

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

JORDANA TORRICO FERREIRA

**Modelos de spin Ising-Heisenberg e  
spin-elétron: Emaranhamento  
quântico e propriedades magnéticas  
e termodinâmicas**

Maceió – Brasil  
Março 2018

JORDANA TORRICO FERREIRA

# Modelos de spin Ising-Heisenberg e spin-elétron: Emaranhamento quântico e propriedades magnéticas e termodinâmicas

Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, na área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Marcelo Leite Lyra

Co-orientador: Prof. Onofre Rojas dos Santos

Maceió – Brasil  
Março 2018

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

F383m Ferreira, Jordana Torrico.  
Modelos de spin Ising-Heisenberg e spin-elétron: emaranhamento quântico e propriedades magnéticas e termodinâmicas / Jordana Torrico Ferreira. – 2018.  
175 f. : il.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.  
Coorientador: Onofre Rojas.  
Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 102-106.  
Apêndices: f. 107-113.  
Anexos: f. 114-158.

1. Modelos de spins. 2. Emaranhamento quântico. 3. Spin Ising-Heisenberg.  
4. Spin-elétron. I. Título.

CDU: 537.622



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

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

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**TESE DE DOUTORADO**

*“Modelos de spin Ising-Heisenberg e spin-elétron: propriedades magnéticas e termodinâmicas, e emaranhamento quântico”*

por

Jordana Torrico Ferreira

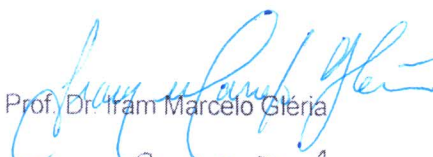
A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Onofre Rojas Santos (coorientador), da Universidade Federal de Lavras, Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Cleverson Filgueiras, da Universidade Federal de Lavras e Igor Saulo Santos de Oliveira, da Universidade Federal de Lavras, consideram a candidato **aprovada com grau “A”**.

Maceió, 8 de março de 2018

  
Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

  
Prof. Dr. Onofre Rojas Santos

  
Prof. Dr. Maria Socorro Seixas Pereira

  
Prof. Dr. Iram Marcelo Gléria

  
Prof. Dr. Cleverson Filgueiras

  
Prof. Dr. Igor Saulo Santos de Oliveira

## Agradecimentos

Às agências de fomento à pesquisa CAPES, CNPq e FAPEAL pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador Marcelo Leite Lyra pela maravilhosa orientação, pelo apoio e por ter tido muita paciência comigo.

Aos demais professores do IF-UFAL, principalmente pelas boas conversas nos corredores do instituto.

Ao professor Jozef Strecka por me receber em Kosice-Eslováquia.

Ao pessoal DFI-UFLA por me acolher nas idas à Minas Gerais.

Ao meu co-orientador Onofre Rojas e ao Sergio Martins de Souza, por me aguentarem por tanto tempo.

Aos meus companheiros de banco no IF-UFAL, pelas boas conversas que tivemos.

E ao diabinho feliz por me fazer companhia nas minhas viagens Maceió-Minas e Brasil-Eslováquia.

# Resumo

Modelos de spins, a despeito de sua simplicidade, são conhecidos por descrever com grande precisão as propriedades físicas dos materiais. De particular interesse são os modelos de spins unidimensionais que apresentam solução analítica exata, a qual pode ser obtida pelo método de matriz transferência e da técnica de transformação decoração-iteração. Nesta tese, estudamos um modelo de spin-elétron e dois modelos de spin Ising-Heisenberg, sendo todos exatamente solúveis. O primeiro modelo que investigamos diz respeito a uma cadeia tipo diamante de spin-elétron com spins Ising localizados nos sítios nodais e elétrons móveis deslocalizados nos sítios intersticiais sob a ação de campo magnético externo. Analisamos os estados fundamentais e as correlações entre os spins. Mostramos que as flutuações térmicas podem provocar o aparecimento do emaranhamento quântico acima dos estados fundamentais não frustrados. Estudamos esse mesmo modelo para fatores- $g$  de Landé diferentes. Investigamos os diagramas de fase à temperatura zero. E mostramos que o aumento do campo magnético pode provocar o aparecimento do emaranhamento quântico. Nesse mesmo contexto, estudamos o modelo tipo diamante distorcido Ising-XYZ de spin-1/2, com interação entre os segundos vizinhos dos spins Ising nodais, e um campo magnético externo aplicado no eixo  $z$ . Investigamos os diagramas de fase dos estados fundamentais e o emaranhamento quântico. Para um conjunto específico de parâmetros de acoplamentos, esse modelo descreve o mineral natural azurite. Verificamos que o emaranhamento entre os pares de spins Heisenberg intersticiais do modelo é insensível ao campo magnético externo aplicado até aproximadamente 30 K. O terceiro modelo que estudamos é uma cadeia clássica-quântica composta de spins Ising e Heisenberg regularmente alternados e com dois eixos de anisotropia local diferentes e um campo magnético externo aplicado. Verificamos os diagramas de fase, magnetização e susceptibilidade foram obtidos. O modelo de spin investigado reproduz características magnéticas do composto heterobimetálico coordenado  $\text{Dy}(\text{NO})_3(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$ . A partir desses resultados, mostramos nesta tese que os modelos de spins unidimensionais exatamente solúveis podem descrever com boa precisão uma classe de materiais magnéticos reais, os quais podem apresentar propriedades interessantes do emaranhamento quântico, propriedades magnéticas e termodinâmicas.

**Palavras-chave:** 1. Modelos de spins. 2. Spin frustrado. 3. Emaranhamento quântico. 4. Ising-Heisenberg. 5. Spin-elétron.

# Abstract

Spins models, despite their simplicity, are known to describe with great precision physical properties of the materials. Of particular interest are the one-dimensional models that present an exact analytical solution, which can be obtained by the transfer matrix method and the decoration-iteration transformation technique. In this thesis, we studied a spin-electron model and two Ising-Heisenberg spin models, where all models are exactly soluble. The first model we investigate concerns a spin-electron diamond chain with Ising spins located on the local sites and mobile electrons dislocated in the interstitial sites under the external magnetic field action. We analyzed the ground states and the correlation between the spins. We show that thermal fluctuations can lead to the emergence of quantum entanglement above the unfrustrated ground states. We also analyze this same model but for different Landé  $g$ -factors. We investigated the phase diagrams at zero temperature. We also analyze the magnetization and we show that the magnetic field can cause the emergence of quantum entanglement in some conditions above the non-entanglement ground states. In this same context, we studied the Ising-XYZ diamond model of spin-1/2, with interaction between the second neighbours of the nodal Ising spins, and an external magnetic field applied to the  $z$ -axis. We investigate the phase diagram at zero temperature and the quantum entanglement. We notice that the bipartite entanglement between the pairs of Heisenberg interstitial spins in the natural mineral azurite is insensitive to the external magnetic field applied up to approximately 30 K. The third model we studied is a classical-quantum chain consisting of regularly alternating Ising and Heisenberg spins and with two different local anisotropy axes, subject to an applied external magnetic field. We studied the ground states, the magnetization and the susceptibility. It is evidenced that the investigated spin model reproduces magnetic characteristics of the heterobimetallic coordination compound  $\text{Dy}(\text{NO})_3(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$ . In this thesis we show that the exact soluble spin models can describe with good precision a class of real magnetic materials, which can present interesting magnetic and thermodynamic properties, and quantum entanglement.

**Keywords:** 1. Spins model. 2. Frustrated spin. 3. Quantum entanglement. 4. Ising-Heisenberg. 5. Spin-electron.

# Lista de Figuras

2.1	(a) Descrição clássica do momento de dipolo magnético orbital (órbita do elétron) e (b) momento angular intrínseco (spin do elétron) [37]. . . . .	21
2.2	Esquema do princípio de exclusão de Pauli. Se os spins dos elétrons estiverem alinhados paralelamente (primeira e quarta linhas), os elétrons só podem ocupar um orbital atômico; por outro lado se os spins estiverem alinhados antiparalelamente (segunda, terceira, quinta e sexta linhas), os elétrons podem cada um ocupar um orbital atômico ou dois elétrons ocuparem o mesmo orbital atômico. . . . .	24
2.3	Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura paramagnética. . . . .	26
2.4	Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura ferromagnética. . . . .	27
2.5	Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura antiferromagnética. . . . .	28
2.6	Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura ferrimagnética. . . . .	28
3.1	Modelo Ising unidimensional com interação $J_0$ de primeiros vizinhos em uma rede unidimensional cíclica de $N$ sítios, sendo $\sigma$ os spins Ising localizados.	30
3.2	Transformação decoração-iteração. Em (a) para um modelo linear: do lado esquerdo está representado o modelo decorado e do lado direito o modelo efetivo. Em (b) a transformação de um modelo triângulo para um modelo estrela ou vice-versa [41]. . . . .	34
3.3	Transformação decoração-iteração em uma rede quadrada [21]. . . . .	36
3.4	Transformação decoração-iteração de um hexágono em uma estrela e depois em um triângulo [21]. . . . .	36
3.5	Frustração geométrica de três spins dispostos em uma rede triangular com acoplamento antiferromagnético. . . . .	37
5.1	Representação esquemática da correlação spin-elétron do modelo tipo diamante. Os sítios nodais são ocupados pelos spins Ising localizados e os sítios intersticiais são ocupados por elétrons móveis deslocalizados que contêm o termo de <i>hopping</i> $t$ . Este termo leva em conta a energia cinética relacionada ao salto quântico dos elétrons. Os elétrons dos sítios intersticiais estão acoplados aos spins Ising dos sítios nodais por uma interação $J$ de primeiros vizinhos tipo Ising. . . . .	46



- 5.2 Diagrama de fases do estado fundamental de  $h/J$  em função de  $t/J$  para o valor fixo de  $J = 1$ . Este diagrama apresenta três regiões bem definidas, uma representada pela fase ferrimagnética (FRI), uma pela fase paramagnética saturada (SPA) e outra pela fase paramagnética não saturada (UPA). Na fase paramagnética não saturada (UPA), os elétrons intersticiais estão emaranhados, sendo altamente degenerada em campo magnético zero, uma vez que os spins nodais tornam-se efetivamente desacoplados. A alta degenerescência também está presente no ponto triplo com as coordenadas  $t/J = 2.0$  e  $h/J = 4.0$ , onde todas as três fases coexistem com uma fase antiferromagnética nodal (veja Apêndice A). . . . . 49
- 5.3 Funções de correlação em função da temperatura  $k_B T/|J|$ . A função de correlação transversal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^{x,y} S_{i2}^{x,y} \rangle$ , a função de correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  e a função de correlação longitudinal entre os spins intersticial e nodal  $\langle \sigma_{i1}^z S_{i1}^z \rangle$ , são calculadas para o conjunto de parâmetros: (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase FRI); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase UPA); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (fase SPA); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (ponto triplo). . . . . 52
- 5.4 Magnetização em função da temperatura  $k_B T/|J|$ . A magnetização dos spins intersticiais  $M_S$  de um único sítio, a magnetização dos spins nodais  $M_\sigma$  de um único sítio e a magnetização total  $M$  por célula unitária são calculadas para o conjunto de parâmetros: (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase FRI); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase UPA); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (fase SPA); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (ponto triplo). . . . . 53
- 5.5 Magnetização em função do campo magnético externo  $h/J$  para alguns valores diferentes de temperatura e dois valores selecionados do termo *hopping*  $t/|J| = 1.5$  e  $2.5$ . O painel superior mostra a magnetização dos spins nodais  $M_\sigma$  de um único sítio, o painel central mostra a magnetização dos spins intersticiais  $M_S$  de um único sítio e o painel inferior mostra a magnetização total por célula unitária  $M$ . . . . . 55
- 5.6 Temperatura de frustração em função do termo de *hopping*  $t/J$  para alguns valores selecionados do campo magnético externo  $h/J$ . O gráfico mostra a frustração dos spins a direita das linhas, indicando que o produto das funções correlação longitudinais em torno de uma célula unitária é negativa. A frustração só está presente acima do estado fundamental UPA. . . . . 56
- 5.7 Concorrência em função da temperatura, para vários valores do termo de *hopping* e dois valores diferentes de campo magnético: (a)  $h/J = 3.0$  (transição de fase entre os estados fundamentais FRI-UPA); (b)  $h/J = 5.0$  (transição de fase entre os estados fundamentais SPA-UPA). O comportamento reentrante emerge quando a amplitude de *hopping* leva o sistema investigado ao estado fundamental clássico FRI ou SPA, mas ainda se mantém na proximidade da fronteira do estado fundamental com o estado fundamental quântico UPA. . . . . 58

- 5.8 Temperatura limiar para o desaparecimento do emaranhamento em função da amplitude de *hopping*  $t/J$ , para três valores do campo magnético externo:  $h/J = 0.0, 3.0$  e  $5.0$ . O sistema está emaranhado no interior da área delimitada pelas linhas exibidas e desemaranhado no exterior da área. O comportamento reentrante indica que as flutuações térmicas favorecem o emaranhamento quântico nas imediações das fronteiras de transição de fase entre FRI-UPA e SPA-UPA do estado fundamental. . . . . 60
- 5.9 Comparação entre o limiar de temperatura e a temperatura de frustração ilustrada em função da amplitude de *hopping*  $t/J$  para dois valores diferentes de campos magnéticos externos: (a)  $h/J = 0.0$ ; (b)  $h/J = 5.0$ . A notação para regiões dos parâmetros segue: Emaranhado (E), Frustrado (F), Desemaranhado (D), e não frustrado (NF). . . . . 61
- 5.10 Diagrama de fase do estado fundamental de  $t/J$  em função de  $h/J$  para os valores fixos do fator  $g$  de Landé dos elétrons móveis  $g_1 = 2$  e para os diferentes valores do fator  $g$  de Landé dos spins Ising localizados: (a)  $g_2 = 1.8$ , (b)  $g_2 = 2$ , (c)  $g_2 = 3$  e (d)  $g_2 > 4$ . . . . . 64
- 5.11 Magnetização em função do campo magnético externo. A primeira linha representa a magnetização por sítio dos spins Ising  $M_\sigma$ ; a segunda linha representa a magnetização por sítio dos elétrons móveis  $M_e$ ; e a última linha representa a magnetização total por célula unitária  $M/M_S$  para o valor fixo de  $t/J = 1$ ,  $g_1 = 2$  e para diferentes valores de temperatura. A primeira coluna corresponde a  $g_2 = 3$  e a segunda coluna corresponde a  $g_2 > 4$ . . . . . 66
- 5.12 Concorrência em função do campo magnético externo para  $g_1 = 2$  e temperatura zero. Em (a)  $g_2 = 3$  e em (b)  $g_2 > 4$ . . . . . 67
- 5.13 Variação térmica da concorrência para diferentes valores de campo magnético e para o valor fixo de  $g_1 = 2$ : (a)  $t/J = 1$ ,  $g_2 = 3$ , (b)  $t/J = 1$ ,  $g_2 > 4$ , (c)  $t/J = 2$ ,  $g_2 = 3$  e (d)  $t/J = 2$ ,  $g_2 > 4$ . . . . . 68
- 6.1 Representação esquemática da cadeia tipo diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2. Os spins Ising são denotados por  $\sigma_i$  e os spins Heisenberg são representados por  $S_{a(b),i}$ .  $J_1$  e  $J_2$  são os acoplamentos tipo Ising entre os primeiros vizinhos,  $J_0$  é o acoplamento tipo Ising entre os spins de segundos vizinhos,  $J_z$  é o acoplamento tipo Heisenberg entre os spins intersticiais e  $\gamma$  é o fator de anisotropia. . . . . 72
- 6.2 Diagramas de fases do estado fundamental no plano  $J_2/J$ - $J_0/J$ , assumindo os valores fixos das constantes de acoplamento de  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e para dois diferentes valores de campo magnético externo: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ . . . . . 74
- 6.3 Diagrama de fases à temperatura zero no plano  $J_0/k_B$ [K]- $B$ [T] para o conjunto particular de constantes de acoplamento  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $\gamma = 0$  e  $g = 2.06$ . A linha pontilhada vertical desenhada para  $J_0/k_B = 4.6$ K corresponde ao conjunto de constantes de acoplamento relevante para descrever o mineral natural azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  como uma cadeia tipo diamante distorcida de spin-1/2 Ising-XYZ com acoplamentos entre os segundos vizinhos. . . . . 76

- 6.4 Concorrência como função de  $J_0/J$  e  $J_2/J$  para os valores fixos de  $J_1/J = J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $k_B T/J = 0$  e dois diferentes valores de campo magnético externo: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ . . . . . 81
- 6.5 (a)-(b) Concorrência  $\mathcal{C}$  como uma função de  $J_2/J$  para  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $k_B T/J = 0$  e vários valores de  $J_0/J$ : (a)  $J_0/J = 1.0, 1.5$  e  $2.0$ ; (b)  $J_0/J = 0.5, -0.15$  e  $-2.0$ . (c)-(d) concorrência para os mesmo conjunto de parâmetros apresentados nas figuras (a)-(b) assumindo uma pequena temperatura  $k_B T/J = 0.01$ . . . . . 82
- 6.6 (a) Dependência da concorrência com a temperatura para os valores fixos das constantes de acoplamento  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e vários valores de  $J_2/J$ ; (b) Temperatura limiar  $k_B T_{th}/J$  como uma função da razão dos acoplamentos  $J_2/J$  para os mesmos valores das constantes de acoplamento usadas em (a). . . . . 84
- 6.7 (a) Dependência da concorrência com a temperatura para vários valores de campo magnético externo  $B$  e constantes de acoplamento  $J/k_B = J_z/k_B = 33\text{K}$ ,  $J_1/k_B = 15.5\text{K}$ ,  $J_2/k_B = 6.9\text{K}$ ,  $J_0/k_B = 4.6\text{K}$ ,  $\gamma = 0$ ,  $g = 2.06$  relevantes ao mineral natural azurita; (b) Temperatura limiar como função do campo magnético externo  $B$  para valores das constantes de acoplamento relevantes ao mineral natural azurita. . . . . 86
- 7.1 Uma parte da estrutura polímero bimetálico  $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})-2$  ( $\text{Ln}=\text{Gd-Er}$ ) visualizado pela adaptação dos dados cristalográficos depositados em *The Cambridge Crystallographic Data Center* de acordo com a Ref.[15]. Esquema de coloração dos átomos: Ln (verde), Cu (azul), C (marrom), O (vermelho), N (cinza), S (amarelo). . . . . 89
- 7.2 Representação esquemática da cadeia de spins alternados Ising  $\sigma$  e Heisenberg  $S$  com dois diferentes eixos de anisotropia local, onde  $\alpha$  é o ângulo de inclinação. A cadeia tem um campo magnético externo  $B$  aplicado em uma orientação arbitrária fazendo um ângulo  $\theta$  com o eixo  $z$ . . . . . 90
- 7.3 Diagramas de fase em coordenadas polares, a magnitude de campo magnético  $\mu_B B/|J|$  é representada pelo raio e o ângulo  $\theta$  é a orientação do respectivo campo magnético com relação ao eixo  $z$ , fixando os parâmetros  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  e  $J = -1$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 45^\circ$ , (d)  $2\alpha = 60^\circ$ , (e)  $2\alpha = 72^\circ$ , (f)  $2\alpha = 90^\circ$ . Os diagramas apresentam quatro diferentes fases, duas Ising ferromagnéticas  $CIF_1$  e  $CIF_2$ , e duas Ising antiferromagnética  $CIA_1$  e  $CIA_2$ . . . . . 94
- 7.4 Magnetização a temperatura zero por sítio em função da magnitude do campo magnético  $B/|J|$ ,  $M_2^x$  é a magnetização transversal do spin Heisenberg no eixo  $x$ ,  $M_2^z$  é a magnetização longitudinal do spin Heisenberg no eixo  $z$ ,  $M_1^{z_1}$  é a magnetização do spin Ising no sítio ímpar e  $M_1^{z_2}$  é a magnetização do spin Ising no sítio par. Fixamos os parâmetros  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a-d) para  $2\alpha = 0^\circ$ , (e-h) para  $2\alpha = 60^\circ$ , (i-l) para  $2\alpha = 90^\circ$  e (m-p) para  $2\alpha = 120^\circ$ . E diferentes valores de  $\theta$ . . . . . 101

- 7.5 Componente da magnetização total ao longo da direção do campo magnético  $m_t$  à temperatura zero por célula unitária e magnetização powder  $M_{powder}$  como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e os fatores- $g$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . Distintas orientações do campo magnético externo são ilustradas. . . . . 104
- 7.6 Ângulo relativo entre o valor médio da magnetização total e a direção do campo magnético como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e valores dos fatores- $g$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ , também  $k_B T/|J| = 0$  e  $J = -1$ ,  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . . . . . 106
- 7.7 Componente da magnetização total ao longo da direção do campo magnético  $m_t$  à temperatura zero por célula unitária e magnetização powder  $m_{powder}$  como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e os fatores- $g$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . Para valor de temperatura diferente de zero  $k_B T/|J|$  . . . . 107
- 7.8 Magnetização powder como função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  para temperatura zero em (a) e diferente de zero  $K_B T/|J| = 0.3$  em (b), e diferentes valores de  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  e  $J = -1$  . . . . . 108
- 7.9 Componentes longitudinal ( $\chi_z T$ ) e transversal ( $\chi_x T$ ) do produto da susceptibilidade vezes a temperatura em função da temperatura adimensional  $k_B T/|J|$  para os valores dos fatores  $g$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$  e  $g_2^z = g_2^x = 2$ , vários valores do ângulo  $\theta$  e para diferentes quatro valores do ângulo de inclinação: (a)–(d)  $2\alpha = 0^\circ$ , (e)–(h)  $2\alpha = 30^\circ$ , (i)–(l)  $2\alpha = 60^\circ$  e (m)–(p)  $2\alpha = 90^\circ$ . A primeira e segunda colunas foram ilustradas para campo magnético  $\mu_B B/|J| = 0$  e a terceira e quarta colunas para campo magnético  $\mu_B B/|J| = 0.5$ . . . . . 109
- 7.10 Produto da susceptibilidade powder vezes temperatura  $\chi_{powder} T$  em função da temperatura adimensional  $k_B T/|J|$  para os valores fixos de  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$  e  $g_2^z = g_2^x = 2$  e dois diferentes valores de campo magnético: (a)  $\mu_B B/|J| = 0$  e (b)  $\mu_B B/|J| = 0.5$ . . . . . 110
- 7.11 Magnetização em função do campo magnético para a amostra em pó do composto Dy-Cu (círculos vermelhos) para dois diferentes valores de temperatura  $T = 1.3K$  e  $T = 4.2K$ . A linha azul representa o melhor fit teórico para os seguintes parâmetros:  $J/k_B = -25K$ ,  $g_{Dy}^z \equiv g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 22.9$ ,  $g_{Cu}^x \equiv g_2^x = 2.34$ ,  $g_{Cu}^z \equiv g_2^z = 2.20$  e  $2\alpha = 9^\circ$ . . . . . 111
- 7.12 Magnetização e susceptibilidade vezes temperatura em função da temperatura adimensional para a amostra em pó do composto Dy-Cu (círculos vermelhos) para campo magnético pequeno  $B = 0.1T$ . A linha azul representa o melhor fit teórico obtido para a cadeia Ising-Heisenberg, para os seguintes valores:  $J/k_B = -26K$ ,  $g_{Dy}^z \equiv g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 22.6$ ,  $g_{Cu}^x \equiv g_2^x = 2.36$ ,  $g_{Cu}^z \equiv g_2^z = 2.16$  e  $2\alpha = 5^\circ$ . . . . . 113

- A.1 Configurações das plaquetas no ponto triplo altamente degenerado com a coordenada  $h/J = 4$  e  $t/J = 2$ : (a) estado degenerado paramagnético (SPA) com os spins intersticiais e nodais paralelos ao campo magnético externo; (b) estado paramagnético insaturado (UPA) com os spins nodais paralelos ao campo magnético externo e os elétrons intersticiais antiparalelos entre si e estando uns com os outros em um estado emaranhado; (c) estado ferrimagnético (FRI) com os spins nodais antiparalelos ao campo magnético externo e os spins intersticiais paralelos ao campo magnético externo; (d) estado antiferromagnético nodal (NAF) com os spins nodais antiparalelos com respeito um ao outro e os spins intersticiais paralelos ao campo magnético externo. . . . . 122
- C.1 Possível configuração dos estados das fases da cadeia alternada de spin Ising e Heisenberg. (a) Representa a fase spin Ising ferromagnética  $CIF_1$ . (b) A fase spin Ising ferromagnética  $CIF_2$ . (c) Representa a fase spin Ising antiferromagnética  $CIA_1$ . E (d) a fase spin Ising frustrada  $IFR$ . Apenas há mudança nos spins de Ising nessa configuração, portanto, os denotamos os spins Heisenberg com um círculo dado por  $|\psi_1^- \rangle$  e  $|\psi_2^- \rangle$ . . . . . 127

## Lista de símbolos

- $\mathcal{H}$  → Hamiltoniano  
 $\varepsilon$  → Autovalor da matriz do Hamiltoniano  
 $J$  → Constante de acoplamento  
 $h$  → Magnitude de campo magnético  $h = g\mu_B B$   
 $B$  → Campo magnético externo  
 $g$  → Fator- $g$  de Landé  
 $\mu_B$  → Magneton de Bohr  
 $\mathbf{W}$  → Matriz transferência  
 $\mathcal{Z}_N$  → Função de partição do sistema  
 $N$  → Número de sítios  
 $\omega$  → Elementos da matriz transferência  
 $\beta = \frac{1}{k_B T}$   
 $k_B$  → Constante de Boltzmann  
 $T$  → Temperatura  
 $\mathbf{V}$  e  $\mathbf{V}^{-1}$  → Matrizes que diagonalizam a matriz transferência  
 $M$  → Magnetização  
 $\lambda$  → Autovalor da matriz transferência  
 $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{U}^{-1}$  → Matrizes que diagonalizam a matriz do Hamiltoniano  
 $\rho$  → Matriz densidade  
 $\varrho$  → Matriz densidade reduzida  
 $\mathcal{C}$  → Concorrência  
 $\mathbf{R}$  → Matriz  $\mathbf{R}$   
 $\Lambda$  → Autovalor da matriz  $\mathbf{R}$   
 $f$  → Energia livre de Helmholtz  
 $\mathcal{S}$  → Entropia  
 $\chi$  → Susceptibilidade  
 $L$  → Momento angular orbital  
 $e$  → Carga do elétron  
 $m_e$  → Massa do elétron  
 $\mu_l$  → Momento magnético orbital  
 $\hbar$  → Constante de Planck  
 $\mu_s$  → Momento angular intrínseco  
 $\vec{\mathbf{S}}$  → Operador de spin  
 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  → Matrizes de Pauli  
 $S_x, S_y, S_z$  → Spins Heisenberg  
 $\mu$  → Momento magnético total  
 $\vec{\mathbf{j}}$  → Momento angular total  
 $C$  → Calor específico

# SUMÁRIO

	<b>SUMÁRIO</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>1</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades de materiais magnéticos</b> . . . . .	<b>20</b>
2.1	Termodinâmica: Propriedades e Grandezas . . . . .	20
2.1.1	Função de Partição . . . . .	20
2.1.2	Energia Livre de Helmholtz . . . . .	21
2.2	Magnetização . . . . .	21
2.2.1	Propriedades Magnéticas . . . . .	21
2.2.2	Magnetização . . . . .	24
2.2.3	Susceptibilidade Magnética . . . . .	25
2.2.4	Classificação Magnética dos Materiais . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Modelos de spins, transformação decoração-iteração e frustração do spin</b> . . . . .	<b>29</b>
3.1	Modelo de Ising . . . . .	29
3.1.1	Matriz Transferência . . . . .	30
3.1.2	Termodinâmica . . . . .	32
3.2	Modelo de Heisenberg . . . . .	33
3.3	Transformação decoração-iteração . . . . .	33
3.4	Frustração de spin . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Emaranhamento quântico</b> . . . . .	<b>39</b>
4.1	Princípio da incerteza . . . . .	39
4.2	EPR e Desigualdades de Bell . . . . .	39
4.3	Operador Densidade . . . . .	40
4.3.1	Operador densidade para estado puro . . . . .	41
4.3.2	Operador densidade para estado misto . . . . .	42
4.4	Emaranhamento de Formação e Concorrência . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Cadeia diamante híbrida com spins Ising localizados e elétrons móveis</b> . . . . .	<b>45</b>
5.1	Modelo e Hamiltoniano . . . . .	46
5.2	Diagrama de fases à temperatura zero . . . . .	48
5.3	Magnetização e Funções de Correlação . . . . .	48
5.4	Frustração magnética . . . . .	54
5.5	Emaranhamento quântico . . . . .	57
5.6	Modelo e Hamiltoniano para o modelo com dois diferentes fatores- $g$ de Landé . . . . .	62

5.7	Diagrama de Fase à temperatura zero . . . . .	63
5.8	Magnetização . . . . .	65
5.9	Concorrência . . . . .	67
5.10	Conclusão . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Emaranhamento quântico de uma cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação de segundos vizinhos entre os spins nodais . . . . .</b>	<b>71</b>
6.1	Modelo Hamiltoniano Ising-XYZ . . . . .	72
6.2	Diagrama de fase à temperatura zero . . . . .	73
6.3	Função de partição e operador densidade . . . . .	77
6.3.1	Operador densidade reduzido na forma de matriz . . . . .	79
6.4	Emaranhamento térmico . . . . .	80
6.4.1	Concorrência . . . . .	81
6.5	Conclusões . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Composto de coordenação heterobimetálico Dy-Cu como uma cadeia clássica-quântica de spins regularmente alternados Ising e Heisenberg . . . . .</b>	<b>88</b>
7.1	Modelo e Hamiltoniano . . . . .	89
7.2	Diagramas de fase do estado fundamental . . . . .	92
7.3	Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas . . . . .	96
7.3.1	Função de Partição . . . . .	96
7.3.2	Magnetização . . . . .	98
7.3.3	Susceptibilidade . . . . .	99
7.4	Resultados e discussões . . . . .	99
7.4.1	Processo de magnetização . . . . .	99
7.4.2	Susceptibilidade . . . . .	108
7.4.3	Dados experimentais . . . . .	111
7.5	Conclusão . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Conclusões e perspectivas . . . . .</b>	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Ponto triplo altamente degenerado . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>B</b>	<b>Concorrência quântica . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>C</b>	<b>Entropia residual . . . . .</b>	<b>127</b>
<b>D</b>	<b>Artigos publicados . . . . .</b>	<b>129</b>



---

# 1

## Introdução

O estudo do magnetismo em sistemas de spins de baixa dimensionalidade tem sido de grande interesse nas últimas décadas. Os sistemas de spins unidimensionais podem ser utilizados para descrever uma classe de materiais magnéticos reais, possibilitando a investigação teórica de suas propriedades magnéticas e termodinâmicas. Além disso, podem apresentar efeitos quânticos, exibindo novos fenômenos físicos que podem ser explorados em nível microscópicos, tais como o emaranhamento quântico.

O estudo das propriedades de materiais magnéticos é um dos mais antigos da ciência. Historicamente, no mundo ocidental, há conhecimento dos fenômenos magnéticos desde a Grécia antiga. No oriente, os chineses que viveram entre 2600 a.C. e 1100 d.C. já tinham conhecimento de que os ímãs se alinham ao campo magnético terrestre. De fato, os chineses esculpíram um ímã natural em forma de uma colher, chamado de ponteiro sul [1, 2]. As descobertas feitas por Sheng Kua em 1064 levaram Shen Kua por volta de 1088 à invenção da bússola [1]. Um século depois, a bússola foi reinventada na Europa, possibilitando grandes avanços na exploração dos mares e oceanos, os quais culminaram no período das grandes navegações e na descoberta da América e da África.

Mais tarde por volta de 1600 Willian Gilbert identificou a origem da força magnética que alinhava a agulha da bússola. Já nos séculos XVII e XVIII, as pesquisas em magnetismo eram de principal domínio dos militares, particularmente da marinha britânica. Em 1743, Daniel Bernoulli inventou as ferraduras magnéticas. Na Dinamarca, em 1820, Hans-Christian Oersted descobriu a conexão entre a eletricidade e o magnetismo. Demonstrando que um fio condutor de corrente produzia um campo circunferencial capaz de desviar a agulha da bússola. Mais tarde, André-Marie Ampère e Dominique-François mostraram que uma bobina com um fio enrolado transportadora de corrente era equivalente a um ímã. Michael Faraday descobriu a indução magnética em 1821. Em 1864, James Cleark Maxwell formulou a teoria unificada de eletricidade, magnetismo e luz [1, 2].

No início do século XIX, William Sturgeon inventou o eletroímã com núcleo de ferro. Os eletroímãs mostraram ser mais eficientes que os ímãs permanentes fracos. Em 1897, com a descoberta do elétron, a eletrificação do planeta já estava bem avançada, com as

---

redes de distribuição de energia elétrica, bondes elétricos e cabos de telegrafos. A teoria do campo molecular de Pierre Weiss em 1907 explicou com sucesso o ponto Curie de transição de fase, onde o ferro perde reversivelmente seu ferromagnetismo [1].

A explicação do fenômeno físico do ferromagnetismo desafiava a física clássica. Uma explicação satisfatória do ferromagnetismo foi possível apenas após o surgimento da mecânica quântica e da relatividade na década de 20. Assim, as propriedades magnéticas dos materiais foram estudadas a fundo no contexto da teoria quântica. Essas propriedades provêm da estrutura eletrônica dos átomos, as quais estão associadas ao momento angular do spin do elétron e ao momento angular orbital do elétron [3].

Uma classe de materiais magnéticos pode ser modelada em termos de spins interagentes. Em 1925 Wilhelm Lenz propôs para seu aluno de doutorado Ernst Ising um modelo de spins fixos em uma rede com interação entre os primeiros vizinhos. Ising resolveu o modelo exatamente para uma dimensão, configuração para a qual a transição de fase ocorre em  $T = 0$ . Esse modelo ficou conhecido posteriormente como modelo de Ising [4, 5]. Logo em sequência, o mesmo modelo foi resolvido analiticamente para duas dimensões por Onsager em 1944 na ausência de campo magnético externo [6, 7]. Em três dimensões não há solução analítica exata.

O modelo de Ising descreve com sucesso o comportamento de um sistema magnético clássico, pois seus spins tem apenas direção na componente  $z$ , podendo ter dois estados, *up* ou *down*. Tal modelo é utilizado para descrever fenômenos magnéticos em materiais ferromagnéticos [8], que são materiais que apresentam magnetização espontânea abaixo de uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de Curie; acima desta temperatura, a magnetização desaparece.

