átomos magnéticos é governando pela mecânica estatística e varia com a temperatura e o campo magnético (e outros parâmetros macroscópicos-vínculos), geralmente os sítios são ocupados de tal forma que a energia livre seja mínima.

A natureza da desordem pode também ser classificada em dois tipos: a desordem por **ligações** (*bond*), onde ligações magnéticas conectando sítios vizinhos são quebradas por introdução de algum tipo de íon diamagnético que neutraliza o *overlap* das funções da onda entre

os sítios (destruição do *exchange*) (ver figura 1.6), por exemplo, o composto $\text{Co}(\text{S}_p\text{Se}_{1-p})_2$, no qual os átomos de cobalto (Co) interagem entre si via os átomos de enxofre (S) e selênio (Se) .

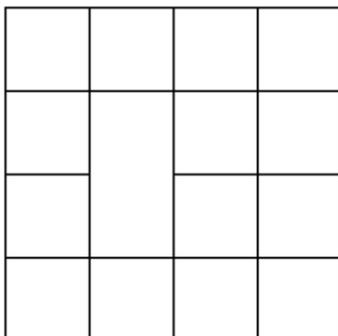


Figura 1.6: Desordem com remoção de uma ligação

Outro tipo que temos é a desordem por **sítios (*site*)**, onde átomos magnéticos são substituídos por não magnéticos (ver figura 1.7), como exemplo temos vários compostos, tais como $\text{Mn}_p\text{Zn}_{1-p}\text{F}_2$, $\text{Rb}_2\text{Mn}_p\text{Fe}_{1-p}\text{F}_4$, $\text{Fe}_p\text{Mg}_{1-p}\text{Cl}_2$, $\text{Rb}_2\text{Co}_p\text{Mg}_{1-p}\text{F}_4$, $\text{K}_2\text{Mn}_p\text{Fe}_{1-p}\text{F}_4$, etc.

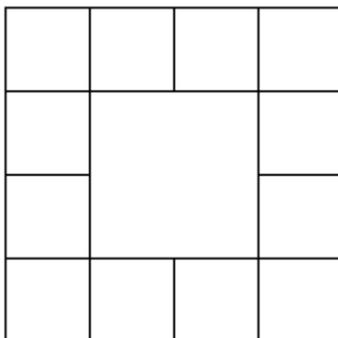


Figura 1.7: Desordem com remoção de um sítio

A grande motivação de se estudar sistemas desordenados, reside no fato de ter se tornado possível controlar, de maneira adequada, as propriedades físicas dos materiais através de várias técnicas de dopagem de defeitos. No estudo das propriedades magnéticas de sistemas diluídos,

o maior interesse tem sido dado ao estudo do comportamento da temperatura crítica como uma função da concentração de íon magnético. Fisicamente, esperamos que a medida que diminuimos a concentração, a ordem magnética é gradativamente enfraquecida com a introdução de cada vez mais íons não-magnéticos sobre a rede cristalina.

Estudos teóricos da magnetização em sistemas ferromagnéticos diluídos começaram no início da década de 60 com os trabalhos pioneiros de Sato, Arrott e Kikuchi[60], Elliott[61] e Smart[62]. Até então os resultados para estudar estes sistemas diluídos eram obtidos via aproximação de campo médio (MFA), onde foi obtido uma temperatura crítica proporcional à concentração p , isto é,

$$\frac{k_B T_c}{J} = zp, \quad (1.30)$$

onde z é o número de coordenação. O resultado obtido por MFA prediz, erroneamente, um valor para a temperatura crítica mesmo para pequenas concentrações de átomos magnéticos ($p \ll 1$), o que é contrário à intuição e aos resultados experimentais. Espera-se que para baixas concentrações a desordem é estabelecida e resultados experimentais indica que existe uma concentração crítica (p_c) na qual para $p \leq p_c$ temos $T_c(p) = 0$.

Teoricamente, usamos para estudar diluição por sítio em sistemas localizados (desordem temperada ou *quenched*) um Hamiltoniano, por simplicidade o modelo de Ising, que é dado por

$$\mathcal{H}_S = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_i \epsilon_j S_i S_j \quad (1.31)$$

onde S_i é a variável de spin do sítio i , e ϵ_i é a variável aleatória relacionada com a desordem no sítio i , que pode assumir valores 0 ou 1 implicando em

$$\langle \epsilon_i \rangle_c = p \quad (1.32)$$

onde $\langle \dots \rangle_c$ denota a média configuracional obtida através de uma certa distribuição de probabilidade $\mathcal{P}(\epsilon_i)$, p é a concentração de íon magnético e J a interação de troca.

Do ponto de vista teórico, resultados rigorosos de expansão em séries[63] mostram que a concentração crítica p_c independe da simetria do Hamiltoniano, ou seja, $p_c(\text{Ising}) = p_c(\text{Heisenberg})$, sendo, portanto, uma propriedade topológica da rede. No material diluído, a ocorrência de or-

dem magnética de longo alcance e transições de fase dependem da existência de um aglomerado (*cluster*) de tamanho infinito, e que a existência de tal *cluster* em função da concentração magnética é um problema puramente geométrico, e esperamos, assim, a dependência puramente topológica para o valor de p_c . Este aspecto geométrico na destruição do cluster infinito como uma função da concentração p (sítio ou ligação) é conhecido como **percolação**, e foi mostrado[64] que a concentração de percolação p_c corresponde exatamente ao mesmo valor da concentração crítica obtida em $T = 0$ do sistema diluído. Um resultado importante demonstrado na teoria de percolação[65], é que a concentração de ligações (p_c^b) não pode exceder à de sítios (p_c^s), isto é, $p_c^b \leq p_c^s$. Valores numéricos de p_c para percolação em várias redes estão especificados na Tabela 1-2 (ver Ref.[57]). Com exceção de um pequeno número de resultados exatos para redes bidimensionais estes valores foram obtidos através de cálculos laboriosos de computação, tais como expansão em séries, simulação de Monte Carlo, etc.

	Número de coordenação	Fração de agrupamento	$\mathbf{p_c^b}$	$\mathbf{p_c^s}$
Redes	z	n	$\mathbf{p_c^b}$	$\mathbf{p_c^s}$
hexagonal	3	0.61	0.653	0.70
quadrada	4	0.79	0.50	0.59
triangular	6	0.91	0.347	0.50
sc	6	0.52	0.25	0.31
bcc	8	0.68	0.18	0.24
fcc	12	0.74	0.12	0.20

Tabela I.2: Valores teóricos das concentrações de percolação por sítio e ligação em diversas topologias de redes

Uma desordem por sítio tipo *quenched* acontece quando a média configuracional independe da média térmica que pode ser simulada (aproximação) pela distribuição de probabilidade $\mathcal{P}(\epsilon_i)$. Para o caso mostrado na Eq.(1.32), é comum definir a seguinte distribuição bimodal:

$$\mathcal{P}(\epsilon_i) = (1 - p)\delta(\epsilon_i) + p\delta(\epsilon_i - 1) \quad (1.33)$$

essa é a situação mais usual para magnetos diluídos reais.

Apesar da concentração crítica independer do modelo, a curva crítica $T_c(p)$ vai ser sensivelmente afetada pelo tipo de simetria do Hamiltoniano usada para descrever o sistema. Por exemplo, para concentração $p_c < p < 1$, devido a forte anisotropia do spin numa única di-

reção, para uma rede 3d (por exemplo), o comportamento de $T_c(p)$ do modelo de Ising é maior do que o caso do modelo XY, e este por sua vez superior ao modelo de Heisenberg, isto é, $T_c^I(p) > T_c^{XY}(p) > T_c^H(p)$. Na região de baixas temperaturas (ou ao redor da concentração de percolação p_c), Stauffer[66] e Lubensky[67] mostraram que $T_c(p)$ para os modelos de Heisenberg e XY 3d decaem a zero segundo uma lei de potência na variável $p - p_c$, enquanto para o modelo de Ising temos uma lei logarítmica³, ou seja,

$$\begin{cases} T_c^{H,XY}(p) \approx (p - p_c)^{1/\phi_{H,XY}} \\ T_c^I(p) \approx \frac{1}{\ln(\frac{1}{p-p_c})}, \end{cases} \quad (1.34)$$

onde $\phi_{H,XY} = \frac{\nu^{XY,H}}{\nu_p} < 1$ é o expoente de *crossover* (para o modelo de Ising temos $\phi_I = \frac{\nu^I}{\nu_p} = 1$).

Devido as formas assintóticas diferentes, Eq.(1.34), temos que para os modelos XY e Heisenberg a declividade da curva $T_c(p)$ em $p = p_c$ é finita (i.e., $\left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=p_c} > 0$), enquanto para o modelo de Ising é infinita (i.e., $\left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=p_c} \rightarrow \infty$). A partir da linha crítica em torno de $p = 1$, podemos analisar como $T_c(p)$ varia com a introdução de pequenas quantidades de impurezas não magnéticas, definindo então a grandeza

$$S_1 = \frac{1}{T_c(1)} \left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=1}, \quad (1.35)$$

que depende do tipo de diluição e topologia da rede. Por exemplo, para o modelo de Ising numa rede quadrada[57] temos $S_1 = 1.349$ e 1.20 para os casos de diluição por ligação e sítio, respectivamente.

³Analisando o aspecto geométrico de uma rede 3d, temos que quando $p \rightarrow p_c$ o comprimento de correlação diverge segundo uma lei de potência

$$\xi_p \simeq (p - p_c)^{-\nu_p} (T = 0),$$

onde ν_p é o expoente crítico geométrico (independe do modelo de spins). Vamos agora localizar-nos na concentração de percolação e diminuir gradativamente a temperatura à zero, segundo uma trajetória na fase desordenada. Para os modelos XY e Heisenberg, o comprimento de correlação térmico será expresso por

$$\xi_{XY,H} \simeq T^{-\nu^{XY,H}} (p = p_c)$$

onde $\nu^{XY,H}$ é o expoente crítico térmico. Por outro lado, em $p = p_c$ para o modelo de Ising, o comprimento de correlação tem um comportamento assintótico do caso de uma rede 1d, ou seja,

$$\xi_I \simeq \exp(- - 2J/k_B T) (p = p_c)$$

No ponto crítico $p = p_c$ e $T = 0$ esperamos que ambos os comprimentos de correlações coincidam (i.e., $\xi_p = \xi$), justificando assim os comportamentos assintóticos dados pela Eq.(1.34)

O expoente crítico $\nu(p)$ associado a divergência do comprimento de correlação ao longo da linha crítica $T_c(p)$ (i.e., $\xi(T, p) \simeq [T - T_c(p)]^{-\nu(p)}$) para um dado modelo magnético não é em geral igual ao seu limite puro $\nu(1)$. O efeito da diluição pode afetar a classe de universalidade do sistema. Resultado exato no modelo de Ising numa rede quadrada (2d)[68, 69] tem indicado que $\nu(p) = \nu(1)$, mostrando que a aleatoriedade nas ligações não afeta a classe de universalidade. Para rede tridimensional não disponibilizamos de resultados exatos, mas argumentos fenomenológicos (conhecido como critério de Harris)[70] têm indicado que, se o expoente crítico do calor específico no limite puro de um modelo é negativo ($\alpha(1) < 0$) temos, para pequenas concentrações de defeitos ($p \simeq 1$), a igualdade entre os expoentes críticos $\nu(p) = \nu(1)$, que correspondem aos casos dos modelos XY e Heisenberg (ver Tabela 1-1). Para o modelo de Ising 3d, que segundo os resultados da Tabela 1-1 $\alpha > 0$, a partir do critério de Harris teremos $\nu(p) \neq \nu(1)$. Watson[71] tem mostrado, ainda, que para este modelo de Ising 3d $\alpha(p) = \alpha(1) + 1$, $\beta(p) = \beta(1) + 1$ e $\gamma(p) = \gamma(1) + 1$.

Por outro lado, para o caso da desordem por sitio do tipo *annealed* acontece quando calcula-se a média da variável de desordem $\{\epsilon_i\}$ da mesma forma que as das variáveis de spin $\{S_i\}$, isto é, obtém-se através do fator de Gibbs.

$$\rho \propto \exp \left[-\beta(\mathcal{H}_S - \mu \sum_i \epsilon_i) \right] \quad (1.36)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e o potencial químico μ é a média de cada variável ϵ_i , ou seja, é a própria concentração p .

É também necessário distinguir entre desordem por sítio e por ligação (substituição), sendo possível, em princípio, que ambas as situações serem aplicadas para os casos *quenched* e *annealed*.

Para o caso da desordem magnética *quenched* por ligação, a forma típica do Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H}_B = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{ij} S_i S_j \quad (1.37)$$

onde a variável de desordem ϵ_{ij} está agora associada com as ligações (de troca) e apresenta a seguinte distribuição de probabilidade

$$\mathcal{P}(\epsilon_{ij}) = (1 - p)\delta(\epsilon_{ij}) + p\delta(\epsilon_{ij} - 1) \quad (1.38)$$

sendo p a concentração da ligação.

Para o caso de diluição por ligação do tipo *annealed* o Hamiltoniano continua sendo dado pela Eq.(1.37), porém as médias tanto das variáveis de spin como as de desordem são dadas pelo fator de Gibbs.

$$\rho \propto \exp \left[-\beta(\mathcal{H}_B - \mu \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{ij}) \right] \quad (1.39)$$

Podemos ver claramente que a desordem do tipo *annealed* em diferentes sítios não são independentes. Sistemas que apresentam desordem do tipo *annealed* e *quenched* são bem diferentes partindo do ponto de análise quanto de propriedades, uma delas que vale a pena salientar é a seguinte: Desordem do tipo *annealed* não é comumente achada em sistemas magnéticos reais, desde que a energia magnética não seja um fator preponderante que determine a desordem configuracional. Tipicamente sistemas diluídos por sítio *annealed* não têm mostrado o efeito da percolação⁴. Isto deve-se a desordem configuracional dada pela Eq. (1.36) ser energeticamente favorável para um valor não nulo da variável aleatória ϵ_i de um dado agregado, existindo sempre ilhas infinitas para $p > 0$ prevalecendo assim a ordem magnética. Para o caso da desordem *annealed* por ligação, temos a presença do efeito de percolação, onde soluções exatas foram obtidas para o modelo de Ising 2d , e corresponde teoricamente a tratar o caso de uma rede aleatoriamente decorada, e obtém valores de p_c diferentes do caso da diluição *quenched* por ligação, por exemplo, para a rede triangular *annealed* e *quenched* temos $p_c = 0.3522$ e 0.3473 , respectivamente.

1.5.2 Sistemas magnéticos com interações competitivas

O estudo de sistemas magnéticos com interações competitivas surgiu inicialmente com a descoberta experimental (principalmente através da técnica de espalhamento de nêutrons) de estruturas magnéticas espacialmente moduladas, com configurações mais complexas que os casos

⁴Existência de uma concentração crítica abaixo da qual a ordem magnética é destruída, ou seja, destruição de um aglomerado infinito ou equivalentemente no magnetismo pela destruição da ordem de longo-alcance.

antiferromagnéticos e ferrimagnéticos[72, 73, 74].

Do ponto de vista teórico, a origem dessas estruturas magnéticas moduladas está na combinação de dois efeitos contrários: cooperação e competição[74]. A cooperação tende a levar o sistema magnético, no regime de baixas temperaturas, a assumir uma configuração simples como a ferromagnética, ou a antiferromagnética. Por sua vez a competição, que pode surgir de várias maneiras, tais como: presença simultânea de interações ferromagnéticas ($J > 0$) e antiferromagnéticas ($J < 0$), aleatoriedade na distribuição espacial dos momentos magnéticos e/ou distribuição aleatória de interações de intercâmbio (em intensidade e em sinal), diluição, combinação simultânea destes mecanismos, etc, pode, em determinadas circunstâncias fazer com que as configurações magnéticas simples não minimizem mais a energia do sistema, havendo a necessidade do aparecimento de estruturas moduladas, as quais podem apresentar aspetos bastante complexo.

Entre esses aspetos, estão o aparecimento de fases moduladas incomensuráveis com o parâmetro de rede, o surgimento de pontos multicríticos, um número muito grande de estados metaestáveis (como é o caso dos vidros de spin [75]), fases reentrantes, nas quais o sistema pode passar de uma fase desordenada para uma fase ordenada através da elevação da temperatura, fenómeno este pela primeira vez observado no sal de Rochelle, etc.

Por trás de todas essas manifestações está um efeito, primeiramente identificado por Toulouse [76], denominado de efeito de **frustração**. A frustração pode ser entendida como o conflito entre dois ou mais tipos de interações experimentadas simultaneamente por alguns spins do sistema. Tal conflito torna impossível a satisfação simultânea de todas as interações e o sistema desenvolve fases moduladas, nem sempre comensuráveis com a rede, para minimizar a energia.

Na proposta inicial de Toulouse, a frustração é uma propriedade espacial de uma distribuição aleatória de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Esse conceito de frustração foi mais tarde generalizado por Anderson [77] para levar em conta a possibilidade de variação aleatória de intensidade, alcance e sinal das interações e natureza dos spins.

Como um sistema frustrado não é capaz de atingir uma configuração que satisfaça inteiramente os seus vínculos, desenvolve uma multiplicidade de estados igualmente insatisfatórios. Por isso um sistema frustrado apresenta metaestabilidade, com efeitos de histerese e relaxação com dependência nas histórias térmicas e magnéticas da amostra.

À parte o enorme interesse desenvolvido nos últimos anos pelos vidros de spin, sistemas que têm suas propriedades fundamentalmente explicadas pelos efeitos de competição e frustração, outros tipos de sistemas e modelos com interações competitivas têm despertado as atenções dos pesquisadores, principalmente pelos seus aspectos controversos.

Modelos Decorados

Os modelos decorados de spins foram inicialmente introduzidos por Syozi [78] para determinar a temperatura de transição da rede Kagomé a partir do valor correspondente de T_c para rede *honeycomb* como segue na figura 1.8.

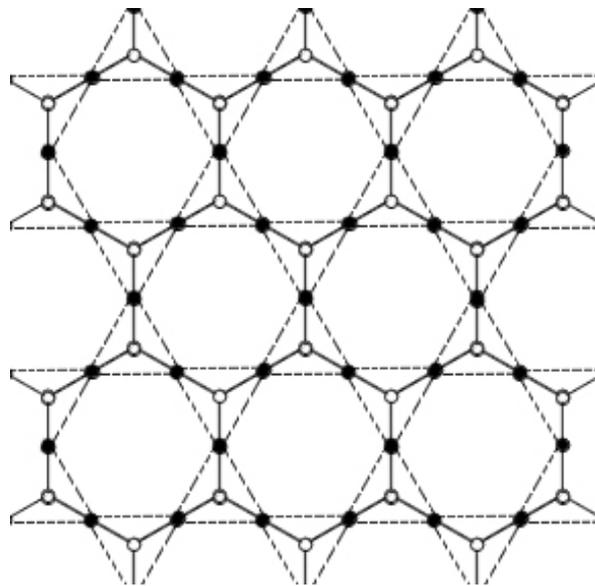


Figura 1.8: A rede Kagomé - - - construída por uma transformação estrela - triângulo a partir da rede *honeycomb*.

De um modo geral, um modelo decorado pode ser construído a partir de uma rede original qualquer (exemplo figura 1.9), sobre cujas ligações novos sítios são ocupados por outros spins (spins decoradores), (exemplo figura 1.10).