Em contraste com o modelo de Ising, o modelo de Heisenberg é um modelo quântico de ordenamento ferromagnético. O modelo de Heisenberg utiliza operadores de spins que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli e a superposição de funções de onda [9]. Portanto, apresentam um caráter quântico dos momentos magnéticos.

Os modelos de spins quânticos reproduzem com boa aproximação materiais magnéticos reais, porém, quando o modelo é puramente Heisenberg, a maioria desses modelos não possuem solução exata, necessitando de abordagens numéricas para seu estudo [10, 11, 12]. No entanto, existem uma variedade de materiais magnéticos reais que podem ser descritos por modelos de spins, tais como o modelo de spin tipo Ising-Heisenberg, os quais em grande parte possuem solução exata [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Para obter a solução analítica exata desses modelos podemos usar a técnica da matriz transferência [5]. Há casos, porém, em que a estrutura do material não é favorável para a aplicação dessa técnica. Em casos desse tipo, podemos usar a técnica de transformação decoração-iteração [21] para resolver modelos de spins clássicos, como o modelo de Ising e modelos de spins Ising-Heisenberg [22, 23, 24, 25].

As propriedades magnéticas têm sido aplicadas em diversas áreas. Dentre essas

---

propriedades, destacamos a magnetorresistência gigante, que é muito utilizada para leitura e armazenamento de dados, em motores elétricos, cartões magnéticos, geradores, transformadores, na produção de energia nas usinas hidrelétricas, ondas de televisão e rádio, aparelhos de comunicação, dispositivos acústicos, ressonância magnética. Outra propriedade exibida por materiais, é o Efeito Magnetocalórico. Tal efeito diz respeito à emissão ou absorção de calor por um material magnético sob a ação de um campo magnético externo. Em condições adiabáticas, o campo magnético pode causar resfriamento ou aquecimento do material magnético como consequência da variação da energia interna desse material. O Efeito Magnetocalórico, além de variar a temperatura do material, também varia a entropia do subsistema sob o efeito de campo magnético. Com base no Efeito Magnetocalórico, é possível a criação de refrigeradores magnéticos, que são refrigeradores onde os materiais magnéticos são usados para seu funcionamento em vez de um gás (como nos refrigeradores convencionais), onde a magnetização/desmagnetização faz o "papel" da compressão/expansão do gás nos refrigeradores [26, 27, 28, 29].

Por outro lado, esses materiais magnéticos podem apresentar emaranhamento quântico em nível microscópico. O emaranhamento quântico pode ser entendido no contexto do princípio da incerteza, apresentado por Werner Heisenberg em 1927. Tal princípio estabelece que não se pode conhecer com precisão absoluta a posição e momento de uma partícula na escala atômica simultaneamente [30]. Usando esse fato da teoria, Albert Einstein, Boris Podolsky e Nathan Rosen demonstraram a violação da localidade na Mecânica Quântica. Partindo de um experimento mental, eles demonstraram que se duas partículas são criadas no mesmo estado quântico e separadas, elas devem se manter correlacionadas. Se fizermos uma medida de posição em uma das partículas a outra partícula é afetada para que o princípio da incerteza não seja violado. Logo medindo uma partícula, a outra colapsa no estado. Esse efeito, que ficou conhecido como paradoxo de EPR, foi chamado por Schrödinger de emaranhamento [31].

O emaranhamento quântico de estados físicos revela a presença de correlações quânticas não locais em sistemas de spins quânticos que não podem ser representadas classicamente [32, 33, 34], fazendo com que os estados sejam não separáveis. Um sistema que apresenta esse tipo especial de correlação quântica é chamado de emaranhado.

Em 1965 John Bell [32] mostrou que o EPR não viola a teoria da relatividade de Einstein com a famosa desigualdade de Bell. Os estados de Bell são os exemplos mais conhecidos de estados maximamente emaranhados. Do ponto de vista teórico, estados desse tipo não podem ser escritos como o produto de suas partes, isto é, são estados que não podem ser separados em um produto tensorial de vetores de subespaços de Hilbert. Esta correlação entre seus constituintes é própria do emaranhamento. Estados não separáveis, portanto, são ditos emaranhados, uma vez que apresentam correlações quânticas que são mais forte do que as correlações clássicas [35]. O estudo do emaranhamento quântico tem sido de grande interesse para o avanço da ciência, principalmente para as áreas de

informação e computação quântica.

Esta tese está dividida da seguinte forma. No capítulo 2 fornecemos uma breve revisão sobre as propriedades magnéticas e termodinâmicas dos materiais. O capítulo 3 contém uma revisão sobre modelos de spins, apresentando brevemente os modelos de spin Ising, Ising-Heisenberg e Heisenberg puro. No capítulo 4, descrevemos o emaranhamento quântico nesses sistemas. A partir do capítulo 5 apresentamos nossos principais resultados. O capítulo 5 diz respeito ao estudo do modelo híbrido spin-elétron com campo magnético externo aplicado na direção  $z$ . Analisamos este modelo tanto para um único valor do fator  $g$  de Landé quanto para diferentes valores dos fatores  $g$  de Landé. Este modelo apresenta solução analítica exata, a partir da qual calculamos os diagramas de fase do estado fundamental, a magnetização, as funções de correlação, a frustração do spin e o emaranhamento quântico. No capítulo 6 apresentamos o modelo de spin Ising-XYZ, com interação entre os segundos vizinhos dos sítios nodais e um campo magnético externo aplicado no eixo  $z$ . Apresentaremos a solução exata deste modelo, assim como os correspondentes diagramas de fase do estado fundamental e o emaranhamento quântico, sendo este último quantificado através da concorrência. Já no capítulo 7 analisamos o modelo de spin Ising-Heisenberg alternado com dois fatores giromagnéticos diferentes. Mostramos os resultados analíticos exatos do modelo, seus diagramas de fase do estado fundamental e a magnetização a temperatura zero. Neste modelo também apresentamos os resultados para temperatura diferente de zero da magnetização e susceptibilidade. Outro resultado interessante que apresentamos são as curvas de magnetização e susceptibilidade ajustadas aos dados teóricos e experimentais. Finalmente, no capítulo 8, fornecemos uma conclusão geral dos trabalhos estudados durante o doutorado.

---

## 2

# Propriedades de materiais magnéticos

Nesse capítulo fazemos uma breve revisão das propriedades e grandezas termodinâmicas e magnéticas dos materiais. Começaremos com a função de partição e energia livre de Helmholtz, a partir das quais é possível obter diversas grandezas termodinâmicas e magnéticas. A seguir discutiremos as propriedades magnéticas, a magnetização e a susceptibilidade magnética.

## 2.1 Termodinâmica: Propriedades e Grandezas

### 2.1.1 Função de Partição

A função de partição é uma função termodinâmica que contém toda a informação sobre o sistema, descrevendo as propriedades estatísticas do sistema no equilíbrio termodinâmico. Assim, obtendo a função de partição, podemos determinar todas as propriedades termodinâmicas do sistema, tais como energia livre, energia total, entropia, calor específico, magnetização, entre outras. Existem diferentes tipos de função de partição correspondente a diferentes tipos de *ensembles* estatísticos. Uma dessas funções é a função de partição canônica, assim chamada por se referir a um conjunto canônico, no qual o sistema pode trocar calor com o ambiente a temperatura, volume e número de partículas fixos. Do ponto de vista analítico, a função de partição canônica leva em conta a soma das energias de todos os estados  $i$  do sistema [5, 6], definida por:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad (2.1)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $N$  o número de sítios e  $\varepsilon_i$  são as possíveis energias do sistema. Os termos  $e^{-\beta \varepsilon_i}$  são chamados de pesos de Boltzmann e são relacionados à probabilidade do sistema encontrar-se no estado  $i$ .

### 2.1.2 Energia Livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é a energia interna de um sistema que pode ser transformada em trabalho realizado pelo sistema sobre sua vizinhança, à temperatura e volume constantes. Em termos quantitativos a energia livre de Helmholtz [36] é definida por:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln \mathcal{Z}_N, \quad (2.2)$$

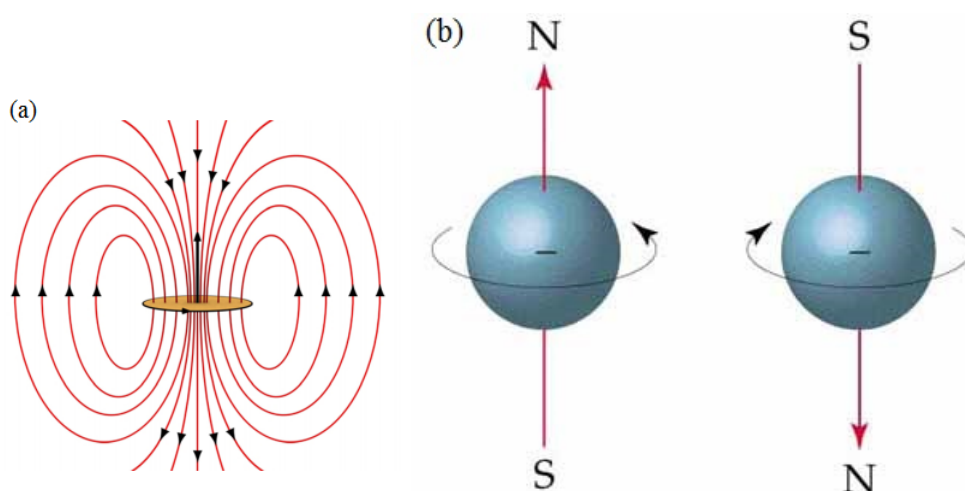
onde  $\mathcal{Z}_N$  é a função de partição do sistema e  $N$  é o número de sítios da rede. A partir da energia livre de Helmholtz podemos definir grandezas termodinâmicas do sistema como a entropia, a magnetização, susceptibilidade magnética, calor específico, entre outras.

## 2.2 Magnetização

### 2.2.1 Propriedades Magnéticas

As propriedades dos materiais magnéticos têm origem na estrutura eletrônica dos átomos. Tais propriedades são explicadas pela Mecânica Quântica e estão associadas diretamente ao momento magnético das partículas elementares. A principal fonte do momento magnético nos sólidos encontra-se nos elétrons, e seu momento angular está associado ao momento de dipolo orbital e ao momento angular intrínseco (ver Fig. 2.1).

Figura 2.1: (a) Descrição clássica do momento de dipolo magnético orbital (órbita do elétron) e (b) momento angular intrínseco (spin do elétron) [37].



Fonte: Autora, 2018.

#### a) Momento de dipolo magnético orbital: órbita do elétron

O átomo de um material magnético possui um momento de dipolo magnético orbital, que está relacionado ao movimento do elétron orbitando em torno de seu núcleo atômico. Esse movimento do elétron faz com que apareça uma corrente elétrica e essa corrente elétrica origina um campo magnético perpendicular ao movimento do elétron. Esse campo magnético é idêntico a um campo magnético gerado por um dipolo magnético.

Em um sistema atômico, o momento magnético depende da camada de valência dos átomos; quando esta camada está incompleta, o sistema atômico apresenta um momento magnético não nulo [3, 38]. Assim, podemos associar o momento magnético ao momento angular de um elétron como [1]:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}, \quad (2.3)$$

onde  $\vec{\mu}_l$  é o momento magnético orbital,  $L$  é o momento angular orbital,  $e$  é o módulo da carga elétrica do elétron e  $m_e$  é a massa do elétron. Observamos que  $\vec{\mu}_l$  e  $\vec{L}$  são proporcionais e têm sentidos opostos.

Podemos reescrever (2.3) como:

$$\vec{\mu}_l = g\vec{L}, \quad (2.4)$$

onde  $g$  é a razão giromagnética ou fator  $g$  de Landé, O fator de Landé, sendo  $g = 2.0023$  para o elétron. O momento angular em unidades de  $\hbar$  é:

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{\mu_B} = \frac{g|L|}{\hbar}, \quad (2.5)$$

onde  $\mu_B = (e\hbar/2m_e)$  é o magneton de Bohr ( $1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{Am}^2$ ) e  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck ( $\hbar = 1.05457168 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

## b) Momento Angular Intrínseco: O spin do elétron

O elétron possui momento angular intrínseco, conhecido como o "spin" do elétron. Esse momento angular intrínseco não está relacionado ao momento orbital e pode ter duas orientações discretas em relação ao campo magnético. O momento magnético de spin é um fenômeno quântico e de origem relativística. O momento angular intrínseco  $\vec{\mu}_s$  é dado por:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e}\vec{S} = g\vec{S}, \quad (2.6)$$

onde  $\vec{\mu}_s$  é o momento angular intrínseco e  $\vec{S}$  é o operador de spin.  $\vec{\mu}_s$  e  $\vec{S}$  são proporcionais e seus vetores têm sentidos opostos. Podemos definir o operador de spin para o caso de spin-1/2 como:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x$ ,  $\mathbf{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y$  e  $\mathbf{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$  e  $\sigma$  são as matrizes de Pauli [3]:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

### c) Acoplamento spin-órbita: Interação entre momentos

O elétron de um átomo, usualmente, possui momento angular orbital e de spin. A interação entre esses momentos é chamada de interação (ou acoplamento) spin-órbita e é responsável pela criação do momento angular eletrônico total. Logo podemos escrever o momento magnético total como a soma dos momentos orbital e de spin [1]:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = g\vec{L} + g\vec{S} = g\vec{j}, \quad (2.9)$$

onde  $\vec{j}$  é o momento angular eletrônico total.

Nos materiais magnéticos, os momentos magnéticos dos íons mantêm uma orientação relativa entre si, havendo uma interação entre os momentos de dipolos magnéticos. A interação mais comum entre os íons magnéticos é a interação dipolo-dipolo, que é uma interação muito fraca e não é suficiente para explicar a orientação relativa dos spins dos íons que compõem os materiais magnéticos. A origem relativa entre os spins é explicada através da interação de troca, que é conhecida como acoplamento *exchange*, discutida seguir.

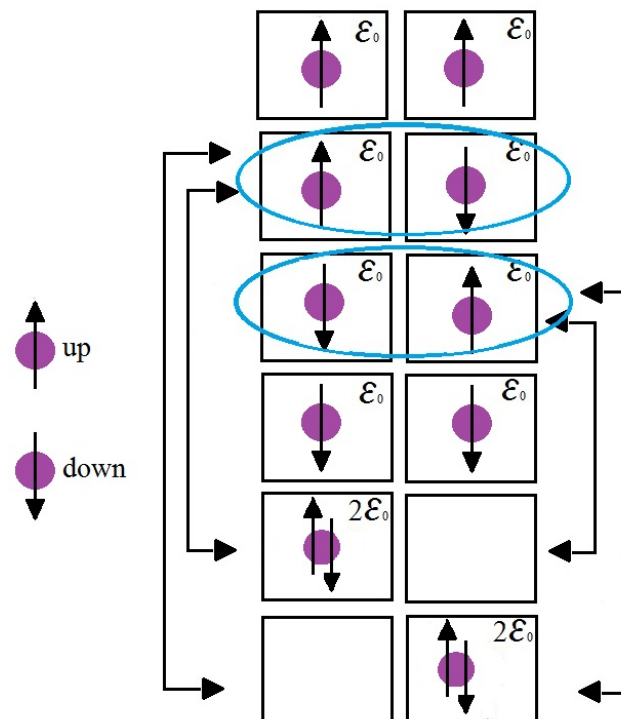
### d) Acoplamento *exchange*: Interação de troca

A interação de troca em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos pode ocorrer por dois motivos: através da superposição dos orbitais atômicos parcialmente localizados, ou através da interação de elétrons puramente deslocalizados ou elétrons localizados e deslocalizados no metal. Esta última ocorre devido ao princípio de exclusão de Pauli (Fig. 2.2). O princípio da exclusão de Pauli diz que dois férmions não podem existir em um mesmo estado quântico, portanto, devem ter momentos magnéticos intrínsecos contrários (spin do elétron), isto é, os spins devem estar alinhados antiparalelamente. Quando se tem dois elétrons e seus spins alinhados paralelamente, esses elétrons não podem ocupar o mesmo orbital atômico, mantendo-se um elétron em cada orbital (primeira e quarta linhas da Fig. 2.2). Nesse estado um elétron não pode realizar um salto quântico de um orbital para o outro (esse salto quântico é denominado *hopping*). Mas se os spins desses dois elétrons estiverem alinhados antiparalelamente, esses elétrons podem cada um ocupar um orbital (segunda e terceira linhas da Fig. 2.2), mas também podem realizar o salto quântico de um orbital para o outro, fazendo com que dois spins ocupem apenas um orbital atômico (quinta e sexta linhas da Fig. 2.2). Na maioria dos materiais magnéticos o alinhamento anti-paralelo é o estado de menor energia, dando origem aos materiais antiferromagnéticos. Em alguns materiais, ocorre o oposto, o estado de menor energia



é quando os spins estão alinhados paralelamente, dando origem aos materiais ferromagnéticos. Assim, na natureza é mais comum encontrar materiais antiferromagnéticos [1].

Figura 2.2: Esquema do princípio de exclusão de Pauli. Se os spins dos elétrons estiverem alinhados paralelamente (primeira e quarta linhas), os elétrons só podem ocupar um orbital atômico; por outro lado se os spins estiverem alinhados antiparalelamente (segunda, terceira, quinta e sexta linhas), os elétrons podem cada um ocupar um orbital atômico ou dois elétrons ocuparem o mesmo orbital atômico.



Fonte: Autora, 2018.

### 2.2.2 Magnetização

Átomos com camadas eletrônicas de valência incompletas geram momento magnético não nulo devido ao spin desemparelhado, fazendo com que surjam diferentes tipos de ordenamentos magnéticos nos materiais [3, 38]. O momento magnético de um átomo, como visto anteriormente, decorre do momento angular orbital e do momento magnético de spin dos elétrons. A magnetização do material ocorre quando a soma dos momentos magnéticos de spin é diferente de zero. Isso acontece, por exemplo, quando a temperatura é suficientemente baixa ou há um campo magnético externo  $h$  aplicado ou o campo magnético é produzido pela interação dos momentos magnéticos de spin, sendo, esse último, o que se denomina de magnetização espontânea [38].

Em termos quantitativos, a magnetização é a média local do ordenamento dos momentos magnéticos por sítio. Em particular, podemos relacionar a magnetização por sítio com a energia livre de Helmholtz:

$$M = -\frac{\partial f}{\partial h}. \quad (2.10)$$

Os spins tendem a se alinhar paralelamente ao campo magnético externo, resultando em uma magnetização que aumenta com o valor absoluto do campo magnético até a saturação. Já em um material antiferromagnético real, esta simples imagem é modificada em vários aspectos que são discutidos a seguir. Em particular, sob circunstâncias apropriadas, podem surgir platôs de magnetização. Tais platôs são observados em um número significativo de compostos [39].

### 2.2.3 Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética é o grau em que um material pode ser magnetizado quando submetido a um campo magnético externo. A susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} = -\frac{\partial^2 f}{\partial h^2}, \quad (2.11)$$

onde  $M$  é a magnetização e  $h$  o campo magnético aplicado.

Os materiais paramagnéticos e diamagnéticos são caracterizados pela capacidade que têm de se magnetizarem. Se a susceptibilidade magnética é negativa ( $\chi < 0$ ) o material é denominado diamagnético. Por outro lado, se a susceptibilidade magnética é positiva ( $\chi > 0$ ) o material é denominado paramagnético [38]. A susceptibilidade é uma das mais importantes funções resposta dos materiais magnéticas. Estas são usualmente obtidas experimentalmente e utilizadas para avaliar modelos teóricos.

Também podemos caracterizar os materiais magnéticos pela medida em que o campo magnético é capaz de penetrar no material, que é denominada como permeabilidade magnética. A permeabilidade magnética é definida como:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi), \quad (2.12)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. Os materiais diamagnéticos tem um valor de  $\mu$  menor que  $\mu_0$  e os materiais paramagnéticos tem um valor de  $\mu$  maior que  $\mu_0$ .

### 2.2.4 Classificação Magnética dos Materiais

Os materiais magnéticos podem ser classificados como:

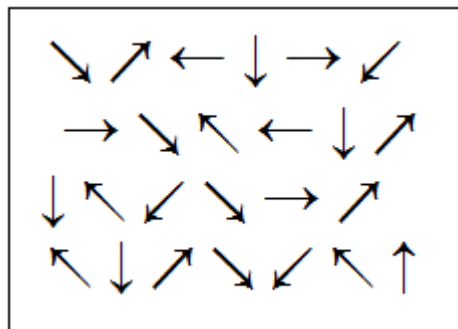
#### a) Diamagnéticos

Todos os materiais são diamagnéticos, porém, o efeito é muito fraco e não se consegue observá-lo se o material for paramagnético. O diamagnetismo é uma consequência do campo magnético externo agindo sobre os átomos do material e desequilibrando seus elétrons orbitantes, criando pequenos dipolos magnéticos dentro dos átomos que se opõem ao campo magnético aplicado. Isso traz como consequência um momento magnético induzido pequeno, e a direção da magnetização sendo oposta à direção do campo magnético aplicado. Ao remover o campo magnético a magnetização é perdida.

Os materiais diamagnéticos possuem momento angular total nulo e susceptibilidade magnética negativa não dependente da temperatura.

### b) Paramagnetismo

Figura 2.3: Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura paramagnética.

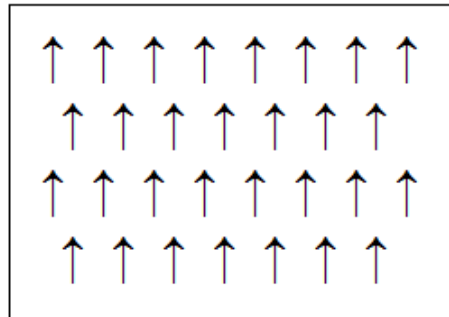


Fonte: J. Torrico Ferreira, 2014 [29].

Os materiais paramagnéticos são caracterizados por possuírem magnetização nula na ausência de um campo magnético externo, pois apesar dos átomos e íons terem momentos magnéticos intrínsecos, esses estão distribuídos aleatoriamente na matéria e não interagem entre si, Fig. 2.3. No entanto, na presença de um campo magnético externo, há a indução de uma magnetização no material fazendo com que os momentos magnéticos intrínsecos se alinhem paralelamente ao campo magnético aplicado, de forma que a configuração dos spins minimize a energia. Porém, esse efeito é perdido quando o campo magnético é removido. Os materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade magnética pequena e positiva na presença de campo magnético e a susceptibilidade depende da temperatura. De fato, o aumento de temperatura faz com que os momentos magnéticos se desalinhem, devido à agitação térmica; em outras palavras, a susceptibilidade magnética diminui com o aumento da temperatura [38, 39, 40].

### c) Ferromagnetismo

Figura 2.4: Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura ferromagnética.



Fonte: J. Torrico Ferreira, 2014 [29].

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por apresentarem magnetização espontânea, pois os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente entre si (Fig. 2.4). Isso ocorre abaixo de uma determinada temperatura (temperatura de Curie). Acima dessa temperatura, o material perde sua magnetização e torna-se um material paramagnético, ocorrendo uma transição de fase de ferromagnético para paramagnético. A susceptibilidade magnética tem uma dependência linear com o inverso da temperatura acima da temperatura crítica, podendo ser muito grande, uma vez que a magnetização ocorre através de domínios magnéticos (Fig.2.4) [38, 39, 40]. Para temperaturas bem acima da transição de fase, a susceptibilidade é dada pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.13)$$

onde  $C$  é a constante do material,  $T$  é a temperatura absoluta e  $T_c$  é a temperatura de Curie.

#### d) Antiferromagnetismo

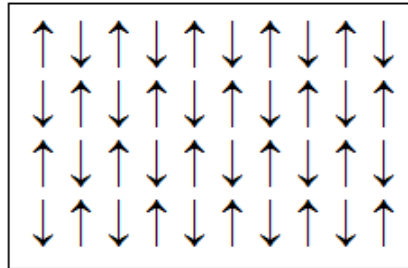
Os materiais antiferromagnéticos são qualitativamente semelhantes aos materiais ferromagnéticos, porém caracterizados pelo ordenamento de todos seus momentos magnéticos de spin na mesma direção, mas em duas sub-redes de sentidos opostos (Fig. 2.5). Quando seus momentos magnéticos de spin têm mesmo valor absoluto, eles se cancelam ficando com magnetização nula. Tais materiais possuem uma pequena susceptibilidade positiva [8, 39, 40].

Quando um material antiferromagnético atinge a temperatura de Néel, ocorre uma transição de fase do antiferromagnetismo para o paramagnetismo de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N}, \quad (2.14)$$

onde  $T_N$  é a temperatura de Néel.

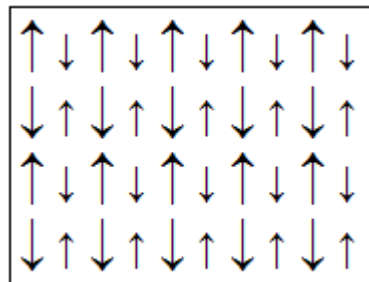
Figura 2.5: Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura antiferromagnética.



Fonte: J. Torrico Ferreira, 2014 [29].

### e) Ferrimagnetismo

Figura 2.6: Representação esquemática dos íons magnéticos em uma estrutura ferrimagnética.



Fonte: J. Torrico Ferreira, 2014 [29].

Os materiais ferrimagnéticos são macroscopicamente semelhantes aos antiferromagnéticos, mas com seus momentos magnéticos de spin na mesma direção e sentido oposto (Fig. 2.6), porém seus momentos de spin têm magnitudes diferentes, de modo que a magnetização é diferente de zero. Esses materiais têm uma susceptibilidade grande e positiva [8, 39, 40].

Existem outras fases magnéticas menos usuais, tais como a fase de vidro de spin que surge em materiais magnéticos desordenados. Na presente tese, iremos estudar as propriedades magnéticas de sistemas sem desordem e, portanto, iremos nos ater apenas às fases que estes podem apresentar.

## 3

# Modelos de spins, transformação decoração-iteração e frustração do spin

Neste capítulo apresentaremos o modelo de Ising e sua solução exata em uma dimensão usando a técnica de matriz transferência. Apresentaremos também o modelo de Heisenberg. Ao final, comentamos brevemente a técnica de transformação decoração-iteração e discutiremos o fenômeno de frustração magnética.

### 3.1 Modelo de Ising

O modelo de Ising é um modelo de referência para o ferromagnetismo, sendo um modelo interessante e simples. Esse modelo foi proposto por Lenz à seu aluno de doutorado Ernst Ising em 1925, onde foi resolvido exatamente em uma dimensão. O modelo de Ising apresenta solução exata em duas dimensões mas sem a presença de campo magnético externo e em três dimensões não há solução exata. O modelo de Ising apresenta interações de curto alcance entre os spins localizados na rede.

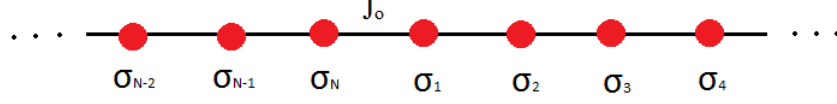
Vamos aqui mostrar a solução exata do modelo de Ising em uma dimensão. A figura 3.1 descreve um modelo de Ising unidimensional para uma rede de  $N$  sítios [5]. Este é o modelo de Ising mais simples e não trivial, com interação entre os primeiros vizinhos [6, 8].

O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = -J_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}), \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_i$  são os spins Ising localizados assumando o valor de  $\sigma_i = \pm 1/2$  nos sítios  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ . O primeiro termo, onde a soma é realizada sobre os pares de sítios de primeiros vizinhos, onde  $J_0$  é o parâmetro de interação tipo Ising. Quando  $J_0 > 0$  os spins tendem a se alinharem paralelamente um com o outro, formando um estado ferromagnético

Figura 3.1: Modelo Ising unidimensional com interação  $J_0$  de primeiros vizinhos em uma rede unidimensional cíclica de  $N$  sítios, sendo  $\sigma$  os spins Ising localizados.



Fonte: Autora, 2018.

ordenado, já para  $J_0 < 0$ , os spins tendem a se alinhar antiparalelamente, formando um estado antiferromagnético ordenado. O segundo termo envolve a interação entre o campo magnético aplicado  $h$  e os spins do sistema (termos de Zeeman), tendo um caráter puramente paramagnético. Os spins de Ising têm direção ao longo do campo magnético aplicado, sendo "up" ou "down".

A função de partição do sistema é dada pela Eq.(2.1):

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}}, \quad (3.2)$$

onde a soma é sob todas as configurações das variáveis de spins. Substituindo o Hamiltoniano (3.1) na Eq (3.2), obtemos:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \sum_{i=1}^N (J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}))}. \quad (3.3)$$

Adotando condições periódicas de contorno a Eq. (3.3) pode ser escrita como:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}), \quad (3.4)$$

onde definimos que  $\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \equiv e^{\beta(J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}))}$ , o qual denominamos de peso de Boltzmann. Para o modelo unidimensional é fácil obter exatamente a energia livre, utilizando, por exemplo, a técnica de matriz transferência [5, 6, 8].

### 3.1.1 Matriz Transferência

Podemos considerar a matriz transferência como um operador, contendo as informações do spin da rede, "transferindo" informação de um sítio para o sítio mais próximo. Para se construir a matriz transferência é preciso saber os autoestados do Hamiltoniano, Eq. (3.1). Sabendo quais são os autoestados, determinamos os pesos de Boltzmann e, assim, construímos a matriz transferência [5]. Os pesos de Boltzmann são dados por:

$$\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = e^{\beta(J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}))}. \quad (3.5)$$

Considerando que  $\sigma$  assume os valores  $\pm 1/2$ , obtêm-se quatro possibilidades para os pesos de Boltzmann:

$$\begin{aligned}\omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \omega(1), \\ \omega\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \omega\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \omega(0), \\ \omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \omega(-1),\end{aligned}$$

sendo a matriz transferência definida por:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \omega(1) & \omega(0) \\ \omega(0) & \omega(-1) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Podemos, então, escrever cada termo da matriz transferência para o modelo de Ising como:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} e^{\beta(\frac{J_0}{4} + \frac{h}{2})} & e^{-\beta\frac{J_0}{4}} \\ e^{-\beta\frac{J_0}{4}} & e^{\beta(\frac{J_0}{4} - \frac{h}{2})} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Uma vez que a matriz transferência é diagonalizável, podemos fazer:

$$\mathbf{V}\mathbf{W}\mathbf{V}^{-1} = \widetilde{\mathbf{W}}, \quad (3.8)$$

onde  $\mathbf{V}$  é a matriz dos autovetores,  $\mathbf{V}^{-1}$  é a matriz transposta de  $\mathbf{V}$  e  $\widetilde{\mathbf{W}}$  é a matriz transferência diagonalizada. Assim:

$$\widetilde{\mathbf{W}} = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

com seus autovalores sendo:

$$\lambda_{\pm} = \frac{\omega(1) + \omega(-1) \pm Q}{2}, \quad (3.10)$$

onde:  $Q = \sqrt{[\omega(1) + \omega(-1)]^2 - 4[\omega(1)\omega(-1) - \omega(0)^2]}$ . Substituindo os  $\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1})$  em Eq. (3.10), obtemos:

$$\lambda_{\pm} = e^{\frac{\beta J_0}{4}} \cosh\left(\frac{\beta h}{2}\right) \pm \sqrt{e^{\frac{\beta J_0}{2}} \cosh^2\left(\frac{\beta h}{2}\right) - 2 \sinh\left(\frac{\beta J_0}{2}\right)}. \quad (3.11)$$

De posse desse resultado, podemos obter a função de partição do sistema através da Eq. (2.2) e assim estudar as propriedades termodinâmicas e magnéticas do modelo.



### 3.1.2 Termodinâmica

Como o traço é invariante sob as transformações unitárias, podemos escrever a função de partição canônica em termos dos autovalores da matriz transferência como:

$$\mathcal{Z}_N = \text{Tr}(\mathbf{V}\mathbf{W}\mathbf{V}^{-1})^N = \text{Tr}(\tilde{\mathbf{W}}^N), \quad (3.12)$$

$$\mathcal{Z}_N = \text{Tr}(\tilde{\mathbf{W}}^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right]. \quad (3.13)$$

Utilizando a Eq. (2.2), no limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ , e considerando  $\lambda_+ > \lambda_-$ , obtemos a energia livre de Helmholtz como:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln Z_N = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln \lambda_+^N \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] = - \frac{1}{\beta} \ln \lambda_+, \quad (3.14)$$

de forma que, substituindo  $\lambda_+$  dado pela equação (3.11), obtemos:

$$f = - \frac{1}{\beta} \ln \left[ e^{\frac{\beta J_0}{4}} \cosh \left( \frac{\beta h}{2} \right) + \sqrt{e^{\frac{\beta J_0}{2}} \cosh^2 \left( \frac{\beta h}{2} \right) - 2 \sinh \left( \frac{\beta J_0}{2} \right)} \right]. \quad (3.15)$$

Com isso, a entropia por sítio pode ser obtida por:

$$\mathcal{S} = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_V, \quad (3.16)$$

onde o calor específico por sítio é:

$$C_V = T \left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_V, \quad (3.17)$$

e a magnetização por sítio é dada por pela Eq. (2.8), logo:

$$M_{(h,T)} = \frac{1}{2} \frac{\sinh \left( \frac{\beta h}{2} \right)}{\left[ \sinh^2 \left( \frac{\beta h}{2} \right) + e^{\beta J} \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.18)$$

Note que para campo nulo  $h = 0$  e  $T \neq 0$  a magnetização é nula.

Também podemos obter a correlação entre os spins utilizando a técnica de matriz transferência:

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_k \sigma_l e^{-\beta \mathcal{H}}. \quad (3.19)$$

Para  $l > k$  e após algumas manipulações algébricas, é possível mostrar que a correlação é:

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \frac{\lambda_+^N \lambda_-^{l+k} + \lambda_+^{l-k} \lambda_-^{N-l+k}}{\lambda_+^N + \lambda_-^N}, \quad (3.20)$$

no limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ , e considerando  $\lambda_+ > \lambda_-$ , temos:

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^{l-k}. \quad (3.21)$$

O modelo de Ising percorreu uma longa história depois de ter sido resolvido exatamente em uma dimensão, com aplicação em diversas áreas do conhecimento. Podemos interpretar as variáveis de spins de diversas maneiras: como componentes do spin dos átomos, como uma indicação de que o sítio  $i$  pode estar ocupado por um átomo do tipo  $A$  ou do tipo  $B$  e como um número de ocupação que assinala a presença ou ausência de uma molécula numa determinada célula de um gás de rede. Essa multiplicidade de interpretações já indica o caráter universal do modelo, capaz de captar os aspectos essenciais do comportamento crítico [6].

## 3.2 Modelo de Heisenberg

O modelo de Heisenberg é um modelo com ampla aplicação, porém difícil de se analisar. Esse modelo foi proposto por Werner Heisenberg e quase simultaneamente por Paul Dirac, em 1926. O modelo de Heisenberg é um modelo versátil e fundamental no estudo da teoria do magnetismo. Desde então, é um modelo muito estudado em áreas como: Física Matemática, Mecânica Estatística, Física do Estado Sólido, entre outras [2]. Podemos utilizar o modelo de Heisenberg para descrever sólidos magnéticos ordenados, desde que os momentos magnéticos não sejam zero abaixo da temperatura crítica.

Podemos escrever o Hamiltoniano do sistema como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N (J_x S_i^x S_{i+1}^x + J_y S_i^y S_{i+1}^y + J_z S_i^z S_{i+1}^z), \quad (3.22)$$

onde são descritos  $S^x$ ,  $S^y$  e  $S^z$ , como:

$$S^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

$J_x$ ,  $J_y$  e  $J_z$  são as constantes de acoplamento entre os spins Heisenberg de primeiros vizinhos. Podemos ter os seguintes modelos: modelo XXX, onde os constantes de acoplamento são iguais  $J_x = J_y = J_z$ , chamado de modelo isotrópico; o modelo XXZ, onde  $J_x = J_y \neq J_z$ , chamado de modelo anisotrópico na componente  $z$ ; e o modelo XYZ, onde  $J_x \neq J_y \neq J_z$ , chamado de modelo totalmente anisotrópico.

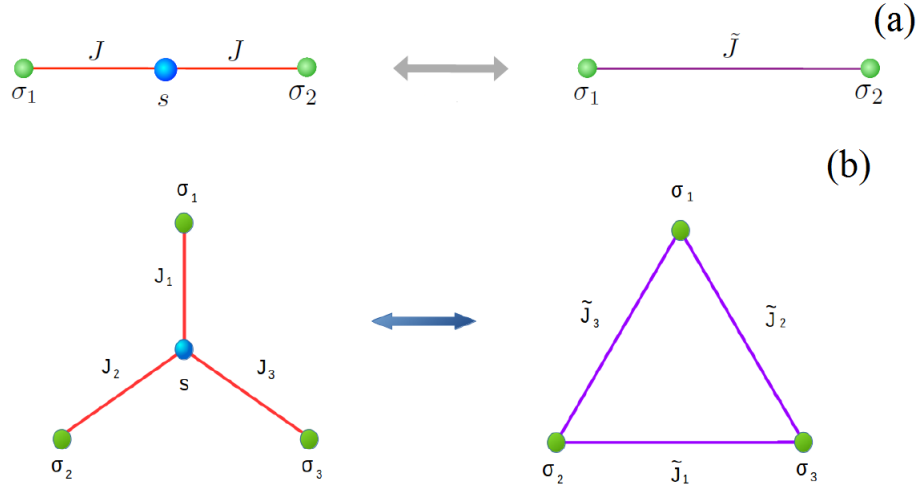
Em particular, o modelo de Heisenberg linear de spins-1/2 tem solução exata e não trivial, enquanto o modelo de spins-1 não possui solução exata.

## 3.3 Transformação decoreação-iteração

O método de transformação decoreação-iteração é usado para mapear modelos de spins mais complexos [21, 25] em termos da solução de um modelo de spins mais sim-

ples. Em particular, Fisher [21] desenvolveu v arias transforma es de modelos de spin

Figura 3.2: Transforma o decora o-iteraç o. Em (a) para um modelo linear: do lado esquerdo est  representado o modelo decorado e do lado direito o modelo efetivo. Em (b) a transforma o de um modelo tri ngulo para um modelo estrela ou vice-versa [41].



Fonte: F. F. Braz, 2016 [41].

Ising, como as transforma es de cadeia linear e de estrela apresentados nas Fig. 3.2(a) e Fig. 3.2(b), respectivamente. Do lado esquerdo da Fig. 3.2 temos o modelo decorado, onde o spin central  $s$    o spin decorado e do lado direito temos o modelo efetivo, ap s ter sido feito o mapeamento atrav s da transforma o decora o-iteraç o. Observamos que podemos fazer a transforma o decora o-iteraç o tanto da esquerda para a direita quanto da direita para a esquerda. Esse   um modelo simples onde conhecemos a solu o exata do modelo para spins de Ising. Para escrever a solu o exata do modelo, somamos sobre os graus de liberdade do spin decorador, para escrever a solu o em fun o dos termos do modelo original com um acoplamento efetivo.

Como exemplo, vamos obter os acoplamentos efetivos do modelo da Fig. 3.2(a). O Hamiltoniano do modelo decorado   dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i = - \sum_{i=1}^N \left( J(\sigma_i s + \sigma_{i+1} s) + h s + \frac{h}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right), \quad (3.23)$$

onde  $h$    o campo magn tico aplicado ao sistema. O Hamiltoniano do modelo efetivo   dado por:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left( \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\tilde{h}}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right), \quad (3.24)$$

onde  $\tilde{J}$    o acoplamento efetivo entre os spins de primeiros vizinhos e  $\tilde{h}$    o campo magn tico efetivo. Para mapear o modelo em um modelo efetivo, consideramos que suas energias

são equivalentes, logo podemos escrever a função de partição do modelo decorado equivalente a função de partição do modelo efetivo, como:

$$\mathcal{Z}_N \equiv A^N \mathcal{Z}_t. \quad (3.25)$$

Vamos considerar apenas uma célula unitária ( $N = 1$ ), assim podemos escrever:

$$\sum_j e^{-\beta \varepsilon_i(\sigma_1, \sigma_2)} = A e^{\beta \left( \tilde{J} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \right)}, \quad (3.26)$$

onde introduzimos uma "constante"  $A$  para manter a energia do modelo efetivo invariante.

Podemos observar que o termo a esquerda da Eq. (3.26) são os pesos de Boltzmann dados pela Eq. (3.4), de forma que podemos reescrever a Eq. (3.26) como:

$$\omega(\sigma_1 + \sigma_2) = A e^{\beta \left( \tilde{J} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \right)}. \quad (3.27)$$

Considerando  $\sigma = \pm 1/2$ , obtemos quatro possibilidades para a Eq.(3.27):

$$\omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = A e^{\beta \left( \frac{\tilde{J}}{4} + \frac{\tilde{h}}{2} \right)}, \quad (3.28)$$

$$\omega\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = A e^{-\beta \frac{\tilde{J}}{4}}, \quad (3.29)$$

$$\omega\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = A e^{-\beta \frac{\tilde{J}}{4}}, \quad (3.30)$$

$$\omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = A e^{\beta \left( \frac{\tilde{J}}{4} - \frac{\tilde{h}}{2} \right)}. \quad (3.31)$$

Após algumas manipulações algébricas, obtemos o acoplamento efetivo e o campo magnético efetivo dependente dos termos do Hamiltoniano do modelo decorador:

$$\tilde{J} = \frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{\omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)}{\omega\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \omega\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)} \right], \quad (3.32)$$

$$\tilde{h} = \frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{\omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)}{\omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)} \right]. \quad (3.33)$$

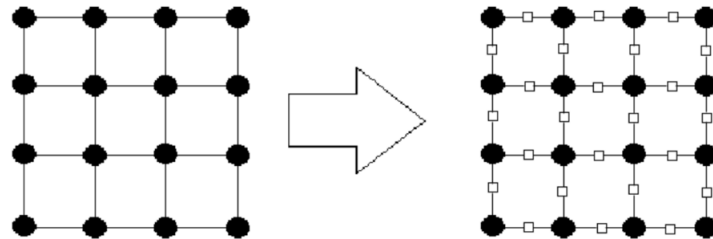
A constante  $A$  fica:

$$A = \left[ \omega\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \omega\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \omega\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \omega\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (3.34)$$

A partir desses resultados podemos estudar a termodinâmica do modelo original através do modelo efetivo.

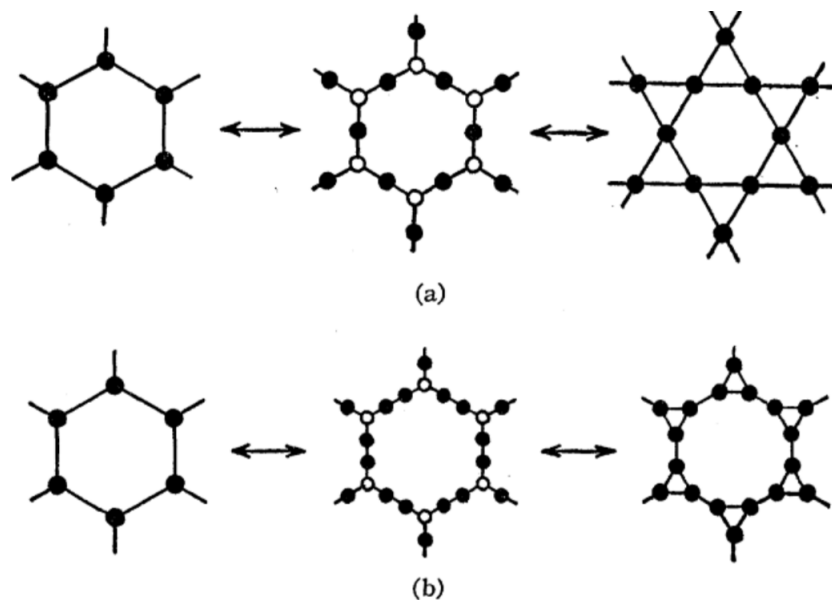
Há outros tipos de modelos que podem ser decorados, como, por exemplo, uma rede quadrada conforme mostra a Fig. 3.3, ou uma rede hexagonal apresentada na Fig. 3.4, onde temos um hexágono conhecido como favo de mel (*honeycomb*). Nesse último caso, aplicando a transformação temos uma estrela em cada vértice do hexágono conhecida

Figura 3.3: Transformação decoração-iteração em uma rede quadrada [21].



Fonte: M. E. Fisher, 1959 [21].

Figura 3.4: Transformação decoração-iteração de um hexágono em uma estrela e depois em um triângulo [21].



Fonte: M. E. Fisher, 1959 [21].

como *kagome*; aplicando novamente a transformação temos um triângulo para cada estrela. Tal técnica encontra muita aplicação em cadeias diamante [18, 22, 23, 24], cadeia triangular [19], cadeias biquadradas [20] e cadeias tetraedrais [16].

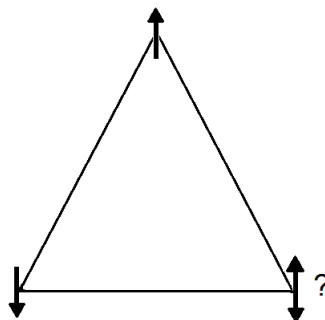
O método de decoração-iteração não se restringe aos modelos de spin clássicos Ising, podendo também ser aplicado aos modelos de spins Ising-Heisenberg [21, 25].

### 3.4 Frustração de spin

Em modelos de spins, a frustração descreve uma situação onde os spins do sistema não conseguem encontrar uma orientação que satisfaça totalmente a interação com seus primeiros vizinhos minimizando sua energia. Tal efeito é originado, em geral, pela competição entre as interações ou pela propriedade do material, como, por exemplo, em redes de estrutura triangular, cubo de face-centrada e sistemas com interação antiferromagnética entre os vizinhos mais próximos [42]. É importante citar que qualquer distorção estrutural pode inevitavelmente alterar a frustração e, como consequência, dar origem a estados fundamentais diferentes.

Nesses sistemas, a frustração surge do efeito de competição de interação de trocas equivalentes, que é consequência da força entre os elétrons e gera a diferença entre a energia de spins paralelos e antiparalelos. Um exemplo típico de frustração geométrica é a de três spins dispostos em uma rede triangular, onde há uma interação antiferromagnética do tipo Ising entre eles, isto é, os spins possuem apenas dois estados *up* ou *down*. Esta configuração pode ser visualizada na Fig 3.5.

Figura 3.5: Frustração geométrica de três spins dispostos em uma rede triangular com acoplamento antiferromagnético.



Fonte: J. Torrico Ferreira, 2014 [29].

Vemos aqui que ao se posicionar dois spins antiparalelos, o terceiro não será capaz de minimizar simultaneamente as interações com os outros dois, ocorrendo alta degenerescência do estado fundamental.

Podemos quantificar a frustração geométrica através do cálculo da entropia à temperatura zero, que é chamada de entropia residual. A entropia de um sistema à temperatura nula deve ser determinada pela degenerescência de seu estado fundamental, sendo estritamente zero caso o sistema não seja degenerado [39, 42].

Os efeitos da frustração em sistemas de spins são ricos e muitas vezes inesperados. No caso de materiais reais frustrados tais efeitos ocorrem devido a tipos distintos de interação. Sistemas de spins frustrados têm um grande interesse e são foco de muitos estudos teóricos tendo como base a Mecânica Estatística.

---

## 4

# Emaranhamento quântico

Neste capítulo fazemos uma revisão sobre as propriedades do operador densidade ou matriz densidade para estados puros, estados mistos e estados de Bell. Em seguida, mostramos como obter o emaranhamento de formação e como quantificar o emaranhamento através da concorrência, sendo a concorrência definida para estados puros e para estados mistos.

### 4.1 Princípio da incerteza

Em 1927 Werner Heisenberg apresentou o princípio da incerteza [30], onde propôs que não podemos medir a posição e o momento de uma partícula com absoluta precisão: quanto mais conhecemos sobre a posição menos conhecemos sobre o momento linear da partícula, e vice-versa. Quantitativamente temos:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (4.1)$$

onde  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ ), e  $\Delta x$  e  $\Delta p$  são as incertezas na posição e momento, respectivamente. Tal relação entre as incertezas na posição e momento decorre da descrição ondulatória da partícula quântica via equação de Schrodinger. Diferentemente da mecânica clássica, onde posição e momento correspondem a um ponto bem determinado no espaço de fase, a função de onda quântica fornece uma amplitude de probabilidade da partícula estar localizada numa certa região do espaço. A relação de incerteza na posição e momento, que dá origem ao princípio de Heisenberg, é facilmente obtida da transformada de Fourier da função de onda no espaço dos momentos. Do ponto de vista do formalismo operacional da Mecânica Quântica, tal princípio implica que os operadores associados aos observáveis de posição e momento não comutam.

### 4.2 EPR e Desigualdades de Bell

Em 1935, Einstein, Podolsky e Rosen apresentaram em seu artigo conhecido como EPR [43], um caso em que dois sistemas quânticos estão interagindo de tal forma a



vincular as suas coordenadas espaciais em uma determinada direção e também o seu momento linear, na mesma direção, mesmo quando os sistemas estão completamente separados. Esse resultado ficou conhecido como Emaranhamento Quântico. O EPR diz que o emaranhamento quântico são correlações não locais. Mais tarde em 1964 John Bell provou que o EPR não viola a teoria da relatividade de Einstein com a famosa desigualdade de Bell [32].

Em um sistema quântico que tenha mais de um subsistema, o espaço de Hilbert  $\mathcal{E}$  é descrito como um produto tensorial  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_a \otimes \mathcal{E}_b \otimes \dots$ , em que cada subespaço  $\mathcal{E}_i$  está associado a um subsistema. Esta estrutura tensorial do espaço de Hilbert gera na mecânica quântica propriedades específicas do sistema, de tal forma que os vários subsistemas são "correlacionados" ou emaranhados [44].

Considerando um sistema físico com dois subsistemas  $A$  e  $B$ , onde os estados são descritos pelo espaço de Hilbert  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$ , o estado desse sistema pode ser escrito como [44]:

$$|\varphi\rangle = |\varphi_A\rangle \otimes |\varphi_B\rangle. \quad (4.2)$$

Preparando o sistema em um certo estado, de tal maneira que o subsistema do estado seja bem definido, onde  $|\varphi_A\rangle$  pertence ao espaço de Hilbert  $A$  e  $|\varphi_B\rangle$  pertence ao espaço de Hilbert  $B$ , o estado arbitrário  $|\varphi\rangle$  pode não ser fatorizável. Se um estado consiste de uma soma de estados não fatorizáveis, este estado é chamado de estado emaranhado [45]. Considere o exemplo:

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{A1}\rangle \otimes |\varphi_{B1}\rangle + |\varphi_{A2}\rangle \otimes |\varphi_{B2}\rangle), \quad (4.3)$$

onde  $|\varphi_{A1}\rangle$ ,  $|\varphi_{A2}\rangle$ ,  $|\varphi_{B1}\rangle$  e  $|\varphi_{B2}\rangle$  são estados arbitrários. Observamos que há correlação entre os graus de liberdade de  $A$  e  $B$ . Estados como esse não podem ser representados como um simples produto tensorial e são chamados de estados emaranhados. A partir de (4.3) podemos escrever quatro estados:

$$|\varphi_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|++\rangle \pm |--\rangle), \quad (4.4)$$

$$|\varphi_{3,4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle \pm |-+\rangle), \quad (4.5)$$

estes quatro estados são chamados estados de Bell.

### 4.3 Operador Densidade

Uma maneira de modelar sistemas quânticos consiste em utilizar o operador densidade  $\rho$ , também conhecido como matriz densidade, pois ele fornece uma descrição conveniente para sistemas quânticos que não são completamente conhecidos em sua totalidade.

O estado de um sistema físico em geral não é perfeitamente determinado. Este sistema passa a exibir uma incerteza estatística, além da incerteza intrínseca quântica. Neste caso, o operador densidade passa a ser descrito por uma média ponderada de estados puros, onde os pesos são dados pelas probabilidades. Tal distinção entre um estado quântico puro (expandido em uma base de autoestados do Hamiltoniano) e uma mistura estatística de estados é importante. No caso de um estado misto, as probabilidades de uma dada medida devem ser somadas de forma incoerente, isto é, sem a presença de termos cruzados. Tais probabilidades clássicas são calculadas facilmente na descrição do operador densidade.

### 4.3.1 Operador densidade para estado puro

Dado um estado quântico  $|\varphi\rangle$ , sendo este um estado puro, podemos descrevê-lo usando o operador densidade [46]:

$$\rho = |\varphi\rangle\langle\varphi|, \quad (4.6)$$

onde o estado  $|\varphi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ ,  $c_i$  é a amplitude de probabilidade e  $|\psi_i\rangle$  é um estado ortogonal completo que compõe a base do espaço de Hilbert.

O valor esperado de um operador  $\hat{A}$  associado à um observável  $A$  em um estado puro  $|\varphi_i\rangle$  é dado por:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\varphi|\hat{A}|\varphi\rangle = \sum_i \langle\psi_i|\rho\hat{A}|\psi_i\rangle, \quad (4.7)$$

onde  $\langle\psi_i|\rho|\psi_i\rangle$  são os elementos da diagonal da matriz densidade, logo:

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\rho\hat{A}). \quad (4.8)$$

Podemos associar este operador densidade à matriz densidade, onde os elementos da matriz na base  $\{|\psi_i\rangle\}$  são:

$$\rho_{ii'} = \langle\psi_{i'}|\rho|\psi_i\rangle = c_i c_{i'}^*. \quad (4.9)$$

Pela conservação da probabilidade, temos:

$$\sum_i |c_i|^2 = \sum_i \rho_{ii} = \text{Tr}(\rho) = 1. \quad (4.10)$$

O operador densidade possui algumas propriedades:

- I) É um projetor  $\rho^2 = \rho$ .
- II) É hermitiano  $\rho^\dagger = \rho$ .
- III) É normalizado  $\text{Tr}\rho = 1$ .
- IV) É positivo definido  $\rho \geq 0$ .

### 4.3.2 Operador densidade para estado misto

O estado de um sistema físico em geral não é perfeitamente determinado. Neste caso, o operador densidade passa a ser [46]:

$$\rho = \sum_i p_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad (4.11)$$

onde o sistema quântico está em uma base completa  $|\phi_i\rangle$  com probabilidade  $p_i$ , sendo  $\sum_i p_i = 1$ . Pela conservação da probabilidade, a propriedade de traço unitário é válida e  $\rho$  não representa mais um projetor, logo  $\rho \neq \rho^2$ , assim:

$$\text{Tr}(\rho^2) < 1., \quad (4.12)$$

O valor esperado de um observável  $\hat{A}$  é dado por:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_i p_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle. \quad (4.13)$$

Podemos observar também que  $\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\rho\hat{A})$ .

Sabemos que os elementos da matriz densidade na base  $\{|\psi_n\rangle\}$  são:

$$\langle\psi_{n'}|\rho|\psi_n\rangle = \sum_i p_i \langle\psi_{n'}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\psi_n\rangle. \quad (4.14)$$

Para estado mistos também temos que  $\text{Tr}(\rho) = 1$  e  $\rho^\dagger = \rho$ .

## 4.4 Emaranhamento de Formação e Concorrência

O emaranhamento de formação e a concorrência são funções utilizadas na quantificação do emaranhamento quântico em um sistema quântico de dois *qubits* (bits quânticos) ou duas partículas [17, 33, 45, 47, 48, 49, 50, 51]. Iniciamos por definir o emaranhamento de formação para um sistema quântico de um estado puro. O estado de um sistema geral pode ser escrito como:

$$|\varphi\rangle = a|\uparrow\uparrow\rangle + b|\uparrow\downarrow\rangle + c|\downarrow\uparrow\rangle + d|\downarrow\downarrow\rangle, \quad (4.15)$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são complexos. Utilizando o operador densidade dada pela Eq. (4.6) e após algumas manipulações algébricas, a matriz densidade fica:

$$\rho = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* & ac^* & ad^* \\ ba^* & |b|^2 & bc^* & bd^* \\ ca^* & cb^* & |c|^2 & cd^* \\ da^* & db^* & dc^* & |d|^2 \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

onde vemos claramente que  $\text{Tr}(\rho) = 1$  e os elementos da diagonal são reais e não negativos.

Podemos definir o emaranhamento  $E$  através da entropia de von Neumann de qualquer um dos dois subsistemas  $A$  e  $B$  [48]:

$$E(\varphi) = -\text{Tr}(\rho_A \log_2 \rho_A) = -\text{Tr}(\rho_B \log_2 \rho_B) = -\sum_i \phi_i \log_2 \phi_i, \quad (4.17)$$

onde  $A$  é o subsistema,  $\rho_A$  é o traço parcial sobre o subsistema  $B$  e  $\rho_B$  é o traço parcial sobre o subsistema  $A$  e  $c_i$  são os autovalores não nulos do operador densidade de qualquer um dos dois subsistemas  $A$  e  $B$ . De acordo com Wotters [48, 50, 51], o emaranhamento de formação é uma função monotônica da concorrência, logo:

$$E(\varphi) = \mathcal{E}(\mathcal{C}). \quad (4.18)$$

Vamos definir a concorrência  $\mathcal{C}$  para o estado puro da Eq.(4.15). Primeiramente, tomando o traço parcial sobre a partícula  $B$ , obtemos:

$$\text{Tr}_B(\rho) = \begin{pmatrix} |a|^2 + |b|^2 & ac^* + bd^* \\ ca^* + db^* & |c|^2 + |d|^2 \end{pmatrix} = \rho_B; \quad (4.19)$$

encontrando os autovalores de (4.19) através de  $\det(\rho_B - \delta I) = 0$ , chegamos a:

$$\delta_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4|ad - bc|^2}}{2}. \quad (4.20)$$

Para um estado puro a concorrência é definida como [50]:

$$\mathcal{C} = \frac{|\langle \varphi | \tilde{\varphi} \rangle|}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (4.21)$$

onde  $|\tilde{\varphi}\rangle$  é a operação *spin-flip*, definida como:

$$|\tilde{\varphi}\rangle = \sigma_y |\varphi^*\rangle, \quad (4.22)$$

sendo  $|\varphi^*\rangle$  o complexo conjugado de  $|\varphi\rangle$  e  $\sigma_y$  a matriz de Pauli dada por (2.8).

Para um sistema de dois *qubits*, vamos considerar o estado geral dado pela Eq. (4.11). Como os estados são normalizados  $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ , logo a concorrência fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= |\langle \varphi | \sigma_y \otimes \sigma_y | \varphi^* \rangle| \\ &= (a^* | \uparrow \uparrow \rangle + b^* | \uparrow \downarrow \rangle + c^* | \downarrow \uparrow \rangle + d^* | \downarrow \downarrow \rangle) (-a^* | \uparrow \uparrow \rangle + b^* | \uparrow \downarrow \rangle + c^* | \downarrow \uparrow \rangle - d^* | \downarrow \downarrow \rangle) \\ &= 2|ad - bc|. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Se  $ad = bc$  o sistema é não emaranhado e se  $ad \neq bc$  o sistema é emaranhado.

Como  $\mathcal{C} = 2|ad - bc|$ , podemos escrever a Eq. (4.20) como:

$$\phi_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \mathcal{C}^2}}{2}. \quad (4.24)$$

A concorrência é  $\mathcal{C} = 0$  quando o estado é não emaranhado,  $0 < \mathcal{C} < 1$  quando o estado é emaranhado e  $\mathcal{C} = 1$  quando o estado é maximamente emaranhado [48, 50].

Para um estado misto dado pela Eq.(4.11), onde  $|\varphi_i\rangle$  é o estado do sistema e  $p_i$  a sua probabilidade, sendo  $\sum_i p_i = 1$ . Tomando o mínimo sobre todas as possíveis decomposições dos estados do sistema, o emaranhamento de formação  $EoF(\rho)$  é definido através da média do emaranhamento  $E(\varphi_i)$  das decomposições desses estados, e dado por:

$$EoF(\rho) = \min \sum_i p_i E(\varphi_i), \quad (4.25)$$

onde o mínimo é tomado para desprezar as correlações clássicas presentes na mistura estatística. Sem a minimização, a quantidade  $E(\rho)$  não distingue correlações clássicas de quânticas [50].

Por causa do processo de minimização, o cálculo analítico da equação (4.25) torna-se inviável na maioria dos casos para sistemas gerais. Mas para o caso especial de dois *qubits*, podemos quantificar o emaranhamento através da concorrência [48, 50, 51]:

$$\mathcal{C} = \max \left\{ 0, \Lambda_1 - \sum_{i>1} \Lambda_i \right\}, \quad (4.26)$$

onde  $\Lambda_i$  são os autovalores em ordem decrescente da matriz  $\mathbf{R}$  dada por:

$$\mathbf{R} = \rho(\sigma^y \otimes \sigma^y) \rho^*(\sigma^y \otimes \sigma^y), \quad (4.27)$$

$\sigma^y$  é a habitual matriz de Pauli e  $\rho$  representa a matriz densidade reduzida para um par de *qubits*. Uma vez que o emaranhamento de formação (4.25) é uma função monótona da concorrência  $\mathcal{C}$ , pode-se usar diretamente a concorrência como uma medida de emaranhamento quântico. Assim para um par de *qubits* a concorrência é dada por:

$$\mathcal{C} = \max \left\{ 0, \sqrt{\Lambda_1} - \sqrt{\Lambda_2} - \sqrt{\Lambda_3} - \sqrt{\Lambda_4} \right\}. \quad (4.28)$$

Sabemos que o valor de  $(\mathcal{C}(\rho))$  (emaranhamento médio) pode se obtido por uma decomposição de  $\rho$ , que é constituído por quatro ou menos estados puros, onde cada estado tem o mesmo emaranhamento. Os cálculos explícitos da concorrência são dados nas referências [48, 50, 51].

Nos próximos capítulos utilizaremos a técnica da matriz transferência para obter a solução exata de uma série de modelos magnéticos envolvendo aspectos clássicos e quânticos. Avaliaremos a dependência do grau de emaranhamento com o campo magnético e temperatura destes sistemas.

---

## 5

# Cadeia diamante híbrida com spins Ising localizados e elétrons móveis

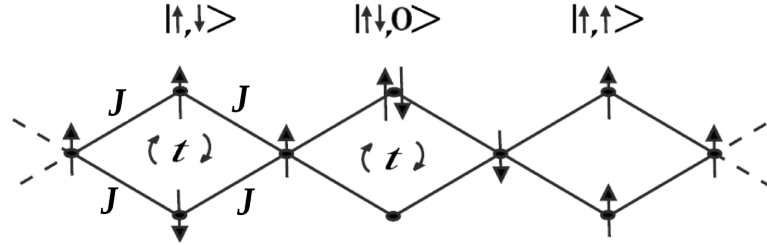
Neste capítulo será mostrado o estudo que realizamos em uma cadeia diamante híbrida spin-elétron com spins Ising localizados nos sítios nodais e elétrons móveis deslocalizados nos sítios intersticiais e com um campo magnético externo aplicado na direção do eixo- $z$ . Analizamos esta cadeia em duas situações, na primeira consideramos os fatores giromagnéticos dos spins Ising e elétrons iguais. Este modelo apresenta solução analítica exata onde utilizamos a técnica de matriz transferência e decoração-iteração [22, 23, 52, 53]. Investigamos em detalhes todos os estados fundamentais possíveis, o sistema apresenta três fases uma fase paramagnética saturada (SPA), uma fase ferrimagnética (FRI) e uma fase paramagnética não saturada (UPA). Estudamos o processo de magnetização, as funções de correlação spin-spin em torna de uma célula unitária, o emaranhamento quântico onde quantificamos este através da concorrência e a frustração dos spins. Mostramos que o emaranhamento quântico entre os elétrons móveis dos sítios intersticiais e a indução cinética da frustração dos spins são fenômenos correlacionados, porém independentes. Nos estados fundamentais, o emaranhamento quântico aparece apenas dentro da fase paramagnética não saturada sendo esta é uma fase frustrada, enquanto as flutuações térmicas podem promover algum grau de emaranhamento quântico acima do estado fundamental não frustrado com arranjos paramagnético saturado e ferrimagnético clássico. Este trabalho está publicado no Physical Review B [52].

Outra situação que estudamos diz respeito a uma cadeia onde os fatores giromagnéticos dos spins Ising e dos elétrons são diferentes. Esta cadeia apresenta solução analítica exata e foi resolvida utilizando a técnica de decoração-iteração juntamente com a técnica de matriz transferência. Investigamos os estados fundamentais do sistema e este apresenta duas fases ferrimagnéticas (FRI<sub>1</sub> e FRI<sub>2</sub>), uma fase paramagnética saturada (SPA) e uma fase paramagnética não saturada (UPA). Analisamos o processo de magnetização do sistema e o emaranhamento quântico que quantificamos através da concorrência. Este trabalho está publicado na Acta Physica Polonica A [53].

## 5.1 Modelo e Hamiltoniano

Vamos começar pelo modelo de spin-elétron onde os fatores giromagnéticos dos spins Ising e dos elétrons móveis são iguais. Este modelo é descrito por uma cadeia tipo diamante que contém spins Ising localizados  $\sigma_i = \pm 1$  nos sítios nodais e dois elétrons móveis deslocalizados em cada par de sítios intersticiais, como mostra a Fig. 5.1. Há um campo magnético externo aplicado na cadeia ao longo do eixo- $z$

Figura 5.1: Representação esquemática da correlação spin-elétron do modelo tipo diamante. Os sítios nodais são ocupados pelos spins Ising localizados e os sítios intersticiais são ocupados por elétrons móveis deslocalizados que contêm o termo de *hooping*  $t$ . Este termo leva em conta a energia cinética relacionada ao salto quântico dos elétrons. Os elétrons dos sítios intersticiais estão acoplados aos spins Ising dos sítios nodais por uma interação  $J$  de primeiros vizinhos tipo Ising.



Fonte: Pereira, 2008 [22].

O Hamiltoniano total pode ser definido como uma soma sobre os Hamiltonianos de cada célula unitária, ou seja,  $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$ , ao passo que cada célula unitária do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_i$  envolve todos os termos de interação pertencentes à  $i$ -ésima célula unitária. Podemos escrever o Hamiltoniano por célula unitária como:

$$\mathcal{H}_i = -t \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} (c_{i1,\gamma}^\dagger c_{i2,\gamma} + \text{h.c.}) - h \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) + \quad (5.1)$$

$$+ J (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) - \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}),$$

onde  $c_{ij,\gamma}^\dagger$  e  $c_{ij,\gamma}$  com  $j = 1, 2$  são os operadores de criação e aniquilação fermiônicos usuais para os elétrons móveis com spin  $\gamma = \uparrow$  ou  $\downarrow$  e  $n_{ij} = c_{ij,\gamma}^\dagger c_{ij,\gamma}$  é o respectivo operador número. O termo de *hooping*  $t$  leva em conta a energia cinética relacionada com o salto quântico dos elétrons móveis nos sítios intersticiais,  $J$  é a constante de acoplamento tipo Ising para o vizinho mais próximo interagindo entre o spin Ising localizado e os elétrons móveis deslocalizados, e  $h$  é o campo magnético externo aplicado à cadeia.

Podemos escrever na forma matricial o Hamiltoniano (5.2) na base local de dois elétrons móveis deslocalizados para a  $i$ -ésima célula unitária na base  $|\uparrow, \uparrow\rangle_i, |\downarrow, \downarrow\rangle_i,$

$|\uparrow\downarrow, 0\rangle_i$ ,  $|\uparrow, \downarrow\rangle_i$ ,  $|0, \uparrow\downarrow\rangle_i$  e  $|\downarrow, \uparrow\rangle_i$  como:

$$\mathcal{H}_i = \begin{pmatrix} 2J\mu_i - 2h - h\mu_i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2J\mu_i + 2h - h\mu_i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -h\mu_i/2 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & -h\mu_i/2 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & -h\mu_i/2 & t \\ 0 & 0 & t & 0 & t & -h\mu_i/2 \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

onde introduzimos a notação para o spin total de dois spins Ising a partir de  $i$ -ésima célula unitária  $\mu_i = \sigma_i + \sigma_{i+1}$ . A diagonalização direta da matriz Hamiltoniana (5.2) fornece os seguintes autovalores:

$$\varepsilon_{i1} = 2J\mu_i - 2h - \frac{h}{2}\mu_i, \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_{i2} = -2J\mu_i + 2h - \frac{h}{2}\mu_i, \quad (5.4)$$

$$\varepsilon_{i3} = -\frac{h}{2}\mu_i + 2t, \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_{i4} = -\frac{h}{2}\mu_i - 2t, \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_{i5} = -\frac{h}{2}\mu_i, \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_{i6} = -\frac{h}{2}\mu_i, \quad (5.8)$$

que têm os correspondes autovetores:

$$|\varphi_{i1}\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle_i, \quad (5.9)$$

$$|\varphi_{i2}\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle_i, \quad (5.10)$$

$$|\varphi_{i3}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i + |0, \uparrow\downarrow\rangle_i + |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.11)$$

$$|\varphi_{i4}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i - |0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.12)$$

$$|\varphi_{i5}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.13)$$

$$|\varphi_{i6}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i - |\uparrow, \downarrow\rangle_i]. \quad (5.14)$$

Todas as grandezas físicas de interesse podem ser posteriormente obtidas a partir desse resultado analítico exato adaptando-o através do método de matriz transferência.