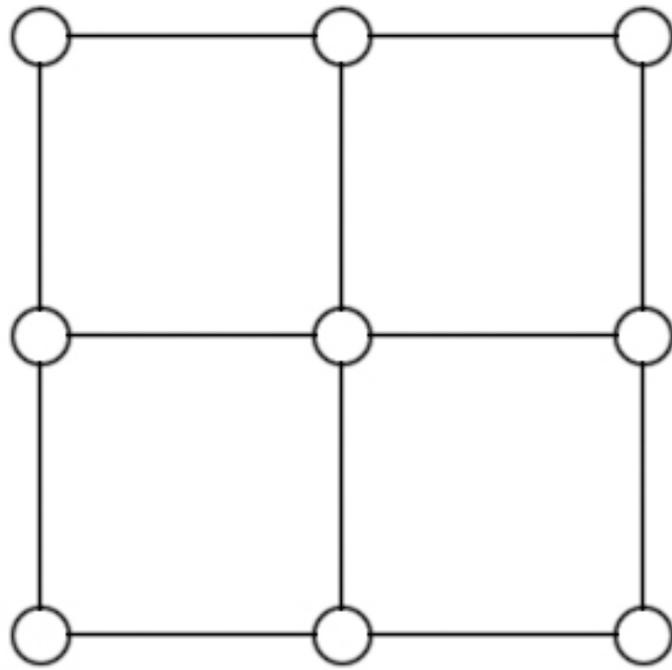


Figura 1.9: Rede original

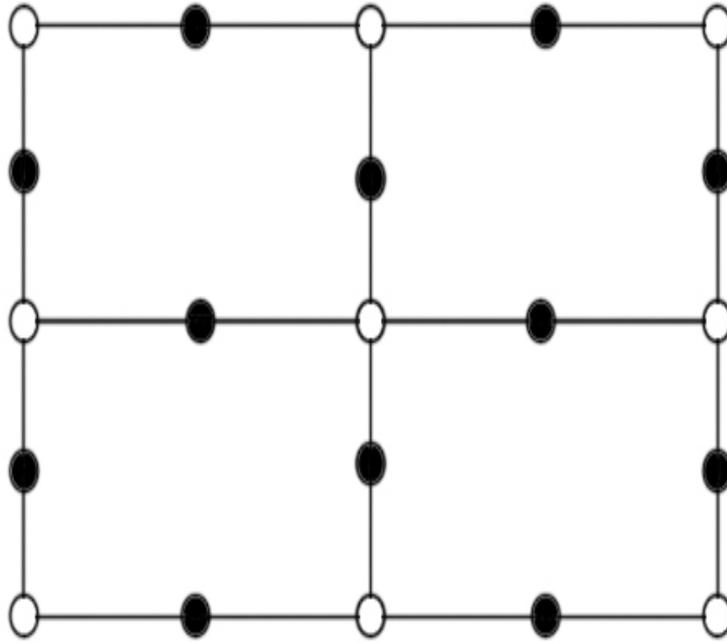


Figura 1.10: Rede Decorada. Os spins pretos são os decoradores.

Em 1954 Naya [79] estendeu o método para incluir os efeitos de um campo magnético externo, conseguindo obter uma expressão para a magnetização espontânea da rede Kagomé a partir da expressão equivalente para a rede *honeycomb*.

Os modelos decorados foram então largamente utilizados para estudar vários tipos de sistemas magnéticos, incluindo-se sistemas com interações competitivas. Para uma referência geral sobre modelos decorados ver [80].

1.6 Objetivos e conteúdo deste trabalho

O objetivo deste trabalho é discutir as propriedades termodinâmicas e diagramas de fases do modelo de Ising antiferromagnético quase-bidimensional aleatoriamente decorado utilizando a técnica do operador diferencial. Aplicaremos para desacoplar as equações de funções de correlações um desacoplamento tipo RPA (*random phase approximation*), usado muito nos formalismos das teorias de muitos corpos (função de Green dependente de dois tempos e temperatura,

por exemplo), que aqui denotaremos de teoria de campo efetivo em aglomerado finito. Em particular, e por simplicidade de cálculos, usaremos um aglomerado finito com um spin (denotamos de EFT-1). A principal motivação destes estudos é que este modelo simula qualitativamente algumas propriedades magnéticas dos compostos supercondutores de altas temperaturas formados por planos de CuO_2 , como, por exemplo, o composto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Rigorosamente falando, estes compostos na fase isolante ($x < 0.025$) é descrito por um Hamiltoniano de Heisenberg AF, mas por razão técnica (complexidade) iremos analisar apenas o caso da simetria Ising.

No capítulo II, discutiremos a técnica do operador diferencial numa aproximação de campo efetivo em aglomerado com um spin. A fim de ilustração, aplicaremos este formalismo para estudar o diagrama de fase no plano T versus p do modelo de Ising diluído *quenched* por ligação e sítio numa rede quadrada.

No capítulo III, apresentaremos inicialmente o modelo de Ising antiferromagnético aleatoriamente decorado na presença de um campo magnético externo (axial) numa rede cúbica anisotrópica. As propriedades termodinâmicas (magnetização *staggered*, magnetização total, susceptibilidade *staggered*, susceptibilidade total, energia interna e calor específico) e diagramas de fases (T versus p , T versus H e T versus α , onde α é o parâmetro de frustração) serão obtidas via teoria de campo efetivo em aglomerado com um spin (EFT-1).

Finalmente, no capítulo IV apresentaremos as conclusões da dissertação e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo II

Teoria de Campo Efetivo

2.1 Considerações Gerais

O estudo das propriedades termodinâmicas, como também da criticalidade, de modelos magnéticos é de grande interesse para a comunidade científica, uma vez que materiais magnéticos são importantes para o desenvolvimento tecnológico.

O tratamento teórico dado aos diversos modelos magnéticos é feito por um ramo da física conhecida como mecânica estatística. O ponto de partida para calcular as propriedades termodinâmicas, usando este formalismo no *ensemble* canônico, é o cálculo da função de partição, definida por

$$\mathcal{Z} = Tr [\exp(-\beta\mathcal{H})] \quad (2.1)$$

onde Tr representa a funcional traço, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta) e \mathcal{H} o Hamiltoniano que descreve o sistema.

Analisando a Eq.(2.1), observa-se que nem sempre é possível calcular o traço da exponencial de uma matriz, que é por sinal um dos maiores obstáculos no tratamento teórico destes tipos de sistemas. A solução, nem sempre trivial, é diagonalizar a matriz \mathcal{H} , e daí reescrever a função de partição

$$\mathcal{Z} = \sum_{i=1}^n \exp(-\beta\lambda_i) \quad (2.2)$$

onde λ_i ($i = 1, 2, \dots, p$) são os autovalores da matriz \mathcal{H} . Para o caso do modelo de Ising com

dois estados numa rede com N spins, $p = 2^N$, e como iremos estudar no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) então teremos de calcular infinitos autovalores desta matriz!

Em função do somatório realizado em \mathcal{Z} ser infinito, poucos modelos apresentam solução exata (por exemplo, o modelo de Ising $2d$ sem campo), sendo importante então o desenvolvimento de métodos aproximados que procure obter a termodinâmica dos mais variados modelos.

Estudar as propriedades de modelos estatísticos com interações competitivas e que apresentam frustração é extremamente complexo, mesmo utilizando simulação de Monte Carlo, devido principalmente a existência de degenerescência no sistema. Estudar estes modelos são bastante motivante, principalmente por ser capaz de surgir novos ordenamentos magnéticos (superantiferromagnetismo, vidro de spin, estados modulados, etc) e fenômenos (reentrância, pontos multicríticos, etc). Portanto, fica inevitável para o tratamento teórico destes modelos o uso de métodos aproximativos[62].

A seguir, descreveremos a teoria de campo efetivo (EFT) em aglomerado finito, acoplada com a técnica do operador diferencial, para estudar modelos de spins simulados por um dado Hamiltoniano \mathcal{H} .

A principal característica de uma substância ferromagnética é apresentar uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c). Acima desta temperatura o sistema sofre mudança na sua magnetização espontânea, indo a zero para $T \geq T_c$. O parâmetro, então, que mede a ordem do sistema (ordem de longo alcance) é o valor médio da magnetização por spin $m = \langle S_i \rangle$ (onde $m = \frac{M}{N}$, M é a magnetização do sistema e N o número de partículas). Para uma substância com interação antiferromagnética, o parâmetro de ordem agora será a magnetização média de uma dada sub-rede (spin up \uparrow ou down \downarrow), ou a diferença entre as respectivas magnetizações.

Contrário ao sistema ferromagnético, a presença de campo externo nos modelos antiferromagnéticos induz transição de fase e surgimento de diversos pontos multicríticos. A função resposta à presença do campo magnético externo conhecido como susceptibilidade magnética, no composto ferromagnético apresenta uma singularidade na temperatura de Curie (T_c) quando o campo é nulo, enquanto no composto antiferromagnético este é um ponto de *máximo* (descontinuidade) na temperatura de Néel $T_N(H)$. O campo magnético num composto ferromagnético destrói a transição de fases, e conseqüentemente nenhuma singularidade nem descontinuidade

são observadas nas suas propriedades termodinâmicas. No composto antiferromagnético, a presença de campo externo baixo (menor que um certo valor crítico H_c) não destrói a ordem antiferromagnética (AF), mais a medida que H cresce o valor de $T_N(H)$, onde observamos a transição de fase, decresce, e dependendo da simetria do Hamiltoniano esta temperatura crítica pode terminar no ponto multicrítico (existência de mais de uma fase magnética ou linha crítica, como por exemplo, ponto crítico, bicrítico, etc) (ver Ref.[82] para detalhes)

Como já foi citado anteriormente, os cálculos exatos de problemas em modelos estatísticos são bem restritos, levando assim ao desenvolvimento de técnicas aproximativas para contornar essas dificuldades [62]. Podemos destacar, por exemplo, as simulações de Monte Carlo e expansão em séries como os mais precisos métodos para tratamento de modelos estatísticos. Porém, estes métodos rigorosos quando aplicados a modelos mais complexos (por exemplo, presença de frustração) têm mostrado ser bastante inviável, devido principalmente ao elevado tempo computacional para se obter as grandezas de interesse. Originaram-se então, outras propostas utilizando como parâmetros de comparação resultados de modelos solúveis. Um desses métodos propostos é a teoria de campo efetivo (EFT) aliada à técnica do operador diferencial, que apresenta resultados qualitativamente satisfatórios, e foi proposta anos atrás por Honmura e Kaneyoshi [83], para estudar o modelo de Ising.

No *ensemble* canônico, a média térmica de uma dada grandeza A é calculada por

$$\langle A \rangle = \frac{Tr [A \exp (-\beta \mathcal{H})]}{\mathcal{Z}} \quad (2.3)$$

onde \mathcal{Z} é dada pela Eq.(2.1).

Considerando \mathcal{H} um Hamiltoniano de um sistema com N partículas interagentes, então é sempre possível separar o sistema em duas partes: uma representando o aglomerado (*cluster*) finito Ω com $n < N$ spins que descreve as interações dentro deste e sua vizinhança, e a parte restante Ω' não possuindo spins deste aglomerado, conforme esquematizamos na figura 2.1.

Assim sendo, podemos reescrever o Hamiltoniano total \mathcal{H} na forma fatorada

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\Omega + \mathcal{H}'_{\Omega'} \quad (2.4)$$

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

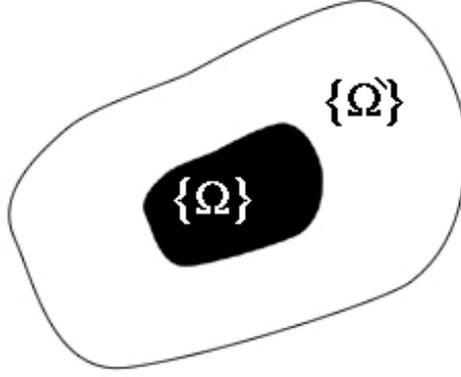


Figura 2.1: Representação esquemática de um sistema com N partículas.

(Ω') que não possui spins do aglomerado Ω .

Seja $\mathcal{O}(\Omega)$ uma função de variáveis dentro do aglomerado Ω . Caso \mathcal{H}_Ω e $\mathcal{H}'_{\Omega'}$ comutem, isto é, $[\mathcal{H}_\Omega, \mathcal{H}'_{\Omega'}] = 0$, o traço da Eq.(2.1) pode ser efetuado em dois passos: primeiramente o traço sobre o aglomerado finito Tr_Ω e em seguida sobre os spins da vizinhança não pertencentes ao aglomerado Ω , que é denotado por $Tr_{\Omega'}$.

O valor médio da grandeza $\mathcal{O}(\Omega)$, segundo a definição 2.3, pode ser reescrita por

$$\langle \mathcal{O}(\Omega) \rangle = \frac{Tr_{\Omega'} Tr_\Omega \{ \mathcal{O}(\Omega) \exp(-\beta [\mathcal{H}_\Omega + \mathcal{H}'_{\Omega'}]) \}}{Tr_{\Omega'} Tr_\Omega \{ \exp(-\beta [\mathcal{H}_\Omega + \mathcal{H}'_{\Omega'}]) \}} \quad (2.5)$$

Ao assumirmos que \mathcal{H}_Ω e $\mathcal{H}'_{\Omega'}$ comutem entre si, temos que a Eq.(2.5) ficará

$$\langle \mathcal{O}(\Omega) \rangle = \frac{Tr_{\Omega'} [\exp(-\beta \mathcal{H}'_{\Omega'})] Tr_\Omega [\mathcal{O}(\Omega) \exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]}{Tr_{\Omega'} [\exp(-\beta \mathcal{H}'_{\Omega'})] Tr_\Omega [\exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]} \quad (2.6)$$

Agora, multiplicando a Eq.(2.6) por um fator de unidade $\frac{Tr_\Omega [\exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]}{Tr_\Omega [\exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]}$ e combinando adequadamente mediante as propriedades da separação do traço e do Hamiltoniano, obtemos

$$\langle \mathcal{O}(\Omega) \rangle = \frac{1}{Z} Tr \left\{ \exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega) \frac{Tr_\Omega [\mathcal{O}(\Omega) \exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]}{Tr_\Omega [\exp(-\beta \mathcal{H}_\Omega)]} \right\} \quad (2.7)$$

Comparando a Eq.(2.7) com a definição (2.3), temos que o valor médio de $\mathcal{O}(\Omega)$ fica reduzido

ao cálculo parcial no aglomerado finito, ou seja

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

Desta forma podemos identificar as porções do sistema que pertencem ao aglomerado e as que não pertencem, assim podemos derivar uma identidade muito importante sobre correlações, que nos será muito útil mais adiante dada por

$$\langle A(\Omega') \mathcal{O}(\Omega) \rangle = \left\langle A(\Omega') \frac{Tr_{\Omega} [\mathcal{O}(\Omega) \exp(-\beta\mathcal{H}_{\Omega})]}{Tr_{\Omega} [\exp(-\beta\mathcal{H}_{\Omega})]} \right\rangle \quad (2.9)$$

onde $\mathcal{O}(\Omega)$ ($A(\Omega')$) representa qualquer operador pertencente (não) ao aglomerado Ω .

A Eq.(2.8) é exata para sistemas clássicos, pois neste limite as variáveis de spin presentes no Hamiltoniano comutam. Por outro lado, para modelos descritos por Hamiltonianos quânticos, a Eq.(2.8) não é mais exata uma vez que $[\mathcal{H}_{\Omega}, \mathcal{H}'_{\Omega'}] \neq 0$. Para modelos quânticos, Sá Barreto e Fittipaldi [84] aplicaram a Eq.(2.8) de forma aproximada no modelo de Ising com campo transversal.

2.2 Modelo de Ising Puro

Para facilitar a compreensão, consideremos, por simplicidade, o modelo de Ising com dois estados (spin $\frac{1}{2}$) na ausência de campo externo, que é descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

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

onde J ($J > 0$ e $J < 0$ correspondem aos sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente) é o parâmetro de interação de troca, $\sigma_i = \pm 1$ denota as variáveis de spin e $\langle i,j \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos numa rede de Bravais.

Considerando um aglomerado com apenas um spin, podemos reescrever o Hamiltoniano (2.10) na forma

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

onde $\vec{\delta}$ representa o vetor primeiros vizinhos ao redor do spin σ_1 . Para obtermos a expressão

da magnetização $m = \langle \sigma_1 \rangle$, substituímos a Eq.(2.11) na identidade Eq.(2.9) obtendo

$$m = \langle \sigma_1 \rangle = \left\langle \frac{\text{Tr}_{\sigma_1} \left[\sigma_1 \exp \left(K \sigma_1 \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right) \right]}{\text{Tr}_{\sigma_1} \left[\exp \left(K \sigma_1 \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right) \right]} \right\rangle \quad (2.12)$$

onde $K = \beta J$, que depois de efetuar o traço, encontramos

$$m = \left\langle \tanh \left(K \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right) \right\rangle \quad (2.13)$$

onde a equação (2.13) ficou conhecida na literatura como identidade de Callen[85] e Suzuki[86], e foi deduzida de forma diferente usando o formalismo da função de Green dependente de dois tempos e temperatura. A identidade de Callen-Suzuki foi primeiramente usada para se obter funções de correlações e temperatura crítica do modelo de Ising 2d pelo método da expansão em séries de altas temperaturas[87]. Na mesma época, vários outros autores usaram esta identidade[88, 89, 90, 91].

A equação (2.13) é exata, mas envolve uma média da tangente hiperbólica com argumento contendo variáveis de spin. A aproximação usual de campo média (MFA), consiste em tomar a média no argumento, ou seja,

$$m \simeq \tanh \left\langle K \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right\rangle = \tanh (zKm) \quad (2.14)$$

que no limite $m \rightarrow 0$ encontramos $\frac{k_B T_C}{J} = z$. Para calcular as propriedades numa aproximação melhor que MFA usaremos a técnica do operador diferencial desenvolvida por Honmura e Kaneyoshi [83].

Seja $F(x)$ uma função analítica que admite ser escrita através de uma expansão em série de Taylor e $D_x = \frac{d}{dx}$ o operador diferencial, é possível mostrar a seguinte identidade:

$$\exp(\lambda D_x) F(x) = F(x + \lambda). \quad (2.15)$$

Definindo $F(x) = \tanh x$, a Eq.(2.13) ficará reescrita, usando a identidade dada pela

Eq.(2.15) na forma

$$m = \langle \sigma_1 \rangle = \left\langle \exp \left[\left(K \sum_{\vec{\delta}} \sigma_{1+\vec{\delta}} \right) D_x \right] \right\rangle F(x)|_{x=0} \quad (2.16)$$

Expandindo o somatório, ficaremos

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}}^z \exp \left[K \sigma_{1+\vec{\delta}} D_x \right] \right\rangle F(x)|_{x=0} \quad (2.17)$$

onde z é o número de coordenação da rede.

Agora utilizando a identidade de Van der Waerden para spins $\frac{1}{2}$ (dois estados), i.e., $\exp(A\sigma_i) = \cosh(A) + \sigma_i \sinh(A)$ ($\sigma_i = \pm 1$), a equação (2.17) ficará reescrita por

$$m = \left\langle \prod_{\vec{\delta}}^z \left(\alpha_x + \sigma_{1+\vec{\delta}} \beta_x \right) \right\rangle F(x)|_{x=0} \quad (2.18)$$

onde $\alpha_x = \cosh(KD_x)$ e $\beta_x = \sinh(KD_x)$.