## 5.2 Diagrama de fases à temperatura zero

Primeiramente, focamos nossa atenção ao diagrama de fases do estado fundamental que está ilustrado na Fig. 5.2. No diagrama estão representadas as seguintes fases no estado fundamental: a fase ferrimagnética (FRI), a fase paramagnética saturada (SPA) e a fase paramagnética não saturada (UPA), determinadas pelos autoestados:

$$\begin{aligned}
 |\text{FRI}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i1}\rangle \otimes |\sigma_i = -1\rangle, \\
 |\text{SPA}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i1}\rangle \otimes |\sigma_i = 1\rangle, \\
 |\text{UPA}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i4}\rangle \otimes |\sigma_i = 1\rangle,
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

com as correspondentes autoenergias por célula unitária:

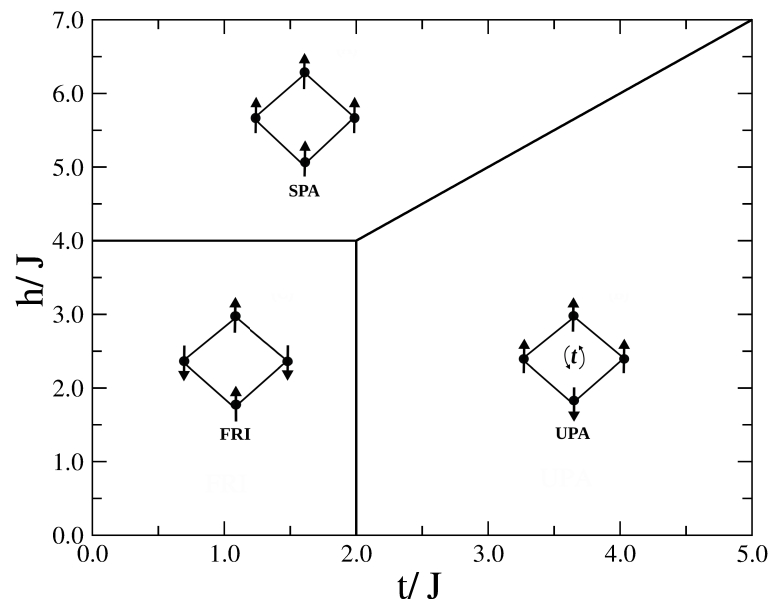
$$\begin{aligned}
 E_{\text{FRI}} &= -4J - h, \\
 E_{\text{SPA}} &= 4J - 3h, \\
 E_{\text{UPA}} &= -h - 2t.
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Pode ser entendido a partir dos autoestados (5.15) que os spins intersticiais estão alinhados paralelos ao campo magnético externo e os spins nodais estão alinhados antiparalelos ao campo magnético externo no interior do estado fundamental FRI. Por sua vez, todos os spins nodais, bem como os spins intersticiais, são igualmente alinhados paralelamente ao campo magnético externo no interior do estado fundamental SPA. No entanto, o arranjo mais peculiar dos spins pode ser encontrado no interior do estado fundamental UPA, onde os spins nodais estão alinhados paralelamente ao campo magnético externo, mas os spins intersticiais estão sujeitos a um emaranhamento quântico na fase antiferromagnética de dois estados como descrito pelo autovalor (5.16). A fase UPA origina-se de um spin cineticamente frustrado, que está intimamente ligado ao salto quântico de dois elétrons móveis com spins opostos nos sítios intersticiais. De acordo com esta afirmação, os spins nodais são completamente livres para girar na ausência de campo magnético externo e o estado fundamental UPA torna-se altamente degenerado. Uma degenerescência macroscópica também pode ser encontrada em um ponto triplo altamente degenerado, dado pelas coordenadas  $t/J = 2.0$  e  $h/J = 4.0$ , em que todos os estados fundamentais disponíveis FRI, SPA e UPA coexistem juntamente com outro estado especial, o estado fundamental representado pela fase antiferromagnética (NAF) (veja Apêndice A).

## 5.3 Magnetização e Funções de Correlação

Obtemos aqui os resultados exatos para a magnetização e as funções de correlação, utilizando a técnica de matriz transferência apresentada na seção 3.2.1. A função de

Figura 5.2: Diagrama de fases do estado fundamental de  $h/J$  em função de  $t/J$  para o valor fixo de  $J = 1$ . Este diagrama apresenta três regiões bem definidas, uma representada pela fase ferrimagnética (FRI), uma pela fase paramagnética saturada (SPA) e outra pela fase paramagnética não saturada (UPA). Na fase paramagnética não saturada (UPA), os elétrons intersticiais estão emaranhados, sendo altamente degenerada em campo magnético zero, uma vez que os spins nodais tornam-se efetivamente desacoplados. A alta degenerescência também está presente no ponto triplo com as coordenadas  $t/J = 2.0$  e  $h/J = 4.0$ , onde todas as três fases coexistem com uma fase antiferromagnética nodal (veja Apêndice A).



Fonte: Autora, 2016 [52].

partição do modelo spin-elétron por célula unitária pode ser obtida a partir da Eq. (2.1):

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_N &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \text{Tr}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \sum_{j=1}^6 e^{-\beta \varepsilon_{ij}} \\ \mathcal{Z}_N &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr} (W^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N,\end{aligned}\quad (5.17)$$

onde o somatório  $\sum_{\{\sigma\}}$  é realizado sobre todas as configurações possíveis dos spins Ising localizados. O operador  $\text{Tr}_i$  refere-se ao traço sobre os graus de liberdade de dois elétron móveis da  $i$ -ésima célula unitária e  $W = \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 e^{-\beta \varepsilon_{ij}}$ . A expressão  $W$  é a matriz transferência:

$$W = \begin{pmatrix} \omega(1, 1) & \omega(1, -1) \\ \omega(-1, 1) & \omega(-1, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega(2) & \omega(0) \\ \omega(0) & \omega(-2) \end{pmatrix}, \quad (5.18)$$

onde consideramos que os elementos individuais da matriz transferência dependem apenas do spin total de dois spins Ising localizados da  $i$ -ésima célula unitária de acordo com:

$$\begin{aligned}\omega(\mu_i) &= \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 \exp(-\beta \varepsilon_{ij}), \\ \omega(\mu_i) &= 2 \exp\left(\frac{\beta h}{2} \mu_i\right) [1 + \cosh(2\beta t) + \cosh(2\beta J \mu_i - 2\beta h)].\end{aligned}\quad (5.19)$$

Diagonalizando a matriz transferência (5.18), obtemos:

$$\lambda_{\pm} = \frac{\omega(2) + \omega(-2)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[\omega(2) - \omega(-2)]^2 + 4[\omega(0)]^2}. \quad (5.20)$$

No limite termodinâmico de  $N \rightarrow \infty$ , apenas o maior autovalor contribui efetivamente para a função de partição, e assim podemos escrever a função de partição como é dada pela Eq. (3.14).

A transformação unitária da matriz transferência (5.17) é determinada pelas matrizes  $\mathbf{V}$  and  $\mathbf{V}^{-1}$ :

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \lambda_+ - \omega(-2) & \lambda_- - \omega(-2) \\ \omega(0) & \omega(0) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{\lambda_- - \omega(-2)}{\omega(0)} \\ -1 & \frac{\lambda_+ - \omega(-2)}{\omega(0)} \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

Podemos agora obter a magnetização e as funções de correlação. A magnetização por sítio dos spins de Ising localizados nos sítios nodais da rede pode ser obtida a partir da seguinte relação [33]:

$$M_\sigma = \langle \sigma_i^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr} [\tilde{\sigma}^z \tilde{W}^N], \quad (5.22)$$

onde  $\tilde{\sigma}^z = \mathbf{V}^{-1} \sigma^z \mathbf{V}$  e  $\tilde{W} = \mathbf{V}^{-1} W \mathbf{V}$ ,  $\sigma^z$  é a matriz de Pauli  $2 \times 2$  associada à componente  $z$  de um spin Ising nodal. Uma fórmula deste tipo pode ser derivada para a magnetização no sítio intersticial  $j = 1, 2$  da  $i$ -ésima célula unitária:

$$M_S = \langle S_{ij}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr} [\tilde{\Sigma}_{ij}^z \tilde{W}^{N-1}], \quad (5.23)$$

onde  $\tilde{\Sigma}_{ij}^z = \mathbf{V}^{-1}\Sigma_{ij}^z\mathbf{V}$ , com os elementos  $\Sigma_{ij}^z(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr } S_{ij}^z e^{-\beta H_i}$  e o traço realizado sobre os estados dos sítios pertencentes aos sítios intersticiais da  $i$ -ésima unidade diamante. A matriz  $S_{ij}^z$  corresponde à componente  $z$  do operador de spin no sítio intersticial  $j = 1, 2$  da  $i$ -ésima célula unitária, escrito no correspondente subespaço  $6 \times 6$ . A magnetização total por célula unitária pode ser então obtida pela inclusão de ambas as contribuições individuais dos spins de Ising nodais (5.22) e os elétrons móveis (5.23), ou, respectivamente, a partir da fórmula habitual:

$$M = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathcal{Z}_N. \quad (5.24)$$

O mesmo procedimento pode ser usado para calcular as funções de correlação. As funções de correlação entre as várias componentes espaciais dos operadores de spin  $S_{ij}^\alpha$  nos sítios intersticiais de uma célula unitária podem ser calculadas como [54]:

$$\langle S_{i1}^\alpha S_{i2}^\alpha \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr} \left( \tilde{\Sigma}_{12}^\alpha \tilde{W}^{N-1} \right), \quad (5.25)$$

onde  $\tilde{\Sigma}_{12}^\alpha = U^{-1}\Sigma_{12}^\alpha U$ , com os elementos  $\Sigma_{12}^\alpha(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr } S_{i1}^\alpha S_{i2}^\alpha e^{-\beta H_i}$ . A função de correlação por célula unitária entre os spins Ising localizados e os spins intersticiais é dada por:

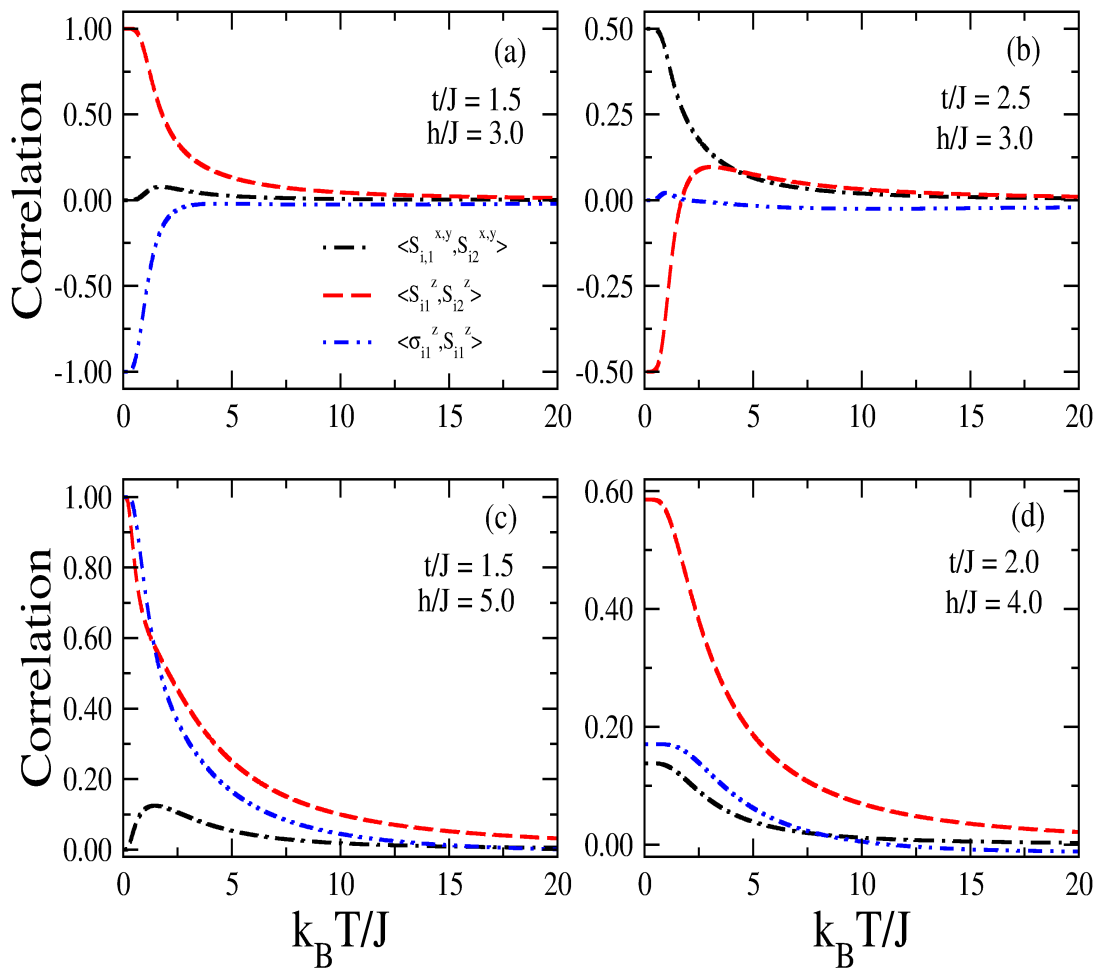
$$\langle \sigma_i S_{ij}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr} \left[ \tilde{\sigma}^z \tilde{\Sigma}_{ij}^z \tilde{\omega}^{N-1} \right]. \quad (5.26)$$

O arranjo de spins locais, inerentes à cada estado fundamental individual, pode ser entendido através do par das funções de correlação, o que também pode dar uma indicação sobre como as correlações spin-spin são afetadas por flutuações térmicas.

Na Fig. 5.3 ilustramos, para todos os estados fundamentais disponíveis, a função de correlação transversal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^x S_{i2}^x \rangle = \langle S_{i1}^y S_{i2}^y \rangle$  (linhas traço-ponto), a função de correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  (linhas tracejadas) e a função de correlação longitudinal entre os spins nodal e intersticial  $\langle \sigma_{i1}^z S_{i1}^z \rangle$  (linhas traço-ponto-ponto) em função da temperatura.

Nos limites assintóticos de temperatura zero das funções de correlação, nós confirmamos na Fig. 5.3(a) o alinhamento antiparalelo do spin entre os spins intersticial e nodal e o alinhamento paralelo dos spins intersticiais dentro da fase clássica FRI, enquanto que um aumento na temperatura pode ser responsável por uma pequena elevação das correlações transversais (quânticas). É evidente a partir da Fig. 5.3(b) que a correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  é antiferromagnética em baixas temperaturas, mas ferromagnética em altas temperaturas, o que indica uma frustração do spin acima do estado fundamental UPA de acordo com o conceito de frustração do spin dependente da temperatura [55]. As correlações dos spins intersticiais não atingem à unidade devido à presença de fortes flutuações quânticas associadas ao processo de salto quântico. O alinhamento completo do spin intersticial e spin nodal, relevante para o estado fundamental

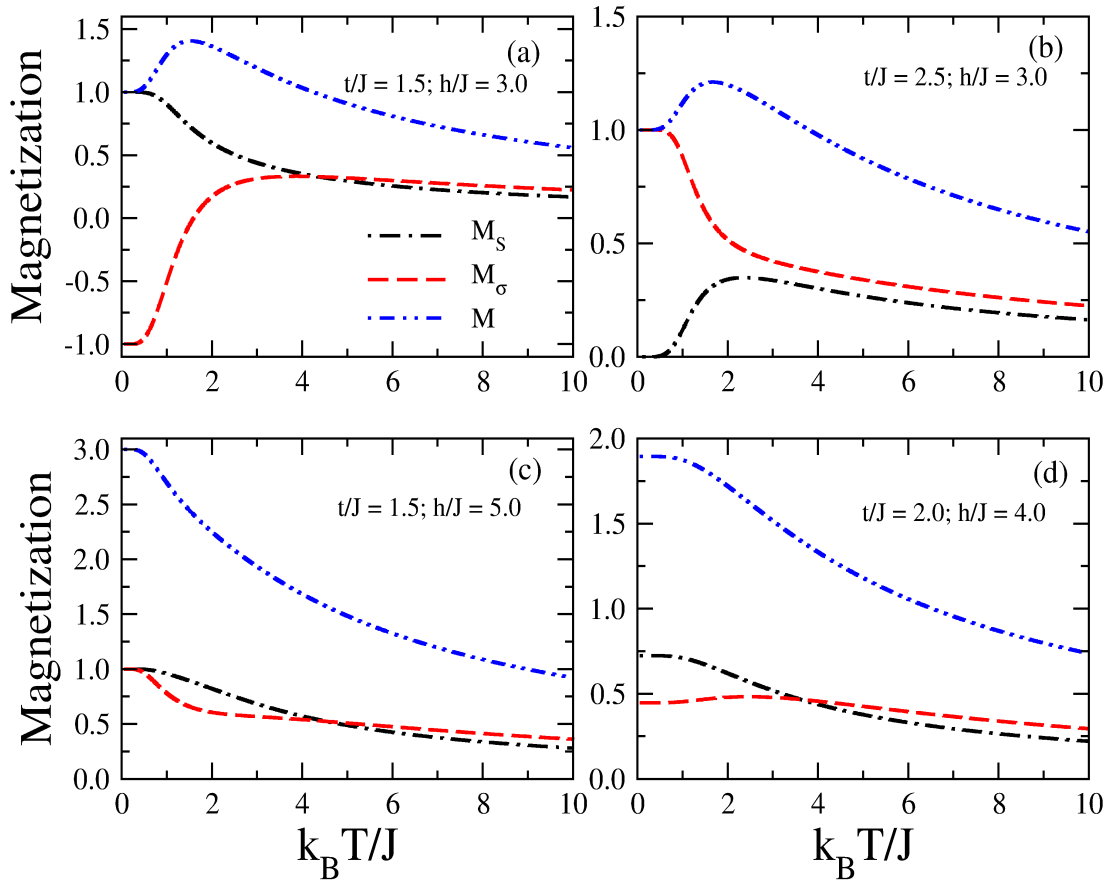
Figura 5.3: Funções de correlação em função da temperatura  $k_B T/|J|$ . A função de correlação transversal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^{x,y} S_{i2}^{x,y} \rangle$ , a função de correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  e a função de correlação longitudinal entre os spins intersticial e nodal  $\langle \sigma_{i1}^z S_{i1}^z \rangle$ , são calculadas para o conjunto de parâmetros: (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase FRI); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase UPA); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (fase SPA); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (ponto triplo).



Fonte: Autora, 2016 [52].

SPA, é evidente a partir das funções de correlação representadas na Fig. 5.3(c), em que um pequeno aumento da função de correlação transversal em baixas temperaturas induzido por flutuações térmicas pode ser também observado. Finalmente, a Fig. 5.3(d) ilustra as funções de correlação exatamente no ponto triplo altamente degenerado, em que os limites assintóticos de temperatura zero atingem valores não triviais  $\langle S_{i1}^{x,y} S_{i2}^{x,y} \rangle (5 - \sqrt{5})/20$ ,  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle = (5 + 3\sqrt{5})/20$  e  $\langle \sigma_{i1}^z S_{i1}^z \rangle = (3\sqrt{5} - 5)/10$  (veja Apêndice A).

Figura 5.4: Magnetização em função da temperatura  $k_B T/|J|$ . A magnetização dos spins intersticiais  $M_S$  de um único sítio, a magnetização dos spins nodais  $M_\sigma$  de um único sítio e a magnetização total  $M$  por célula unitária são calculadas para o conjunto de parâmetros: (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase FRI); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (fase UPA); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (fase SPA); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (ponto triplo).



Fonte: Autora, 2016 [52].

O comportamento térmico da magnetização total  $M$  por célula unitária (linhas traço-ponto-ponto) é ilustrado na Fig. 5.4 junto com a magnetização dos spins intersticiais  $M_S$  de um único sítio (linhas traço-ponto) e a magnetização dos spins nodais  $M_\sigma$  de um único sítio (linhas tracejadas). A Fig. 5.4(a) serve como comprovação de que a elevação de temperatura pode facilitar uma inversão dos spins nodais dentro da fase FRI, que por sua vez provoca um aumento induzido termicamente na magnetização total. Excitações

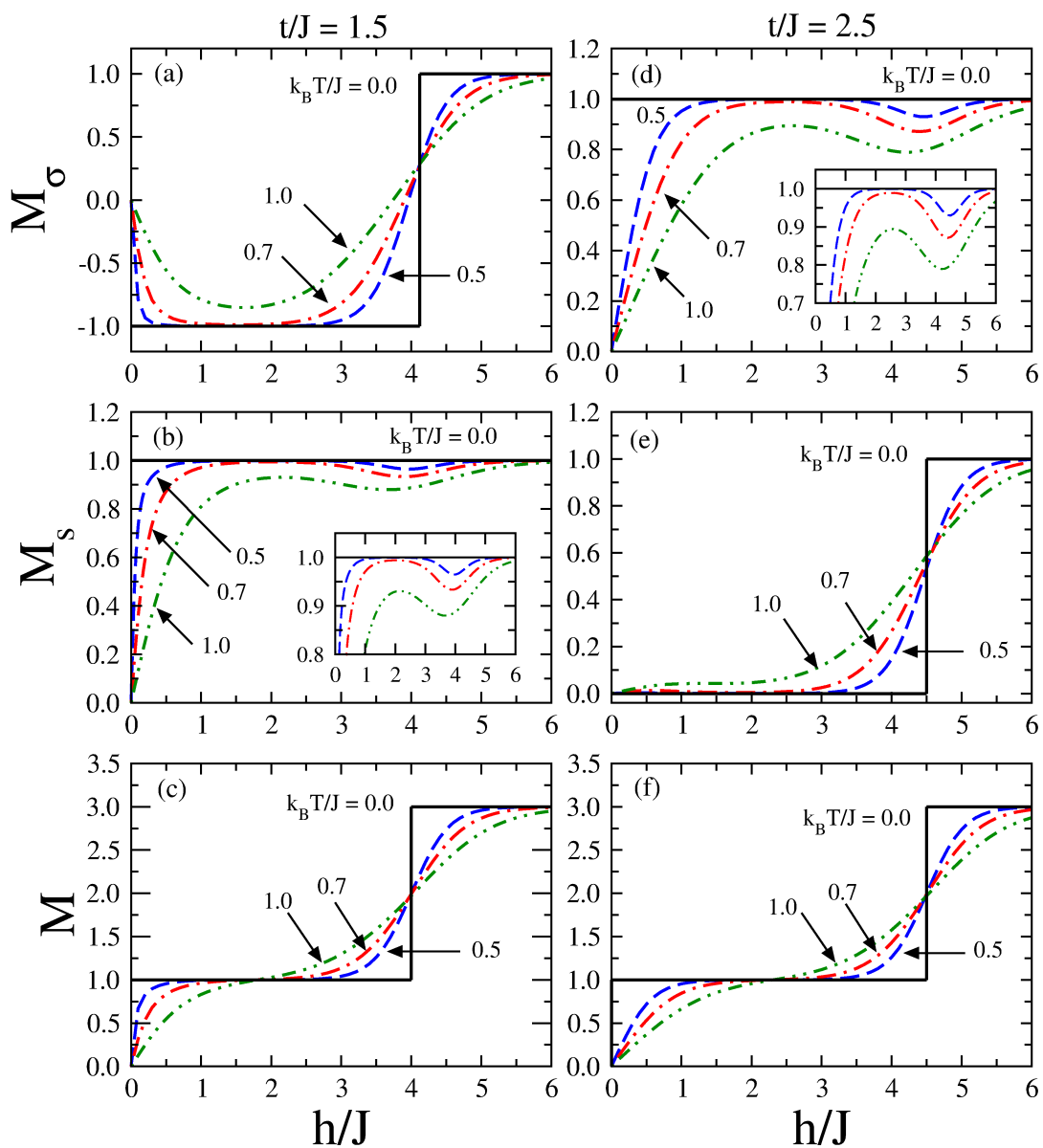
térmicas a partir do estado fundamental UPA podem também dar origem a um aumento marcante da magnetização total, que ocorre devido a uma reorientação, dos spins intersticiais em vez dos spins nodais (veja Fig. 5.4(b)). Contrariamente a isso, a magnetização do spin nodal, bem como os spins intersticiais, mostra apenas uma diminuição monótona suave com o aumento da temperatura quando se inicia a partir do estado fundamental SPA (veja Fig. 5.4(c)). Por último, mas não menos importante, as curvas de magnetização para o ponto triplo altamente degenerado são ilustradas na Fig. 5.4(d). Essas começam a partir dos valores assintóticos de temperatura zero não triviais  $M_S = (5 + \sqrt{5})/10$ ,  $M_\sigma = \sqrt{5}/5$  and  $M = (5 + 2\sqrt{5})/5$  (veja Apêndice A).

Ambos cenários de magnetização disponíveis são apresentados na Fig. 5.5. As curvas de magnetização mostradas nas Figs. 5.5(a)–(c) passam por uma transição de fase induzida pelo campo magnético externo a partir da fase FRI para a fase SPA, que ocorre apenas durante uma faixa pequena de valor do termo *hopping*  $t/J < 2$ . Estritamente falando, a transição de fase descontínua associada ao salto da magnetização dos spins nodais ocorre apenas à temperatura zero (veja Fig. 5.5(a)). Contudo, vale a pena notar que a tendência do spin nodal de se alinhar em oposição ao campo magnético externo é claramente visível a temperaturas diferentes de zero. Uma reorientação súbita dos spins nodais na vizinhança do campo de saturação provoca um declínio sutil da magnetização dos spins intersticiais devido ao acoplamento antiferromagnético entre os spins nodais e intersticiais (veja a inserção na Fig. 5.5(b)). Outro cenário da magnetização mostrado nas Figs. 5.5(d)–(f) refere-se a uma transição de fase induzida pelo campo magnético externo descontínuo da fase UPA para a fase SPA. Podemos observar que a inversão dos spins intersticiais (Fig. 5.5(e)) provoca um declínio sutil nas curvas de magnetização dos spins nodais (Fig. 5.5(d)). Ao todo, podemos concluir que a curva de magnetização sempre exibe um platô da magnetização de um terço da magnetização de saturação, embora o mecanismo microscópico, para a formação do platôs, possa ser diferente.

## 5.4 Frustração magnética

É bastante evidente a partir do autovetor (5.15) do estado fundamental UPA que o movimento quântico de dois elétrons móveis nos sítios intersticiais dá origem a uma frustração dos spins nodais à temperatura zero, que é induzida cineticamente. Para verificar o caráter frustrado dos spins nodais a temperaturas finitas pode-se tirar proveito do conceito de frustração dependente da temperatura, o que requer um sinal negativo para o produto de funções de correlação ao longo de uma célula unitária, implicando a incapacidade elementar dos spins para satisfazer todas as correlações subjacentes spin-spin. O sinal negativo do produto  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle \langle \sigma_{i1}^z S_{i1}^z \rangle^2$  pode ser obtido apenas se a função de correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  for predominantemente antiferromagnética (negativa). Foi demonstrado na seção anterior que a função de correlação

Figura 5.5: Magnetização em função do campo magnético externo  $h/J$  para alguns valores diferentes de temperatura e dois valores selecionados do termo *hopping*  $t/|J| = 1.5$  e  $2.5$ . O painel superior mostra a magnetização dos spins nodais  $M_\sigma$  de um único sítio, o painel central mostra a magnetização dos spins intersticiais  $M_S$  de um único sítio e o painel inferior mostra a magnetização total por célula unitária  $M$ .

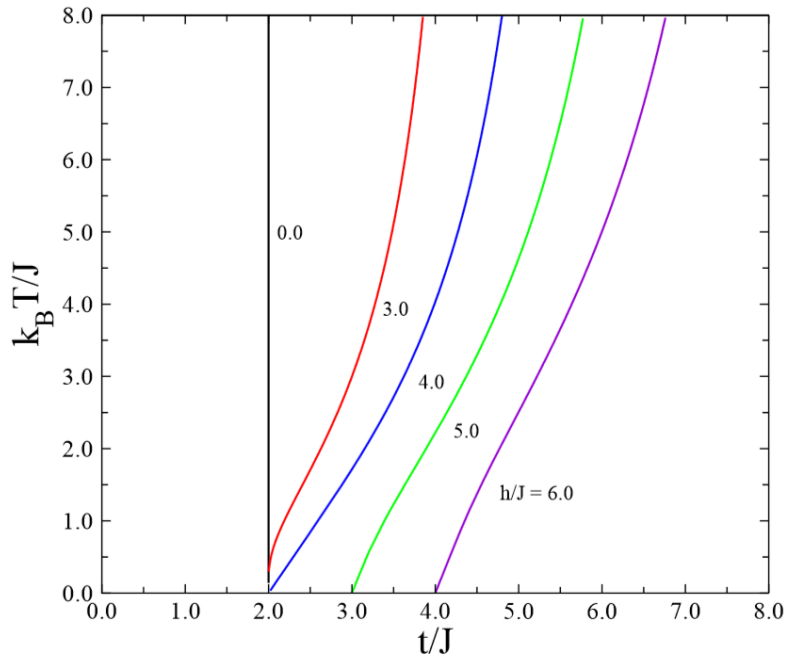


Fonte: Autora, 2016 [52].



$\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$  de fato muda de sinal em uma determinada temperatura quando se inicia a partir do estado fundamental UPA. A temperatura de frustração pode ser considerada como um indicador da mudança do regime frustrado a um regime não frustrado.

Figura 5.6: Temperatura de frustração em função do termo de *hopping*  $t/J$  para alguns valores selecionados do campo magnético externo  $h/J$ . O gráfico mostra a frustração dos spins a direita das linhas, indicando que o produto das funções correlação longitudinais em torno de uma célula unitária é negativa. A frustração só está presente acima do estado fundamental UPA.



Fonte: Autora, 2016 [52].

A temperatura de frustração, obtida com base nos pontos de passagem da função de correlação longitudinal entre os spins intersticiais  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$ , é ilustrada na Fig. 5.6 em função do termo de *hopping*  $t/J$  para alguns valores selecionados do campo magnético externo  $h/J$ . Verifica-se que a função de correlação antiferromagnética  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle < 0$  surge apenas quando o termo do *hopping*  $t/J > 2$ , pois o acoplamento spin-elétron da cadeia diamante pode ficar frustrado apenas dentro da fase UPA. A temperatura de frustração começa em campos magnéticos suficientemente baixos  $h/J \leq 4$  a partir da fronteira de transição de fase do estado fundamental entre as fases FRI e UPA em  $t/J = 2$ , enquanto o valor inicial da temperatura de frustração é progressivamente deslocado ao longo da fronteira de transição de fase do estado fundamental entre as fases SPA e UPA em  $t/J = h/J - 2$  para valores maiores de campo magnético  $h/J > 4$ . Ao todo, podemos concluir que o regime de frustração dos spins das funções de correlações spin-elétron da cadeia diamante é delimitado pela parte de cima das curvas da temperatura de frustração indicadas.

## 5.5 Emaranhamento quântico

Voltamos agora nossa atenção para a discussão sobre o emaranhamento quântico de sistemas bipartidos entre dois elétrons móveis localizados nos sítios intersticiais de uma determinada célula unitária. O emaranhamento quântico está intimamente relacionado às correlações não locais presentes em um sistema quântico. Para dois qubits, ele pode ser quantificado pelo emaranhamento de formação [50] dado pela Eq. (4.17) e a concorrência quântica dada pela Eq. (4.26).

Para medirmos o emaranhamento através da concorrência é conveniente escrevermos a matriz densidade  $\rho_{i,j} = \text{Tr}_{i,j}|\varphi_{ij}\rangle\langle\varphi_{ij}|$ , onde  $\text{Tr}_{i,j}$  é o traço sobre todos os sítios exceto nos sítios,  $i$ - e  $j$ -ésimos. No caso dos férmions [56], levando-se em conta o princípio da exclusão de Pauli, temos que cada sítio pode assumir quatro estados possíveis:  $|0\rangle$ ,  $|\uparrow\rangle$ ,  $|\downarrow\rangle$  e  $|\uparrow\downarrow\rangle$ . Assim, a medida do emaranhamento nos sítios intersticiais será dada na base correspondente ao produto direto dos subespaços de Hilbert que representam os sítios que interagem, ou seja:  $|0,0\rangle$ ,  $|0,\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow,0\rangle$  e  $|\uparrow,\uparrow\rangle$  para o spin *up* e  $|0,0\rangle$ ,  $|0,\downarrow\rangle$ ,  $|\downarrow,0\rangle$  e  $|\downarrow,\downarrow\rangle$  para o spin *down* [56]. Dessa forma, podemos determinar uma medida do emaranhamento entre os sítios  $i$  e  $j$ , também chamado de emaranhamento local por exibir correlações entre um estado localizado e a outra parte do sistema. Assim, no modelo atual, quantificaremos o emaranhamento quântico no subespaço de spins em uma determinada célula unitária. Portanto, na base local  $|0,0\rangle$ ,  $|0,\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow,0\rangle$  e  $|\uparrow,\uparrow\rangle$ , a matriz densidade reduzida pode ser escrita na forma geral:

$$\rho_{i,j} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x & z & 0 \\ 0 & z^* & y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (5.27)$$

cujos elementos podem ser diretamente relacionados às seguintes médias térmicas:

$$\begin{aligned} b &= \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle \\ x &= \langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle \\ y &= \langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle \\ a &= \langle (1 - n_{i1,\uparrow})(1 - n_{i2,\uparrow}) \rangle \\ z &= z^* = \langle c_{i1,\uparrow}^\dagger, c_{i2,\uparrow} \rangle \end{aligned} \quad (5.28)$$

Seguindo o procedimento previamente elaborado na Ref. [56], chega-se à seguinte forma explícita dos autovalores:

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= \left( |\langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle| + |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger, c_{i2,\uparrow} \rangle| \right)^2, \\ \Lambda_2 &= \left( |\langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle| - |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger, c_{i2,\uparrow} \rangle| \right)^2, \\ \Lambda_{3,4} &= \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle (1 - 2\langle n_{i1,\uparrow} \rangle + \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle). \end{aligned} \quad (5.29)$$

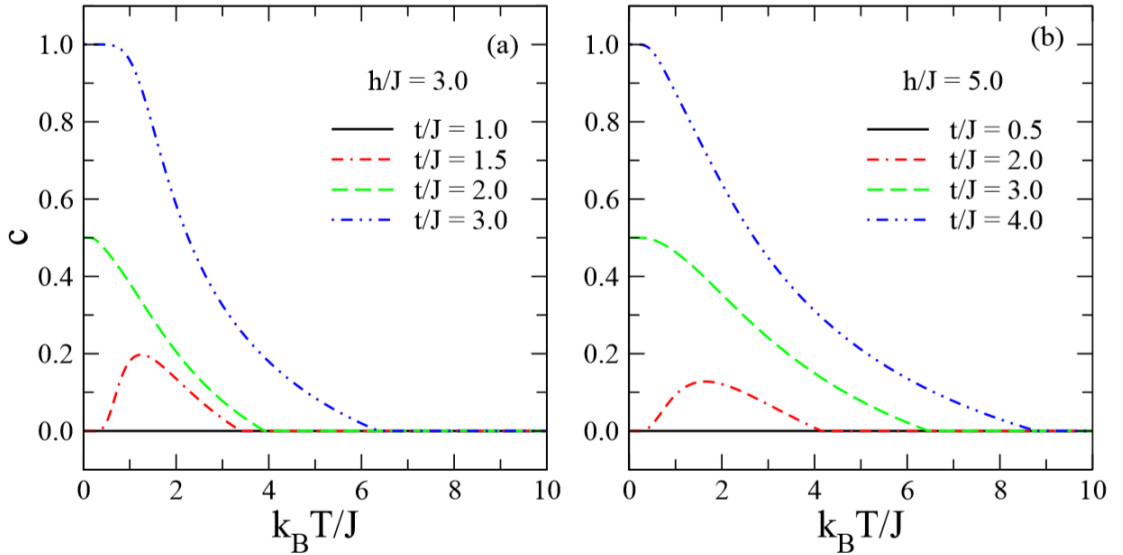
Substituindo os autovalores (5.29) na Eq. (4.28), a concorrência pode ser obtida a partir da relação:

$$\mathcal{C} = 2 \max \left\{ 0, |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle| - \sqrt{\langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle (1 - 2\langle n_{i1,\uparrow} \rangle + \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle)} \right\}, \quad (5.30)$$

que depende da estatística dos valores médios  $\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle$ ,  $\langle n_{i1,\uparrow} \rangle$  e  $\langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle$  explicitamente dada no Apêndice B. É digno de nota que a fórmula mais geral (5.30) para a concorrência se reduz à fórmula mais simples relatada anteriormente por Deng e Gu [56] quando se considera o caso particular  $\langle n_{i1,\uparrow} \rangle = \langle n_{i2,\uparrow} \rangle = 1/2$ .