Vamos desenvolver a equação (2.18) para uma rede quadrada ($z=4$) e consideramos por $\{\sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5\}$ os spins vizinhos a σ_1 , assim sendo

$$m = \langle (\alpha_x + \sigma_2 \beta_x) (\alpha_x + \sigma_3 \beta_x) (\alpha_x + \sigma_4 \beta_x) (\alpha_x + \sigma_5 \beta_x) \rangle F(x)|_{x=0}$$

que após usar a propriedade de simetria $\varphi_{par} F(x)|_{x=0} = 0$, ficaremos

$$m = A(K) \langle \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 \rangle + B(K) \langle \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 + \sigma_2 \sigma_3 \sigma_5 + \sigma_3 \sigma_4 \sigma_5 + \sigma_2 \sigma_4 \sigma_5 \rangle$$

ou usando simetria translacional,

$$m = 4A(K)m + 4B(K)\Gamma \quad (2.19)$$

onde $A(K) = (\alpha_x)^3 \beta_x \tanh(x)|_{x=0} = \frac{1}{8}(t_4 + 2t_2)$, $B(K) = \alpha_x (\beta_x)^3 \tanh(x)|_{x=0} = \frac{1}{8}(t_4 - 2t_2)$, $t_n = \tanh(nx)$ e $\Gamma = \langle \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 \rangle$.

Numa primeira aproximação (superior a MFA), usa-se o desacoplamento de Zernike [92]

expresso por

$$\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_n \rangle \simeq \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \dots \langle \sigma_n \rangle \quad (2.20)$$

onde $i \neq j \neq \dots \neq n$.

Aplicando a aproximação (2.20) na equação (2.19), ficaremos

$$m = \sqrt{\frac{1 - 4A(K)}{4B(K)}} \quad (2.21)$$

No limite $m \rightarrow 0$, obtemos a partir da equação (2.21) a temperatura crítica T_c resolvendo numericamente a expressão

$$A(K_c) = 1/4 \quad (2.22)$$

Obtendo da equação (2.22) $\frac{k_B T_c}{J} = 3.089$, que pode ser comparada com MFA $\frac{k_B T_c}{J} = 4.0$ e solução exata 2.269.

Para uma rede com número de coordenação arbitrário z , podemos aplicar o desacoplamento de Zernike na equação (2.18) ficando

$$m \simeq (\alpha_x + m\beta_x)^z F(x)|_{x=0} \quad (2.23)$$

no limite $m \rightarrow 0$, T_c é obtido por

$$A_1(K_c) = z (\alpha_x)^{z-1} \beta_x F(x)|_{x=0} = 1 \quad (2.24)$$

Por exemplo, para a rede cúbica simples ($z=6$) obtemos da equação (2.24) $\frac{k_B T_c}{J} = 5.073$ que pode ser comparada com resultados de Monte Carlo [?] $\frac{k_B T_c}{J} = 4.51$.

Outros tipos de desacoplamentos têm sido aplicados na equação (2.19). Por exemplo, Kaneyoshi e colaboradores [93] propuseram um desacoplamento em que se leva em consideração as flutuações dos spins ao redor de σ_1 na forma

$$\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + \lambda (\sigma_1 - \langle \sigma_1 \rangle) \quad (2.25)$$

onde λ representa uma reação (chamada de campo de reação de Onsager) de um spin devido a

presença do vizinho. Usando a aproximação (2.25), o valor da temperatura crítica apresenta o mesmo valor obtido usando a aproximação de Bethe-Pierls, ou seja,

$$\frac{k_B T_C}{J} = \frac{2}{\ln\left(\frac{z}{z-1}\right)} \quad (2.26)$$

Matematicamente falando, o que difere MFA de EFT é o tratamento exato dado às correlações. Nesta última aproximação, ou seja EFT, a relação cinemática de spin é tratada exatamente ($\sigma_i^2 = 1$), resultando assim na identidade de Van der Waerdan, enquanto que a MFA trata estas correlações de forma aproximada, i.e., $\langle \sigma_i^2 \rangle \simeq \langle \sigma_i \rangle^2$, o que induz conseqüentemente a erros nos resultados, para uma cadeia ($z = 2$) que é $T_c \neq 0$.

Todas as teorias de campo efetivo (MFA, EFT, por exemplo) têm em comum uma expressão auto-consistente para o parâmetro de ordem do tipo $m = \phi(m, T)$, e que ao redor da criticalidade os expoentes críticos são universais (clássicos) independentes da dimensão espacial (d) e da simetria do Hamiltoniano, contradizendo assim as experiências em compostos magnéticos (classe de universalidade). Dessa forma é bom termos em mente que, ambos são métodos aproximativos, ou seja, suas funções principais são tentar descrever, pelo menos de modo qualitativo, o comportamento dos sistemas analisados.

2.3 Modelo de Ising diluído

O modelo de Ising, em suas diversas formas, tem sido um dos problemas mais estudados na mecânica estatística nos últimos anos. Soluções rigorosas têm sido obtidas para modelos unidimensionais e certas redes bidimensionais [94]. Em redes tridimensionais o método mais rigoroso até o momento é a simulação de Monte Carlo [95].

Por outro lado, existem técnicas bem mais simples que fazem uma descrição qualitativa bastante razoável deste modelo, revelando-se satisfatória quando comparada com resultados experimentais. Uma delas foi proposta por Honmura e Kaneyoshi [83] em 1978 e 1979, que consistia em utilizar um operador diferencial como artifício matemático para tratar as variáveis de spin.

Anos atrás de Alcantara Bonfim e Fittipaldi [96], fazendo uso do operador diferencial, desenvolveram uma teoria que permite tratar de forma unificada o modelo de Ising diluído na

versão *site* e *bond*, no limite *quenched*, que já foram mencionados anteriormente no tópico magnetismo diluído. O método foi ilustrado em sua versão mais simples (desprezando as correlações) em uma rede hexagonal isotrópica, onde foram investigados o diagrama de fase e o calor específico[96]. Comparações com outros trabalhos [97] foram feitas, revelando a pertinência do método e o grau de confiabilidade da aproximação utilizada.

O objetivo desta seção é desenvolver o método acima mencionado para a rede quadrada, estudando porém somente seus diagramas de fase.

O Hamiltoniano para o modelo de Ising diluído depende da configuração particular em que os átomos magnéticos e não-magnéticos, ou ligações, estão distribuídos na rede. Na ausência de campo externo, o Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (2.27)$$

onde σ_i são variáveis de spin de Ising e $\langle i, j \rangle$ denota os primeiros vizinhos da rede.

No problema de diluição das ligações (*bonds*), podemos escrever $J_{ij} = J\epsilon_{ij}$ ($\epsilon_{ij} = 0, 1$ e $J > 0$), onde ϵ_{ij} é uma variável aleatória caracterizada pela distribuição de probabilidade

$$\mathcal{P}_B(\epsilon_{ij}) = p_b \delta(\epsilon_{ij} - 1) + (1 - p_b) \delta(\epsilon_{ij}) \quad (2.28)$$

onde p_b representa a probabilidade que uma interação magnética entre os spins i e j esteja presente ($\epsilon_{ij} = 1$), e $(1 - p_b)$ a probabilidade complementar ($\epsilon_{ij} = 0$). Isto quer dizer que na média p_b representa a concentração de ligações magnéticas na rede.

Para o problema de diluição por sítios (*sites*), temos $J_{ij} = J\epsilon_i \epsilon_j$ com ϵ_i e ϵ_j obedecendo uma lei de distribuição de probabilidade análoga aos dos ϵ_{ij} , ou seja

$$\mathcal{P}_S(\epsilon_i) = p_s \delta(\epsilon_i - 1) + (1 - p_s) \delta(\epsilon_i) \quad (2.29)$$

onde p_s representa a ocupação de um sítio por um átomo magnético ($\epsilon_i = 1$), e $(1 - p_s)$ por um átomo não magnético ($\epsilon_i = 0$), isto é, p_s na média é a concentração de átomos magnéticos na rede.

Como ponto de partida para se estudar a média estatística das grandezas de interesse será

a relação de Callen-Suzuki, que pode ser obtida diretamente da Eq.(2.9), fazendo $A(\Omega') = \{i\}$ e $B(\Omega) = \sigma_i$, obtendo

$$\langle \{j\} \sigma_i \rangle = \left\langle \{j\} \frac{\text{Tr} [\sigma_i \exp(-\beta\mathcal{H})]}{\text{Tr} [\exp(-\beta\mathcal{H})]} \right\rangle = \langle \{j\} \tanh(\beta E_i) \rangle \quad (2.30)$$

onde $\{j\}$ representa qualquer função das variáveis de Ising em sítios diferentes do sítio i e $E_i = \sum_j J_{ij} \sigma_j$ representa a energia de interação do spin i com seus vizinhos.

Da Eq.(2.30) obtemos, para o caso particular $\{j\} = 1$, o momento magnético médio de spin a seguinte expressão:

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \tanh(\beta E_i) \rangle \quad (2.31)$$

que é o caso geral da Eq.(2.13).

Para desenvolvermos cálculos, cujas aproximações são melhores que MFA utilizaremos a técnica do operador diferencial. Aplicando a Eq.(2.15) na Eq.(2.31), temos

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \exp(\beta E_i) \rangle \tanh(x)_{x=0} = \left\langle \prod_j \exp(K_{ij} \sigma_j D_x) \right\rangle \tanh(x)|_{x=0} \quad (2.32)$$

com $K_{ij} = \beta J_{ij}$.

Sabendo-se que $J_{ij} = J\epsilon_{ij}$ para o problema de diluição das ligações (*bonds*), e que $(\sigma_j)^{2n+1} = \sigma_j$, $(\sigma_j)^{2n} = 1$ e $(\epsilon_{ij})^n = \epsilon_{ij}$ ($\forall n \in Z$), podemos escrever a exponencial da Eq.(2.32) na forma

$$\exp(K_{ij} \sigma_j D_x) = 1 + \epsilon_{ij} \{-1 + \cosh(KD) + \sigma_j \sinh(KD)\} \quad (2.33)$$

então substituindo Eq.(2.33) na Eq.(2.32), ficamos com

$$\langle \sigma_i \rangle = \left\langle \prod_{j \neq i}^z [1 + \epsilon_{ij} \{-1 + \cosh(KD) + \sigma_j \sinh(KD)\}] \right\rangle \tanh(x)|_{x=0} \quad (2.34)$$

No problema de diluição dos sítios colocamos $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j$ nas equações equivalentes e obtemos

$$\langle \sigma_i \rangle = \left\langle \prod_{j \neq i}^z [1 + \epsilon_i \epsilon_j \{-1 + \cosh(KD) + \sigma_j \sinh(KD)\}] \right\rangle \tanh(x)|_{x=0} \quad (2.35)$$

Para o caso de uma rede quadrada, o número de primeiros vizinhos é $z = 4$. Ao desenvolver-

mos as Eqs. (2.34) e (2.35) estaremos obtendo uma expressão para uma configuração particular de átomos na rede. O valor mais provável de uma grandeza nesta equação seria então uma medida sobre todas as possíveis configurações do sistema. Para continuarmos iremos desacoplar totalmente as correlações entre os spins e usar o fato de que nosso modelo é *quenched* e, portanto, as leis de distribuição associadas com diferentes ligações e sítios são independentes entre si. No entanto, as relações de cinemática do spin são tratadas exatamente. Assim utilizando as distribuições de probabilidades Eqs.(2.28) e (2.29), temos para a média configuracional de ϵ_{ij}

$$\langle \epsilon_{ij} \rangle_c = \int \mathcal{P}_B(\epsilon_{ij}) \epsilon_{ij} d\epsilon_{ij} = \int [p_b \delta(\epsilon_{ij} - 1) + (1 - p_b) \delta(\epsilon_{ij})] \epsilon_{ij} d\epsilon_{ij} = p_b \quad (2.36)$$

analogamente

$$\langle \epsilon_i \rangle_c = \int \mathcal{P}_S(\epsilon_i) \epsilon_i d\epsilon_i = \int [p_s \delta(\epsilon_i - 1) + (1 - p_s) \delta(\epsilon_i)] \epsilon_i d\epsilon_i = p_s \quad (2.37)$$

A magnetização média reduzida devido ao caráter *quenched* do sistema é $m = \langle \langle \sigma_i \rangle \rangle_c$. Desta forma desprezando-se as correlações

$$\langle \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle \rangle_c \approx \langle \langle \sigma_i \rangle \rangle_c \langle \langle \sigma_j \rangle \rangle_c \langle \langle \sigma_k \rangle \rangle_c = m^3 \quad (2.38)$$

da Eq.(2.34) a magnetização para diluição das ligações fica

$$m_B = A(p_b, K) m_B + B(p_b, K) m_B^3 \quad (2.39)$$

ou

$$m_B = \sqrt{\frac{1 - A(p_b, K)}{B(p_b, K)}} \quad (2.40)$$

Analogamente, da Eq.(2.35), obtemos a magnetização para diluição dos sítios

$$m_S = p_s A(p_s, K) m_S + p_s B(p_s, K) m_S^3 \quad (2.41)$$

ou

$$m_S = \sqrt{\frac{1 - p_s A(p_s, K)}{p_s B(p_s, K)}} \quad (2.42)$$

onde os coeficientes A e B podem ser escritos por

$$A(p, K) \equiv 4 \left[p \tanh(K) + 3p^2 \left(-\tanh(K) + \frac{1}{2} \tanh(2K) \right) + 3p^3 \left(\frac{5}{4} \tanh(K) - \tanh(2K) \right) + \frac{1}{4} \tanh(3K) \right] + \frac{1}{4} p^4 \left(3 \tanh(K) - \tanh(2K) - \tanh(3K) + \frac{1}{2} \tanh(4K) \right) \quad (2.43)$$

e

$$B(p, K) \equiv p^3 \left(-3 \tanh(K) + \tanh(3K) \right) + p^4 \left(3 \tanh(K) - \tanh(2K) - \tanh(3K) + \frac{1}{2} \tanh(4K) \right) \quad (2.44)$$

onde p pode assumir os valores p_b e p_s , dependendo do caso.

Dentro das aproximações feitas notamos que as Eqs.(2.40) e (2.42) obedecem à seguinte propriedade de transformação $(p_b)^n \longrightarrow (p_s)^{n+1}$.

A linha crítica caracterizando a estabilidade da fase ferromagnética (ou diagrama de fase), é encontrada quando $m = 0$, que numericamente é obtida por $A(p_b, K) = 1$ e $A(p_s, K) = \frac{1}{p_s}$. Para os casos de diluição por ligação e sítio, respectivamente.

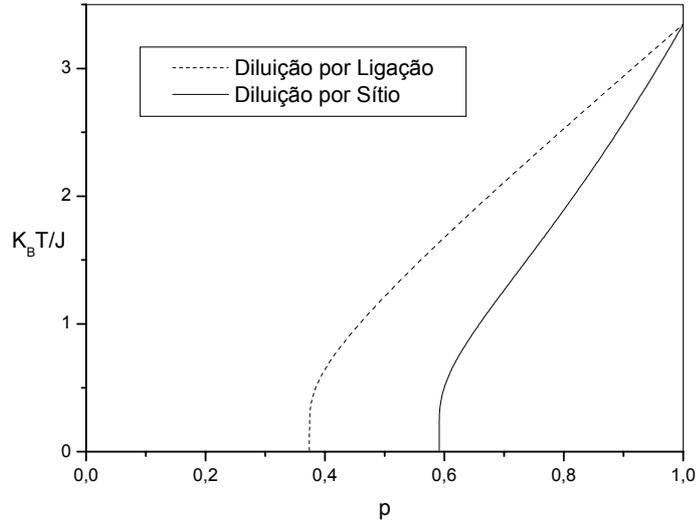


Figura 2.2: Diagrama de fase T versus p , para o modelo de Ising-1/2 com diluições por ligação e sítio numa rede quadrada obtida por EFT-1.

A figura (2.2) mostra o diagrama de fase para os casos de diluição de ligações (*Bond*) e sítios (*Site*). De acordo como foi dito anteriormente, vemos que abaixo de uma concentração crítica, dita concentração de percolação, o sistema não apresenta fase ferromagnética em nenhuma temperatura, assim como podemos observar que uma diluição por ligação preserva mais a ordem ferromagnética (menor concentração de percolação) do que a por sítio, uma vez que numa diluição por sítio são perdidas quatro ligações (rede quadrada) ao invés de uma. Neste formalismo de EFT-1, $p_c^b = 0.4284$ [$p_c^b(exato) = 0.50$] e $p_c^s = 0.7383$ [$p_c^s(exato) = 0.59$]. Podemos também obter a inclinação da curva em $p=1$, cujos valores encontrados foram $S_1^b = \frac{1}{T_c(1)} \left. \frac{dT_c}{dp} \right|_{p=1} = 1.345$ [$S_1^b(exato) = 1.349$] e $S_1^s = 2.90$ [$S_1^s(exato) = 1.20$].

Capítulo III

Modelo de Ising Aleatoriamente Decorado

3.1 Apresentação do Modelo

Na figura (3.1) os círculos pretos representam os átomos Cu^{2+} com spin $\frac{1}{2}$ (denotado no nosso modelo por S'_i , onde ν representa a sub-rede A ou B), assim como os brancos representam os íons O^- de spin $\frac{1}{2}$ do plano (denotado por σ_i).

Os átomos de cobre interagem com exchange J_A e λJ_A (antiferromagnético) quando estão dispostos no plano e inter-planos, respectivamente, uma observação a ser feita é que iremos desenvolver o trabalho para um valor de λ arbitrário, porém quando calcularmos numericamente as propriedades deste utilizaremos $\lambda = 10^{-5}$, pois estamos interessados em simular um sistema quase bidimensional. Os átomos de oxigênio localizados no plano XY entre dois átomos de cobre, interagem de forma aleatória com uma interação efetiva ferromagnética, causando assim um efeito de frustração no sistema. Desta forma o modelo pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

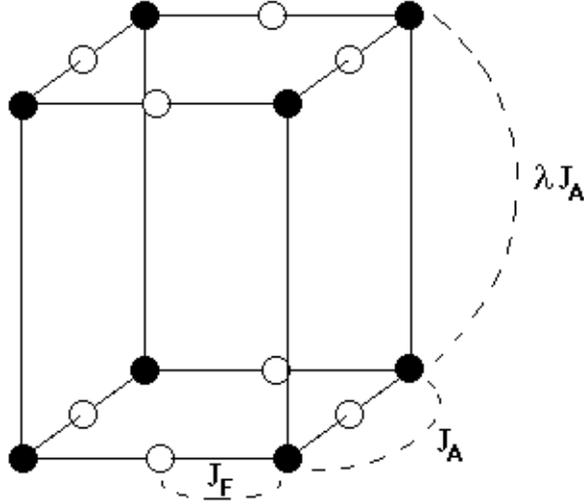


Figura 3.1: Célula cúbica unitária de cobre decorada com íons de oxigênio em seus planos horizontais

$$\mathcal{H} = J_A \sum_{\langle i,j \rangle \in xy} S_i^A S_j^B + \lambda J_A \sum_{\langle i,j \rangle \in z} S_i^A S_j^B - \sum_{\langle i,j \rangle \in xy} J_{ij} \sigma_i (S_j^A + S_j^B) - H \sum_{i,j,k} (\sigma_i + S_j^A + S_k^B) \quad (3.1)$$

onde H é o campo longitudinal.

O estudo do modelo de Ising- $\frac{1}{2}$ *quenched* aleatoriamente *decorado* foi realizado inicialmente por de Sousa e colaboradores [25] numa rede quadrada. O diagrama de fase no plano $T-p$ tem sido obtido via EFT-1, onde alguns aspectos da curva crítica $T_N(H)$ dos compostos supercondutores de altas temperaturas formados por planos de CuO_2 foram encontrados qualitativamente. O caso de spin misto (ferrimagneto) também tem sido explorado [98, 99], em particular a análise da temperatura de compensação sobre o comportamento da magnetização espontânea foi investigado como uma função da anisotropia de íon único. Kaneyoshi [100] tem incluído, também um campo transversal neste modelo ferrimagnético decorado. Outras variâncias no modelo de Ising *quenched* decorado foram exploradas, tais como, efeito de campo aleatório [101], superfície [102], filme fino [103], são alguns exemplos. Por outro lado, o efeito do spin decorador só foi tratado de forma aleatória por de Sousa e colaboradores [25, 26], mas os cálculos se limitaram

apenas a estudar diagramas de fases.