O emaranhamento quântico de sistemas bipartidos entre dois elétrons móveis localizados nos sítios intersticiais de uma determinada célula unitária pode ser quantificado pela concorrência obtida de acordo com a Eq. (5.30). A concorrência em função da tem-

Figura 5.7: Concorrência em função da temperatura, para vários valores do termo de *hopping* e dois valores diferentes de campo magnético: (a)  $h/J = 3.0$  (transição de fase entre os estados fundamentais FRI-UPA); (b)  $h/J = 5.0$  (transição de fase entre os estados fundamentais SPA-UPA). O comportamento reentrante emerge quando a amplitude de *hopping* leva o sistema investigado ao estado fundamental clássico FRI ou SPA, mas ainda se mantém na proximidade da fronteira do estado fundamental com o estado fundamental quântico UPA.



Fonte: Autora, 2016 [52].

peratura está representada na Fig. 5.7 para vários valores do termo de *hopping*  $t/J$  e dois diferentes valores do campo magnético externo  $h/J$ . Como seria de se esperar, a concorrência é zero dentro do estado fundamental clássico FRI, tal como ilustrado pela linha sólida corresponde ao valor de  $t/J = 1.0$  na Fig. 5.7(a). Por outro lado, a concorrência dentro do estado fundamental quântico UPA é  $\mathcal{C} = 1$  para temperatura zero, sendo assim

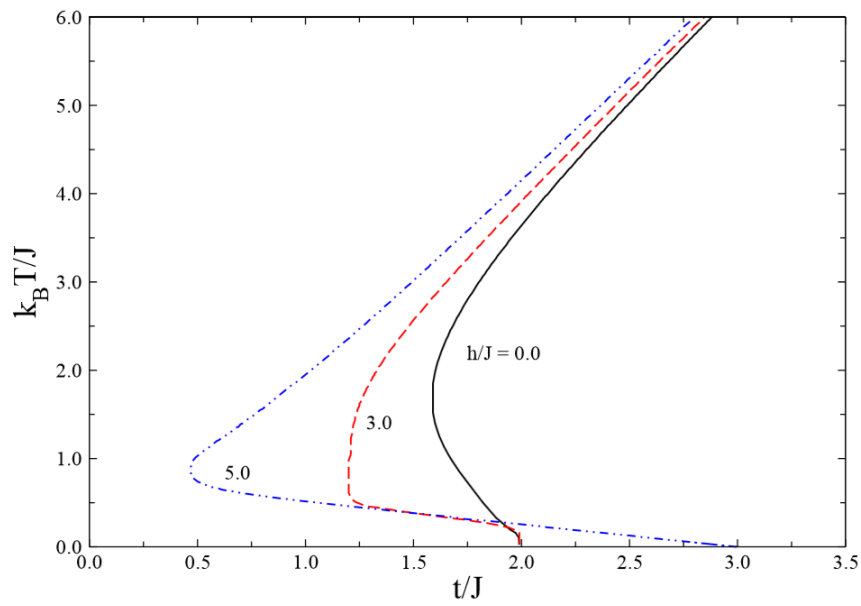
maximamente emaranhado para o valor fixo de  $t/J = 3.0$ . Para este valor a linha traço-ponto começa a partir de seu valor máximo e depois diminui gradualmente com o aumento da temperatura. O caso especial com o valor fixo do termo de *hopping*  $t/J = 2.0$  corresponde à fase de coexistência do estados fundamentais FRI e UPA à temperatura zero (linha tracejada) e, portanto, o limite zero da temperatura da concorrência é dado pelo valor médio do estado fundamental FRI desemaranhado e do estado fundamental UPA maximamente emaranhado. No entanto, os resultados mais surpreendente com relação ao comportamento reentrante da concorrência é quando o parâmetro de *hopping* é suficientemente próximo, mas um pouco abaixo, do limite do estado fundamental entre FRI e UPA. Sob esta condição, a concorrência começa do zero, de acordo com o caráter clássico do estado fundamental FRI, então ela surge em um limiar de temperatura mais baixa devido a excitações térmicas para a fase UPA e, finalmente, ela desaparece completamente em um determinado limiar de temperatura mais elevada (veja a linha traço-ponto para o valor fixo  $t/J = 1.5$ ).

Pode ser entendido a partir da Fig. 5.7(b) que a concorrência exibe variações térmicas qualitativas semelhantes também em campos magnéticos mais altos, quando a variação do termo de *hopping*  $t/J$  provoca uma transição de fase entre os estados fundamentais UPA e SPA. Como se pode ver, a concorrência sempre começa do zero, de acordo com o caráter clássico do estado fundamental SPA para termos de *hopping* suficientemente pequenos, mas pode, eventualmente, mostrar um comportamento reentrante interessante quando o termo de *hopping* é selecionado próximo suficiente do limite entre os estados fundamentais SPA e UPA (veja a linha traço-ponto para o termo *hopping*  $t/J = 2.0$  na Fig. 5.7(b)). A linha tracejada mostra a concorrência exatamente na fronteira entre os estados fundamentais SPA e UPA ( $t/J = 3.0$  para  $h/J = 5.0$ ) onde a concorrência começa a partir do valor médio  $\mathcal{C} = 1/2$ . Se o termo de *hopping* é forte o suficiente para impor o estado fundamental UPA, a concorrência começa a partir de seu valor máximo e depois, gradualmente, diminui com o aumento da temperatura até que ela desaparece completamente acima de um determinado limiar de temperatura.

A temperatura limiar para o desaparecimento da concorrência é representada em função do termo de *hopping*  $t/J$  na Fig. 5.8 para três valores diferentes de campo magnético externo. Os elétrons móveis nos sítios intersticiais estão maximamente emaranhados apenas no estado fundamental UPA e, portanto, segue-se que todas as linhas representadas da temperatura limiar devem começar a partir do limite entre os estados fundamentais UPA-FRI e UPA-SPA, respectivamente. As dependências apresentadas na Fig. 5.8 são de fato consistentes com esta afirmação e elas também fornecem uma confirmação independente da reentrância quando o emaranhamento quântico é induzido acima do estado fundamental clássico FRI ou SPA por conta de flutuações térmicas vigorosas para o estado UPA.

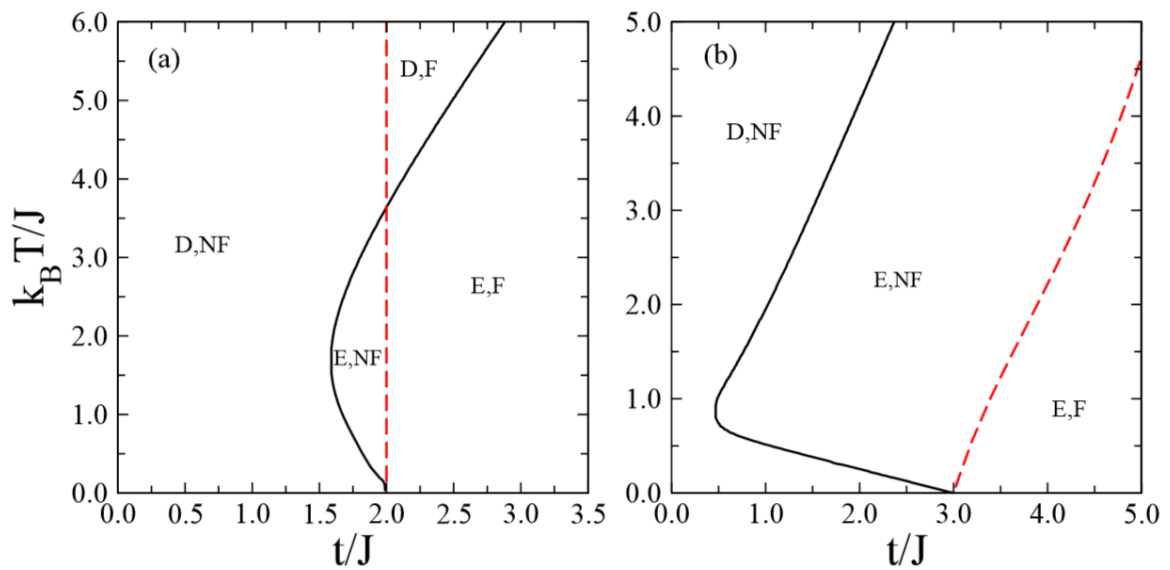
A Fig.5.9 pode ser bastante interessante para se estudar a correlação recíproca en-

Figura 5.8: Temperatura limiar para o desaparecimento do emaranhamento em função da amplitude de *hopping*  $t/J$ , para três valores do campo magnético externo:  $h/J = 0.0, 3.0$  e  $5.0$ . O sistema está emaranhado no interior da área delimitada pelas linhas exibidas e desemaranhado no exterior da área. O comportamento reentrante indica que as flutuações térmicas favorecem o emaranhamento quântico nas imediações das fronteiras de transição de fase entre FRI-UPA e SPA-UPA do estado fundamental.



Fonte: Autora, 2016 [52].

Figura 5.9: Comparação entre o limiar de temperatura e a temperatura de frustração ilustrada em função da amplitude de *hopping*  $t/J$  para dois valores diferentes de campos magnéticos externos: (a)  $h/J = 0.0$ ; (b)  $h/J = 5.0$ . A notação para regiões dos parâmetros segue: Emaranhado (E), Frustrado (F), Desemaranhado (D), e não frustrado (NF).



Fonte: Autora, 2016 [52].

tre a frustração do spin e o emaranhamento quântico, visto que a frustração dos spins induzida cineticamente dos spins nodais aparece devido ao *hopping* dos elétrons móveis com spins opostos, efeito esse que é subjacente ao emaranhamento quântico. Tendo isso em mente, o emaranhamento quântico poderia ser assim considerado como indispensável para a frustração dos spins nodais. Na verdade, verifica-se que à temperatura zero o valor assintótico do limiar da temperatura de frustração, sempre começa pelo mesmo valor do termo de *hopping*, enquanto que à temperatura limiar para o desaparecimento do emaranhamento quântico geralmente encontra-se ligeiramente acima da temperatura de frustração em temperaturas baixas a moderadas. No entanto, a temperatura limiar e a frustração também se cruzam entre si a uma determinada temperatura mais elevada, tal como ilustrado na Fig.5.9(a), o que dá indícios de que a frustração dos spins nodais pode emergir a uma temperatura superior, apesar do caráter desemaranhado dos spins intersticiais. No entanto, devemos ter em mente que a temperatura de frustração suficientemente alta e produz correlações spin-spin muito fracas em torno da plaqueta elementar.

## 5.6 Modelo e Hamiltoniano para o modelo com dois diferentes fatores- $g$ de Landé

Nas próximas seções investigamos a cadeia tipo diamante de acoplamento spin-elétron com spins Ising localizados nos sítios nodais e elétrons deslocalizados nos sítios intersticiais e com um campo magnético externo aplicado. Levando em conta a diferença entre os fatores- $g$  de Landé dos spins Ising localizados e dos elétrons móveis como ilustrado na figura (5.1).

O Hamiltoniano total desse modelo pode ser escrito como um somatório do Hamiltoniano das células unitárias  $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$ , onde cada célula unitária de  $\mathcal{H}_i$  envolve todas as interações dos termos pertencentes a  $i$ -ésima célula unitária:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & -t \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} (c_{i1,\gamma}^\dagger c_{i2,\gamma} + \text{h.c.}) - g_1 \mu_B B \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) \\ & + J (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) - g_2 \mu_B \frac{B}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}), \end{aligned} \quad (5.31)$$

onde,  $c_{i\alpha,\gamma}^\dagger$  e  $c_{i\alpha,\gamma}$  são os operadores de criação e aniquilação para um elétron com o spin  $\gamma = \uparrow, \downarrow$  em um par de sítios intersticiais  $\alpha = 1, 2$ , e  $n_{i\alpha,\gamma} = c_{i\alpha,\gamma}^\dagger c_{i\alpha,\gamma}$  é o respectivo operador número. O parâmetro  $t$  é o termo de *hopping* associado à energia cinética dos elétrons móveis, a constante de acoplamento  $J$  representa a interação tipo Ising entre os primeiros vizinhos dos spins localizados e dos elétrons móveis,  $B$  é o campo magnético externo com representação diferente entre os fatores- $g$  de Landé:  $g_1$  para os elétrons móveis e  $g_2$  para os spins localizados. O magneton de Bohr  $\mu_B$  iremos considerar como  $\mu_B = 1$ .

Após a diagonalização direta do Hamiltoniano (5.31), obtemos seus autovalores:

$$\varepsilon_{i1} = 2J\mu_i - 2g_1B - \frac{g_2B}{2}\mu_i, \quad (5.32)$$

$$\varepsilon_{i2} = -2J\mu_i + 2g_1B - \frac{g_2B}{2}\mu_i, \quad (5.33)$$

$$\varepsilon_{i3} = -\frac{g_2B}{2}\mu_i + 2t, \quad (5.34)$$

$$\varepsilon_{i4} = -\frac{g_2B}{2}\mu_i - 2t, \quad (5.35)$$

$$\varepsilon_{i5} = -\frac{g_2B}{2}\mu_i, \quad (5.36)$$

$$\varepsilon_{i6} = -\frac{g_2B}{2}\mu_i, \quad (5.37)$$

e seus correspondes autovetores:

$$|\varphi_{i1}\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle_i, \quad (5.38)$$

$$|\varphi_{i2}\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle_i, \quad (5.39)$$

$$|\varphi_{i3}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i + |0, \uparrow\downarrow\rangle_i + |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.40)$$

$$|\varphi_{i4}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i - |0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.41)$$

$$|\varphi_{i5}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (5.42)$$

$$|\varphi_{i6}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i - |\uparrow, \downarrow\rangle_i]. \quad (5.43)$$

A partir disto podemos estudar as propriedades do modelo, como os diagramas de fase, magnetização e emaranhamento quântico.

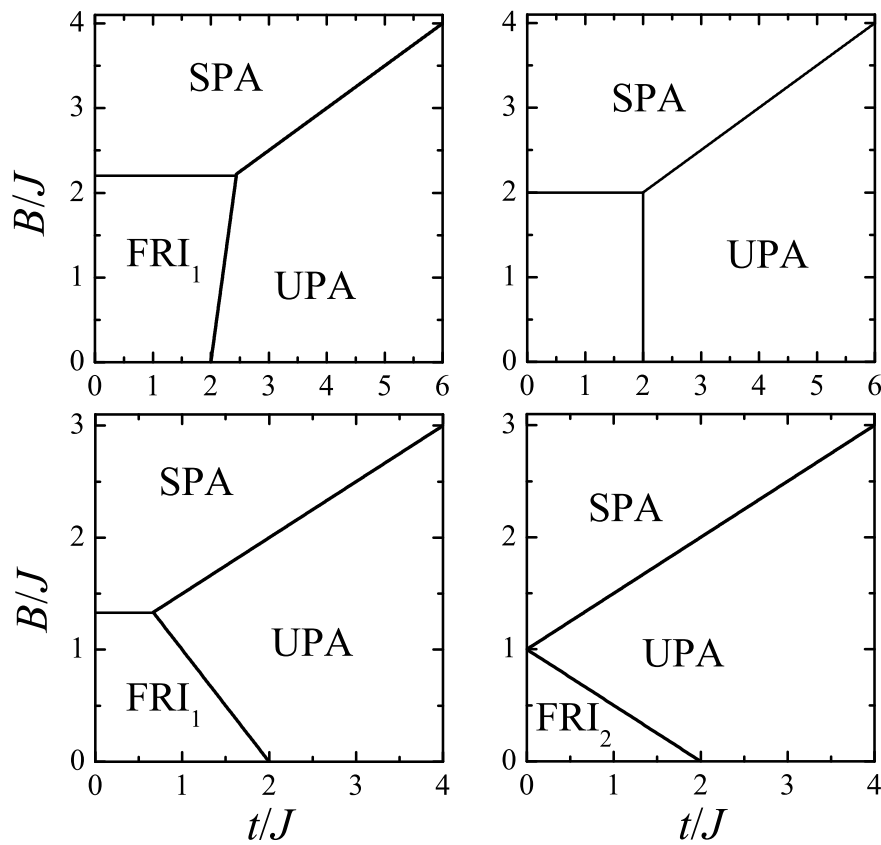
## 5.7 Diagrama de Fase à temperatura zero

Agora vamos discutir os resultados mais interessantes que obtemos para a cadeia diamante híbrida com acoplamento spin-elétron considerando  $J = 1$  para todos os casos analisados. Tal cadeia apresenta as mais notáveis características magnéticas devido a um efeito de frustração de spin. Nossa atenção será voltada ao caso especial de valor fixo do fator- $g$  de Landé dos elétrons móveis de  $g_1 = 2$ , e iremos variar o fator- $g$  de Landé do spin Ising. Pois, o fator giromagnético dos elétrons é  $g \approx 2$ .

O diagrama de fases do estado fundamental está ilustrado na Fig. 5.10. Notamos duas fases ferrimagnéticas ( $\text{FRI}_1$  e  $\text{FRI}_2$ ), uma fase paramagnética insaturada (UPA) e



Figura 5.10: Diagrama de fase do estado fundamental de  $t/J$  em função de  $h/J$  para os valores fixos do fator  $g$  de Landé dos elétrons móveis  $g_1 = 2$  e para os diferentes valores do fator  $g$  de Landé dos spins Ising localizados: (a)  $g_2 = 1.8$ , (b)  $g_2 = 2$ , (c)  $g_2 = 3$  e (d)  $g_2 > 4$ .



Fonte: Autora, 2017 [53].

uma fase paramagnética saturada (SPA), que são dadas pelas autoenergias:

$$E_{FRI_1} = -4J - B(2g_1 - g_2), \quad (5.44)$$

$$E_{FRI_2} = -4J + B(2g_1 - g_2), \quad (5.45)$$

$$E_{SPA} = 4J - B(2g_1 + g_2), \quad (5.46)$$

$$E_{UPA} = -g_2B - 2t, \quad (5.47)$$

e tem os seguintes autoestados correspondentes:

$$|FRI_1\rangle = \prod_{i=1}^N |\uparrow, \uparrow\rangle_i \otimes |-\rangle_{\sigma_i}, \quad (5.48)$$

$$|FRI_2\rangle = \prod_{i=1}^N |\downarrow, \downarrow\rangle_i \otimes |+\rangle_{\sigma_i}, \quad (5.49)$$

$$|SPA\rangle = \prod_{i=1}^N |\uparrow, \uparrow\rangle_i \otimes |+\rangle_{\sigma_i}, \quad (5.50)$$

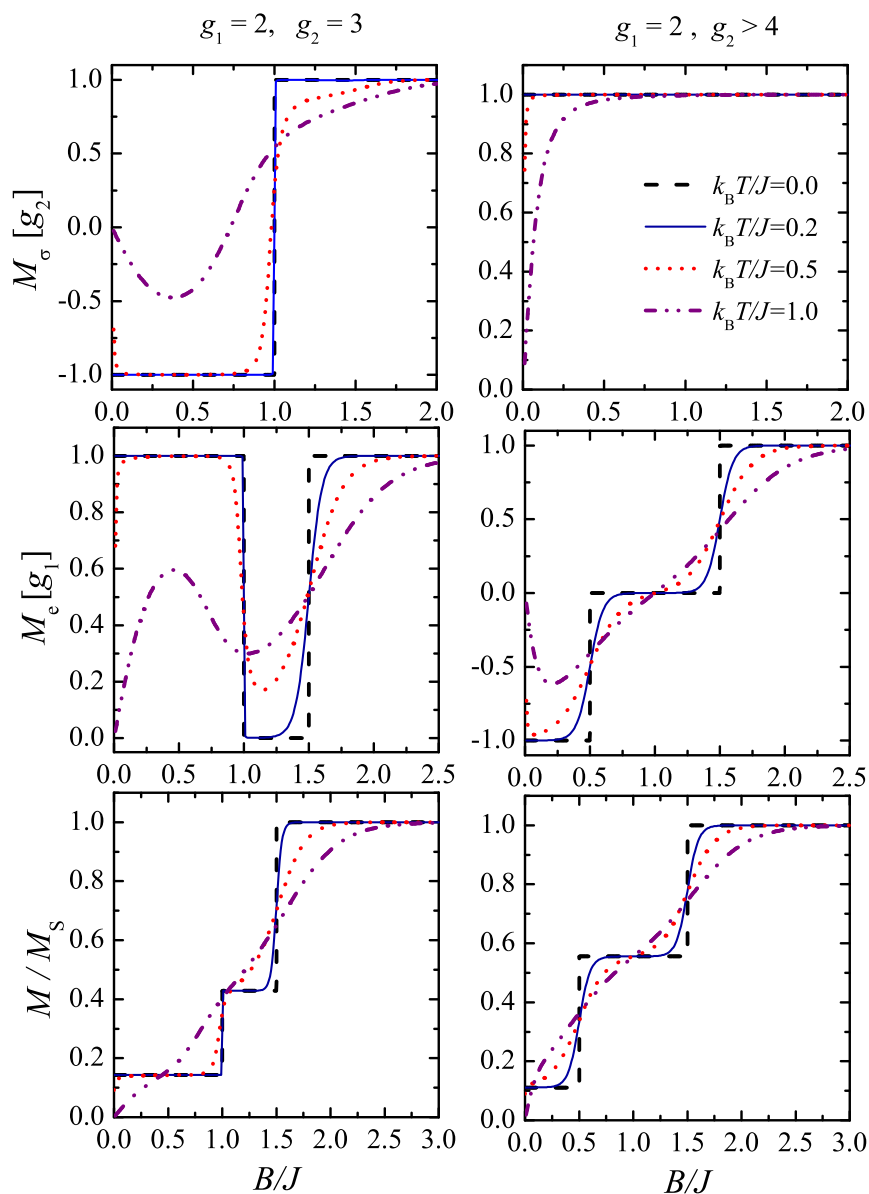
$$|UPA\rangle = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2} [|\uparrow, \downarrow\rangle_i + |\downarrow, \uparrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i - |0, \uparrow\downarrow\rangle_i] \otimes |+\rangle_{\sigma_i}. \quad (5.51)$$

Podemos observar que todos os momentos magnéticos dos spins de Ising e dos elétrons móveis estão completamente alinhadas ao campo magnético externo dentro do estado fundamental SPA. Devido à interação antiferromagnética  $J > 0$ , os spins Ising tendem a ficar em direção oposta ao campo magnético aplicado dentro do estado fundamental  $FRI_1$  e os elétrons móveis tendem a ficar em direção oposta ao campo magnético dentro do estado fundamental  $FRI_2$ . No entanto, a configuração dos spins mais interessante é encontrada dentro do estado fundamental UPA, onde o processo de *hopping* entre dois elétrons móveis com spins no sentido oposto leva a uma frustração do spin Ising localizado. Como resultado, os spins Ising localizados são polarizados por um campo magnético arbitrário mas diferente de zero, enquanto os elétrons móveis estão sujeitos a um emaranhamento quântico. Podemos notar que os estados  $FRI_1$  ( $FRI_2$ ) aparecem no diagrama de fase do estado fundamental se  $g_2 < 4$  ( $g_2 > 4$ ), enquanto ambas as fases ferromagnéticas coexistem quando  $g_2 = 4$ .

## 5.8 Magnetização

Determinamos a magnetização por sítio do spin Ising, a magnetização por sítio do elétron móvel e a magnetização total por célula unitária na Fig.5.11 em função do campo magnético externo fixando  $t = 1$ . A magnetização mostrada na primeira coluna foi ilustrada para a sequência de transição de fase  $FRI_1$ -UPA-SPA dirigida por um campo magnético crescente para  $g_2 = 3$ . Ao contrário disto, as magnetizações mostradas na segunda coluna seguem a sequência de transição de fase  $FRI_2$ -UPA-SPA, induzidas pelo campo magnético crescente para  $g_2 > 4$ .

Figura 5.11: Magnetização em função do campo magnético externo. A primeira linha representa a magnetização por sítio dos spins Ising  $M_\sigma$ ; a segunda linha representa a magnetização por sítio dos elétrons móveis  $M_e$ ; e a última linha representa a magnetização total por célula unitária  $M/M_S$  para o valor fixo de  $t/J = 1$ ,  $g_1 = 2$  e para diferentes valores de temperatura. A primeira coluna corresponde a  $g_2 = 3$  e a segunda coluna corresponde a  $g_2 > 4$ .



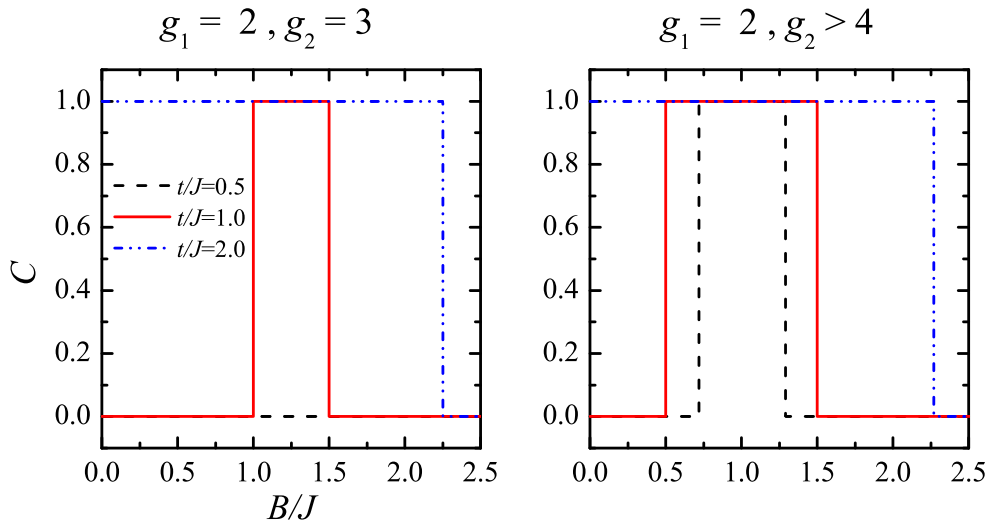
Fonte: Autora, 2017 [53].

Podemos observar nas curvas da magnetização a inversão dos spins Ising (primeira linha) e dos elétrons móveis (segunda linha) na fase FRI, essa inversão ocorre devido ao valor do fator giromagnético dos spins Ising, para o valor de  $g_2 > 4$ . Além disso, podemos notar que as curvas da magnetização são coerentes com o diagrama de fase do estado fundamental.

## 5.9 Concorrência

A concorrência  $\mathcal{C}$ , que pode servir como uma medida do emaranhamento quântico entre dois elétrons móveis no mesmo par de sítio intersticial, pode ser obtida a partir do procedimento descrito na seção 5.5. O caráter clássico dos estados fundamentais FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> e SPA, apresentam concorrência  $\mathcal{C} = 0$ , enquanto o valor máximo da concorrência  $\mathcal{C} = 1$ , revela um emaranhamento quântico dentro do estado fundamental UPA.

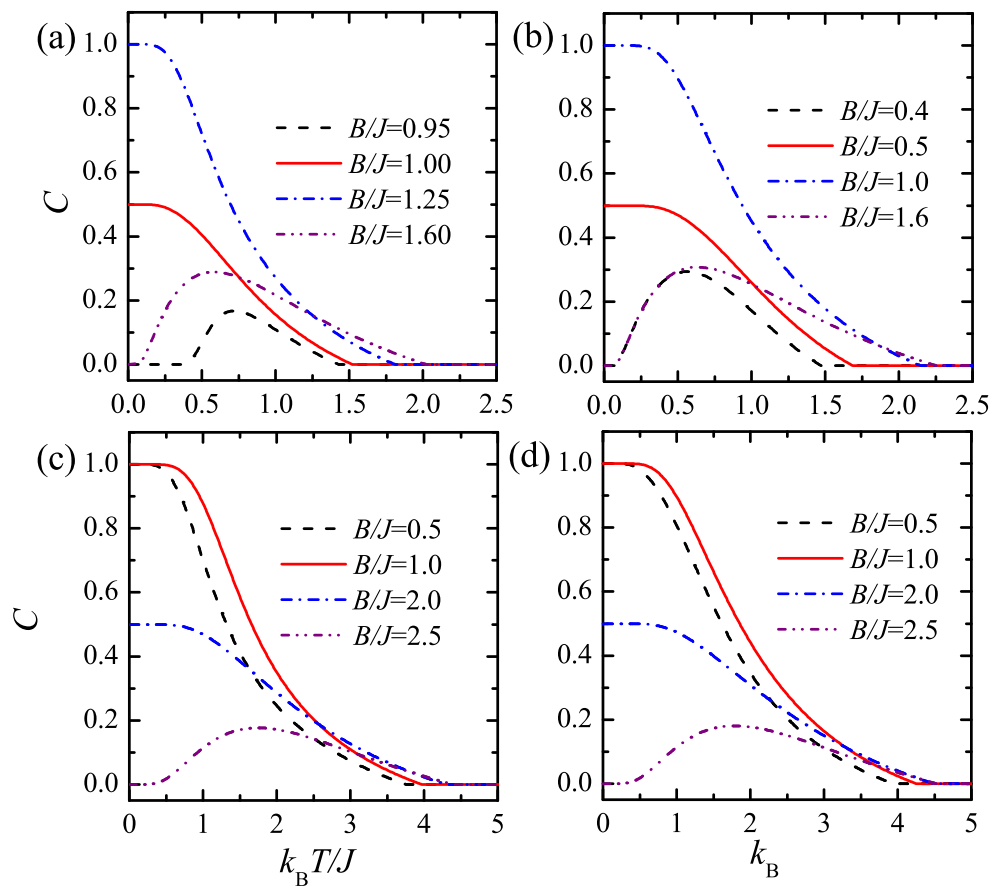
Figura 5.12: Concorrência em função do campo magnético externo para  $g_1 = 2$  e temperatura zero. Em (a)  $g_2 = 3$  e em (b)  $g_2 > 4$ .



Fonte: Autora, 2017 [53].

Na Fig. 5.12(a) mostramos a sequência de transições de fases FRI<sub>1</sub>-UPA-SPA (linhas preta e vermelha) e para a sequência UPA-SPA (linha azul), e na Fig. 5.12(b) mostramos a sequência de transições de fases FRI<sub>2</sub>-UPA-SPA (linhas preta e vermelha) e UPA-SPA (linha azul). Podemos notar um comportamento peculiar da concorrência: há uma região não emaranhada  $\mathcal{C} = 0$ , mas o aumento do campo magnético faz aparecer uma região máxima emaranhada  $\mathcal{C} = 1$ , isso ocorre devido a reentrância da fase UPA sob as fases FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> e SPA. Essa reentrância é consequência do fator giromagnético dos spins Ising serem maior que o fator giromagnético dos elétrons móveis.

Figura 5.13: Variação térmica da concorrência para diferentes valores de campo magnético e para o valor fixo de  $g_1 = 2$ : (a)  $t/J = 1$ ,  $g_2 = 3$ , (b)  $t/J = 1$ ,  $g_2 > 4$ , (c)  $t/J = 2$ ,  $g_2 = 3$  e (d)  $t/J = 2$ ,  $g_2 > 4$



Fonte: Autora, 2017 [53].

Dependências térmicas típicas da concorrência foram ilustradas na Fig.5.13. Em geral, a concorrência diminui monotonicamente de seu valor máximo  $\mathcal{C} = 1$  com o aumento da temperatura quando investigamos os parâmetros do estado fundamental UPA. Além disso, a concorrência apresenta uma dependência térmica não monótona quando o campo magnético aplicado ao sistema é suficientemente perto da fronteira entre o estado fundamental UPA e uma das três fases clássicas  $\text{FRI}_1$ ,  $\text{FRI}_2$  e SPA. Sob esta condição, a concorrência mostra um comportamento reentrante devido às flutuações térmicas ativadas pelo arranjo dos spins do estado fundamental UPA, enquanto representa baixa excitação acima de um dos três estados fundamentais clássicos.

## 5.10 Conclusão

Fornecemos nesse capítulo os resultados de uma análise detalhada da relação entre a frustração do spin e o emaranhamento quântico em um sistema de spin-elétron híbrido contendo spins Ising localizados e elétrons móveis deslocalizados. Em particular, consideramos o modelo de cadeia tipo diamante com spins Ising localizados situados nos sítios nodais da rede que interagem com dois elétrons deslocalizados contendo um termo de *hopping* (salto quântico) entre um par de sítios intersticiais. O modelo possui solução analítica exata e foi resolvido usando a técnica de matriz transferência. Mostramos que o diagrama de fase do estado fundamental é composto por suas fases clássicas SPA e FRI, além de uma fase quântica UPA, em que os elétrons intersticiais são emaranhados quanticamente. As correlações spin-spin relevantes em torno de uma célula unitária foram obtidas e revelaram um regime frustrado à baixa temperatura na região do parâmetro correspondente ao estado fundamental UPA. Nesse regime não há uma configuração do spin localizado que satisfaça simultaneamente todos os sinais das correlações de spin. Ainda nesse modelo, foram mostrados resultados do processo quântico de *hopping* que favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins dos elétrons intersticiais, o que torna o spin de Ising frustrado. Analisamos também os processos distintos de magnetização e mostramos a ocorrência de platô intermediário da magnetização de saturação. Além disso, verificou-se que a reorientação do spin de uma subrede (spins nodais ou intersticiais) implica numa redução da magnetização da outra sub-rede em temperaturas finitas.