Neste trabalho, acrescentaremos um campo longitudinal uniforme neste modelo e calcularemos diagramas de fases e propriedades termodinâmicas.

A interação $Cu - O$ J_{ij} obedece a seguinte distribuição (*quenched*) de probabilidade:

$$\mathcal{P}(J_{ij}) = p\delta(J_{ij} - J_F) + (1 - p)\delta(J_{ij}) \quad (3.2)$$

onde $p \in [0, 1]$ é a concentração de ligações decoradoras. Os operadores σ_i, S_i^ν são restritos aos valores ± 1 e definimos o parâmetro de frustração por $\alpha = \frac{J_A}{J_F}$. Na equação (3.1), $\langle i, j \rangle \in xy$ representa o somatório sobre os quatro spins primeiros vizinhos pertencentes ao plano (simulando o plano de CuO_2) e $\langle i, j \rangle \in z$ é o somatório sobre os dois spins primeiros vizinhos interplanos.

A concentração de buracos criados nas bandas do oxigênio devido à frustração pode variar no intervalo $0 \leq x \leq 2$, tendo o conhecimento de que o supercondutividade substitui o antiferromagnetismo para $x \simeq 0,05 - 0,1$ para o composto $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_2$ ($T_c \simeq 40K$)[104] ou para $x \geq 0,30$ no composto $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($T_c = 90K$)[105], e a concentração p de ligações decoradas é um número que varia de 0 à 1. Então, existe uma correspondência de um para um entre a densidade de buracos e p , do tipo $x = 2p$ que nos permitirá fazer inferências teoria-experiência.

Portanto, o presente modelo poderá simular o comportamento de algumas propriedades magnéticas dos compostos supercondutores cupratos de alta temperatura na sua fase isolante (antiferromagnética).

3.2 Formalismo

Para análise matemática da equação (3.1) utilizaremos um aglomerado com um spin. Desta forma teremos três casos para analisarmos o Hamiltoniano, considerando como spin central um íon de cobre da sub-rede A , da sub-rede B e um íon de oxigênio. Então, seguindo cada passo ficaremos

-Sítio situado no átomo de cobre na sub-rede ν :

Da figura 3.2 temos que o Hamiltoniano será expresso por

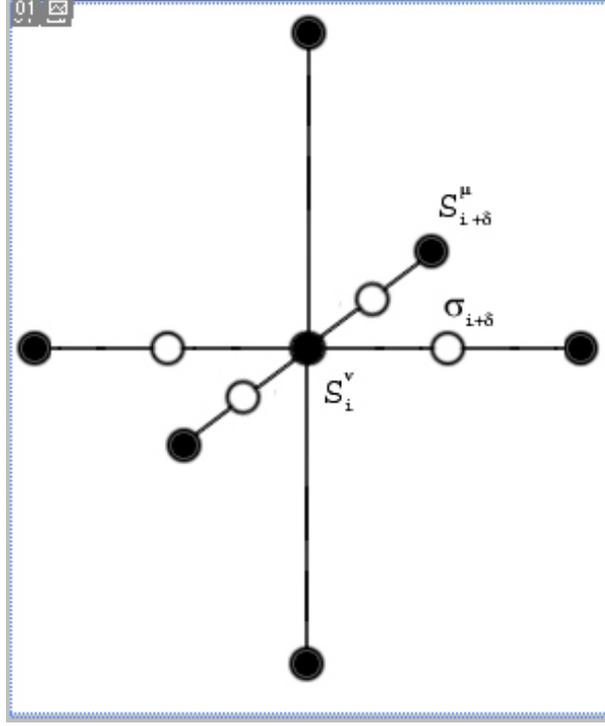


Figura 3.2: Análise por sítio: Primeiros vizinhos do ponto de vista dos átomos de Cobre

$$\mathcal{H}_1^\nu = S_1^\nu \left[J_A \sum_{\delta_{xy}}^4 S_{1+\delta_{xy}}^\mu + \lambda J_A \sum_{\delta_z}^2 S_{1+\delta_z}^\mu - \sum_{\delta_{xy}}^4 J_{1\delta_{xy}} \sigma_{1+\delta_{xy}} - H \right] \quad (3.3)$$

sendo $\nu = A(B)$ e $\mu = B(A)$. Definindo

$$\xi_\nu \equiv -\beta \left[J_A \sum_{\delta_{xy}}^4 S_{1+\delta_{xy}}^\mu + \lambda J_A \sum_{\delta_z}^2 S_{1+\delta_z}^\mu - \sum_{\delta_{xy}}^4 J_{1\delta_{xy}} \sigma_{1+\delta_{xy}} \right] \quad (3.4)$$

então multiplicando a Eq.(3.3) por $-\beta$, temos

$$-\beta \mathcal{H}_1^\nu = S_1^\nu (\xi_\nu + L) \quad (3.5)$$

com $L = \beta H$.

Portanto a magnetização da sub-rede ν é obtida através da Eq.(2.3) que é a média térmica do sistema, porém esta não deve ser a única, pois como estamos considerando apenas uma

configuração sistema, devemos tomar uma média sobre todas as possíveis configurações deste, ou seja

$$m_\nu = \langle \langle S_1^\nu \rangle \rangle_c \quad (3.6)$$

onde $\langle \dots \rangle$ é a média térmica e $\langle \dots \rangle_c$ é a média configuracional que será calculada sobre a probabilidade dada pela eq.(3.2). Portanto a magnetização da sub-rede ν fica

$$m_\nu = \langle \langle S_1^\nu \rangle \rangle_c = \left\langle \left\langle \frac{\text{Tr} [S_1^\nu \exp(-\beta \mathcal{H}_1^\nu)]}{\text{Tr} [\exp(-\beta \mathcal{H}_1^\nu)]} \right\rangle \right\rangle_c = \langle \langle \tanh(\xi_\nu + L) \rangle \rangle_c \quad (3.7)$$

Aplicando agora a técnica do operador diferencial, na Eq. (3.7), definindo

$$f(x) = \tanh(x + L) \quad (3.8)$$

ficaremos

$$m_\nu = \langle \langle \tanh(\xi_\nu + L) \rangle \rangle_c = \langle \langle \exp(\xi_\nu D_x) \rangle \rangle_c f(x)|_{x=0} \quad (3.9)$$

ou seja

$$m_\nu = \left\langle \left\langle \exp \left(-K_A \sum_{\delta_{xy}} S_{1+\delta_{xy}}^\mu - \lambda K_A \sum_{\delta_z} S_{1+\delta_z}^\mu + \sum_{\delta_{xy}} K_{1\delta_{xy}} \sigma_{1+\delta_{xy}} \right) D_x \right\rangle \right\rangle_c f(x)|_{x=0} \quad (3.10)$$

onde $K_A = \beta J_A$ e $K_{1\delta_{xy}} = \beta J_{1\delta_{xy}}$.

Para avaliarmos as exponenciais que aparecem na eq.(3.10), utilizaremos a identidade de Van der Waerden para um sistema de spins com dois estados, isto é

$$\exp [A S_1^\nu (\sigma_i)] = \cosh(A) + S_1^\nu (\sigma_i) \sinh(A) \quad (3.11)$$

que nos expressará as magnetizações das sub-redes m_A e m_B em termos de múltiplas funções

de correlações de spins, como segue

$$m_\nu = \left\langle \left\langle \prod_{\delta_{xy}}^4 \left[\cosh(K_A D_x) - S_{1+\delta_{xy}}^\mu \sinh(K_A D_x) \right] \prod_{\delta_z}^2 \left[\cosh(\lambda K_A D_x) - S_{1+\delta_z}^\mu \sinh(\lambda K_A D_x) \right] \prod_{\delta_{xy}}^4 \left[\cosh(K_{1\delta_{xy}} D_x) + \sigma_{1+\delta_{xy}} \sinh(K_{1\delta_{xy}} D_x) \right] \right\rangle \right\rangle_c f(x)_{x=0} \quad (3.12)$$

A Eq.(3.12) é exata, porém matematicamente intratável. A média que aparece do lado direito da equação é apenas sobre os spins ligados, e desta forma é particularmente aceitável fazermos uma aproximação a qual os efeitos de correlação de ordens superiores a primeira sejam desconsiderados, e além disso usar o fato de que nosso modelo é *quenched* e portanto as leis de distribuição associadas com diferentes ligações e sítios são independentes entre si, ou seja não são afetadas pelo desacoplamento

$$\langle \langle S_i^A \cdot \sigma_j \cdot S_p^B \dots \rangle \rangle_c = \langle \langle S_i^A \rangle \rangle_c \cdot \langle \langle \sigma_j \rangle \rangle_c \cdot \langle \langle S_p^B \rangle \rangle_c \dots \quad (3.13)$$

onde adotamos $m_\nu = \langle \langle S_i^\nu \rangle \rangle_c$ e $m_o = \langle \langle \sigma_i \rangle \rangle_c$. A aproximação (3.13) [desacoplamento de Zernike] desconsidera a correlação entre diferentes spins, porém as relações do tipo $\langle \langle (S_i^\nu)^2 \rangle \rangle = \langle \langle (\sigma_i)^2 \rangle \rangle = 1$ são tomadas exatamente na contagem, enquanto a aproximação de campo médio usual despreza todo tipo de correlação, assim ficamos

$$m_\nu \simeq \prod_{\delta_{xy}}^4 \left\langle \left\langle \cosh(K_A D_x) - S_{1+\delta_{xy}}^\mu \sinh(K_A D_x) \right\rangle \right\rangle_c \prod_{\delta_z}^2 \left\langle \left\langle \cosh(\lambda K_A D_x) - S_{1+\delta_z}^\mu \sinh(\lambda K_A D_x) \right\rangle \right\rangle_c \prod_{\delta_{xy}}^4 \left\langle \left\langle \cosh(K_{1\delta_{xy}} D_x) + \sigma_{1+\delta_{xy}} \sinh(K_{1\delta_{xy}} D_x) \right\rangle \right\rangle_c f(x)|_{x=0} \quad (3.14)$$

Calculando a média de cada termo dos operadores, temos

$$a_\lambda = \langle \cosh(\lambda K_A D_x) \rangle_c = \cosh(\lambda K_A D_x) \quad (3.15)$$

$$b_\lambda = \langle \sinh(\lambda K_A D_x) \rangle_c = \sinh(\lambda K_A D_x) \quad (3.16)$$

$$a = \langle \cosh(K_{1\delta_{xy}} D_x) \rangle_c = p \cosh(K_F D_x) + (1-p) \quad (3.17)$$

$$b = \langle \sinh (K_{1\delta_{xy}} D_x) \rangle_c = p \sinh (K_F D_x) \quad (3.18)$$

Portanto obtemos a expressão

$$m_\nu \simeq (a_1 - m_\mu b_1)^4 (a_\lambda - m_\mu b_\lambda)^2 (a - m_o b)^4 f(x)|_{x=0} \quad (3.19)$$

-Sítio situado no átomo de oxigênio (spin decorador)

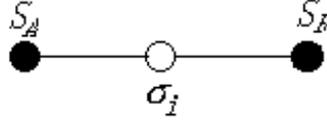


Figura 3.3: Análise por sítio: Primeiros vizinhos do ponto de vista dos átomos de Oxigênio

Da figura (3.3) temos que o Hamiltoniano será expresso por

$$\mathcal{H}_1^o = -\sigma_1 [J_{1A} S_1^A + J_{1B} S_1^B + H] \quad (3.20)$$

onde J_{iv} é a interação de troca entre o spin decorador σ_1 e os spins nodais S_1^v . A magnetização do spin decorador é dada por

$$m_o = \langle \langle \sigma_1 \rangle \rangle_c = \langle \tanh (K_{1A} S_1^A + K_{1B} S_1^B + H) \rangle_c \quad (3.21)$$

Aplicando a técnica do operador diferencial, a expressão acima pode ser reescrita na forma

$$m_o = \langle \langle \exp (K_{1A} S_1^A + K_{1B} S_1^B) D_x \rangle \rangle_c f(x)|_{x=0} \quad (3.22)$$

Usando a identidade e van der Waerden e o desacoplamento de Zernike, m_o será expresso por

$$m_o \simeq (a + m_A b) (a + m_B b) f(x)|_{x=0} \quad (3.23)$$

Resumidamente, das Eq.(3.19) e (3.23) ficamos

$$m_A \simeq \Theta_B \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.24)$$

$$m_B \simeq \Theta_A \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.25)$$

$$m_o \simeq (a + m_A b) (a + m_B b) \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.26)$$

sendo

$$\Theta_\nu = (a_1 - m_\mu b_1)^4 (a_\lambda - m_\mu b_\lambda)^2 (a - m_o b)^4 \quad (3.27)$$

Podemos desenvolver cada parêntese da eq. (3.27) e obter a expressão da magnetização por sub-rede ν de forma explícita, ou seja

$$m_\nu = \Theta_\mu \tanh(x + L)|_{x=0} = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) m_\mu^{j+q} m_o^r \quad (3.28)$$

sendo

$$C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) = (-1)^{j+q} \binom{4}{j} \binom{2}{q} \binom{4}{r} a_1^{4-j} a_\lambda^{2-q} a^{4-r} b_1^j b_\lambda^q b^r \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.29)$$

onde os coeficientes $\{C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha)\}$ são obtidos analiticamente através da relação $\exp(\lambda D_x) F(x) = F(x + \lambda)$, porém omitiremos por serem demasiadamente grandes.

Expandindo o lado direito da Eq. (3.26), obteremos

$$m_o = [a^2 + b^2 + (m_A + m_B) ab] \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.30)$$

Para estudarmos o modelo na presença de um campo externo é conveniente introduzirmos duas novas variáveis, a fim de observarmos de forma mais clara o comportamento global do sistema. São elas, a magnetização uniforme

$$m = \frac{1}{2} (m_A + m_B) \quad (3.31)$$

e a magnetização staggered

$$m_s = \frac{1}{2}(m_A - m_B) \quad (3.32)$$

que representa o parâmetro de ordem do antiferromagneto.

Substituindo as Eqs. (3.31) e (3.32) nas Eqs.(3.28) e (3.30), temos

$$m \pm m_s = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) [m \mp m_s]^{j+q} m_o^r \quad (3.33)$$

e

$$m_o = [a^2 + b^2 + 2mab] \tanh(x + L)|_{x=0} \quad (3.34)$$

que resolvendo numericamente as Eqs. (3.33) e (3.34) para T , α , λ e H fixos encontramos valores para m , m_s e m_o .

3.3 Limite de estabilidade da fase antiferromagnética

Para obtermos os diagramas de fase do sistema devemos estudá-lo próximo à temperatura crítica. Quando isso ocorre o parâmetro de ordem do sistema (m_s) tende a zero, permitindo-nos considerar apenas os termos lineares em m_s na Eq. 3.33, assim temos

$$[m - m_s]^{j+q} = \sum_{i=0}^{j+q} \binom{j+q}{i} m_c^{j+q-i} (-m_s)^i = m_c^{j+q} + (-1)(j+p) m_c^{j+q-1} m_s + O(m_s^2) \quad (3.35)$$

assim substituindo as Eqs.(3.34) e (3.35) na Eq.(3.33), fica

$$m_c + m_s = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) [m_c^{j+q} + (-1)(j+p) m_c^{j+q-1} m_s] \{m_o\}^r \quad (3.36)$$

onde m_c é o valor da magnetização uniforme em $T = T_N$. Igualando termo a termo da expressão (3.36), encontramos

$$B_o(T, \lambda, H, \alpha, m_c, p) = m_c \quad (3.37)$$

e

$$B_1(T, \lambda, H, \alpha, m_c, p) = 1 \quad (3.38)$$

sendo

$$B_o(T, \lambda, H, \alpha, m_c, p) = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 m_o^r C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) \quad (3.39)$$

e

$$B_1(T, \lambda, H, \alpha, m_c, p) = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 (-1)^{j+q} m_c^{j+q-1} m_o^r C_{jqr}(T, \lambda, H, \alpha) \quad (3.40)$$

Resolvendo numericamente as Eqs.3.34 ($m \rightarrow m_c$), (3.37) e (3.38) obtemos a temperatura de Néel $T_N(p, \lambda, H, \alpha)$ quando fixamos os valores dos parâmetros (p, λ, H, α) , além de encontrar a magnetização do spin decorador $m_{o_c} = m_o(T_N)$ e a magnetização uniforme $m_c = m(T_N)$.

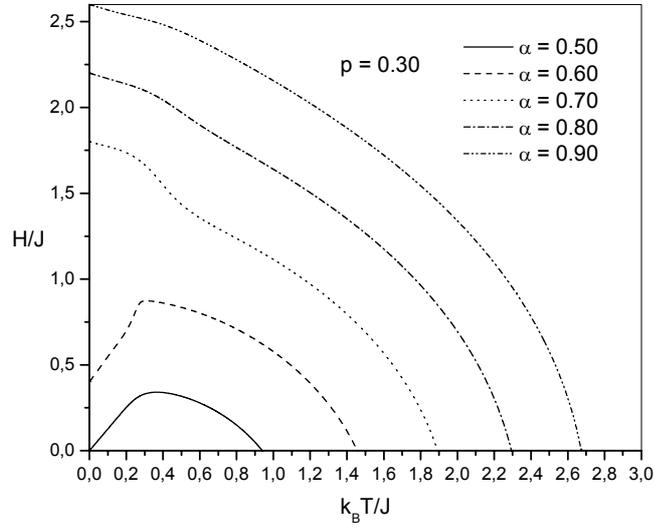


Figura 3.4: Diagrama de fase H versus T : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para o parâmetro de frustração

As figuras (3.4) e (3.5) mostram os diagramas de fase H versus T para diferentes valores de α e p . Obtemos linhas críticas de transição de segunda ordem que divide a fase antiferromagnética (AF), cujo parâmetro de ordem $m_s \neq 0$, da fase paramagnética (P), onde $m_s = 0$. Em particular, fixando o valor de $p = 0.30$ e variando α [figura (3.4)] a linha crítica decresce com a diminuição de α (aumenta a frustração). Para $\alpha \geq \alpha_{1c}(p)$ $T_N(H)$ decresce com o aumento do campo H , o que caracteriza um comportamento crítico usual de um metamagneto. Por outro lado, quando o efeito de frustração aumenta ($\alpha \leq \alpha_{1c}(p)$) temos o surgimento do fenômeno da

reentrância que é caracterizado pela presença de duas temperaturas de transição para certos valores de H ao redor do campo crítico $H_c(T = 0)$. Fisicamente, podemos interpretar este fenômeno de reentrância como sendo devido a competição entre dois tipos de interações no sistema, a ferromagnética presente aleatoriamente entre os spins decoradores e o spin nodal, e uma antiferromagnética existente entre os spins da rede. Quando o efeito da frustração é grande ($\alpha \leq \alpha_{1c}(p)$), em baixas temperaturas temos um estado desordenado, e a medida que aumentamos T este efeito fica de certa forma enfraquecido, induzindo assim uma certa ordem (primeira transição de fase $T = T_{N_1}$) e será destruída em altas temperaturas (segunda transição de fase $T = T_{N_2}$). Este fenômeno de reentrância ocorre para qualquer valor de concentração p , o que modifica é o parâmetro crítico $\alpha_{1c}(p)$. Devemos, ainda, salientar que só teremos ordem AF (ou presença de um diagrama de fase) para $\alpha \geq \frac{1}{2}$.

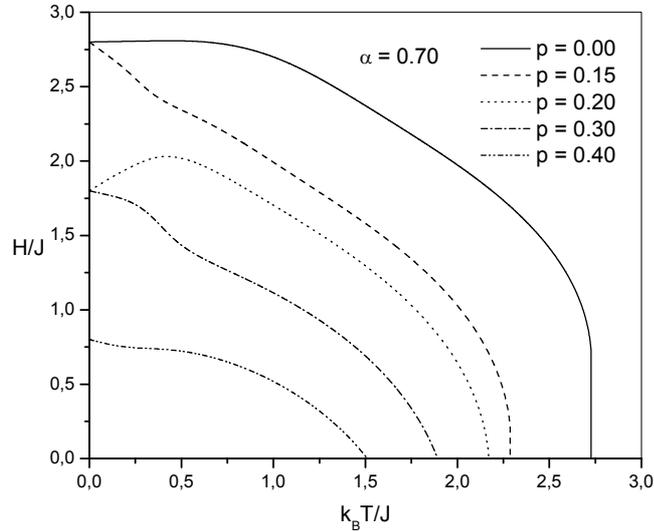


Figura 3.5: Diagrama de fase H versus T : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para a concentração de ligações decoradas.

O mesmo fenômeno da reentrância acontece quando fixamos $\alpha = 0.7$ e variamos a concentração de ligações decoradas p [figura (3.5)]. Ou seja, a medida que aumentamos p temos um acréscimo da frustração e conseqüentemente, teremos o surgimento de reentrância. Por tratarmos de equações não lineares, aumentar o efeito de frustração não quer dizer diretamente o

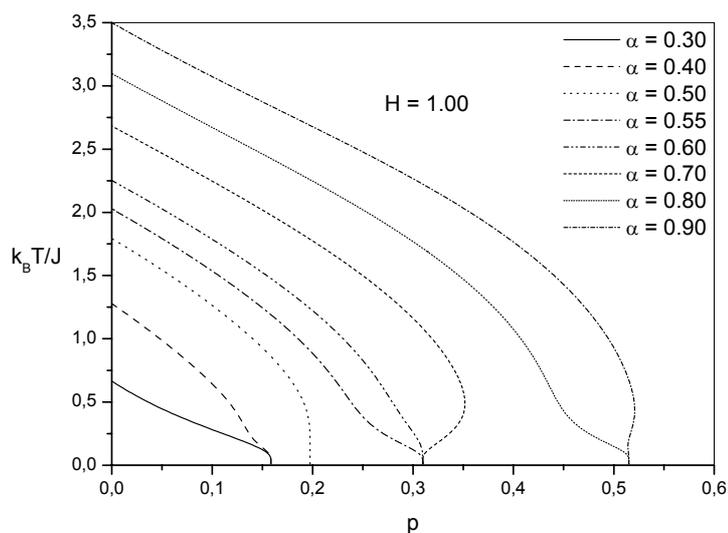


Figura 3.6: Diagrama de fase T versus p : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para diferentes valores do parâmetro de frustração.

aparecimento de reentrância, é apenas um fator relevante para tal fenômeno.

As figuras (3.6) e (3.7) mostram os diagramas de fase T versus p para diferentes valores de H e α .

Como podemos observar na figura (3.6), obtemos para alguns valores de α ($\alpha = 0.55$ e $\alpha = 0.80$, para este caso) um comportamento qualitativo similar ao experimental mostrado na figura (1.4). Mostrando-nos então, que para algumas combinações dos parâmetros considerados conseguimos simular, pelo menos qualitativamente, o comportamento da fase AF do sistema analisado.

Constatamos ao observar a figura (3.7), que o comportamento do sistema perante a aplicação do campo externo é o esperado, quanto maior o campo externo menor é a temperatura crítica do sistema. Ambos os casos dos diagramas T versus p apresentam o fenômeno da reentrância o que nos leva como consequência a existência de duas temperaturas críticas.

No caso particular de ausência de campo externo, temos que a condição de ligação para a

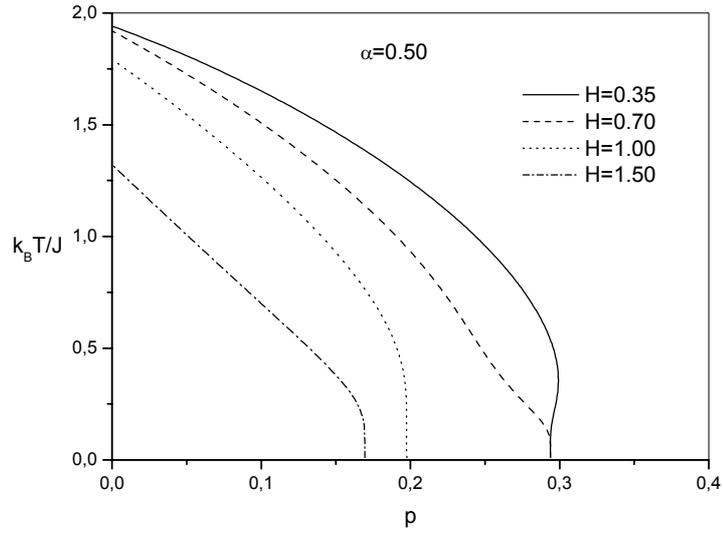


Figura 3.7: Diagrama de fase T versus p : Para o modelo de Ising quase-2d aleatoriamente decorado para diferentes valores do campo externo.

fase antiferromagnética nos mostra que

$$m_A = -m_B \quad (3.41)$$

Desta forma a termodinâmica pode ser descrita analisando apenas uma sub-rede, uma vez que as propriedades da outra é idêntica, porém de sinal contrário. Um fato importante a observar é que no momento que não existe mais campo a função $\tanh(x)$ volta a ter paridade definida, assim a equação de estado fica

$$m_A = a^4 (a_1 + m_A b_1)^4 (a_\lambda + m_A b_\lambda)^2 \tanh(x)_{x=0} \quad (3.42)$$

Uma vez que para este caso devido ao efeito de frustração, há ausência de ordem magnética para o spin decorador, como segue

$$m_o = [(m_A + m_B) ab] \tanh(x)_{x=0} = 0 \quad (3.43)$$

Expandindo a Eq.(3.42), obtemos

$$m_A = A_1 m_A + A_3 m_A^3 + A_5 m_A^5 \quad (3.44)$$

com

$$A_1(T, \lambda, p, \alpha) = a^4 (2a_\lambda b_\lambda a_1^4 + 4a_1^3 b_1 a_\lambda^2) \tanh(x)|_{x=0} \quad (3.45)$$

$$A_3(T, \lambda, p, \alpha) = a^4 (4b_\lambda^2 b_1 a_1^3 + 4a_\lambda^2 a_1 b^3 + 12a_\lambda b_\lambda a_1^2 b_1^2) \tanh(x)|_{x=0} \quad (3.46)$$

e

$$A_5(T, \lambda, p, \alpha) = a^4 (4b_\lambda^2 b_1^3 a_1 + 2a_\lambda b_\lambda b_1^4) \tanh(x)|_{x=0} \quad (3.47)$$

A temperatura crítica T_N como função dos parâmetros p , λ e α são obtidos da Eq. (3.44) com o limite de $m_A \rightarrow 0$, o que numericamente é obtida por

$$A_1(T, \lambda, p, \alpha) = 1 \quad (3.48)$$

No estado fundamental ($T = 0$) da Eq. (3.48) conseguimos obter seqüência não uniformes de concentrações críticas, como $p_c(0 < \alpha < \frac{1}{4}) = 0, 1056$, $p_c(\frac{1}{4}) = 0, 1315$, $p_c(\frac{1}{4} < \alpha < \frac{1}{2}) = 0, 1712$, $p_c(\frac{1}{2}) = 0.3703$.

Como podemos observar, nossos resultados são os mesmos obtidos para o caso bidimensional ($\lambda = 0$) analisado na Ref.[25].

Fixando $\lambda = 10^{-5}$, na figura (3.8) temos várias curvas críticas $T_N(p)$ em função de p para vários valores de α . A medida que diminuímos α , $T_N(p)$ decresce. E para certos valores de $\alpha \neq \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ temos a presença do fenômeno da reentrância, caracterizado mais uma vez pelo efeito competitivo das interações. Estas curvas críticas são qualitativamente equivalentes às obtidas anteriormente por de Sousa e colaboradores [25, 26], onde observamos claramente a seqüência não-uniforme para $p_c(\alpha)$.

A influência do parâmetro α (decréscimo) é enfraquecer a ordem AF , onde a temperatura de Néel (T_N) decresce assim que p cresce e se torna nula para $p \geq p_c(\alpha)$. Para certos valores de α , por exemplo, $\alpha = 0, 36$; $0, 40$ e $0, 45$, o fenômeno da reentrância é observado e sua

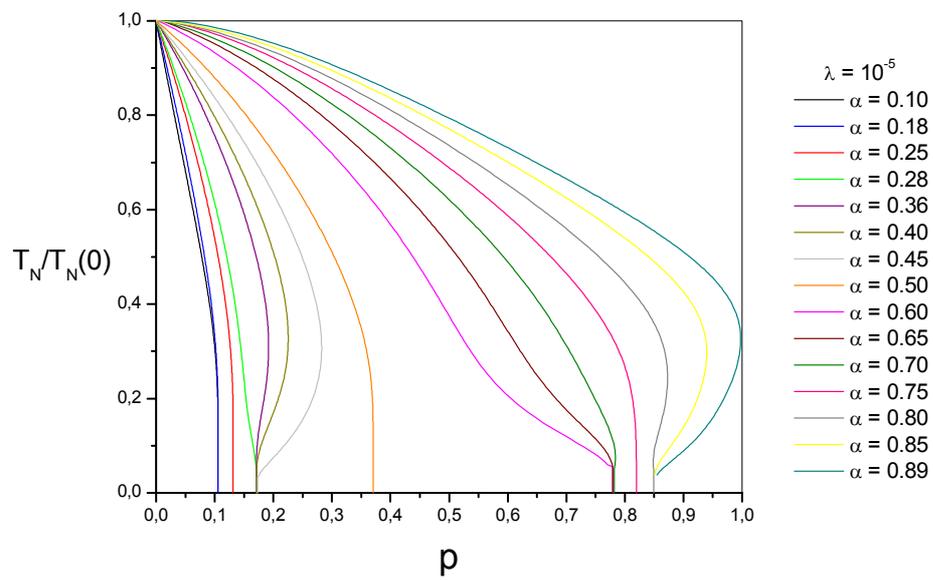


Figura 3.8: Diagrama de fase no plano T-H para o modelo de Ising 1/2 aleatoriamente decorado quase-2d para diferentes valores do parametro de frustraao.

origem está relacionada com as flutuações térmicas na frustração e nas funções de correlações spin-spin e buraco-buraco. Esta idéia é baseada no fato de que o comportamento reentrante foi experimentalmente observado em supercondutores de alta T_c , como o $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, em baixas temperaturas [105].

Desejando elucidar melhor o efeito de frustração, na figura (3.9) temos o comportamento $T_N(\alpha)$ versus α para diversos valores da concentração p . Observamos três valores característicos de $\alpha = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ que define a sequência não uniforme de $p_c(\alpha)$ presentes na figura (3.8). Neste diagrama também, dependendo do valor de p , temos o fenômeno da reentrância. Finalmente, do ponto de vista qualitativo, a influência do campo magnético nos diagramas de fase nos diagramas de fase nada tem a acrescentar de novo, e portanto omitimos esta análise para evitar repetições de resultados.

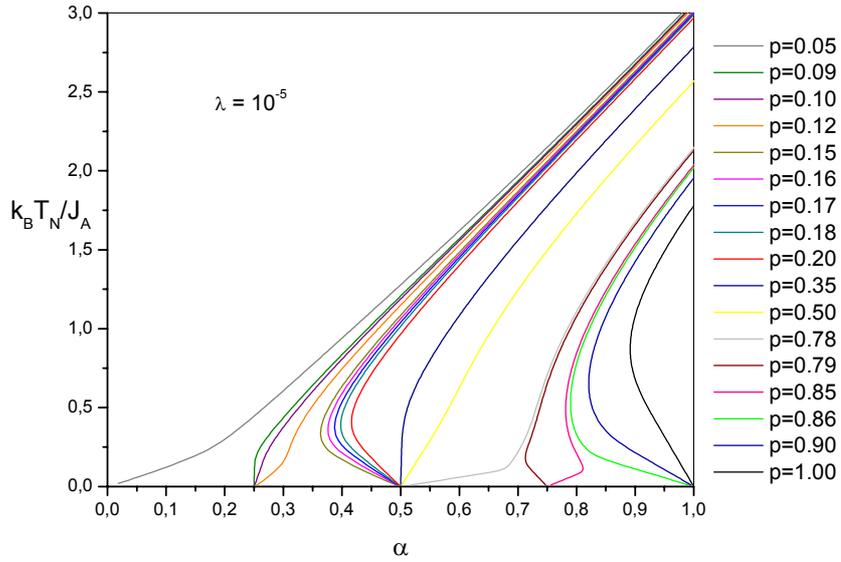


Figura 3.9: Diagrama de fase no plano T- α para o modelo de Ising 1/2 aleatoriamente decorado quase-2d para diferentes valores da concentração de ligações decoradas

3.4 Curva de Magnetização

Resolvendo numericamente as Eq.(3.28) em conjunto com a Eq.(3.30) para T, λ, H, α, p fixos, obtemos as dependências de $m(T)$ e $m_s(T)$ em função da temperatura.

Nas figuras (3.10), (3.11) e (3.12) mostramos a magnetização *staggered* (m_s) em função da temperatura para diferentes valores das variáveis p , α e H . A medida que T cresce m_s decresce se anulando em $T_N(H, p, \alpha)$ com um expoente $\beta = \frac{1}{2}$. Para p e α fixos, observamos que o parâmetro de ordem m_s em $T = 0$ (também para $T \neq 0$) diminui a medida que o campo aumenta se anulando no campo crítico $H_c(p, \alpha)$. Enquanto para H e α fixos observamos que a temperatura crítica diminui conforme aumentamos a concentração de ligações decoradas, o que é de esperar fisicamente, pois uma vez que o número de ligações decoradas aumenta mais frustrado fica o sistema, enfraquecendo desta forma a ordem AF, o que diminui então sua temperatura crítica. Finalmente para H e p fixos observamos que a medida que α diminui a temperatura crítica também diminui, como deveria ser, uma vez que $\alpha = \frac{J_A}{J_F}$.

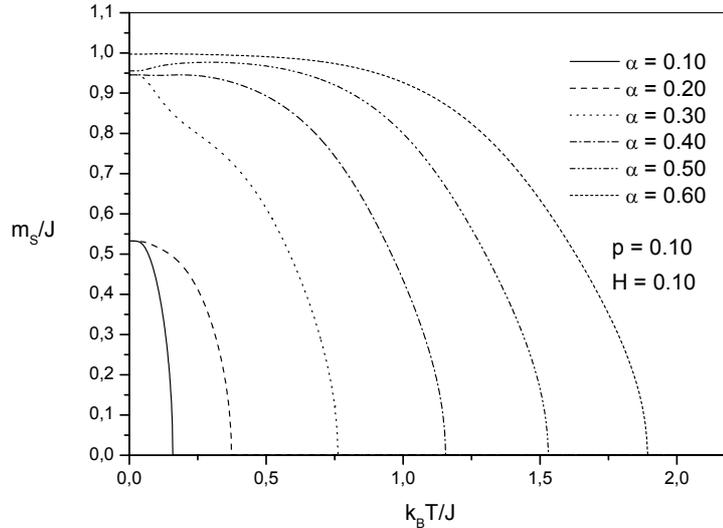


Figura 3.10: Comportamento da magnetização *staggered* para diferentes valores do parâmetro de frustração (α) com valores fixos da concentração (p) e campo externo (H)

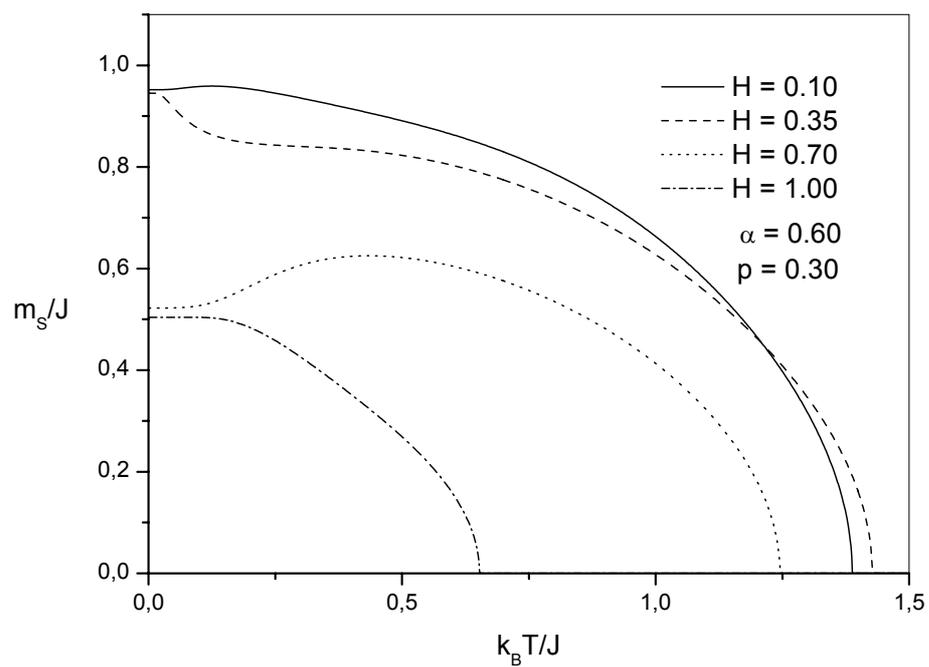


Figura 3.11: Comportamento da magnetização *staggered* para diferentes valores do campo externo (H) com valores fixos da concentração (p) e do parâmetro de frustração (α)

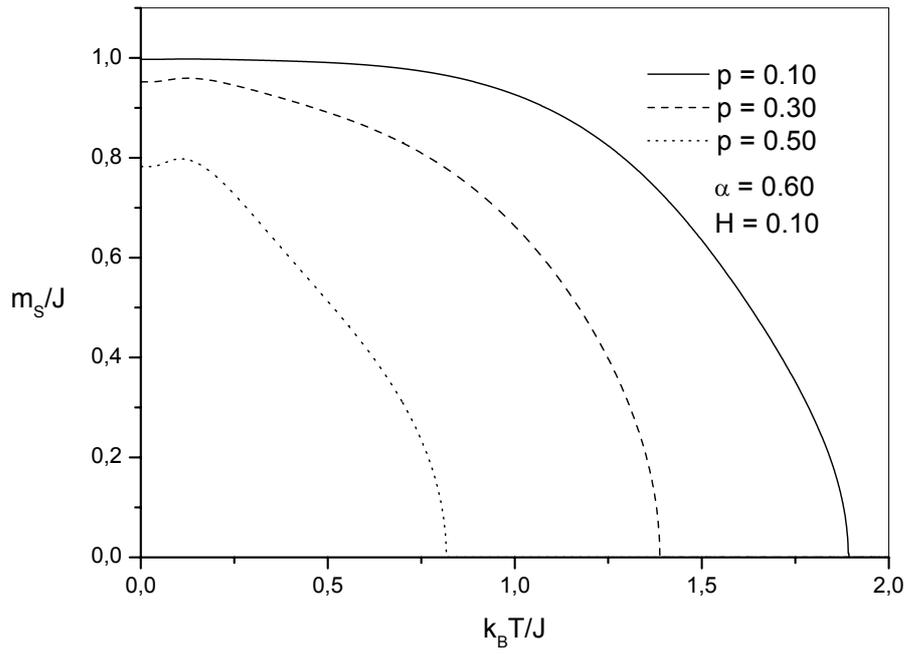


Figura 3.12: Comportamento da magnetização *staggered* para diferentes valores da concentração (p) com valores fixos do parâmetro de frustração (α) e do campo externo (H).