O valor assintótico de baixa temperatura da concorrência confirmou a existência do emaranhamento quântico dentro do estado fundamental UPA, enquanto ele também demonstrou comportamento reentrante bastante inesperado devido a excitações ativadas termicamente quando o termo de *hopping* impulsiona o modelo investigado no sentido das fases do estado fundamental FRI e SPA que são desemaranhadas, mas ainda o preserva em uma vizinhança da fronteira da transição de fase para o estado fundamental quântico UPA.

Comparamos também os limiares de temperatura da concorrência e da frustração

com o objetivo de trazer uma visão sobre a relação mútua entre o emaranhamento quântico e o spin geometricamente frustrado. Foi evidenciado de forma convincente que estas duas propriedades físicas estão fortemente relacionadas ainda que sejam independentes. Além dos regimes emaranhado-frustrado e desemaranhado-não frustrado convencionais, encontramos adicionalmente regimes emaranhado-não frustrado e também desemaranhado-frustrado. Embora o spin geometricamente frustrado e o emaranhamento quântico sejam características intimamente relacionadas dentro do modelo de interesse, estes resultados indicam que as flutuações térmicas têm influência distintas sobre esses dois aspectos físicos. Seria útil realizarmos mais estudos de cadeias quânticas de spin com interações competitivas para lançar luz adicional aos processos térmicos relevantes que influenciam a interação entre o spin frustrado e o emaranhamento quântico.

Também analisamos o mesmo modelo para diferentes fatores  $g$  de Landé dos spins Ising localizados e dos elétrons móveis. Verificamos os diagramas de fases do estado fundamental, o qual apresenta duas fases ferrimagnéticas ( $FRI_1$  e  $FRI_2$ ), uma fase paramagnética insaturada (UPA) e uma fase paramagnética saturada (SPA). Os estados fundamentais  $FRI_1$ ,  $FRI_2$  e UPA manifestam em baixas temperaturas curvas de magnetização com plátos de magnetização intermediários. O caráter quântico do estado fundamental UPA foi investigado através da concorrência, que mostra declínios monotónos após o aumento de temperatura. Também foi mostrado que uma concorrência não nula, pode ser induzida acima dos estados fundamentais clássicos bem próximo à fronteira de transição de fase com o estado fundamental UPA.

## 6

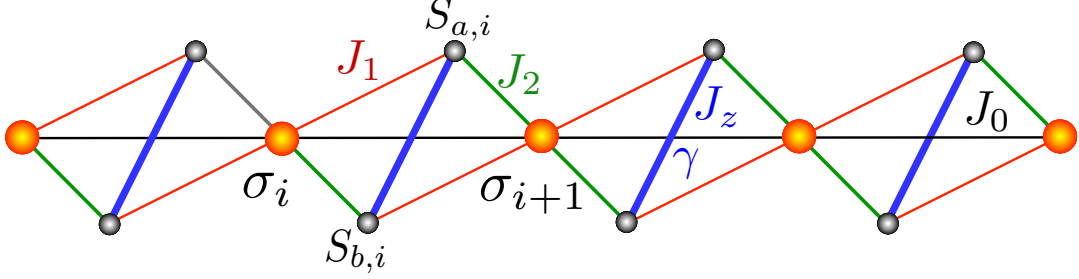
# Emaranhamento quântico de uma cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação de segundos vizinhos entre os spins nodais

Estudamos neste capítulo uma cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação XYZ entre os dímeros intersticiais Heisenberg, sendo o acoplamento Ising de primeiros vizinhos entre os spins nodais e intersticiais, respectivamente, e o acoplamento entre os segundos vizinhos entre os spins nodais [57]. O diagrama de fase do estado fundamental da cadeia distorcida Ising XYZ de spin-1/2 exibe várias fases intrigantes devido à anisotropia XY e à interação entre os segundos vizinhos. O modelo é resolvido usando a técnica de matriz transferência. O emaranhamento quântico nos dímeros dos spins Heisenberg é estudado através da medida da concorrência, que é calculada por um operador densidade reduzido. A concorrência pode mostrar um declínio monótono com o aumento da temperatura ou uma dependência térmica peculiar acompanhada de um comportamento reentrante da concorrência. Baseado no presente modelo, está conjecturado que o emaranhamento bipartido entre um par de spin intersticial Heisenberg no mineral natural azurita é bastante intenso para um campo magnético aplicado e persiste até uma temperatura aproximada de 30 K. Esse trabalho está publicado na *Physica A* [57].

Este capítulo está organizado da seguinte forma. Na seção 6.1 apresentamos a cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação entre os segundos vizinhos dos spins nodais com uma breve discussão dos diagramas de fase à temperatura zero. Na seção 6.2 obtemos a solução exata do modelo via técnica de matriz transferência, permitindo o cálculo direto do operador densidade reduzido. Já, na seção 6.3 discutiremos o emaranhamento térmico e o limite da temperatura para o desaparecimento do emaranhamento. Finalmente nossas conclusões são apresentadas na seção 6.4.



Figura 6.1: Representação esquemática da cadeia tipo diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2. Os spins Ising são denotados por  $\sigma_i$  e os spins Heisenberg são representados por  $S_{a(b),i}$ .  $J_1$  e  $J_2$  são os acoplamentos tipo Ising entre os primeiros vizinhos,  $J_0$  é o acoplamento tipo Ising entre os spins de segundos vizinhos,  $J_z$  é o acoplamento tipo Heisenberg entre os spins intersticiais e  $\gamma$  é o fator de anisotropia.



Fonte: Autora, 2017 [57].

## 6.1 Modelo Hamiltoniano Ising-XYZ

Consideramos uma cadeia tipo diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação de segundos vizinhos entre os spins dos sítios nodais, ilustrada na Fig. 6.1. O sistema é composto de spins Ising  $\sigma_i$  localizados nos sítios nodais da cadeia e spins Heisenberg  $S_{a,i}$  e  $S_{b,i}$  localizados nos sítios intersticiais (veja Fig. 6.1). O Hamiltoniano total da cadeia tipo diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 pode ser escrito como a soma dos Hamiltonianos de cada célula unitária:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i, \quad (6.1)$$

onde o  $i$ -ésimo célula unitária do Hamiltoniano pode ser definido como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & J(1 + \gamma)S_{a,i}^x S_{b,i}^x + J(1 - \gamma)S_{a,i}^y S_{b,i}^y + J_z S_{a,i}^z S_{b,i}^z + \sigma_i (J_1 S_{a,i}^z + J_2 S_{b,i}^z) + \\ & + \sigma_{i+1} (J_2 S_{a,i}^z + J_1 S_{b,i}^z) + J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} - h (S_{a,i}^z + S_{b,i}^z) - \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Aqui, a constante de acoplamento  $J$ , e  $J_z$  denotam a interação  $XYZ$  nos sítios intersticiais dos spins Heisenberg,  $\gamma$  é o fator de anisotropia dos spins Heisenberg, as constantes de acoplamento  $J_1$  e  $J_2$  correspondem à interação tipo Ising de primeiros vizinhos entre os spins nodais e os spins intersticiais, enquanto a constante de acoplamento  $J_0$  representa a interação tipo Ising de segundos vizinhos entre os spins nodais. O parâmetro  $h = g\mu_B B$  incorpora o efeito do campo magnético externo  $B$  aplicado ao longo do eixo- $z$ , sendo  $g$  o respectivo fator giromagnético e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

A matriz do Hamiltoniano é escrita como:

$$\mathcal{H}_i = \begin{pmatrix} \frac{(J_1+J_2)\mu_1}{2} + \frac{J_z}{4} - h & 0 & 0 & \frac{J\gamma}{2} \\ 0 & \frac{(J_1-J_2)\mu_2}{2} - \frac{J_z}{4} & \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J}{2} & \frac{(J_1-J_2)\mu_2}{2} - \frac{J_z}{4} & 0 \\ \frac{J\gamma}{2} & 0 & 0 & -\frac{(J_1+J_2)\mu_1}{2} + \frac{J_z}{4} + h \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

onde  $\mu_1 = \sigma_i + \sigma_{i+1}$  e  $\mu_2 = \sigma_i - \sigma_{i+1}$ .

Após a diagonalização direta da matriz do Hamiltoniano (6.3), podemos obter seus autovalores por célula unitária:

$$\varepsilon_{i1,i4} = \frac{J_z}{4} + J_0\sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{h}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{J^2\gamma^2 + [(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - 2h]^2}, \quad (6.4)$$

$$\varepsilon_{i2,i3} = -\frac{J_z}{4} + J_0\sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{h}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + (J_1 - J_2)^2(\sigma_i - \sigma_{i+1})^2}, \quad (6.5)$$

E os correspondentes autovetores por célula unitária do Hamiltoniano na base  $\{|\uparrow\uparrow\rangle_i, |\uparrow\downarrow\rangle_i, |\downarrow\uparrow\rangle_i, |\downarrow\downarrow\rangle_i\}$ , são dados respectivamente por:

$$|\varphi_1\rangle_i = \cos\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\uparrow\uparrow\rangle_i + \text{sen}\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\downarrow\downarrow\rangle_i, \quad (6.6)$$

$$|\varphi_2\rangle_i = \cos\left(\frac{\tau_i}{2}\right)|\uparrow\downarrow\rangle_i + \text{sen}\left(\frac{\tau_i}{2}\right)|\downarrow\uparrow\rangle_i, \quad (6.7)$$

$$|\varphi_3\rangle_i = \text{sen}\left(\frac{\tau_i}{2}\right)|\uparrow\downarrow\rangle_i - \cos\left(\frac{\tau_i}{2}\right)|\downarrow\uparrow\rangle_i, \quad (6.8)$$

$$|\varphi_4\rangle_i = \text{sen}\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\uparrow\uparrow\rangle_i - \cos\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\downarrow\downarrow\rangle_i, \quad (6.9)$$

onde a amplitude de probabilidade  $\phi_i$  e  $\tau_i$  são expressas através do ângulo:

$$\phi_i = \tan^{-1}\left(\frac{J\gamma}{(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - 2h}\right), \quad (6.10)$$

com  $0 \leq \phi_i \leq 2\pi$  e

$$\tau_i = \tan^{-1}\left(\frac{J}{(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1})}\right), \quad (6.11)$$

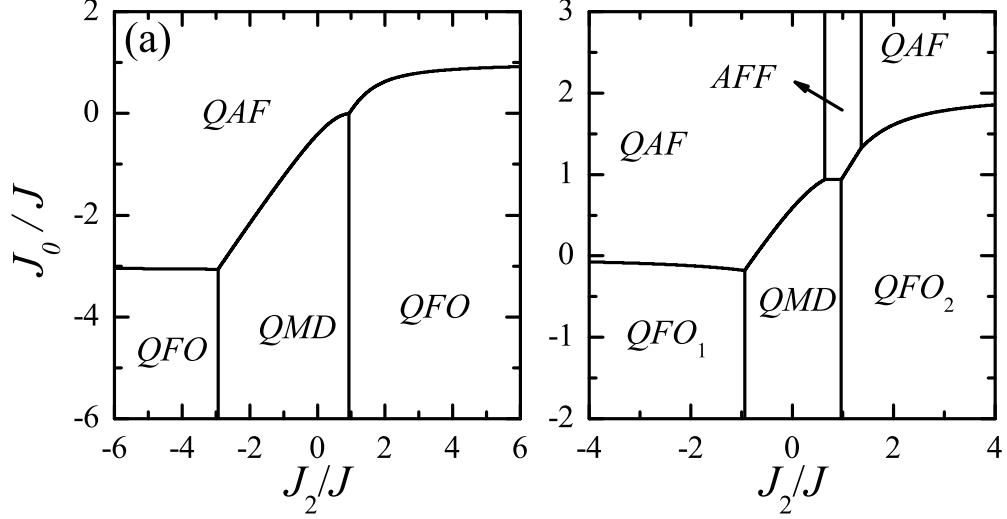
com  $0 \leq \tau_i \leq 2\pi$ .

Obviamente, os ângulos  $\phi_i$  e  $\tau_i$  dependem das Eqs. (6.10) e (6.11) nos spins Ising nodais  $\sigma_i$  e  $\sigma_{i+1}$ , que são bastante similares às autoenergias correspondentes  $\varepsilon_{ij}$  dadas pelas Eqs. (6.4) e (6.5).

## 6.2 Diagrama de fase à temperatura zero

Nesta seção vamos discutir os diagramas de fase do estado fundamental da cadeia tipo diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 com interação de segundos vizinhos entre os spins nodais. Na Fig. 6.2, mostramos o diagrama de fase à temperatura zero no plano  $J_2/J - J_0/J$  assumindo os valores das constantes de acoplamento  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$  e  $\gamma = 0.5$ . Para campo magnético zero identificamos três diferentes estados fundamentais(Fig. 6.2(a)):

Figura 6.2: Diagramas de fases do estado fundamental no plano  $J_2/J$ - $J_0/J$ , assumindo os valores fixos das constantes de acoplamento de  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e para dois diferentes valores de campo magnético externo: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ .



Fonte: Autora, 2017 [57].

- A fase quântica antiferromagnética QAF com alinhamento antiferromagnético dos spins Ising nodais e o alinhamento antiferromagnético dos spins Heisenberg dado por (6.6) onde este apresenta emaranhamento quântico:

$$|QAF\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\varphi_3\rangle_i, \quad (6.12)$$

em que a energia do estado fundamental por célula unitária é dada por:

$$E_{QAF} = -\frac{J_z + J_0}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{(J_1 - J_2)^2 + J^2}. \quad (6.13)$$

- As fases quânticas ferromagnéticas QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub> com alinhamento clássico ferromagnético dos spins Ising nodais e o emaranhamento quântico dos dois estados ferromagnéticos dos sítios intersticiais Heisenberg:

$$|QFO_1\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes |\varphi_4\rangle_i, \quad (6.14)$$

$$|QFO_2\rangle = \prod_{i=1}^N |-\rangle_i \otimes |\varphi_4\rangle_i. \quad (6.15)$$

onde suas correspondentes energias dos estados fundamentais por célula unitária são dadas por:

$$E_{QFO_1} = \frac{J_z + J_0}{4} + \frac{h - \sqrt{(J_1 + J_2 + 2h)^2 + J^2\gamma^2}}{2}, \quad (6.16)$$

$$E_{QFO_2} = \frac{J_z + J_0}{4} - \frac{h + \sqrt{(J_1 + J_2 - 2h)^2 + J^2\gamma^2}}{2}. \quad (6.17)$$

Note que os autoestados QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub> têm a mesma energia quando o campo magnético é zero, e conseqüentemente, este estado fundamental é duas vezes degenerado e é simplesmente referido como o estado QFO no limite de campo magnético zero.

- A fase quântica monómero-dímero (QMD) com alinhamento ferromagnético clássico dos spins Ising nodais e o estado singlete totalmente emaranhado dos dímeros intersticiais Heisenberg:

$$|QMD\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)_i \quad (6.18)$$

onde sua energia do estado fundamental por célula unitária é:

$$E_{QMD} = \frac{J_0 - J_z}{4} - \frac{h}{2} - \frac{|J|}{2}. \quad (6.19)$$

A fase QMD está embutida na fase QFO dentro do intervalo  $-1 - \sqrt{15}/2 \leq J_2/J \leq -1 + \sqrt{15}/2$ , enquanto que a fronteira de transição de fase entre as fases QMD e QAF é dada por  $J_0/J = 1 - \sqrt{(J_2/J - 1)^2 + 1}$ . Similarmente, a fronteira de transição de fase entre as fases QAF e QFO é dada por  $J_0/J = \sqrt{(J_2/J + 1)^2 + 1/4} - \sqrt{(J_2/J - 1)^2 + 1} - 1$ .

Por outro lado, o diagrama de fases do estado fundamental no plano  $J_2/J - J_0/J$  mostrado na Fig. 6.2(b) para os valores fixos de campo magnético  $h/J = 1$  exibe uma fase extra, que tem a característica da fase modulada antiferromagnética-ferromagnética AFF. Mais especificamente, o estado fundamental AFF refere ao alinhamento clássico antiferromagnético dos spins Ising nodais acompanhado do estado emaranhado ferromagnético nos dímeros intersticiais Heisenberg:

$$|AFF\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\varphi_4\rangle_i, \quad (6.20)$$

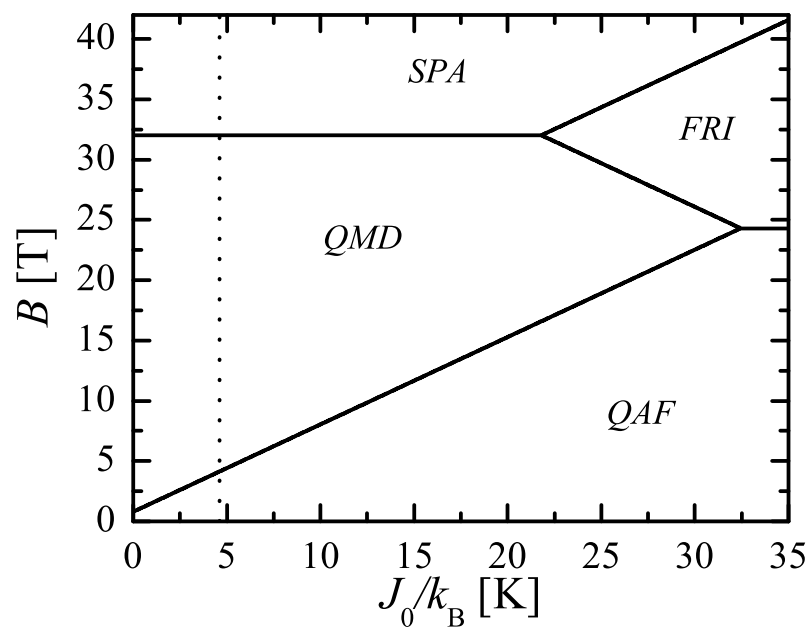
onde as energias do estado fundamental por célula unitária são escritas como:

$$E_{AFF} = -\frac{J_0}{4} + \frac{J_z}{4} - \frac{\sqrt{4h^2 + J^2\gamma^2}}{2}. \quad (6.21)$$

A fase AFF está embutida no estado fundamental QAF dentro do intervalo  $1 - \frac{1}{2}\sqrt{17 - 4\sqrt{17}} \leq J_2/J \leq 1 + \frac{1}{2}\sqrt{17 - 4\sqrt{17}}$ , enquanto que a fase QMD está embutida entre os estados fundamentais QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub> dentro do intervalo  $1 - \sqrt{15}/2 \leq J_2/J \leq -1 + \sqrt{15}/2$ . Vale a pena recordar que o estado fundamental QFO duas vezes degenerado se divide em duas fases separadas: a fase QFO<sub>1</sub> e a fase QFO<sub>2</sub> dadas pelos autovetores (6.14) e (6.15), respectivamente, quando há um campo magnético externo aplicado.

Tem sido demonstrado que as propriedades magnéticas do mineral natural azurita Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> [58, 59] podem ser satisfatoriamente descritas por uma cadeia tipo diamante distorcida de spin-1/2 Ising-XYZ com acoplamento entre os segundos vizinhos quando assumido os seguintes valores das constantes de acoplamento:  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $J_0/k_B = 4.6$  K,  $\gamma = 0$  e  $g = 2.06$ .

Figura 6.3: Diagrama de fases à temperatura zero no plano  $J_0/k_B$ [K]- $B$ [T] para o conjunto particular de constantes de acoplamento  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $\gamma = 0$  e  $g = 2.06$ . A linha pontilhada vertical desenhada para  $J_0/k_B = 4.6$ K corresponde ao conjunto de constantes de acoplamento relevante para descrever o mineral natural azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  como uma cadeia tipo diamante distorcida de spin-1/2 Ising-XYZ com acoplamentos entre os segundos vizinhos.



Fonte: Autora, 2017 [57].

Para ganhar uma compreensão mais apropriada do comportamento magnético do mineral natural azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , ilustramos na Fig. 6.3 o diagrama do estado fundamental da cadeia diamante simplificada de spin-1/2 Ising-Heisenberg no plano  $J_0/k_B - B$ . A linha pontilhada é mostrada para o valor particular  $J_0/k_B = 4.6$  K de interação de segundos vizinhos entre os spins nodais correspondente para a mesma constante de acoplamento como sendo reportada para o azurite [58, 59]. De acordo com essa ilustração, obtemos dois casos particulares dos estados fundamentais quânticos descritos anteriormente, nomeados, de fase paramagnética saturada SPA com uma preferência de alinhamento ferromagnético em todos os spins Ising bem como os spins Heisenberg, dado por:

$$|SPA\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_i, \quad (6.22)$$

que é recuperado para a fase QFO<sub>1</sub> (6.14) no caso limite particular  $\phi = \pi$ . Similarmente, a fase clássica ferrimagnética FRI com o alinhamento antiferromagnético dos spins Ising e alinhamento ferromagnético dos spins Heisenberg é recuperado para a fase modulada AFF no caso limite especial de  $\phi = \pi$ :

$$|FRI\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_i. \quad (6.23)$$

As fronteiras de transição de fase entre as fases QMD-SPA e QAF-FRI aparece em campos magnéticos constantes  $B[\text{T}] \approx 32.4$  e  $B[\text{T}] \approx 21.9$ , respectivamente, enquanto que as restantes fronteiras de transições de fases do estado fundamental na Fig.6.3 são linhas retas. A fronteira entre as fases dos estados fundamentais QAF e QMD é dada por  $B[\text{T}] \approx 0.8 + 0.72J_0/k_B$ , a fronteira de transição de fase entre os estados fundamentais QMD e FRI é descrita por  $B[\text{T}] \approx 47.7 - 0.72J_0/k_B$ , enquanto a fronteira de transição de fase entre os estados fundamentais FRI e SPA é dada por  $B[\text{T}] \approx 22.4 + 0.72J_0/k_B$ .

## 6.3 Função de partição e operador densidade

A fim de estudar as propriedades térmicas e magnéticas da cadeia diamante Ising-XYZ de spin-1/2, primeiramente precisamos obter a função de partição. Como mencionado anteriormente [21, 60, 61], a função de partição da cadeia diamante Ising-XYZ pode ser calculada exatamente através da transformação decoreação-iteração e da técnica da matriz transferência. Contudo, aqui vamos resumir os passos de uma abordagem alternativa que permite um cálculo direto do operador densidade reduzido:

$$\rho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = e^{-\beta \mathcal{H}_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})}, \quad (6.24)$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\mathcal{H}_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})$  corresponde ao  $i$ -ésimo célula unitária do Hamiltoniano (6.2) dependente de dois spins Ising nodal  $\sigma_i$  and  $\sigma_{i+1}$ .

Alternativamente, o operador densidade (6.24) pode ser escrito em termos dos autovalores (6.4) e autovetores (6.5) do célula unitária do Hamiltoniano, como:

$$\varrho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})} |\varphi_{ij}\rangle \langle \varphi_{ij}|. \quad (6.25)$$

Tomando o traço sobre os graus de liberdade do  $i$ -ésimo dímero Heisenberg de maneira direta, obtemos o fator de Boltzmann:

$$w(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr}_{ab} [\varrho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})] = \sum_{j=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})}. \quad (6.26)$$

A função de partição da cadeia diamante Ising-XYZ pode ser reescrita em termos dos associados pesos de Boltzmann:

$$Z_N = \sum_{\{\sigma\}} w(\sigma_1, \sigma_2) \dots w(\sigma_N, \sigma_1). \quad (6.27)$$

Usando a técnica da matriz transferência, podemos expressar a função de partição como  $Z_N = \text{tr}(W^N)$ , onde definimos a matriz transferência como:

$$W = \begin{bmatrix} w(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & w(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \\ w(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & w(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \end{bmatrix}. \quad (6.28)$$

Para maior conveniência, os elementos da matriz transferência são denotados como  $w_{++} \equiv w(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $w_{+-} \equiv w(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  e  $w_{--} \equiv w(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ . Explicitamente os elementos são dados por:

$$\begin{aligned} w_{++} &= 2e^{-\beta(\frac{J_0}{4} - \frac{h}{2})} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta\sqrt{J^2\gamma^2 + [(J_1 + J_2 - 2h]^2}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta|J|}{2}\right) \right], \\ w_{--} &= 2e^{-\beta\left(\frac{J_0}{4} + \frac{h}{2}\right)} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta\sqrt{J^2\gamma^2 - [(J_1 + J_2) - 2h]^2}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta|J|}{2}\right) \right], \\ w_{+-} &= 2e^{\frac{\beta J_0}{4}} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta\sqrt{J^2\gamma^2 + 4h^2}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \cosh\left(\frac{\beta|J|}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Após realizar a diagonalização da matriz transferência (6.27), obtemos dois autovalores:

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ w_{++} + w_{--} \pm \sqrt{(w_{++} - w_{--})^2 + 4w_{+-}^2} \right] \quad (6.30)$$

e conseqüentemente, a função de partição da cadeia diamante distorcida Ising-XYZ sob condições de fronteiras periódicas é dada por:

$$Z_N = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (6.31)$$

No limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ , a energia livre por célula unitária é determinada pelo maior autovalor da matriz transferência, logo:

$$f = -\frac{1}{N\beta} \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_+, \quad (6.32)$$

o qual é explicitado pela Eq. (6.30).

### 6.3.1 Operador densidade reduzido na forma de matriz

Para obter a representação matricial do operador densidade reduzido dependendo dos spins Ising nodal  $\sigma_i$  e  $\sigma_{i+1}$ , podemos seguir a Ref. [17]. Portanto, a representação matricial do operador densidade reduzido na base natural dos dímeros Heisenberg, pode ser escrita como:

$$\varrho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \begin{pmatrix} \varrho_{11} & 0 & 0 & \varrho_{14} \\ 0 & \varrho_{22} & \varrho_{23} & 0 \\ 0 & \varrho_{32} & \varrho_{33} & 0 \\ \varrho_{41} & 0 & 0 & \varrho_{44} \end{pmatrix}, \quad (6.33)$$

onde cada elemento da matriz é dado por:

$$\begin{aligned} \varrho_{11}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i1}} \cos^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i4}} \sin^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right), \\ \varrho_{14}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= \left(e^{-\beta\varepsilon_{i1}} - e^{-\beta\varepsilon_{i4}}\right) \frac{\text{sen}(\phi_i)}{2}, \\ \varrho_{22}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i2}} \cos^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i3}} \sin^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right), \\ \varrho_{23}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= \left(e^{-\beta\varepsilon_{i2}} - e^{-\beta\varepsilon_{i3}}\right) \frac{\text{sen}(\varphi_i)}{2}, \\ \varrho_{33}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i2}} \sin^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i3}} \cos^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right), \\ \varrho_{44}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i1}} \sin^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i4}} \cos^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Observamos que os autovalores  $\varepsilon_{ij}$  são dados pelas Eqs. (6.4) e (6.5), enquanto que os ângulos  $\phi_i$  e  $\tau_i$  dependentes dos spins Ising nodal  $\sigma_i$  e  $\sigma_{i+1}$  são determinados pelas Eqs. (6.10) e (6.11), respectivamente.

A média térmica pode ser realizada para todos os spins, exceto um dímero Heisenberg para construir o operador densidade reduzido médio [17]. Para esse propósito, tomamos o traço sobre o grau de liberdade dos dímeros Heisenberg e dos spins Ising nodais exceto aquele para a  $i$ -ésimo célula unitária da cadeia diamante. A técnica da matriz transferência implica a seguinte expressão explícita para do operador densidade reduzido médio:

$$\rho_i = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma\}} w(\sigma_1, \sigma_2) \dots w(\sigma_{i-1}, \sigma_i) \varrho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) w(\sigma_{i+1}, \sigma_{i+2}) \dots w(\sigma_N, \sigma_1), \quad (6.35)$$

o qual pode ser reescrito como:

$$\rho_i = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left( W^{i-1} P W^{N-i} \right) = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left( P W^{N-1} \right), \quad (6.36)$$



onde:

$$P = \begin{pmatrix} \varrho_i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & \varrho_i(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \\ \varrho_i(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & \varrho_i(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}. \quad (6.37)$$

No limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) os elementos individuais da matriz do operador densidade reduzido médio podem ser obtidos após o cálculo algébrico direto porém não trivial:

$$\rho_i = \frac{1}{\Lambda_+} \left\{ \frac{\varrho_i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + \varrho_i(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})}{2} + \frac{2\varrho_i(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})w_{+-}}{Q} + \frac{(\varrho_i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - \varrho_i(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}))(w_{++} - w_{--})}{2Q} \right\}. \quad (6.38)$$

Todos os elementos do operador densidade reduzido são conseqüentemente dados pela Eq. (6.38), logo, o operador densidade reduzido médio pode ser expresso como:

$$\rho_i = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 & \rho_{14} \\ 0 & \rho_{22} & \rho_{23} & 0 \\ 0 & \rho_{32} & \rho_{33} & 0 \\ \rho_{14} & 0 & 0 & \rho_{44} \end{pmatrix}. \quad (6.39)$$

Vale a pena notar que o operador densidade reduzido (6.39) já foi obtido na Ref. [17]. Alternativamente, podemos usar a energia livre dada pela Eq. (6.32) para obter os elementos do operador densidade reduzido (6.39) como uma derivada com respeito aos parâmetros do Hamiltoniano, tal como discutido nas Refs. [62].

## 6.4 Emaranhamento térmico

O emaranhamento quântico é um tipo peculiar de correlação, que apenas emerge em sistemas quânticos. Refletindo uma correlação não local entre um par de partículas, que persistem mesmo que eles estejam a uma longa distância um do outro. A medida do emaranhamento quântico dentro do dímero intersticial Heisenberg na cadeia diamante Ising-XYZ de spin-1/2 será explorada através da concorrência proposta por Wooters [48, 50].

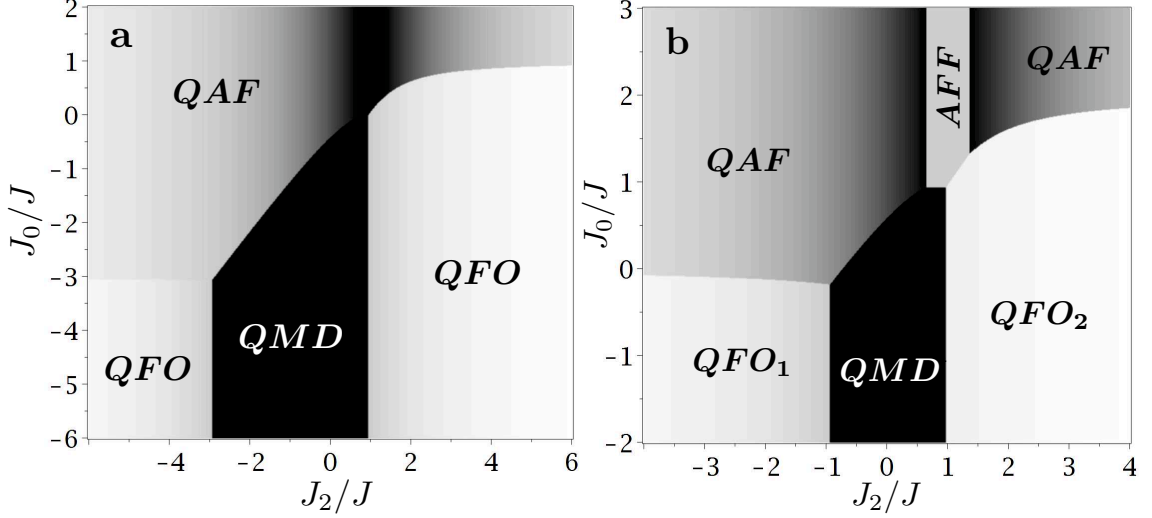
A concorrência pode ser definida através da matriz  $\mathbf{R}$ :

$$\mathbf{R} = \rho_i (\sigma^y \otimes \sigma^y) \rho_i^* (\sigma^y \otimes \sigma^y). \quad (6.40)$$

que é construída para o operador densidade parcial médio dado por Eq. (6.39) com  $\rho_i^*$  sendo o complexo conjugado da matriz  $\rho_i$ . Após isso, a concorrência do dímero intersticial Heisenberg pode ser obtida para os autovalores da matriz Hermitiana positiva  $\mathbf{R}$  definidos pela Eq. (6.40), logo:

$$\mathcal{C} = \max\{\sqrt{\Lambda_1} - \sqrt{\Lambda_2} - \sqrt{\Lambda_3} - \sqrt{\Lambda_4}, 0\}, \quad (6.41)$$

Figura 6.4: Concorrência como função de  $J_0/J$  e  $J_2/J$  para os valores fixos de  $J_1/J = J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $k_B T/J = 0$  e dois diferentes valores de campo magnético externo: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ .



Fonte: Autora, 2017 [57].

onde os autovalores individuais são ordenados em ordem decrescente  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4$ . Podemos mostrar que a Eq. (6.41) pode ser reduzida para a condição de:

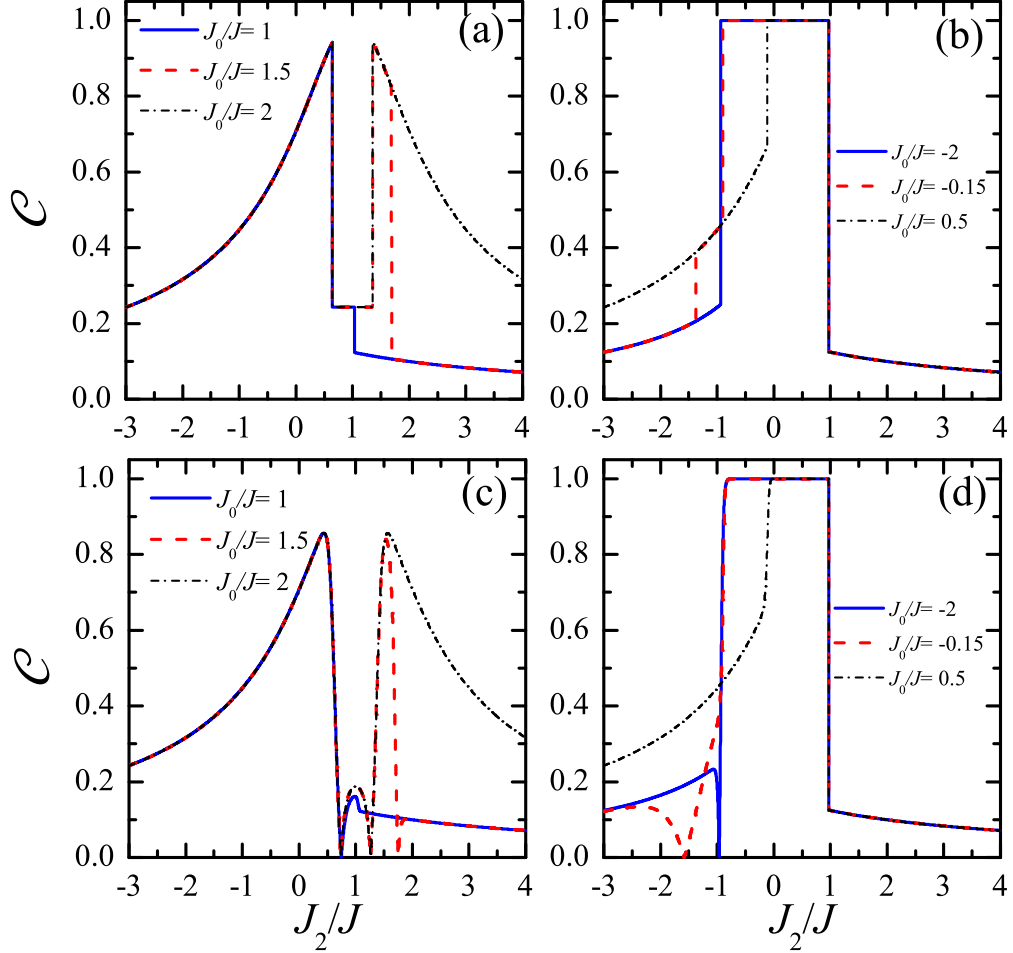
$$\mathcal{C} = 2\max\{|\rho_{23}| - \sqrt{\rho_{11}\rho_{44}}, |\rho_{14}| - \sqrt{\rho_{22}\rho_{33}}, 0\}, \quad (6.42)$$

o qual depende dos elementos do operador densidade reduzido médio de acordo com a Eq. (6.38).

### 6.4.1 Concorrência

A concorrência como uma medida do emaranhamento quântico pode ser estudada de acordo com Eq. (6.42) como uma função das constantes de acoplamento, campo magnético externo e temperatura. Na Fig. 6.4 retratamos a concorrência  $\mathcal{C}$  como função de  $J_0/J$  e  $J_2/J$  para os valores fixos de  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e  $k_B T/J = 0$ . A cor preta corresponde ao emaranhamento máximo dos dímeros intersticiais Heisenberg ( $\mathcal{C} = 1$ ), enquanto a cor branca representa o não emaranhamento dos dímeros intersticiais Heisenberg ( $\mathcal{C} = 0$ ). A cor cinza implica um emaranhamento quântico parcial dos dímeros intersticiais Heisenberg ( $0 < \mathcal{C} < 1$ ). Na Fig. 6.4(a) ilustramos a concorrência  $\mathcal{C}$  assumindo o campo magnético externo zero  $h/J = 0$  (similar ao diagrama de fase do estado fundamental mostrado na Fig. 6.2(a)). Na fase QAF podemos observar o emaranhamento máximo dos spins Heisenberg intersticiais apenas em volta de  $J_2/J = 1$ , enquanto a concorrência  $\mathcal{C}$  decresce dentro da fase QAF para qualquer outro valor de  $J_2/J$ . Além disso, podemos ver que a concorrência indica um emaranhamento quântico completo dentro da

Figura 6.5: (a)-(b) Concorrência  $\mathcal{C}$  como uma função de  $J_2/J$  para  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $k_B T/J = 0$  e vários valores de  $J_0/J$ : (a)  $J_0/J = 1.0, 1.5$  e  $2.0$ ; (b)  $J_0/J = 0.5, -0.15$  e  $-2.0$ . (c)-(d) concorrência para os mesmo conjunto de parâmetros apresentados nas figuras (a)-(b) assumindo uma pequena temperatura  $k_B T/J = 0.01$ .



Fonte: Autora, 2017 [57].

fase QMD em contraste com um emaranhamento parcial relativamente fraco da fase QFO.

A concorrência  $\mathcal{C}$  é ilustrado também na Fig. 6.4(b) como função de  $J_0/J$  e  $J_2/J$  considerando o campo magnético externo não nulo  $h/J = 1$  (similar ao diagrama de fase do estado fundamental mostrado na Fig. 6.2(b)). Aqui, podemos observar a presença da fase AFF com uma concorrência fraca  $\mathcal{C} \lesssim 0.2$ , que surge por conta do campo magnético externo não nulo. Similarmente, uma pequena concorrência não nula pode ser detectada dentro das fases QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub>, que exhibe apenas um emaranhamento fraco dos spins Heisenberg intersticiais. Por contraste, a concorrência  $\mathcal{C} \approx 1$  implica um forte emaranhamento entre os spins Heisenberg intersticiais dentro da fase QMD.

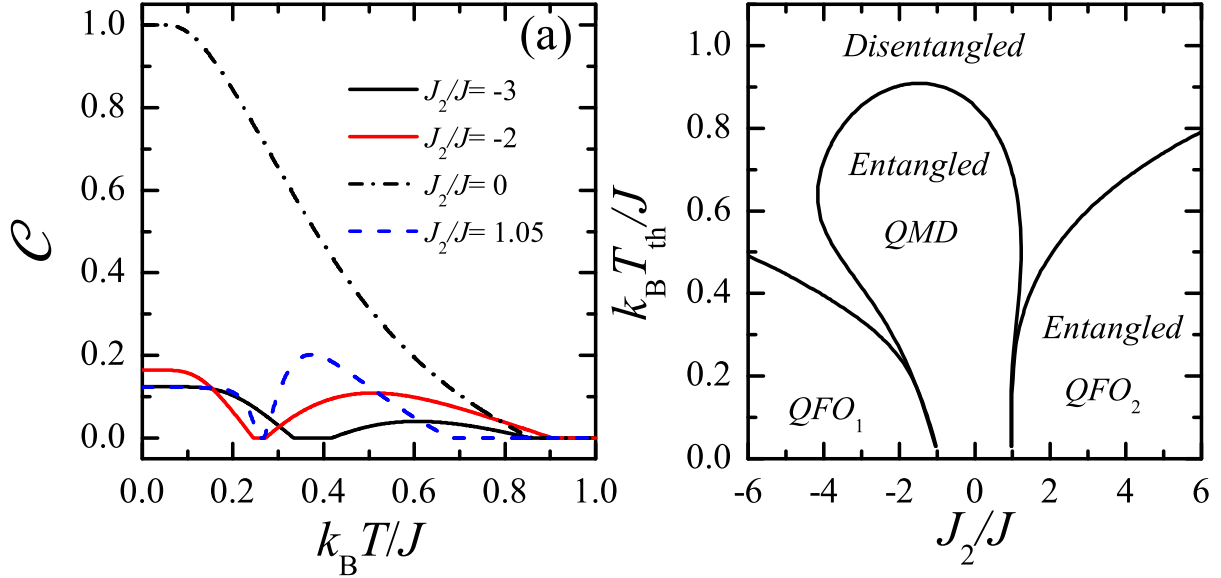
Além disso, a concorrência é descrita na Fig. 6.5, novamente em função de  $J_2/J$  para temperatura zero e muito próxima de zero, e para os valores fixos de  $J_1/J = J_z/J = 1$ ,

$h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e alguns valores diferentes de  $J_0/J$ . Na Fig. 6.5(a), a curva para  $J_0/J = 2$  (linha ponto-traço) apresenta dois diferentes máximos da concorrência  $\mathcal{C} \approx 0.9417$  a  $J_2/J = 0.6438$  e  $J_2/J = 1.3562$ , enquanto que a concorrência abordada para um valor menor  $\mathcal{C} \approx 0.2425$  na faixa intermediária  $0.6438 \leq J_2/J \leq 1.3562$  correspondente à fase AFF. Por outro lado, a concorrência diminui dentro da fase QAF na região dos parâmetros  $J_2/J < 0.6438$  e  $J_2/J > 1.3562$  como  $J_2/J$  caminhando para as fronteiras do estado fundamental da fase AFF.

Para  $J_0/J = 1.5$  (linha tracejada) a concorrência tem um comportamento similar à curva ponto-traço descrita acima para  $J_0/J = 2$  até  $J_2/J \approx 1.667$ , pois aparecem as mesmas fases. Contudo, a concorrência então cai de repente para  $\mathcal{C} \lesssim 0.106$  em  $J_2/J \gtrsim 1.667$  devido à transição de fase à temperatura zero a partir de um grande emaranhamento da fase QAF para um pequeno emaranhamento da fase QFO<sub>2</sub>. O comportamento da concorrência para  $J_0/J = 1$  (linha sólida) é muito similar aos casos anteriores  $J_0/J = 2$  (linha ponto-traço) e  $J_0/J = 1.5$  (linha tracejada) até que  $J_2/J = 1$  seja atingido. A concorrência então mostra uma queda repentina em  $J_2/J = 1$  devido à transição de fase à temperatura zero da fase AFF para a fase QFO<sub>2</sub>, onde a concorrência diminui monotonamente para  $\mathcal{C} \approx 0.123$  com relação a  $J_2/J$  reforçando ainda mais.

Na Fig.6.5(b) a concorrência primeiramente tem um aumento constante para  $J_0/J = -2$  (linha sólida) dentro da região correspondente aos parâmetros da fase QFO<sub>1</sub>. A transição de fase quântica entre as fases QFO<sub>1</sub> e QMD é acompanhado de uma mudança gradual abrupta da concorrência para  $\mathcal{C} \approx 0.25$  até o maior valor possível  $\mathcal{C} = 1$ , que é mantido dentro da região de parâmetros pertencente a fase QMD entre  $-0.944 \lesssim J_2/J \lesssim 0.956$ . A concorrência diminui de repente na fronteira de transição de fase dos estados fundamentais entre as fases QMD e QFO<sub>2</sub> em  $J_2/J \approx 0.956$  caindo para  $\mathcal{C} \approx 0.125$  e a partir desse ponto é mostrado um declínio monótono gradual após um aumento gradual da proporção de  $J_2/J$ . Analogamente, outro caso particular para  $J_0/J = -0.15$  (linha tracejada) além disso exibe um aumento gradual da concorrência dentro da fase QFO<sub>1</sub> até  $\mathcal{C} \approx 0.2034$  que é atingido em  $J_2/J \approx -1.378$ . Contudo, a concorrência cresce de repente para  $\mathcal{C} \approx 0.388$  até  $J_2/J \approx -0.944$  devido a transição de fase quântica da fase QFO<sub>1</sub> para a fase QAF que persiste em um valor moderado de  $J_2/J$ . A concorrência então dá um salto até o seu valor máximo  $\mathcal{C} = 1$  em  $J_2/J \approx -0.910$  devido a outra transição de fase quântica entre as fases QAF e QMD. Em valores superiores da interação  $J_2/J \gtrsim -0.910$  a concorrência comporta-se para  $J_0/J = -0.15$  muito similar ao caso descrito anteriormente de  $J_0/J = -2$  (similar as linhas sólida e tracejada). A diferença mais notável para o último caso particular relatado  $J_0/J = 0.5$  (linha traço-ponto) está na ausência da fase QFO<sub>1</sub>. Como um resultado, a concorrência para  $J_0/J = 0.5$  aumenta constantemente dentro da fase QAF para  $\mathcal{C} \approx 2/3$  até alcançar  $J_2/J \approx -0.127$ , onde a concorrência dá um salto abrupto até seu valor máximo  $\mathcal{C} = 1$ , por causa da transição de fase quântica da fase QAF para a fase QMD. O valor máximo da concorrência é retido até

Figura 6.6: (a) Dependência da concorrência com a temperatura para os valores fixos das constantes de acoplamento  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e vários valores de  $J_2/J$ ; (b) Temperatura limiar  $k_B T_{th}/J$  como uma função da razão dos acoplamentos  $J_2/J$  para os mesmos valores das constantes de acoplamento usadas em (a).



Fonte: Autora, 2017 [57].

atingir a fronteira de transição de fase entre as fases QMD e QFO<sub>2</sub>, onde a concorrência cai de repente para  $\mathcal{C} \approx 1/8$  em  $J_2/J \approx 0.956$ . Conseqüentemente, a concorrência mostra as mesmas tendências para  $J_2/J \gtrsim -0.127$  para todos os três casos acima mencionados.

Para obter uma visão sobre o efeito da temperatura, a concorrência  $\mathcal{C}$  é ilustrada na Fig. 6.5(c) como uma função de  $J_2/J$  assumindo um pequeno valor da temperatura  $k_B T/J = 0.01$  para os mesmos parâmetros usados na Fig. 6.5(a). É bastante óbvio a partir da comparação das figuras 6.5(a) e (c) que a concorrência mostra uma mudança pronunciada após uma pequena variação da temperatura somente dentro da fase AFF, enquanto as outras fases quase não são afetadas por pequenas flutuações da temperatura. Um caso similar para o efeito da concorrência para baixas temperaturas foi ilustrado na Fig. 6.5(d) para os mesmos parâmetros usados na Fig. 6.5(b). Como podemos ver, a concorrência é bastante sensível a pequenas mudanças na temperatura somente se a relação da interação  $J_0/J$  é selecionada suficientemente perto da transição de fase do estado fundamental entre as fases QFO<sub>1</sub> e QAF, enquanto que é bastante robusta com respeito a pequenas flutuações de temperatura no restante do espaço de parâmetros.

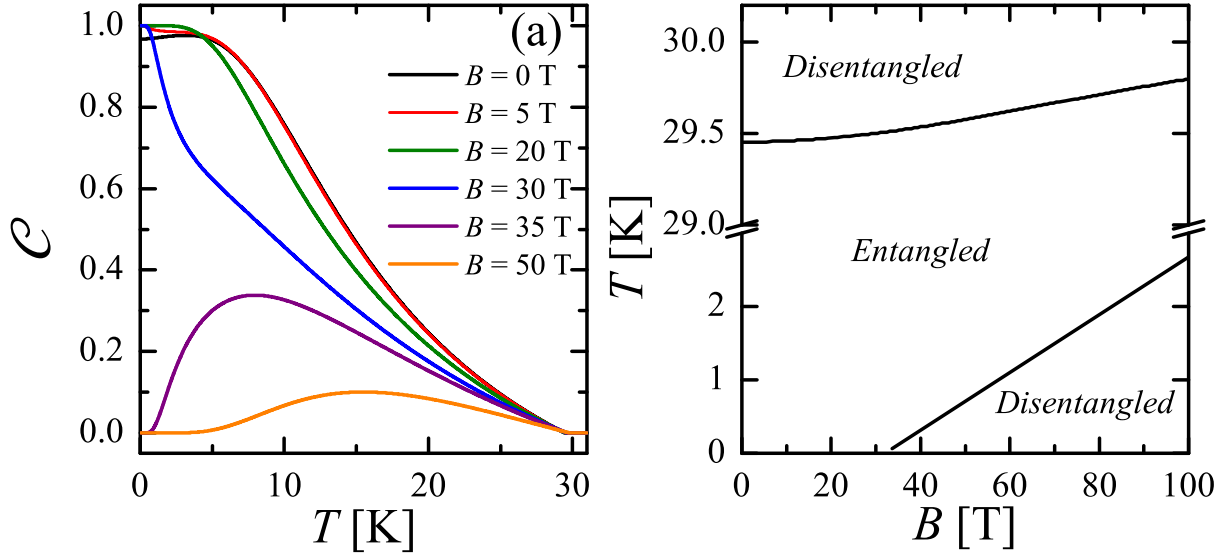
Algumas variações térmicas típicas da concorrência são mostradas na Fig. 6.6(a) para os valores fixos das constantes de acoplamento  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  e vários valores da relação de interação  $J_2/J$ . Podemos ver a partir dessa figura que a concorrência para  $J_2/J = 0$  diminui monotonicamente de seu valor máximo

$\mathcal{C} = 1$  ao subir a temperatura até desaparecer completamente no limiar de temperatura  $T_{th}/J \approx 0.857$ . Esta dependência térmica padrão da concorrência aparece sempre que as constantes de acoplamento selecionadas conduzem o sistema investigado para o estado fundamental QMD com um emaranhamento completo dos dímeros Heisenberg intersticiais. Por outro lado, a Fig. 6.6(a) também ilustra várias dependências com a temperatura marcantes da concorrência servindo como medida do emaranhamento quântico. Por exemplo, a concorrência para  $J_2/J = 1.05$  diminui de um valor inicial muito menor  $\mathcal{C} \approx 0.122$  ao aumentar a temperatura de acordo com um emaranhamento mais fraco da fase QFO<sub>2</sub>. A concorrência desaparece à primeira temperatura limiar  $k_B T_1/J \approx 0.25$ , depois reaparece a uma segunda temperatura limiar ligeiramente superior a  $k_B T_3/J \approx 0.27$ . A reentrância do emaranhamento quântico a temperaturas maiores pode ser atribuída a uma ativação térmica da fase QMD. Uma similar reentrância térmica da concorrência pode ser também detectada para  $J_2/J = -2.0$  e  $-3.0$ , mas a região emaranhada a baixas temperaturas agora corresponde a fase QFO<sub>1</sub> em vez da fase QFO<sub>2</sub>.

Para obter uma visão geral, mostramos na Fig. 6.6(b) a temperatura limiar  $k_B T_{th}/J$  como uma função da razão entre os acoplamentos  $J_2/J$  para os mesmos valores das constantes de acoplamento  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$  e  $\gamma = 0.5$  discutidas anteriormente. É notável que a curva esquerda (direita) da temperatura limiar delimita o emaranhamento quântico acima do estado fundamental QFO<sub>1</sub> (QFO<sub>2</sub>), enquanto a região intermediária delimita o emaranhamento quântico acima do estado fundamental QMD. O ciclo fechado intermediário começa a temperatura zero a partir do limite assintótico  $J_2/J \approx -0.944$  e  $0.956$ , mas esta região geralmente se espalha por um amplo espaço de parâmetros a temperaturas mais elevadas devido a um emaranhamento mais forte das fases QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub>. Devido a este fato, a reentrância da concorrência emerge em uma vizinhança perto das duas transições de fases quânticas QMD-QFO<sub>1</sub> e QMD-QFO<sub>2</sub>. Note que as transições reentrantes entre os estados emaranhado e não emaranhado foram relatadas anteriormente também para outro sistema de spin quântico [63]. Para completar, vamos mencionar que o emaranhamento devido às fases QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub> origina a partir da expressão  $|\rho_{14}| - \sqrt{\rho_{22}\rho_{33}}$  da Eq. (6.41), enquanto o emaranhamento da fase QMD vem de outra expressão  $|\rho_{2,3}| - \sqrt{\rho_{1,1}\rho_{4,4}}$  da Eq. (6.41).

Em seguida, estudamos a concorrência  $\mathcal{C}$  da cadeia diamante Ising-Heisenberg de spin-1/2 adaptada fixando as constantes de acoplamento  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $J_0/k_B = 4.6$  K,  $\gamma = 0$  e  $g = 2.06$  a fim de descrever o emaranhamento quântico do mineral natural azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . As variações térmicas da concorrência  $\mathcal{C}$  são ilustradas na Fig. 6.7(a), para vários valores de campo magnético externo  $B$ . Se o campo magnético é selecionado abaixo do valor de saturação  $B < B_s \approx 32$  T, a concorrência diminui monotonicamente com o aumento da temperatura até desaparecer completamente na temperatura limiar  $T_{th} \approx 30$  K. Além disso, podemos observar a partir da Fig. 6.7(a) que quanto mais perto o campo magnético é do campo magnético saturado,

Figura 6.7: (a) Dependência da concorrência com a temperatura para vários valores de campo magnético externo  $B$  e constantes de acoplamento  $J/k_B = J_z/k_B = 33\text{K}$ ,  $J_1/k_B = 15.5\text{K}$ ,  $J_2/k_B = 6.9\text{K}$ ,  $J_0/k_B = 4.6\text{K}$ ,  $\gamma = 0$ ,  $g = 2.06$  relevantes ao mineral natural azurita; (b) Temperatura limiar como função do campo magnético externo  $B$  para valores das constantes de acoplamento relevantes ao mineral natural azurita.



Fonte: Autora, 2017 [57].

mais ingreme é o declínio da concorrência. Por outro lado, o comportamento térmico da concorrência muda fundamentalmente quando o campo magnético excede o valor de saturação  $B > B_s$ . Sob essa condição, a concorrência é zero primeiramente a temperaturas suficientemente baixas devido ao caráter clássico da fase  $SPA$ , enquanto torna-se não zero na temperatura limiar mais baixa e finalmente desaparece na parte superior do limiar de temperatura  $T_{th} \approx 30$  K. É notável que o limiar de temperatura mais baixo aumenta monotonicamente quando o campo magnético é elevado ao seu valor de saturação (veja a parte inferior da Fig. 6.7(b)). Por outro lado, é bastante surpreendente que o limiar de temperatura superior exhibe apenas uma fraca dependência no campo magnético dentro do alcance dos campos magnéticos acessíveis (veja a parte superior da of Fig. 6.7(b)). Poderia assim concluir que o mineral azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  permanece emaranhado termicamente abaixo da temperatura limiar de  $T_{th} \approx 30$  K independentemente do campo magnético aplicado.

## 6.5 Conclusões

Neste trabalho foi investigada uma cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 contendo interação de primeiros vizinhos com acoplamento XYZ entre os spins Hei-

senberg intersticiais, o acoplamento Ising de primeiros vizinhos entre os spins nodal e intersticial, bem como, a interação Ising de segundos vizinhos entre os spins nodais. As propriedades magnéticas e termodinâmicas do modelo foram investigadas através do cálculo exato usando a técnica de matriz transferência. Além da fase quântica antiferromagnética QAF e da fase monômero-dímero quântica QMD, o diagrama do estado fundamental da cadeia diamante distorcida Ising-XYZ de spin-1/2 pode envolver duas fases ferromagnéticas quântica QFO<sub>1</sub> e QFO<sub>2</sub>, bem como, a fase modulada antiferromagnética-ferromagnética AFF. Em particular, nossa atenção foi voltada para uma análise rigorosa do emaranhamento quântico dos dímeros intersticiais Heisenberg à temperatura zero, bem como, à temperatura diferente de zero através da concorrência servindo como medida do emaranhamento quântico. Demonstramos que a concorrência pode exibir dependência térmica padrão, diminuindo monotonicamente com o aumento de temperatura, e um comportamento peculiar onde a concorrência apresenta uma reentrância com o aumento de temperatura. Adicionalmente, é conjecturado que o emaranhamento quântico entre os dímeros intersticiais Heisenberg do mineral natural azurita Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> é bastante insensível ao campo magnético aplicado e persistente a uma temperatura de aproximadamente 30 K.



## 7

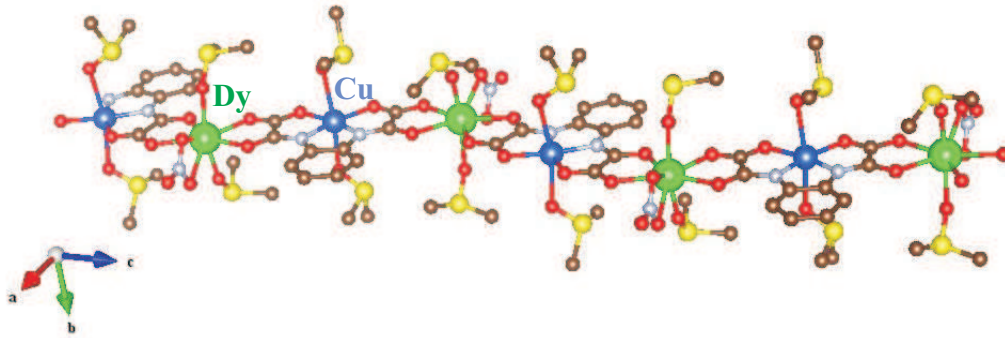
# Composto de coordenação heterobimetálico Dy-Cu como uma cadeia clássica-quântica de spins regularmente alternados Ising e Heisenberg

Recentemente, verificou-se que alguns modelos Ising-Heisenberg exatamente solúveis podem capturar características básicas de alguns compostos poliméricos, tais como  $\text{Cu}(3\text{-Clpy})_2$  [64],  $[(\text{CuL})_2\text{Dy}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [65, 66] e  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})][\text{Nb}(\text{CN})_8][\text{Fe}(\text{L})]$  [67]. O complexo polimérico heterobimetálico  $\text{Dy}(\text{NO})_3(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$ , que será doravante referido como Dy-Cu, sendo uma cadeia unidimensional de acoplamentos de troca dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  [68] (veja a fig.7.1). Em razão dessas características, o composto polimérico Dy-Cu pode ser considerado uma realização experimental da cadeia Ising-Heisenberg de spin-1/2 com alternância regular dos spins Ising e Heisenberg, a qual captura um comportamento magnético dos íons magnéticos altamente anisotrópico  $\text{Dy}^{3+}$  e quase isotrópico  $\text{Cu}^{2+}$  [69, 70]. Este composto é também bastante interessante da perspectiva do aumento do emaranhamento térmico em pares, como exemplificado na Ref. [71]. Uma inspeção mais detalhada dos dados cristalográficos [68], no entanto, revela que existe duas orientações equivalentes das coordenadas poliédricas do íon  $\text{Dy}^{3+}$  dentro da cadeia polimérica Dy-Cu, que não foram consideradas nos estudos prévios [69, 70, 71].

Tendo isso em mente, investigamos um modelo de uma cadeia de spins-1/2 Ising Heisenberg com spins regularmente alternados Ising e Heisenberg em um campo magnético de orientação arbitrária, considerando dois diferentes eixos de anisotropia local dos spins Ising. Em particular, nossa atenção se concentrará no estado fundamental e no processo de magnetização. Este trabalho está publicado na *Acta Physica Polonica A* [73] e no *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (acrescentar).

Este capítulo está dividido da seguinte forma. Na seção 7.1 apresentamos o modelo a ser investigado. Na seção 7.2 analisamos os diagramas de fase à temperatura zero.

Figura 7.1: Uma parte da estrutura polímero bimetálico  $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})-2$  ( $\text{Ln}=\text{Gd-Er}$ ) visualizado pela adaptação dos dados cristalográficos depositados em *The Cambridge Crystallographic Data Center* de acordo com a Ref.[15]. Esquema de coloração dos átomos: Ln (verde), Cu (azul), C (marrom), O (vermelho), N (cinza), S (amarelo).



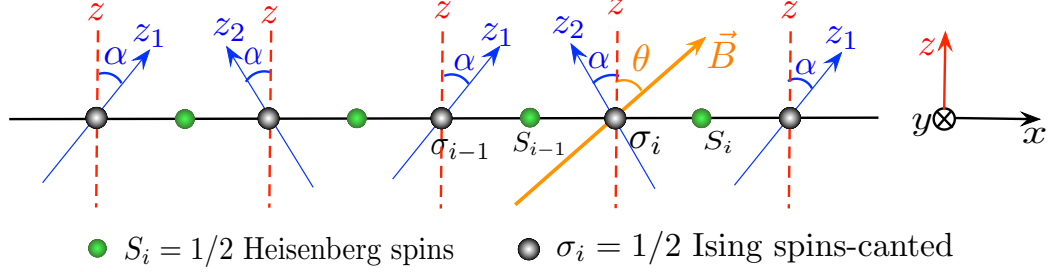
Fonte: Autora, 2018 [72].

A solução analítica exata do modelo será apresentada na seção 7.3. Já na seção 7.4 mostraremos os nossos resultados e discussões da magnetização, da susceptibilidade e os ajustes das curvas teóricas com as experimentais. E por fim, na seção 7.5 faremos nossas conclusões a respeito do modelo estudado.

## 7.1 Modelo e Hamiltoniano

A cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg alternada está ilustrada esquematicamente na Fig. 7.2, em que o spin Ising tem dois diferentes eixos de anisotropia local  $z_1$  e  $z_2$  e estão regularmente alternados com spins Heisenberg. O eixo de anisotropia local  $z_1$  e  $z_2$  dos spins Ising  $\sigma = \pm 1/2$  nas posições par e ímpar, respectivamente, estão inclinados com um ângulo  $\alpha$  e  $-\alpha$ , respectivamente, em relação ao eixo  $z$ . Conseqüentemente, segue que o ângulo  $2\alpha$  determina a inclinação total entre os dois eixos de anisotropia local  $z_1$  e  $z_2$ . Os spins Heisenberg  $S = \pm 1/2$  estão acoplados com os primeiros vizinhos dos spins de Ising através de um acoplamento antiferromagnético  $J < 0$  projetado no respectivo eixo de anisotropia. Além disso, há um campo magnético externo  $B$  aplicado na cadeia, cuja a orientação espacial é dada pelo ângulo  $\theta$ , onde sua inclinação é determinada a partir do eixo  $z$ . Nestas circunstâncias, a cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg pode ser definida

Figura 7.2: Representação esquemática da cadeia de spins alternados Ising  $\sigma$  e Heisenberg  $S$  com dois diferentes eixos de anisotropia local, onde  $\alpha$  é o ângulo de inclinação. A cadeia tem um campo magnético externo  $B$  aplicado em uma orientação arbitrária fazendo um ângulo  $\theta$  com o eixo  $z$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

através do seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J \sum_{i=1}^{N/2} [\sigma_{2i-1}^{z_1} (S_{2i-2}^{z_1} + S_{2i-1}^{z_1}) + \sigma_{2i}^{z_2} (S_{2i}^{z_2} + S_{2i-1}^{z_2})] - g_1^{z_1} \mu_B B^{z_1} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i-1}^{z_1} + \\ & - g_1^{z_2} \mu_B B^{z_2} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i}^{z_2} - g_2^x \mu_B B^x \sum_{i=1}^{N/2} S_i^x - g_2^z \mu_B B^z \sum_{i=1}^{N/2} S_i^z, \end{aligned} \quad (7.1)$$

onde  $g_1^{z_1}$  e  $g_1^{z_2}$  são os respectivos fatores  $g$  de Landé dos spins Ising,  $g_2^x$  e  $g_2^z$  são as respectivas componentes espaciais dos fatores  $g$  de Landé dos spins Heisenberg e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e convenientemente iremos considerar neste trabalho  $\mu = 1$ . A projeção do campo magnético dos spins Heisenberg são  $B^z = B \cos(\theta)$  e  $B^x = B \sin(\theta)$ , e a projeção do campo magnético dos spins Ising são  $B^{z_1} = B \cos(\alpha - \theta)$  e  $B^{z_2} = B \cos(\alpha + \theta)$ .

O Hamiltoniano total da cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg pode ser reescrita como a soma de duas células unitárias do Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathcal{H}_{2i-1} + \mathcal{H}_{2i}), \quad (7.2)$$

onde o  $(2i - 1)$ -ésimo e  $2i$ -ésimo termos envolvem todos os termos de interação dos spins Ising e Heisenberg. Note que a célula unitária da cadeia é composta por dois sítios e contém dois spins Ising e dois spins Heisenberg, podemos escrever os termos  $\mathcal{H}_{2i-1}$  e  $\mathcal{H}_{2i}$  como:

$$\mathcal{H}_{2i-1} = -h^{z_1} \sigma_{2i-1}^{z_1} - h^{z_2} \sigma_{2i}^{z_2} - H_{2i-1}^z S_{2i-1}^z - H_{2i-1}^x S_{2i-1}^x, \quad (7.3)$$

$$\mathcal{H}_{2i} = -h^{z_2} \sigma_{2i}^{z_2} - h^{z_1} \sigma_{2i+1}^{z_1} - H_{2i}^z S_{2i}^z - H_{2i}^x S_{2i}^x. \quad (7.4)$$

Cada termo do Hamiltoniano (7.3) e (7.4) são dados por:

$$h^{z_1} = \frac{1}{2}g_1^{z_1}\mu_B B^{z_1}, \quad (7.5)$$

$$h^{z_2} = \frac{1}{2}g_1^{z_2}\mu_B B^{z_2}, \quad (7.6)$$

$$H_{2i-1}^z = J \cos \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} + \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^z \mu_B B^z, \quad (7.7)$$

$$H_{2i}^z = J \cos \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} + \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^z \mu_B B^z, \quad (7.8)$$

$$H_{2i-1}^x = J \operatorname{sen} \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} - \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^x \mu_B B^x, \quad (7.9)$$

$$H_{2i}^x = -J \operatorname{sen} \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} - \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^x \mu_B B^x. \quad (7.10)$$

Depois de diagonalizarmos os Hamiltonianos (7.3) e (7.4), obtemos os autovalores e autovetores de cada Hamiltoniano. Para  $\mathcal{H}_{2i-1}$ , encontramos os seguintes autovalores:

$$\epsilon_1^+ = -h^{z_1}\sigma_{2i-1}^{z_1} - h^{z_2}\sigma_{2i}^{z_2} + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{2i-1}^z)^2 + (H_{2i-1}^x)^2}, \quad (7.11)$$

$$\epsilon_1^- = -h^{z_1}\sigma_{2i-1}^{z_1} - h^{z_2}\sigma_{2i}^{z_2} - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{2i-1}^z)^2 + (H_{2i-1}^x)^2}, \quad (7.12)$$

com os correspondentes autovetores:

$$|\psi_1^+\rangle_{2i-1} = \frac{1}{\sqrt{a_+^2 + 1}} (-a_+ |\uparrow\rangle_{2i-1} + |\downarrow\rangle_{2i-1}), \quad (7.13)$$

$$|\psi_1^-\rangle_{2i-1} = \frac{1}{\sqrt{a_-^2 + 1}} (-a_- |\uparrow\rangle_{2i-1} + |\downarrow\rangle_{2i-1}), \quad (7.14)$$

com

$$a_{\pm} = \frac{H_{2i-1}^x}{H_{2i-1}^z \pm \sqrt{(H_{2i-1}^z)^2 + (H_{2i-1}^x)^2}}.$$

Similarmente, para  $\mathcal{H}_{2i}$  os autovalores são:

$$\epsilon_2^+ = -h^{z_2}\sigma_{2i}^{z_2} - h^{z_1}\sigma_{2i+1}^{z_1} + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{2i}^z)^2 + (H_{2i}^x)^2}, \quad (7.15)$$

$$\epsilon_2^- = -h^{z_2}\sigma_{2i}^{z_2} - h^{z_1}\sigma_{2i+1}^{z_1} - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{2i}^z)^2 + (H_{2i}^x)^2}, \quad (7.16)$$

e os autovetores são:

$$|\psi_2^+\rangle_{2i} = \frac{1}{\sqrt{b_+^2 + 1}} (-b_+ |\uparrow\rangle_{2i} + |\downarrow\rangle_{2i}), \quad (7.17)$$

$$|\psi_2^-\rangle_{2i} = \frac{1}{\sqrt{b_-^2 + 1}} (-b_- |\uparrow\rangle_{2i} + |\downarrow\rangle_{2i}), \quad (7.18)$$

onde

$$b_{\pm} = \frac{H_{2i}^x}{H_{2i}^z \pm \sqrt{(H_{2i}^z)^2 + (H_{2i}^x)^2}}.$$

Além disso, os autovalores por célula unitária são dados pela soma das equações (7.11), (7.12), (7.15) e (7.16),

$$\varepsilon_0(\sigma_{2i-1}^{z_1}, \sigma_{2i}^{z_2}, \sigma_{2i+1}^{z_1}) = \epsilon_1^- + \epsilon_2^-, \quad (7.19)$$

$$\varepsilon_1(\sigma_{2i-1}^{z_1}, \sigma_{2i}^{z_2}, \sigma_{2i+1}^{z_1}) = \epsilon_1^- + \epsilon_2^+, \quad (7.20)$$

$$\varepsilon_2(\sigma_{2i-1}^{z_1}, \sigma_{2i}^{z_2}, \sigma_{2i+1}^{z_1}) = \epsilon_1^+ + \epsilon_2^-, \quad (7.21)$$

$$\varepsilon_3(\sigma_{2i-1}^{z_1}, \sigma_{2i}^{z_2}, \sigma_{2i+1}^{z_1}) = \epsilon_1^+ + \epsilon_2^+. \quad (7.22)$$

e os autovetores são dados pelo produto direto das equações (7.13), (7.14), (7.17) e (7.18):

$$|\varphi_0\rangle = |\psi_1^-\rangle_{2i-1} \otimes |\psi_2^-\rangle_{2i}, \quad (7.23)$$

$$|\varphi_1\rangle = |\psi_1^-\rangle_{2i-1} \otimes |\psi_2^+\rangle_{2i}, \quad (7.24)$$

$$|\varphi_2\rangle = |\psi_1^+\rangle_{2i-1} \otimes |\psi_2^-\rangle_{2i}, \quad (7.25)$$

$$|\varphi_3\rangle = |\psi_1^+\rangle_{2i-1} \otimes |\psi_2^+\rangle_{2i}. \quad (7.26)$$

Usando os autovalores e seus correspondentes autovetores, poderemos discutir os diagramas de fase da energia do estado fundamental do sistema e a magnetização, por spin Ising e Heisenberg, a magnetização total por célula unitária e a magnetização *powder* a temperatura zero.