Nas figuras (3.13), (3.14) e (3.15) temos o comportamento da magnetização total m para vários valores de p , α e H , onde o ponto máximo indica a temperatura de transição do sistema. A medida que o campo H aumenta, mais spins da sub-rede B (\downarrow) são flipados para cima, crescendo a magnetização m_A e conseqüentemente teremos um aumento da magnetização total. A temperatura nula ($T = 0$) temos que m também cresce com H (região de baixos campos) e para $H > H_c(p, \alpha)$ a magnetização sofre uma saturação, correspondendo a um valor finito $m_c(p, \alpha)$ na fase paramagnética.

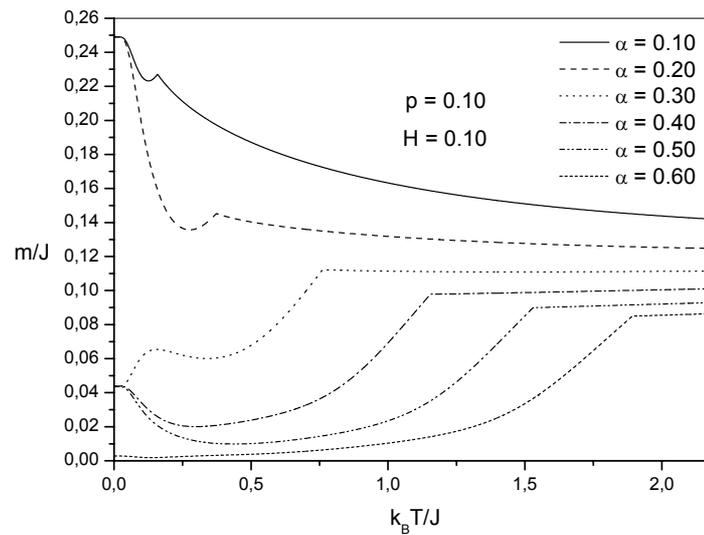


Figura 3.13: Gráfico da magnetização total para diferentes valores do parâmetro de frustração e valores fixos da concentração e campo externo

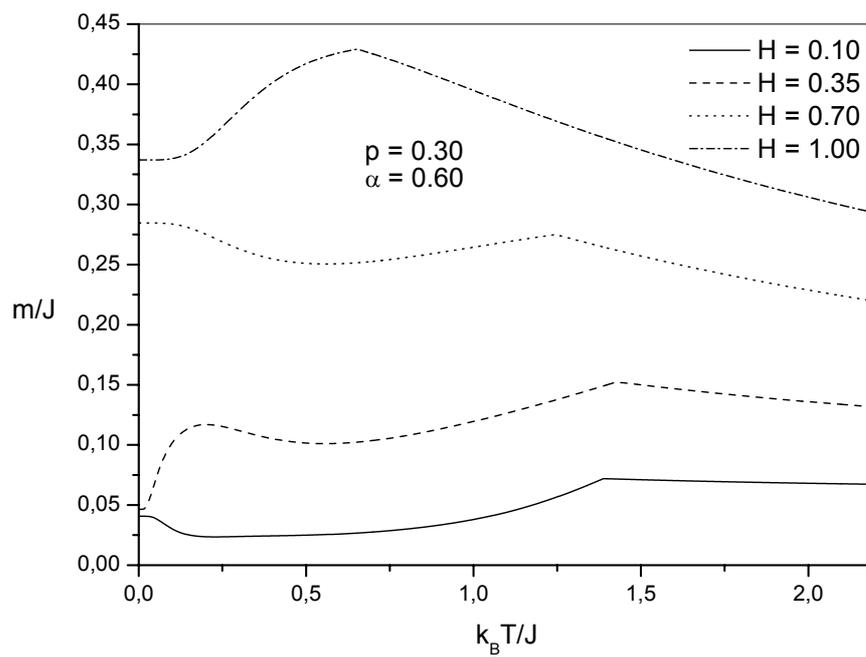


Figura 3.14: Gráfico da magnetização total para diferentes valores do campo externo e valores fixos da concentração e do parâmetro de frustração

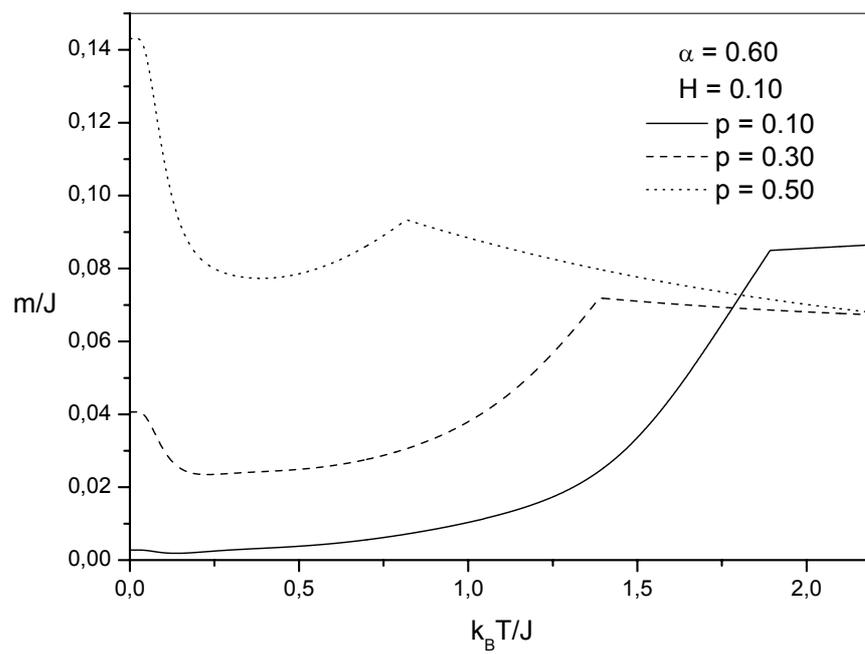


Figura 3.15: Gráfico da magnetização Staggered para diferentes valores da concentração e valores fixos do parâmetro de frustração e do campo externo .

Para o caso $H = 0$, a dependência entre a magnetização de sub-rede e a temperatura é determinada resolvendo a Eq. (3.44), a qual podemos resolver analiticamente, obtendo a expressão.

$$m_A = \sqrt{\frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4\zeta}}{2}} \quad (3.49)$$

sendo

$$\gamma = \frac{A_3(T, \lambda, p, \alpha)}{A_5(T, \lambda, p, \alpha)} \quad (3.50)$$

e

$$\zeta = \frac{1 - A_1(T, \lambda, p, \alpha)}{A_5(T, \lambda, p, \alpha)} \quad (3.51)$$

Além disso, quando T está próximo a temperatura de Néel, a magnetização (3.49) apresenta o comportamento assintótico

$$m_A \simeq \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (3.52)$$

onde $\beta = 1/2$ (valor clássico) e tal expoente crítico já era esperado, pois utilizamos a aproximação de campo efetivo (i.e, $m = \Phi(m)$). Para $\lambda = 10^{-5}$, e valores fixos de p e α na Eq. (3.49) conseguimos obter valores para m_A . O efeito da frustração na magnetização de sub-rede como função de temperatura reduzida está apresentado na figura (3.16).

O comportamento contínuo do parâmetro de ordem m_A indica transição de fase de segunda ordem entre as fases ordenada (AF) e desordenada (P). Para valores fixos do parâmetro de frustração, por exemplo, para o caso de $\alpha = 0,36$ e pequenos valores de concentração $p \leq 0,1056$, a magnetização apresenta mesmo comportamento clássico $m_A \simeq \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{\frac{1}{2}}$. Com o aumento da concentração, a magnetização em $T = 0$ (estado fundamental) decresce para certos valores de p (neste caso para $p > 0,1056$) e observamos a presença de pontos de máximo. Quando a concentração de ligações decoradas é mais alta (aumentando o efeito de frustração) que certo valor crítico o estado fundamental é desordenado e o comportamento reentrante aparece com presença de duas temperaturas críticas (neste caso com $p = 0,19$). Para valores maiores de concentração, a fase antiferromagnética é completamente destruída, ou seja, não existe magnetização de sub-rede para quais valores de temperatura, $m_A(T) = 0$.

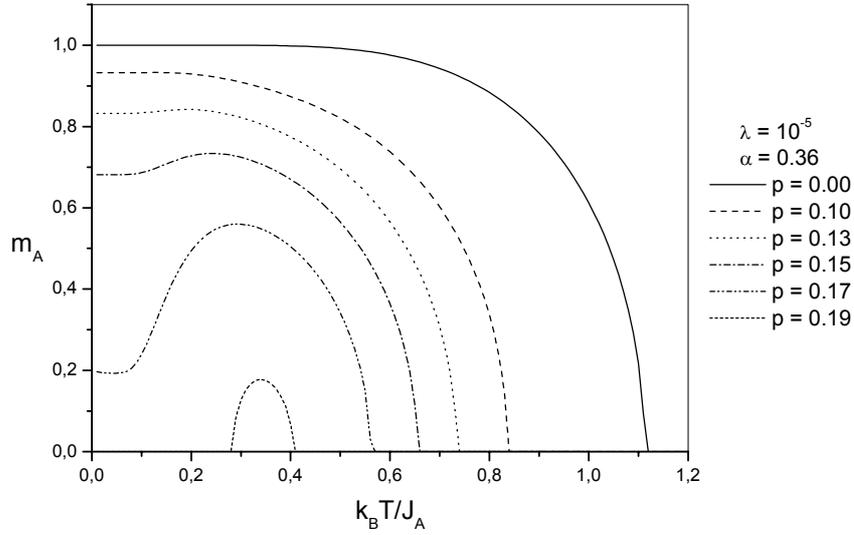


Figura 3.16: Comportamento da magnetização de sub-rede pela temperatura, mostrando como o efeito de frustração pode gerar um comportamento inesperado como o aparecimento de duas temperaturas críticas.

3.5 Susceptibilidade do sistema

Outra grandeza importante na análise da transição de fase é a susceptibilidade. Essa grandeza determina a resposta do sistema a uma perturbação externa provocada por um campo magnético contrário ao caso ferromagnético que a presença do campo externo destrói a transição de fase (divergência na susceptibilidade), o sistema antiferromagnético apresenta transição de fase induzida por campo externo onde susceptibilidade apresenta um ponto de máximo (ou descontinuidade) em $T = T_N(H)$.

Na descrição do antiferromagneto é definido um campo staggered H_s que se acopla com os spins de acordo com a sub-rede, isto é, para a sub-rede $A(B)$ temos o termo Zeeman -

$$H_s \sum_{i \in A} S_i \left[H_s \sum_{i \in B} S_i \right].$$

Para

$$H_A = H + H_s \tag{3.53}$$

para a subrede A e

$$H_B = H - H_S \quad (3.54)$$

para a subrede B.

Assim sendo a magnetização total só depende de H e a *staggered* depende somente de H_S , ou seja

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H_S=0} \quad (3.55)$$

$$\chi_s = \left(\frac{\partial m_s}{\partial H_S} \right)_{H_S=0} \quad (3.56)$$

onde H_S é um campo não mensurável conjugado a m_s , ou seja, $m_s = - \left(\frac{\partial g}{\partial H_S} \right)$, sendo $g(T, H, H_S)$ a energia livre por spin do sistema.

Assim da equação (3.28), temos

$$m_A = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 C_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha) m_B^{j+q} m_o^r$$

ou ainda

$$m_A = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 \Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p) m_B^{j+q} \quad (3.57)$$

sendo

$$\Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p) = C_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha) m_o^r \quad (3.58)$$

Das eq. (3.31) e (3.32), temos

$$[m + m_S] = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 \Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p) [m - m_S]^{j+q} \quad (3.59)$$

Derivando a Eq. (3.59) em relação ao campo H , podemos obter χ , ou seja

$$\frac{\partial}{\partial H} [m + m_S]_{H_S=0} = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 \frac{\partial}{\partial H} \left\{ \Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p) [m - m_S]^{j+q} \right\}_{H_S=0}$$

fica

$$\left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_{H_s=0} = \sum_{j,q,r=0}^{4,2,4} \left\{ [m - m_S]^{j+q} \frac{\partial}{\partial H} [\Lambda_{jqr}]_{H_s=0} + (j+q) [m - m_S]^{j+q-1} \Lambda_{jqr} \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_{H_s=0} \right\} \quad (3.60)$$

arrumando, ficamos

$$\chi = \frac{\Xi}{1 - \Delta} \quad (3.61)$$

sendo

$$\Xi = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 [m - m_S]^{j+q} \frac{\partial}{\partial H} [\Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p)]_{H_s=0} \quad (3.62)$$

e

$$\Delta = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 (j+q) [m - m_S]^{j+q-1} \Lambda_{jqr} (T, \lambda, H, \alpha, p) \quad (3.63)$$

Agora para obtermos χ_s , devemos derivar a Eq.(3.59) em relação ao campo H_s , ou seja

$$\frac{\partial}{\partial H_s} [m + m_S]_{H_s=0} = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 \frac{\partial}{\partial H_s} \left\{ \Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p) [m - m_S]^{j+q} \right\}_{H_s=0}$$

fica

$$\left(\frac{\partial m_s}{\partial H_s}\right)_{H_s=0} = \sum_{j,q,r=0}^{4,2,4} \left\{ [m - m_S]^{j+q} \frac{\partial}{\partial H_s} [\Lambda_{jqr}]_{H_s=0} - (j+q) [m - m_S]^{j+q-1} \Lambda_{jqr} \left(\frac{\partial m_s}{\partial H_s}\right)_{H_s=0} \right\} \quad (3.64)$$

arrumando, ficamos

$$\chi_s = \frac{\Xi_s}{1 + \Delta} \quad (3.65)$$

sendo

$$\Xi_s = \sum_{j=0}^4 \sum_{q=0}^2 \sum_{r=0}^4 [m - m_S]^{j+q} \frac{\partial}{\partial H_s} [\Lambda_{jqr} (T, \lambda, H_A, \alpha, p)]_{H_s=0} \quad (3.66)$$

Considerando as Eqs.(3.53), (3.62) e (3.66), concluímos

$$\Xi_s = \Xi \quad (3.67)$$

o que implica da Eq.(3.65)

$$\chi_s = \frac{\Xi}{1 + \Delta} \quad (3.68)$$

Das Eqs.(3.61) e (3.68) determinamos numericamente o comportamento das susceptibilidades do sistema em função dos parâmetros relacionados.

Nas figuras (3.17), (3.18) e (3.19) mostramos a susceptibilidade *staggered* (χ_s) em função da temperatura para diferentes valores das variáveis p , α e H . Esta susceptibilidade está relacionada com a flutuação do parâmetro de ordem m_s (teorema da flutuação-dissipação) e desta maneira ela apresentará uma divergência na temperatura crítica com um valor do expoente crítico clássico $\gamma = 1$.

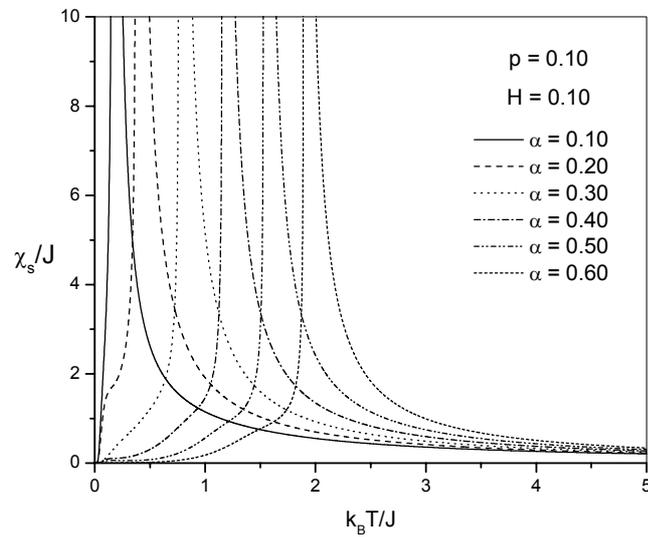


Figura 3.17: Comportamento da susceptibilidade *staggered* para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) com valores fixos da concentração(p) e campo externo(H)

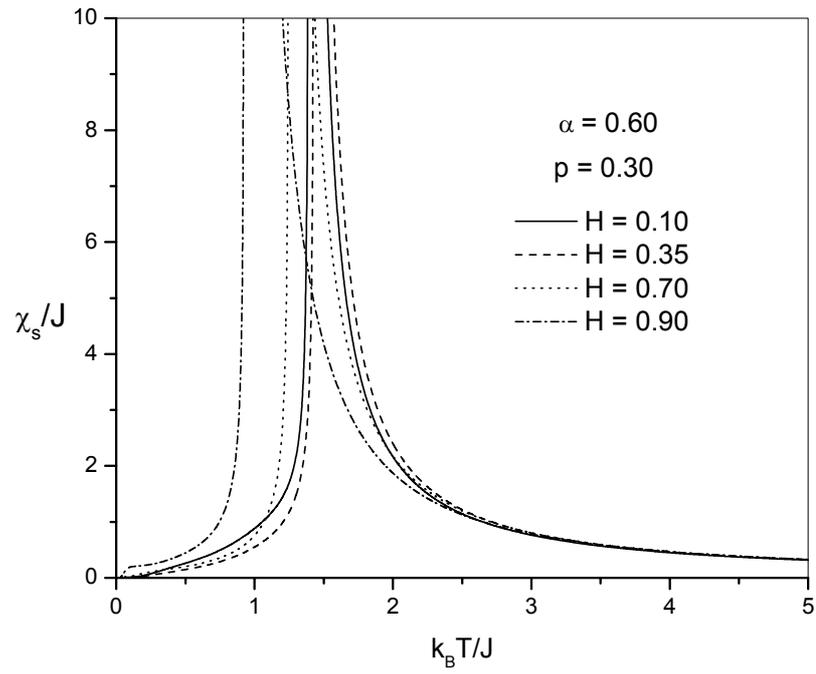


Figura 3.18: Comportamento da susceptibilidade *staggered* para diferentes valores do campo externo(H) com valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α).

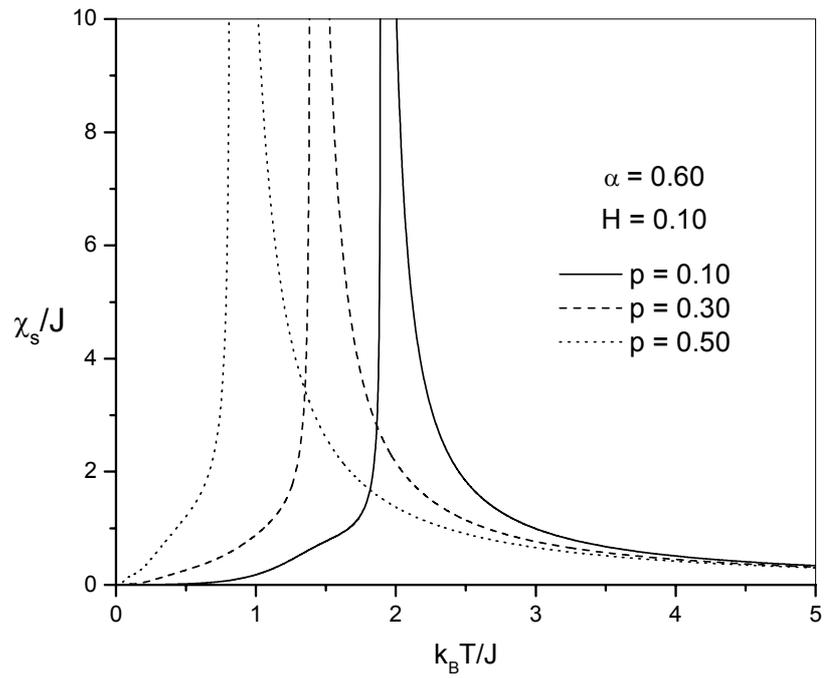


Figura 3.19: Comportamento da susceptibilidade *staggered* para diferentes valores da concentração p com valores fixos do parâmetro de frustração(α) e do campo externo(H).

Nas figuras (3.20), (3.21) e (3.22) mostramos a susceptibilidade total (χ) em função da temperatura para diferentes valores das variáveis p , α e H . Para susceptibilidade total temos na temperatura crítica um ponto de máximo (descontinuidade) indicando uma transição de fase, separando a fase ordenada (AF) para $T < T_N$ da fase desordenada (P) quando $T > T_N$.

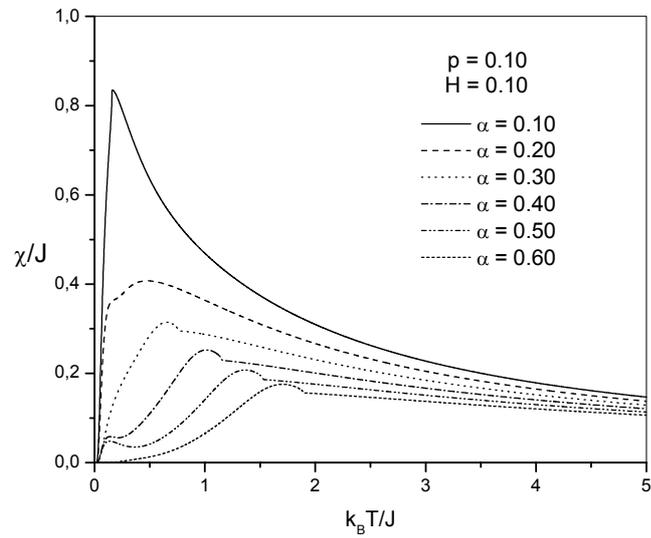


Figura 3.20: Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores do parâmetro de frustração (α) com valores fixos da concentração (p) e campo externo (H).

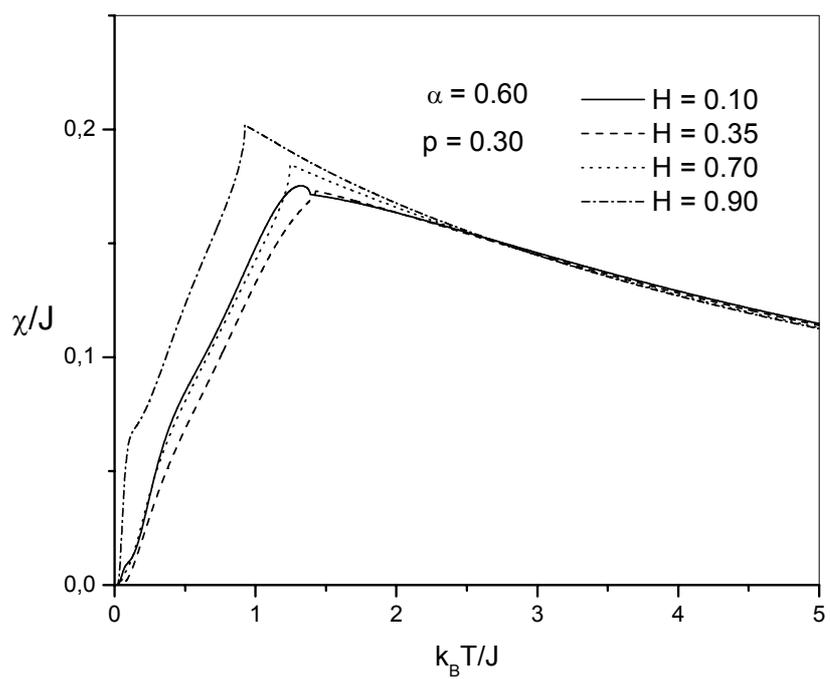


Figura 3.21: Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores do campo externo(H) com valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α).

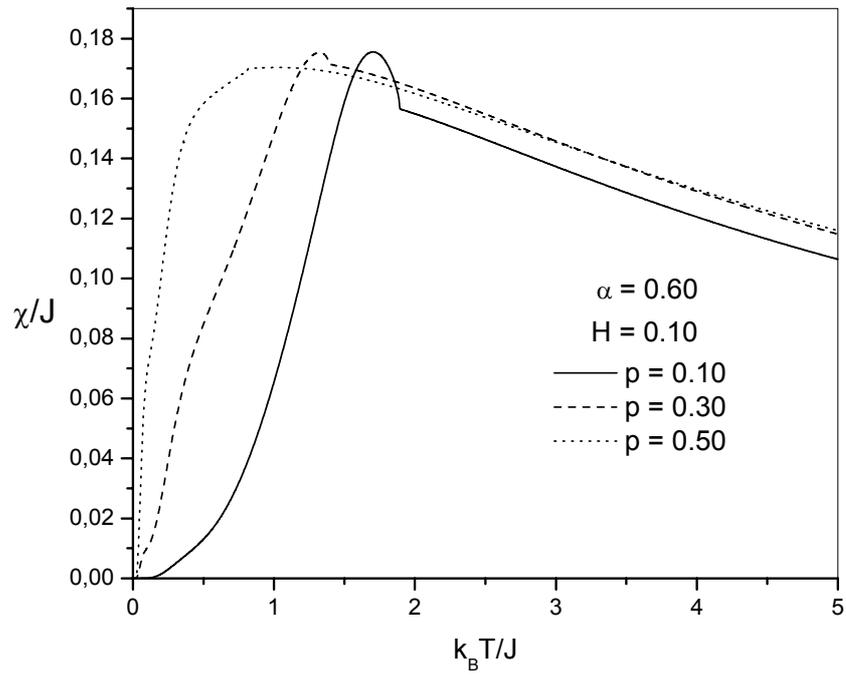


Figura 3.22: Comportamento da susceptibilidade total para diferentes valores da concentração(p) com valores fixos do campo externo(H) e do parâmetro de frustração(α).

3.6 Energia Interna e Calor específico do Sistema

Finalmente a última propriedade termodinâmica que iremos obter pela técnica do operador diferencial é a energia interna por partícula definida por

$$u = \frac{1}{4} (\langle \mathcal{H}_1^A \rangle + \langle \mathcal{H}_1^B \rangle) + \frac{1}{2} \langle \mathcal{H}_1^o \rangle \quad (3.69)$$

Onde a Eq.(3.69) apresenta uma proporção de íons de cobre pertencentes às subredes A, B e de íons de oxigênio, conforme está esquematizado na figura (3.23).

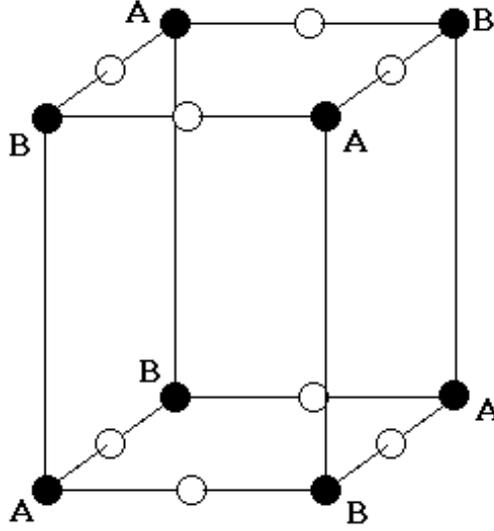


Figura 3.23: Célula unitária contendo os spins nodais e decoradores. Para um total de 16 sítios, temos 4 da sub-rede A, 4 da sub-rede B e 8 spins decoradores, o que dá as proporções 1/4, 1/4 e 1/2, respectivamente para cada contribuinte na energia média da partícula.

Assim, definindo para a subrede A

$$u_1^A = \langle \mathcal{H}_1^A \rangle \quad (3.70)$$

temos

$$u_1^A = \left\langle S_1^A \left[J_A \sum_{\delta_{xy}} S_{1+\delta_{xy}}^B + \lambda J_A \sum_{\delta_z} S_{1+\delta_z}^B - \sum_{\delta_{xy}} J_{1\delta_{xy}} \sigma_{1+\delta_{xy}} - H \right] \right\rangle \quad (3.71)$$

chamando

$$\gamma_B = J_A \sum_{\delta_{xy}}^4 S_{1+\delta_{xy}}^B + \lambda J_A \sum_{\delta_z}^2 S_{1+\delta_z}^B - \sum_{\delta_{xy}}^4 J_{1\delta_{xy}} \sigma_{1+\delta_{xy}} \quad (3.72)$$

e

$$\eta = \gamma_B - H \quad (3.73)$$

temos

$$u_1^A = \langle S_1^A \eta \rangle = \langle S_1^A (\gamma_B - H) \rangle = \langle S_1^A \gamma_B \rangle - H m_A \quad (3.74)$$

Da equação (2.9), podemos reescrever o primeiro termo de u_1^A utilizando a técnica do operador diferencial da seguinte forma

$$\langle S_1^A \gamma_B \rangle = \langle \gamma_B \exp(-\beta \gamma_B D_x) \rangle \tanh(x+L)|_{x=0} \quad (3.75)$$

com

$$L = \beta H \quad (3.76)$$

ou seja

$$\langle S_1^A \gamma_B \rangle = -\frac{\partial}{\partial(\beta D_x)} [\langle \exp(-\beta \gamma_B D_x) \rangle \tanh(x+L)|_{x=0}] \quad (3.77)$$

Desenvolvendo $\exp(-\beta \gamma_B D_x)$, e comparando com a equação (3.27), temos que

$$\langle \exp(-\beta \gamma_B D_x) \rangle = \Theta_B \quad (3.78)$$

ou seja

$$u_1^A = -\left[\frac{\partial \Theta_B}{\partial(\beta D_x)} \right] \tanh(x+L)|_{x=0} - H m_A \quad (3.79)$$

Analogamente para a energia relacionada a subrede B, ficaremos

$$u_1^B = \langle \mathcal{H}_1^B \rangle = -\left[\frac{\partial \Theta_A}{\partial(\beta D_x)} \right] \tanh(x+L)|_{x=0} - H m_B \quad (3.80)$$

Para o spin decorador, definimos a energia u_1^o por

$$u_1^o = \langle \mathcal{H}_1^o \rangle \quad (3.81)$$

ou

$$u_1^o = - \{ \langle \sigma_1 J_{1A} S_1^A \rangle + \langle \sigma_1 J_{1B} S_1^B \rangle \} - H \langle \sigma_1 \rangle \quad (3.82)$$

Utilizando mais uma vez a Eq.(2.9), ficaremos

$$u_1^o = - \langle (J_{1A} S_1^A + J_{1B} S_1^B) \tanh [\beta (J_{1A} S_1^A + J_{1B} S_1^B) + L] \rangle - H m_o \quad (3.83)$$

que após aplicar a técnica do operador diferencial, ficaremos

$$u_1^o = - \frac{\partial}{\partial (\beta D_x)} [\langle \exp(\beta (J_{1A} S_1^A + J_{1B} S_1^B) D_x) \rangle \tanh(x + L)_{x=0}] - H m_o \quad (3.84)$$

Comparando com a Eq.(3.26), podemos reescrever a Eq.(3.84) por

$$u_1^o = - \left\{ \frac{\partial}{\partial (\beta D_x)} [(a + m_A b) (a + m_B b)] \right\} \tanh(x + L)_{x=0} - H m_o \quad (3.85)$$

Desta forma, obtemos as expressões de cada contribuição da energia interna (3.69).

Todos os coeficientes presentes nas propriedades termodinâmicas deste trabalho foram calculados analiticamente usando a identidade $\exp(a D_x) F(x) = F(x + a)$ com o software MAPLE, e são grandes o suficiente para exprimi-los aqui, portanto, omitiremos por achar desnecessários para análise dos resultados.

Nas figuras (3.24), (3.25) e (3.26) mostramos a energia interna do sistema (u) em função da temperatura para diferentes valores das variáveis p , α e H . Observamos que com a aumento da temperatura, os efeitos da agitação térmica tornam-se relevantes e a energia(módulo) decresce apresentando uma descontinuidade na temperatura de transição do sistema. De maneira geral, devemos esperar que para temperaturas próximas de zero, $T \rightarrow 0$, todos os spins devem estar fortemente correlacionados gerando assim uma energia mínima (em módulo) negativa, uma vez que o sistema é antiferro. Para $T \rightarrow \infty$, todas as correlações devem se anular e portanto os

spins devem se comportar como sendo livres, resultando em uma energia nula.

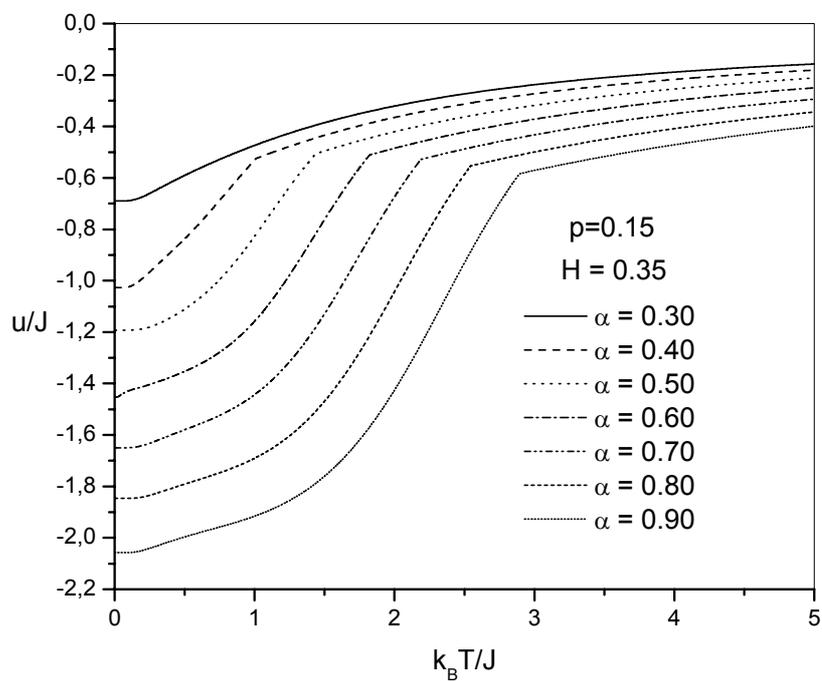


Figura 3.24: Comportamento da energia interna do sistema para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) e valores fixos da concentração(p) e campo externo(H).

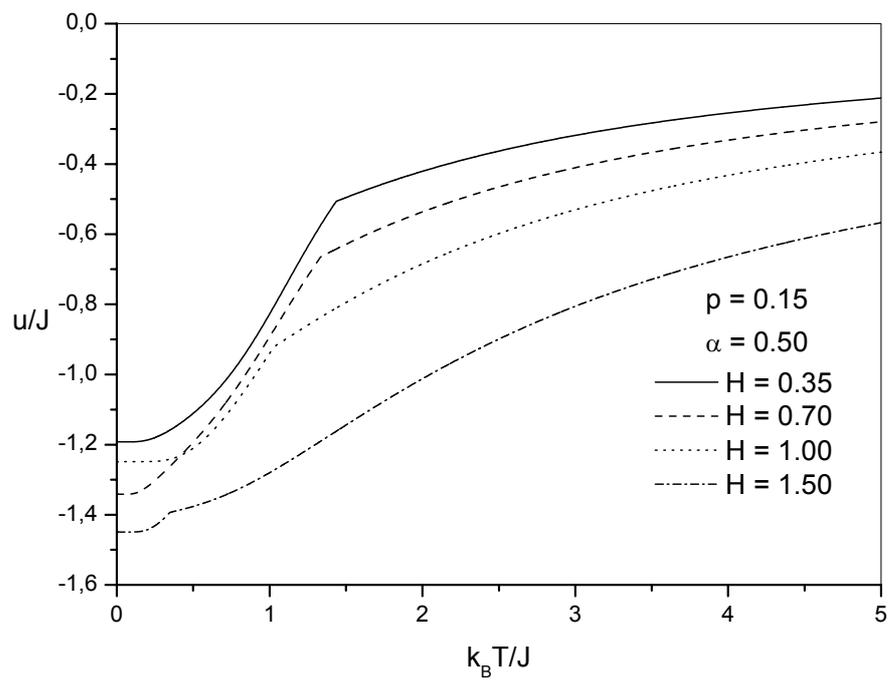


Figura 3.25: Gráfico da energia interna do sistema para diferentes valores do campo externo(H) e valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α).

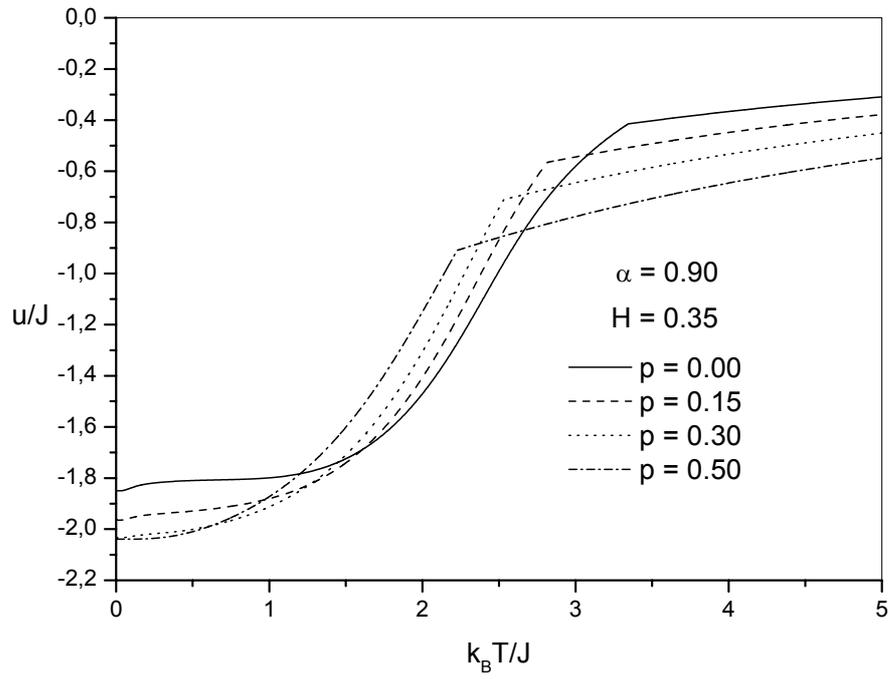


Figura 3.26: Gráfico da energia interna do sistema para diferentes valores da concentração(p) e valores fixos do campo externo(H) e do parâmetro de frustração(α)

O calor específico do sistema em função da temperatura estão apresentados nas figuras (3.27), (3.28) e (3.29), e seus valores são obtidos por derivação numérica dos resultados da energia interna apresentados nas figuras (3.24), (3.25) e (3.26).

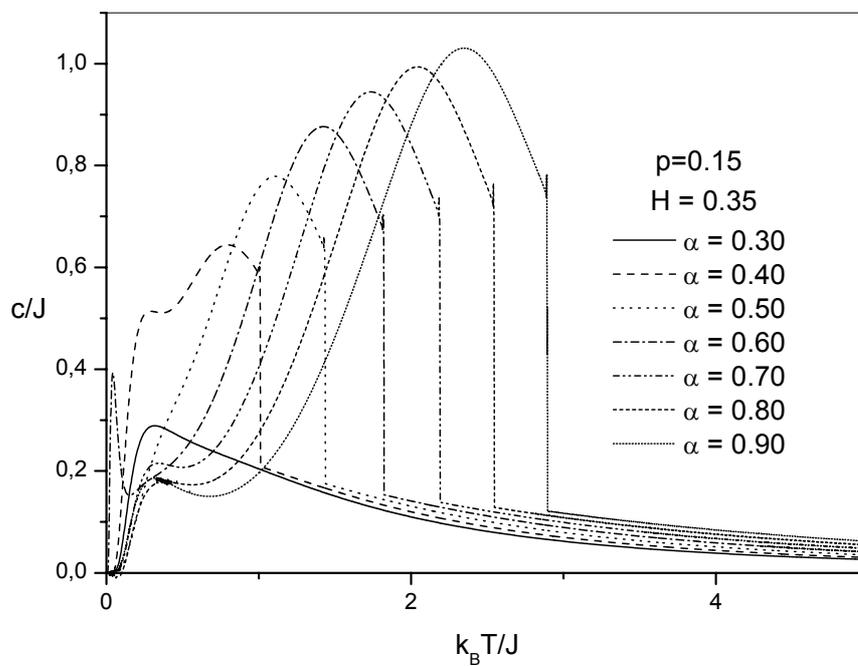


Figura 3.27: Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores do parâmetro de frustração(α) e valores fixos da concentração(p) e do campo externo(H).

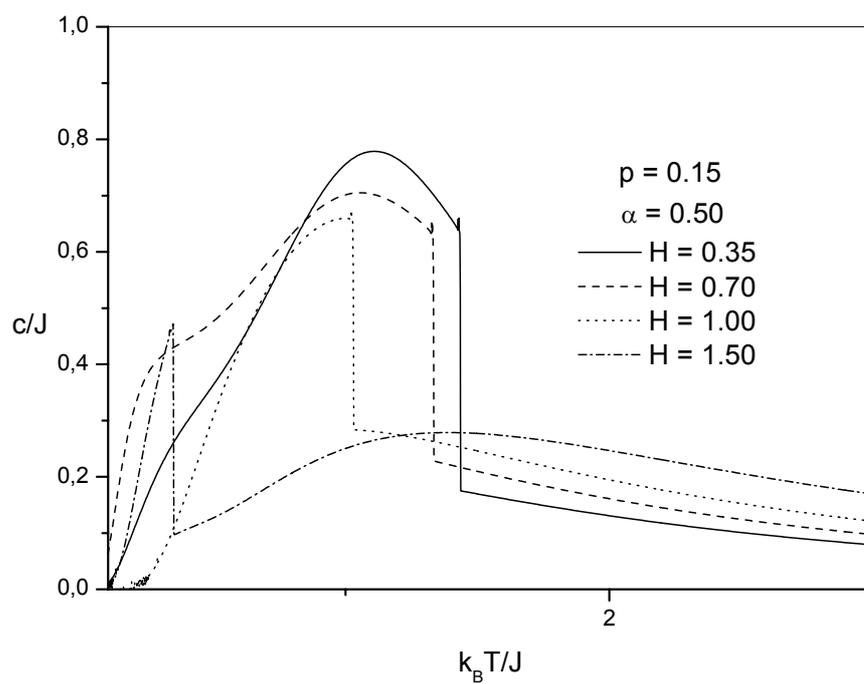


Figura 3.28: Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores do campo externo(H) e valores fixos da concentração(p) e do parâmetro de frustração(α).

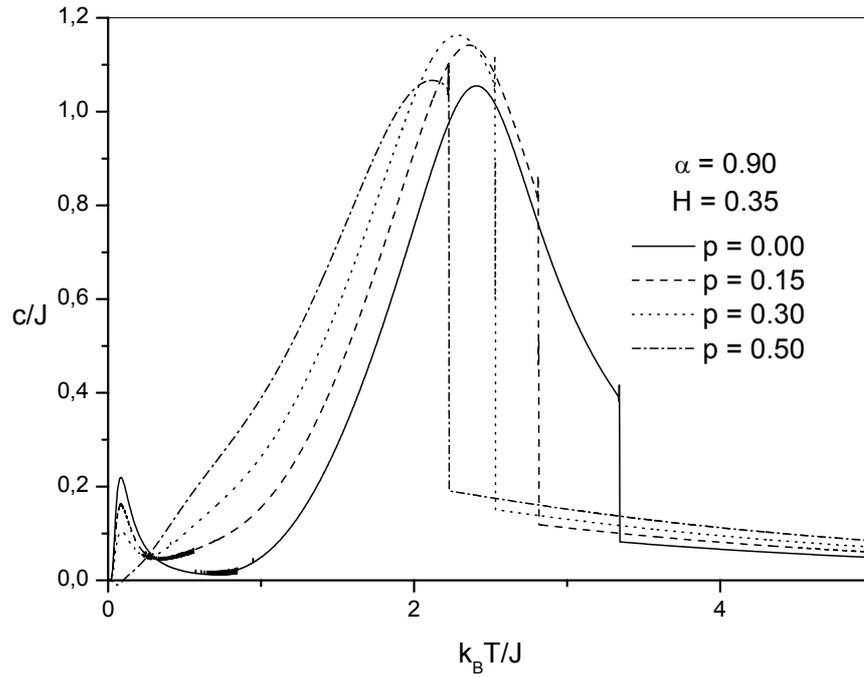


Figura 3.29: Gráfico do calor específico do sistema para diferentes valores da concentração (p) e valores fixos do campo externo (H) e do parâmetro de frustração (α).

Como podemos observar, o calor específico cresce a partir do zero em $T = 0$ (3ª lei da termodinâmica) até atingir uma descontinuidade em $T = T_N(\alpha, p, H)$ (fase antiferromagnética), sofrendo uma transição de fase de 2ª ordem e depois na fase Paramagnética ($T > T_N$) o calor específico diminui a medida que T cresce com uma lei do tipo $\frac{1}{T^2}$.

Capítulo IV

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como principal objetivo discutir as propriedades termodinâmicas e diagramas de fases do modelo de Ising antiferromagnético quase-bidimensional aleatoriamente decorado utilizando a técnica do operador diferencial.

No capítulo I, apresentamos um breve panorama sobre os tópicos relevantes, tais como: ordenamento e modelagem magnética; sistemas magnéticos com interações competitivas; noções sobre supercondutores de alta T_c , sobre magnetismo diluído e sobre modelos decorados; assim como um tópico relacionado com transição de fase e fenômenos críticos, que servem como base para o desenvolvimento do trabalho.

No capítulo II, a técnica do operador diferencial foi desenvolvida e aplicada na versão de aglomerado com um spin no modelo de Ising- $\frac{1}{2}$ ferromagnético. Esta técnica encontra relações exatas para as funções termodinâmicas, porém com o empecilho de envolver sistemas (infinitos) de equações acopladas, onde funções de correlações de diversas ordens estão presentes. Para se obter resultados quantitativos através desta técnica, faz-se uso de algum desacoplamento nas funções de correlações. Em particular, usamos o desacoplamento onde aproximamos as funções de correlações por produtos dos operadores em diferentes sítios ("*RPA*" *random phase approximation*) e tratamos de forma exata as autocorrelações (cinemática de spin $\frac{1}{2}$; $\sigma_i^2 = 1$). Esta aproximação é capaz de reproduzir o resultado exato para a temperatura crítica em uma dimensão, i.e. $T_c = 0$, o que não acontece na aproximação de campo médio usual (ou aproximação de interação de longo alcance). Estes métodos de teoria de campo efetivo têm em comum os

mesmos expoentes críticos da aproximação de campo médio.

Neste capítulo, aplicamos também $EFT - 1$ no modelo de Ising-1/2 diluído numa rede quadrada. O formalismo foi capaz de reproduzir o resultado exato $p_c^b < p_c^s$, e para o caso *bond* os valores quantitativos para p_c^b e S_1^b foram bastante satisfatórios em comparação com a solução exata.

No capítulo III, aplicamos a técnica do operador diferencial no modelo de Ising antiferromagnético quase-bidimensional aleatoriamente decorado para um aglomerado com um spin, na presença de um campo magnético externo. Obtivemos as propriedades termodinâmicas (magnetização, susceptibilidade, energia interna e calor específico) em função da temperatura para diferentes valores dos parâmetros considerados (frustração, campo externo e concentração de íons de oxigênio), assim como seus diagramas de fase. Observamos, para o caso sem campo, o aparecimento do fenômeno da reentrância nos diagramas de fase (fig.3.8) intermediado pela frustração, o que realmente é constatado experimentalmente [?] em sistemas magnéticos com interações competitivas, e suas eventuais conseqüências como duas temperaturas críticas para o sistema (fig.3.16). Para o caso com campo, observamos quão sensível este sistema se apresenta quando aplicamos em conjunto um campo externo com a frustração inerente a este, ou seja, a ordem antiferromagnética é logo perdida mediante estas perturbações, assim como uma manifestação do fenômeno de reentrância com relação a temperatura. Conseguimos para algumas combinações dos parâmetros considerados simular, pelo menos qualitativamente, o comportamento da fase AF do sistema analisado [teórico-figura(3.6); experimental-figura (1.4)]. Em todos os casos de variações de parâmetros foram observadas coerências em seu comportamento com relação às respostas do sistema, como a temperatura crítica diminui mediante o aumento do campo externo, o aumento da concentração de íons de oxigênio, assim como com o aumento da frustração (relembrando, aqui quanto maior é a frustração menor é o valor do parâmetro α).

Algumas futuras investigações podem ser feitas como conseqüência deste trabalho de dissertação, tais como:

1. Utilizar outros métodos aproximativos (como grupo de renormalização EFRG) ou outros tipos de desacoplamentos (como o campo de reação de Onsager), a fim de ratificar os resultados obtidos através deste método (EFT-1) ou simplesmente aumentar o aglomerado analisado, buscando desta forma um resultado mais refinado;

2. Fazer a descrição do problema através do Hamiltoniano de Heisenberg, levando em consideração, desta forma, sua real simetria.
3. Incluir um campo transversal e analisar a transição de fase quântica em sistemas frustrados.

Referências

- [1] P. Weiss, *J. Phys. Radium* **4**, 661 (1907).
- [2] S. J. Barnett, *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.* **75**, 109 (1944), G. G. Scott, *Phys. Rev.* **82**, 542 (1951), *Ibid* **87**, 697 (1952).
- [3] L. de Jongh e A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1(1974).
- [4] P. S. Allen, *Contemp. Phys.* **17**, 387 (1976).
- [5] A. E. Bell e A. D. Caplin, *Contemp. Phys.* **16**, 375 (1975).
- [6] R. Pauthenet, *Ann. Physique* **3**, 424 (1958).
- [7] M. A. Lasher, J. van der Broek e C. J. Garter, *Physica* **21**, 1061, 1076 (1958).
- [8] L. Néel, *Ann. Physique* **18**, 5 (1932).
- [9] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [10] D. Vaknin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- [11] J. M. Tranquada, et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).
- [12] G. Shirane, et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613 (1987).
- [13] Y. J. Uemura, et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1045 (1987).
- [14] N. Nishida, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1856 (1987).
- [15] Y. Kitaoka, et al., *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 734 (1988).

- [16] T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [17] K. Yvon e M. François, *Z. Phys. B* **76**, 413 (1989), T. R. Dinger, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2687 (1987).
- [18] 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).
- [19] Y Guo, J. M. Langlois, and W. A. Goddard, *Science* **299**, 896 (1988).
- [20] T. R. Dinger, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2687 (1987); T. K. Worthington, W. J. Gallagler, e T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [21] M. L. Lyra e C. R. da Silva, *Phys. Rev. B* **47**, 526 (1993).
- [22] R. J. V. dos Santos, I. P. Fittipaldi, P. Alstron, e H. E. Stanley, *Phys. Rev. B* **40**, 4527 (1989).
- [23] P. M. C. de Oliveira e T. J. P. Penna, *Physica A* **163**, 458 (1990).
- [24] P. Paul e D. C. Mattis, *Phys. Rev. B* **44**, 2384 (1991).
- [25] I. P. Fittipaldi, J. Ricardo de Sousa, e R. J. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater* **104-107**, 279 (1992).
- [26] J. Ricardo de Sousa e Ijanílio G. Araújo, *J. Magn. Magn. Mater* **219**, 355 (2000).
- [27] M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **113**, 969 (1959).
- [28] I. Syozi, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, (Academic Press, New York, 1972), **Vol. I**.
- [29] R. J. V. dos Santos e S. Coutinho, *J. Phys. A* **20**, 5667 (1987);
- [30] M. Jascur e J. Strecka, *J. Magn. Magn. Mater* **272-276**, 984 (2004).
- [31] J. Strecka e M. Jascur, *J. Magn. Magn. Mater* **260**, 415; *Phys. Rev. B* **66**, 174415 (2002).
- [32] T. Kaneyoshi e S. Shin, and Maeno, *Physica A* **262**, 441 (1999).

- [33] W. K. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [34] J. G. Ramos, *II Simpósio Brasileiro de Física Teórica*, Rio de Janeiro, 1969.
- [35] Y. Frenkel, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [36] Y. Dorfmann, *Nature* **119**, 353 (1928).
- [37] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [38] L. J. de Jongh e A. R. Miedema, *Experimentts on simple magnetic model systems* (Taylor and Francis Ltd., london, 1974), pag.133.
- [39] E. J.Samuelsen, et al, *Phys. Rev. B* **3**, 157 (1971).
- [40] K.Yosida, *Theory of Magnetism* (Springer-Verlag, New York, 1996), pag.125.
- [41] N. D. Mermin e H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1133 (1966).
- [42] J. Ricardo de Sousa e N. S. Branco, *Phys. Rev. B* **72**, 13442 (2005);
- [43] J. H. van Vleck, *J. Phys. Rad.***12**, 262 (1931); *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
- [44] T. Moryia, *Magnetism*, Ed. G. T. Rado and H. Suhl, (Academic Press, 1963) vol.1.
- [45] L. P. Kadanoff, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1113 (1967).
- [46] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics* (Academic Press, New York, 1982).
- [47] T. Matsubada e H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 416 (1956).
- [48] E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1046 (1967); ibi **19**, 108 (1967).
- [49] 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).
- [50] L. de Jongh e A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [51] A. N. Berker e D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **19**, 2488 (1979).

- [52] H. Bethe, *Z.Phys.* **71**, 205 (1931).
- [53] H. Hulthén, *Arkiv. Nat. Astron. Fys.* **26A**, 11 (1938);
- [54] P. Walker, *Phys. Rev.* **116**, 1089 (1959).
- [55] 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).
- [56] Y. Endoh, et.al., *Phys. Rev. B* **37**, 7443 (1988).
- [57] R. B. Stinchcombe, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 7, Editado por C. Domb e J. L. Lebowitz, Academic Press, 1983.
- [58] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3892 (1965); *ibid* **43**, 3898 (1965).
- [59] J. A. Plascak, W. Figueiredo e B. C. S. Grandi, *Braz. J. Phys.* **29**, 2 (1999).
- [60] H. Sato, A. Anolt e R. Kikuchi, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 19 (1959).
- [61] R. J. Elliott, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 165 (1960).
- [62] J. S. Smart, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 169 (1960).
- [63] R. J. Elliott, B. R. Heap, D. J. Morgan e G. S. Rushbrooke, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 366 (1960); D. J. Morgan e G. S. Rushbrooke, *Molec. Phys.* **4**, 291 (1963), *ibid* **6**, 477 (1966); G. S. Rushbrooke e D. J. Morgan, *Molec. Phys.* **4**, 1 (1961).
- [64] C. Domb e M. F. Sykes, *Phys. Rev.* **122**, 77 (1961).
- [65] J. M. Hammersley, *J. Math. Phys.* **2**, 728 (1961).
- [66] D. Stauffer, *Z. Phys. B* **22**, 161 (1975)
- [67] T. C. Lubensky, *Phys. Rev. B* **15**, 311 (1977).
- [68] H. Au-Yang, M. E. Fisher e A. E. Ferdinand, *Phys. Rev. B* **13**, 1238 (1976).
- [69] L. Longa e J. Konior, *Acta Phys. Polonica A* **59**, 223 (1981).
- [70] A. B. Harris, *J. Phys. C* **7**, 1671 (1974).

- [71] P. G. Watson, *J. Phys. C* **1**, 575 (1968).
- [72] A. Yoshimory, *J. Phys. Soc Japan* **14**, 807 (1959).
- [73] T. Nagamiya, K. Nagator e Y. Kitano, *Prog. Theor. Phys.* **27**, n° 6, 1253 (1962).
- [74] C. M. Hurd, *Contemp. Phys.* **23**, n° 5, 469 (1982).
- [75] G. S. Grest e C. M. Soukoulis, *in Magnetic Phase Transitions - Springer Series in Solid State Sciences*, V.**48**, 223 (1983).
- [76] G. Toulouse, *Comm. Phys.* **2**, 115 (1977).
- [77] P. W. Anderson, *Condensed Matter* (1979), Amsterdam North Holland.
- [78] I. Syozi, *Prog. Theor. Phys.* **6**, 306 (1951).
- [79] S. Naya, *Prog. Theor. Phys.* **11**, 53 (1954).
- [80] I. Syosi, *in Phase Transitions and Critical Phenomena*, Dombo and Green Collection, V. **1**, Cap.7 (1972), Academic Press.
- [81] J. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, Sounders, Philadelohia, 1969
- [82] A .S. F. Moreira, W. Figueiredo, e V. B. Henriques, *Eur. Phys. J. B* **27**, 153 (2002).
- [83] R. Honmura e T. Kaneyoshi, *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **60**, 635 (1978); R. Honmura e T. Kaneyoshi, *J. Phys. C* **12**, 3979 (1979).
- [84] F. C. Sá Barreto and I. P. Fittipaldi, *Physica A* **129**, 360 (1985).
- [85] H. B. Callen, *Phys. Lett.* **4**, 161 (1963).
- [86] N. Suzuki, *Phys. Lett.* **19**, 265 (1965).
- [87] R. A. Tahir-Kheli, *Phys. Rev.* **188**, 1142 (1969); G. B. Taggart e R. A. Tahir-Kheli, *Physica* **68**, 93 (1973).
- [88] N. Matsudaira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1493 (1973).
- [89] B. Frank e O. Mitran, *J. Phys. C* **10**, 2641 (1977); *ibid* **11**, 2087 (1978).

- [90] Y. Tanaka e N. Uryû, *Phys. Rev.* **21**, 1994 (1980).
- [91] H. I. Zhang e A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **12**, L277 (1979); H. I. Zhang e B. I. Min, *J. Phys. C* **14**, 1769 (1981); B. I. Min e H. I. Zhang, *J. Phys. C* **14**, 1779 (1981); H. I. Zhang e D. Kim, *Phys. Rev. B* **21**, 4173 (1980).
- [92] F. Zernike, *Physica* **1**, 565 (1940).
- [93] T. Kaneyoshi, I. P. Fittipaldi, R. Honmura and T. Manabe, *Phys. Rev. B* **24**, 481 (1981).
- [94] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944); C. N. Yang, *ibid.* **85**, 808 (1952).
- [95] D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2000.
- [96] O. F. de Alcântara Bonfim e I. F. Fittipaldi, *Phys. Lett.* **98A**, 199 (1983).
- [97] M. F. Sykes e J. W. Essam, *Phys. Rev* **133A**, 310 (1964); M. F. Sykes, D. S. Gaunt e M. Glen, *J. Phys. A* **9**, 97 (1976).
- [98] T. Kaneyoshi, *Physica A* **229**, 166 (1996); *Ibid* **303**, 507 (2002);
- [99] A. Dakhama, *Physica A* **252**, 225 (1998).
- [100] T. Kaneyoshi, *J. Magn. Magn. Mater.* **162**, 21 (1996).
- [101] T. Kaneyoshi, S. Shin e T. Maeno, *Physica* **262**, 441 (1999).
- [102] T. Kaneyoshi e S. Shin, *Physica A* **278**, 1 (2000).
- [103] N. El Aouad, A. Moutie and M. Kerouad, *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 236 (2001).
- [104] G. Berdnorz e K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [105] C. W. Chu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).