## 7.2 Diagramas de fase do estado fundamental

Nesta seção vamos ilustrar os diagramas de fase do estado fundamental do modelo para o caso de acoplamento antiferromagnético  $J = -1$ . Usando os autovetores por célula unitária dados pelas equações (7.13), (7.14), (7.17) e (7.18) para todas as possíveis configurações dos spins Ising envolvidos. Desse modo, conseguimos identificar quatro estados fundamentais diferentes: duas fases onde os spins Ising são ferromagnéticos ( $CIF_1$ ) e ( $CIF_2$ ) e duas fases onde os spins Ising são antiferromagnéticos ( $CIA_1$ ) e ( $CIA_2$ ). Os autoestados dos estados fundamentais são expressos como:

$$|CIF_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi_1^-\rangle_{2i-1} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi_2^-\rangle_{2i} |\nwarrow\rangle_{2i}, \quad (7.27)$$

$$|CIF_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi_1^-\rangle_{2i-1} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi_2^-\rangle_{2i} |\searrow\rangle_{2i}, \quad (7.28)$$

$$|CIA_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi_1^-\rangle_{2i-1} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi_2^-\rangle_{2i} |\searrow\rangle_{2i}, \quad (7.29)$$

$$|CIA_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi_1^-\rangle_{2i-1} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi_2^-\rangle_{2i} |\nwarrow\rangle_{2i}. \quad (7.30)$$

O vetor de estado  $|\nearrow\rangle_{2i-1}$  ( $|\swarrow\rangle_{2i-1}$ ) corresponde ao estado do spin  $\sigma_{2i-1}^{z_1} = 1/2$  ( $\sigma_{2i-1}^{z_1} = -1/2$ ) do sítio ímpar do spin Ising, o vetor de estado  $|\nwarrow\rangle_{2i}$  ( $|\searrow\rangle_{2i}$ ) correspondente ao

estado do spin  $\sigma_{2i}^{z_2} = 1/2$  ( $\sigma_{2i}^{z_2} = -1/2$ ) do sítio par do spin Ising, enquanto que o sítio ímpar e par do spin Heisenberg subjacente a um superposição quântica de ambos estados do spin de acordo com a Eq.7.13(7.14) e 7.17(7.18), respectivamente. É bastante óbvio para as Eqs.(7.29) e (7.31) que a fase  $CIF_2$  é apenas a imagem espelhada da fase  $CIF_1$ , enquanto a fase  $CIA_2$  é a imagem espelhada da fase  $CIA_1$  de acordo com as Eqs.(7.25) e (7.26). A primeira inter-relação entre as fases  $CIF_1$  e  $CIF_2$  é uma consequência direta da simetria do modelo do Hamiltoniano (7.1) com o respectivo campo magnético externo aplicado ao longo das direções  $\theta = \pi/2$  e  $3\pi/2$ , enquanto a inter-relação entre as fases  $CIA_1$  e  $CIA_2$  é consequência da simetria do modelo Hamiltoniano (7.1) com o respectivo campo magnético externo aplicado ao longo das direções  $\theta = 0$  e  $\pi$ .

Assumindo o valor fixo de  $g_2^z = g_2^x = 2$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$ , as energias dos estados fundamentais correspondentes aos autoestados acima são:

$$E_{CIF_1} = -10B[\cos(\alpha - \theta) + \cos(\alpha + \theta)] - \sqrt{4B^2 - 4B \cos(\theta) \cos(\alpha) + \cos^2(\alpha)}, \quad (7.31)$$

$$E_{CIF_2} = 10B[\cos(\alpha - \theta) + \cos(\alpha + \theta)] - \sqrt{4B^2 + 4B \cos(\theta) \cos(\alpha) + \cos^2(\alpha)}, \quad (7.32)$$

$$E_{CIA_1} = -10B[\cos(\alpha - \theta) - \cos(\alpha + \theta)] - \sqrt{4B^2 - 4B \sin(\theta) \sin(\alpha) + \sin^2(\alpha)}, \quad (7.33)$$

$$E_{CIA_2} = 10B[\cos(\alpha - \theta) - \cos(\alpha + \theta)] - \sqrt{4B^2 + 4B \sin(\theta) \sin(\alpha) + \sin^2(\alpha)}. \quad (7.34)$$

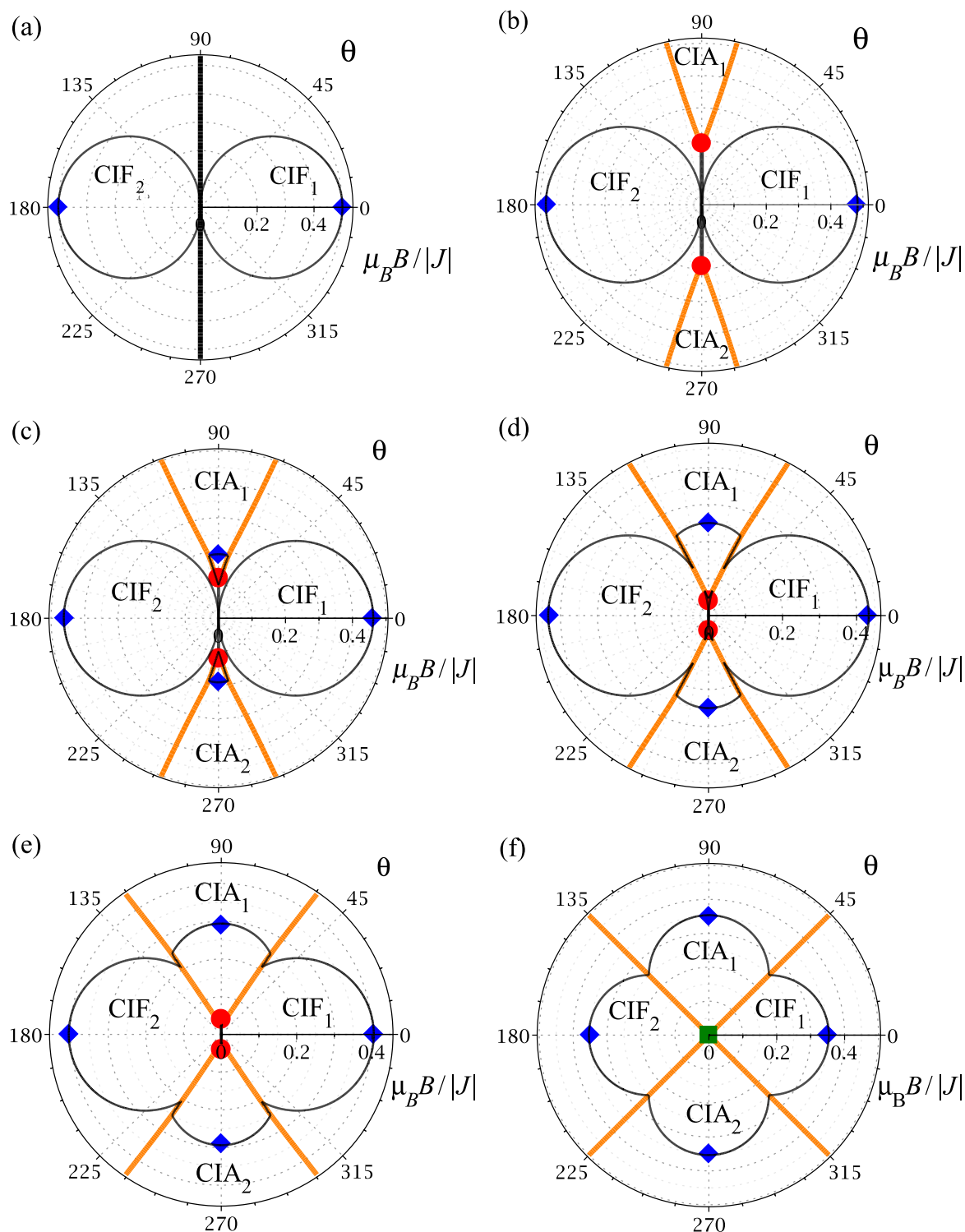
Estudaremos os diagramas de fases a temperatura zero em função de  $B/|J|$  e  $\theta$ . Um sistema de coordenadas polar é mais natural e adequado. Aqui, a magnitude do campo magnético  $B/|J|$  é representada pelo raio e o ângulo  $\theta$  é a orientação do respectivo campo magnético com relação ao eixo  $z$ .

Não é possível encontrarmos analiticamente a solução para a fronteira de transição de fase porque as equações algébricas recaem em uma equação transcendental. Portanto, não iremos apresentar as expressões analíticas das curvas, exceto para casos muito especiais que discutiremos mais adiante.

Alguns típicos diagramas de fase do estado fundamental são ilustrados na Fig. 7.3 no sistema de coordenadas polares  $(\mu_B B/|J|, \theta)$  para vários valores de ângulo de inclinação  $2\alpha$  entre dois diferentes eixos de anisotropia. Note que o raio da coordenada polar determina a magnitude do campo magnético externo  $\mu_B B/|J|$  e a coordenada angular é identificada como a inclinação do campo magnético externo com respeito ao eixo- $z$ .

É bastante claro para a Fig. 7.3 que o diagrama de fase do estado fundamental tem uma evidente simetria com respeito aos eixos  $\theta = 0$  e  $\pi/2$ . A primeira simetria em torno do eixo  $\theta = 0$  é responsável pela troca  $CIA_1 \longleftrightarrow CIA_2$ , enquanto que a segunda simetria em torno do eixo  $\theta = \pi/2$  é responsável pela troca  $CIF_1 \longleftrightarrow CIF_2$ , logo nossa discussão pode ser restrita sem perda de generalidade apenas para o primeiro quadrante  $\theta \in [0, \pi/2]$ . As fases  $CIF_1$  e  $CIF_2$  coexistem juntas ao longo de uma linha de coexistência macroscopicamente não degenerada (linha fina preta) em  $\theta = \pi/2$ , na qual determinamos o ponto triplo (símbolo diamante) com a entropia residual macroscópica de  $S = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  por célula unitária.

Figura 7.3: Diagramas de fase em coordenadas polares, a magnitude de campo magnético  $\mu_B B/|J|$  é representada pelo raio e o ângulo  $\theta$  é a orientação do respectivo campo magnético com relação ao eixo  $z$ , fixando os parâmetros  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  e  $J = -1$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 45^\circ$ , (d)  $2\alpha = 60^\circ$ , (e)  $2\alpha = 72^\circ$ , (f)  $2\alpha = 90^\circ$ . Os diagramas apresentam quatro diferentes fases, duas Ising ferromagnéticas  $CIF_1$  e  $CIF_2$ , e duas Ising antiferromagnéticas  $CIA_1$  e  $CIA_2$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

Por outro lado, a linha entre as fases  $\text{CIF}_1$  e  $\text{CIA}_1$  é macroscopicamente degenerada com uma entropia residual de  $S = k_B \ln(2)/2$  por célula unitária. Os spins Heisenberg estão completamente livres para girar no ponto macroscopicamente degenerado (círculo azul) com a entropia residual finita  $S = k_B \ln(2)$  por célula unitária dada pelas coordenadas  $\mu_B B/|J| = \cos(\alpha)/2$ ,  $\theta = 0$  e  $\mu_B B/|J| = \sin(\alpha)/2$ ,  $\theta = \pi/2$  para  $\alpha \gtrsim \pi/9$ . Esses pontos altamente degenerados correspondem a um novo tipo de frustração do spin "half-fire, half-ice" [73, 74], que vem da diferença entre fatores- $g$  serem responsáveis por um congelamento total (ordenado) característico dos spins Ising e totalmente flexível (desordenado) característico dos spins Heisenberg.

A linha preta grossa, representa a fronteira de transição de fase entre as fases  $\text{CIF}_1$  e  $\text{CIF}_2$ . Essas curvas não são curvas frustradas com entropia residual finita por célula unitária. O diamante azul representa pontos em que os possíveis estados dos spins Heisenberg são degenerados. Eles são localizados em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\cos(\alpha)/2, 0)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (-\cos(\alpha)/2, \pi)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\alpha)/2, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\alpha)/2, 3\pi/2)$ . Para esses campos magnéticos, as Eqs. (7.11), (7.12), (7.15) e (7.16), são equivalentes, porque as raízes quadradas nas Eqs. (7.13), (7.14), (7.17) e (7.18) são nulas. Portanto, temos  $\epsilon_1^+ = \epsilon_1^-$  e  $\epsilon_2^+ = \epsilon_2^-$ , levando a uma entropia residual por spin Heisenberg de  $S = k_B \ln(2)$ . A linha laranja é correspondente a fronteira de transição de fase entre as fases ferromagnéticas CIF e antiferromagnéticas CIA. Esta é uma curva frustrada com os estados dos spins Ising inclinados par ou ímpar sendo degenerados. Ao longo dessa linha o sistema apresenta uma entropia residual de  $S = k_B \ln(2)/2$  por spin Ising. O círculo vermelho mostra um outro ponto de frustração. Aqui, a frustração vem dos spins Ising inclinados com entropia residual de  $S = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  (para mais detalhes da entropia residual nesse ponto especial, veja o Apêndice A). A linha preta fina é o contorno para  $m_2^x \sin(\theta) + m_2^z \cos(\theta) = 0$ . Dentro do contorno os spins Heisenberg são nulos. Assim sendo, fora do contorno os spins Heisenberg estão alinhados na direção do campo magnético externo.

A Fig. 7.3(a) retrata o caso particular de  $2\alpha = 0^\circ$ . Aqui, apenas as fases com spins Ising com o mesmo estado  $\text{CIF}_1$  e  $\text{CIF}_2$  são presentes. A linha grossa preta representa a fronteira de transição de fase entre as fases  $\text{CIF}_1$  e  $\text{CIF}_2$  que ocorre quando a componente- $z$  do campo magnético muda de sinal ( $\theta = \pi/2$ ). Esta curva, não é uma curva frustrada. Os diamantes azuis estão localizados em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (0.5, 0)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (0.5, \pi)$  com entropia residual  $S = k_B \ln(2)$  por spin Heisenberg.

Na Fig. 7.3(b) ilustramos o cenário para um ângulo de inclinação pequeno, considerando o caso particular de  $2\alpha = 30^\circ$ . A fronteira de transição de fase entre as fases ferromagnéticas CIF e antiferromagnéticas CIA é uma curva frustrada com os estados par e ímpar dos spins Ising inclinados sendo degenerados e apresentando uma entropia residual de  $S = k_B \ln(2)/2$ . Há pontos frustrados adicionais, representados pelo diamante azul em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\cos(\pi/12)/2, 0)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (-\cos(\pi/12)/2, \pi)$  em que os estados dos spins Heisenberg são degenerados e tem entropia residual de  $S = k_B \ln(2)$ . O



círculo vermelho denota o ponto frustrado em  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.1796, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.1796, 3\pi/2)$ .

Na Fig. 7.3(c) ilustramos o caso particular de  $2\alpha = 45^\circ$ . Aqui são quatro pontos adicionais frustrados, representados pelo diamante azul em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\cos(\pi/8)/2, 0)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (-\cos(\pi/8)/2, \pi)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/8)/2, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/8)/2, 3\pi/2)$ , em que os estados dos spins Heisenberg são degenerados com uma entropia residual de  $S = k_B \ln(2)$ . O círculo vermelho mostra um outro ponto de frustração em  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0947, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0947, 3\pi/2)$ . Aqui a frustração ocorre devido aos spins Ising inclinados com entropia residual de  $S = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  (ver Apêndice C).

A Fig. 7.3(d) mostra o caso particular de  $2\alpha = 60^\circ$ . Aqui são quatro pontos frustrados, representados pelos diamantes azuis em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\cos(\pi/6)/2, 0)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (-\cos(\pi/6)/2, \pi)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/6)/2, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/6)/2, 3\pi/2)$ , em que os estados dos spins Heisenberg são degenerados com entropia residual  $S = k_B \ln(2)$ . O círculo vermelho representa um outro ponto de frustração em  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0463, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0463, 3\pi/2)$ . Aqui, a entropia ocorre devido os spins Ising inclinados com entropia residual de  $S = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  (ver Apêndice A).

A Fig. 7.3(e) ilustra o caso particular de  $2\alpha = 72^\circ$ . O diagrama de fase apresenta quatro pontos frustrados, representados pelo diamante azul em  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\cos(\pi/5)/2, 0)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (-\cos(\pi/5)/2, \pi)$ ,  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/5)/2, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) = (\sin(\pi/5)/2, 3\pi/2)$ , no qual os estados dos spins Heisenberg são degenerados com uma entropia residual de  $S = k_B \ln(2)$ . O círculo vermelho representa o ponto de frustração devido aos spins Ising inclinados em  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0214, \pi/2)$  e  $(\mu_B B/|J|, \theta) \approx (0.0214, 3\pi/2)$  e com entropia residual de  $S = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  (ver Apêndice A).

A Fig. 7.3(f) apresenta o caso particular de  $2\alpha = 90^\circ$  no qual a linha que separa a fronteira de transição de fase entre as fases CIF e CIA começam em  $\mu_B B/|J| = 0$ . A fronteira de transição de fase é dada por  $\theta = 45^\circ$  para um campo magnético  $\mu_B B/|J|$  arbitrário. O quadrado verde é um ponto degenerado para o estado dos spins Ising na ausência de um campo magnético  $\mu_B B/|J|$ , com entropia residual de  $S = k_B \ln(2)$  por spin Heisenberg.

## 7.3 Propriedades Magnéticas e Termôdinamicas

### 7.3.1 Função de Partição

A solução exata do modelo ilustrado na Fig. 7.2, é obtida através da técnica de matriz transferência [5], portanto, podemos escrever a função de partição do modelo como:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{\sigma\}} \text{Tr}_{\{\mathcal{S}\}} \left( e^{-\beta \mathcal{H}} \right), \quad (7.35)$$

onde definimos  $\{S\} = \{S_1, S_2, \dots\}$  e  $\{\sigma\} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots\}$ , logo:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_N &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^{N/2} \text{Tr}_{S_{2i-1}} \left( e^{-\beta \mathcal{H}_{2i-1}} \right) \text{Tr}_{S_{2i}} \left( e^{-\beta \mathcal{H}_{2i}} \right), \\ \mathcal{Z}_N &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^{N/2} \mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2,\end{aligned}\tag{7.36}$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta. A matriz  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$  são as matrizes de transferência como função de  $(\sigma_{2i-1}^{z_1}, \sigma_{2i}^{z_2})$  e  $(\sigma_{2i}^{z_2}, \sigma_{2i+1}^{z_1})$ , respectivamente, associadas com o primeiro e segundo célula unitária do Hamiltoniano (7.2), respectivamente. Essas matrizes são dadas por:

$$\mathbf{W}_1 = \begin{pmatrix} \omega_1 \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) & \omega_1 \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \\ \omega_1 \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) & \omega_1 \left( -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \end{pmatrix},\tag{7.37}$$

$$\mathbf{W}_2 = \begin{pmatrix} \omega_2 \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) & \omega_2 \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \\ \omega_2 \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) & \omega_2 \left( -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \end{pmatrix}.\tag{7.38}$$

Definimos convenientemente:

$$\begin{aligned}\omega_1 \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) &= \omega_2 \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) = \omega_+, \\ \omega_1 \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) &= \omega_2 \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) = \omega_{\pm}, \\ \omega_1 \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) &= \omega_2 \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \omega_{\mp}, \\ \omega_1 \left( -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) &= \omega_2 \left( -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \omega_-.\end{aligned}$$

Assim,  $\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2$  é a matriz transferência por célula unitária, dada por:

$$\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2 = \begin{pmatrix} \omega_+^2 + \omega_{\pm}^2 & \omega_+ \omega_{\mp} + \omega_{\pm} \omega_- \\ \omega_+ \omega_{\mp} + \omega_{\pm} \omega_- & \omega_{\mp}^2 + \omega_-^2 \end{pmatrix}.\tag{7.39}$$

Diagonalizando  $\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2$  obtemos a função de partição do sistema, como:

$$\mathcal{Z}_N = \text{Tr} (\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2)^{\frac{N}{2}} = \lambda_1^{\frac{N}{2}} + \lambda_2^{\frac{N}{2}},\tag{7.40}$$

onde os autovalores de  $\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2$  são:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\text{Tr}(\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2)}{2} \pm \sqrt{\frac{\text{Tr}(\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2)^2 - \text{Det}(\mathbf{W}_1 \mathbf{W}_2)}{4}}.\tag{7.41}$$

Os elementos da matriz transferência podem ser escritos explicitamente como:

$$\omega_+ = 2 \exp\left(\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^{z_1} + h_{2i}^{z_2})\right) \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 + \cos 2\alpha) + q_+\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (7.42)$$

$$\omega_{\pm} = 2 \exp\left(\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^{z_1} - h_{2i}^{z_2})\right) \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 - \cos 2\alpha) + p_+\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (7.43)$$

$$\omega_{\mp} = 2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^{z_1} - h_{2i}^{z_2})\right) \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 - \cos 2\alpha) + p_-\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (7.44)$$

$$\omega_- = 2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^{z_1} + h_{2i}^{z_2})\right) \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 + \cos 2\alpha) + q_-\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (7.45)$$

onde:

$$q_{\pm} = (g_2^z \mu_B B^z)^2 + (g_2^x \mu_B B^x)^2 \pm 2Jg_2^z \mu_B B^z \cos \alpha,$$

$$p_{\pm} = (g_2^z \mu_B B^z)^2 + (g_2^x \mu_B B^x)^2 \pm 2Jg_2^x \mu_B B^x \sin \alpha.$$

Finalmente, a energia livre no limite termodinâmico é:

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z}_N = -\frac{1}{2N} k_B T \ln \lambda_1^N. \quad (7.46)$$

Uma vez conhecendo a energia livre podemos analisar as propriedades magnéticas e termodinâmicas do modelo.

### 7.3.2 Magnetização

A magnetização total por célula unitária pode ser calculada pela relação:

$$M_t = -\frac{\partial f}{\partial B}. \quad (7.47)$$

Para obter uma visão mais profunda do processo de magnetização, também é de particular interesse calcular os valores médios das componentes longitudinais e transversais da magnetização dos spins Heisenberg:

$$M_2^z \equiv g_2^z \mu_B \langle S_i^z \rangle = -g_2^z \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^z}, \quad (7.48)$$

$$M_2^x \equiv g_2^x \mu_B \langle S_i^x \rangle = -g_2^x \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^x}, \quad (7.49)$$

como os valores médios das projeções dos spins Ising em direção ao seus eixos local:

$$M_1^{z_1} \equiv g_1^{z_1} \mu_B \langle \sigma_{2i-1}^{z_1} \rangle = -g_1^{z_1} \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^{z_1}}, \quad (7.50)$$

$$M_1^{z_2} \equiv g_1^{z_2} \mu_B \langle \sigma_{2i}^{z_2} \rangle = -g_1^{z_2} \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^{z_2}}. \quad (7.51)$$

A magnetização powder representa outra quantidade de particular interesse, porque é uma característica do processo de magnetização do sistema policristalino como relatado em estudos experimentais [68, 69, 70]. A magnetização powder pode ser calculada através da magnetização total Eq.(7.47) através da média do pó, que consiste na integral da magnetização total sobre todas as possíveis orientações do campo magnético:

$$M_{\text{powder}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} M_t(\theta) \sin(\theta) d\theta, \quad (7.52)$$

onde,

$$M_t(\theta) = M_1^{z1} \cos(\alpha - \theta) + M_1^{z2} \cos(\alpha + \theta) + M_2^x \sin(\theta) + M_2^z \cos(\theta). \quad (7.53)$$

### 7.3.3 Susceptibilidade

A susceptibilidade isotérmica pode ser calculada através da magnetização total Eq.(7.47) de acordo com a fórmula:

$$\chi_t = \frac{\partial M_t}{\partial B}, \quad (7.54)$$

enquanto que a susceptibilidade das componentes longitudinal ( $\chi_z$ ) e transversal ( $\chi_x$ ) são dadas por:

$$\chi_z = \frac{\partial M_t}{\partial (B \cos \theta)}, \quad (7.55)$$

$$\chi_x = \frac{\partial M_t}{\partial (B \sin \theta)}. \quad (7.56)$$

A susceptibilidade powder pode ser aproximada por uma simples média sobre as contribuições ao longo dos três eixos ortogonais:

$$\chi_{\text{powder}} \cong \frac{2\chi_x + \chi_z}{3}. \quad (7.57)$$

## 7.4 Resultados e discussões

### 7.4.1 Processo de magnetização

Outra quantidade relevante neste trabalho a ser discutida é uma análise detalhada do processo de magnetização dos estados fundamentais no presente modelo de spins alternados Ising e Heisenberg. Para isso utilizamos o mínimo dos estados fundamentais dados pela equação (7.31-7.34), assim obtemos:

$$E_0 = \min(E_{CIF_1}, E_{CIF_2}, E_{CIA_1}, E_{CIA_2}). \quad (7.58)$$

Claramente, podemos expressar as energias dos estados fundamentais, mas esta energia depende dos parâmetros do Hamiltoniano, sendo assim relativamente longa para expressar explicitamente. Além disso, as magnetizações transversal  $M_2^x$  e longitudinal  $M_2^z$  dos spins Heisenberg por célula unitária são dadas por:

$$M_2^x = -g_2^x \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^x} \quad \text{e} \quad M_2^z = -g_2^z \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^z}, \quad (7.59)$$

e a magnetização total dos spins Heisenberg por célula unitária é:

$$M_2^t = \sqrt{(M_2^x)^2 + (M_2^z)^2} \quad (7.60)$$

A magnetização do primeiro  $M_1^{z1}$  e segundo  $M_1^{z2}$  spin Ising por sítio são dadas por:

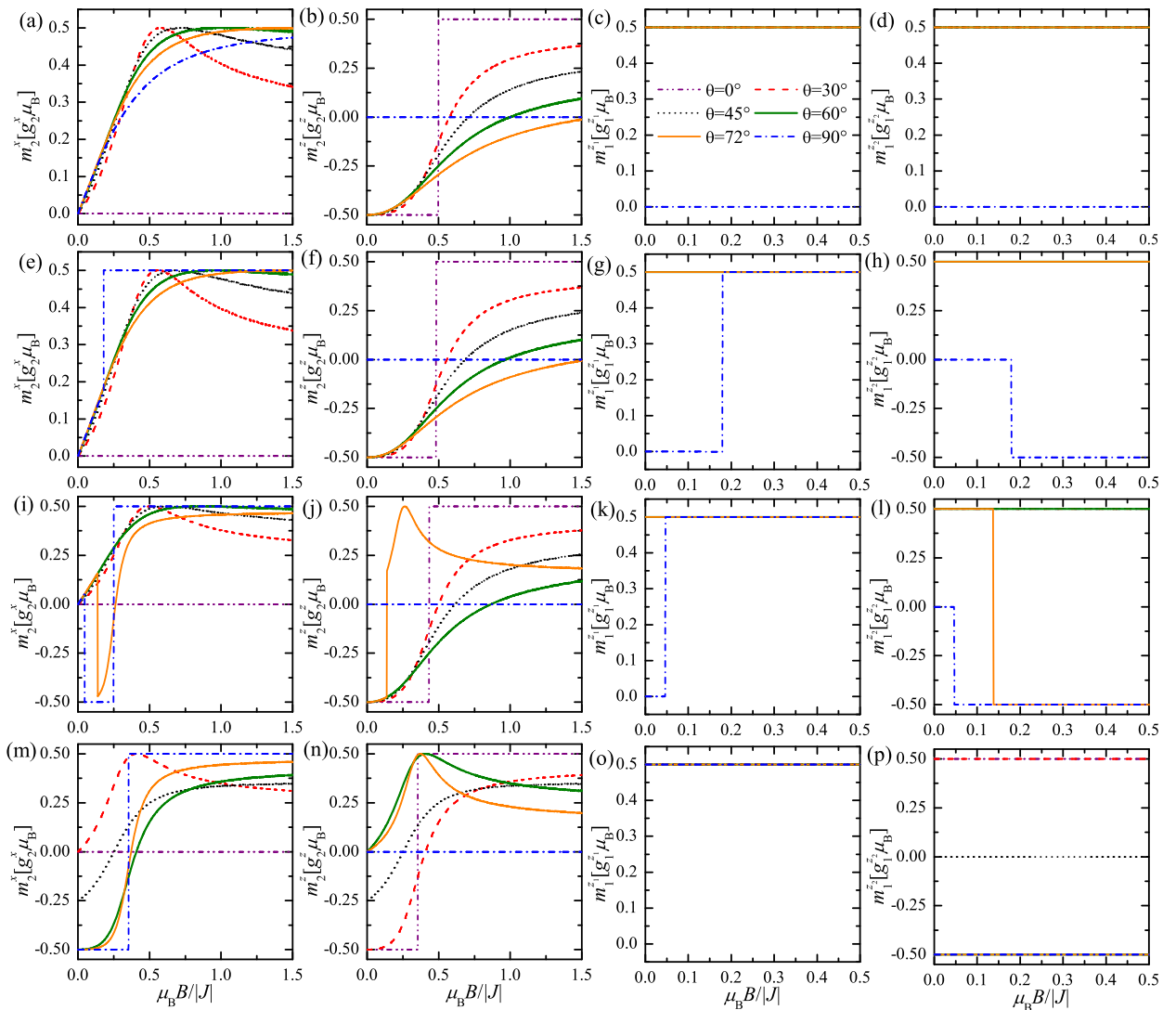
$$M_1^{z1} = -g_1^{z1} \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^{z1}} \quad \text{e} \quad M_1^{z2} = -g_1^{z2} \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^{z2}}. \quad (7.61)$$

As expressões explícitas destas quantidades envolvem expressões analíticas enormes, mas usando as equações (7.59-7.61) podemos estudar as propriedades magnéticas, que serão discutidas a seguir.

Na figura 7.4, ilustramos as curvas de magnetização por sítio como uma função do campo magnético externo  $\mu_B B/|J|$ , para o parâmetro fixo  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Na primeira coluna a magnetização transversal do spin Heisenberg ( $M_2^x$ ), na segunda coluna a magnetização longitudinal do spin Heisenberg ( $M_2^z$ ), na terceira coluna a magnetização do spin Ising no sítio ímpar ( $M_1^{z1}$ ) e na quarta coluna a magnetização do spin Ising no sítio par ( $M_1^{z2}$ ). A primeira linha foi ilustrada para o ângulo de  $2\alpha = 0^\circ$ , a segunda linha para o ângulo de  $2\alpha = 60^\circ$ , na terceira linha para  $2\alpha = 90^\circ$  e na quarta linha para  $2\alpha = 120^\circ$ . As curvas foram obtidas para distintas orientações do campo magnético externo para ilustrar todos os processos de magnetização distintos que ocorrem no sistema do modelo. É interessante enfatizar que  $\sqrt{(M_2^x)^2 + (M_2^z)^2} = (1/2)^2$ , isto é, os spins Heisenberg estão totalmente polarizados ao longo da direção do campo magnético, exceto na fronteira da linha que separa as fases (CIF) (campos pequenos com  $\theta = \pi/2$  e ângulos de inclinação pequenos, como nas Fig. 7.3(b-e)), assim como nas fronteiras entre as fases CIA e nas linhas que separam as fronteiras das fases CIF e CIA, na Fig. 7.3(f).

As Fig. 7.4(a-d) estão ilustradas para  $2\alpha = 0^\circ$ , mostrando o cenário que o ângulo de inclinação dos spins Ising é zero. Quando o campo magnético está orientado ao longo do eixo- $z$  ( $\theta = 0^\circ$ ), linha ponto-traço-ponto, não há magnetização transversal enquanto a magnetização longitudinal é saturada. Os spins Heisenberg estão alinhados antiparalelos aos spins Ising para um campo magnético fraco, saltando para uma orientação paralela em  $\mu_B B/|J| = 0.5$ . As magnetizações de ambos spins Ising inclinados são saturadas em  $M_1^{z1} = M_1^{z2} = -1/2$ . A linha azul ponto-traço é ilustrada para  $\theta = 90^\circ$ , isto é, o caso com o campo magnético externo orientado ao longo do eixo- $x$ . Aqui, não há magnetização longitudinal dos spins Heisenberg. A magnetização transversal exibe regimes distintos.

Figura 7.4: Magnetização a temperatura zero por sítio em função da magnitude do campo magnético  $B/|J|$ ,  $M_2^x$  é a magnetização transversal do spin Heisenberg no eixo  $x$ ,  $M_2^z$  é a magnetização longitudinal do spin Heisenberg no eixo  $z$ ,  $M_1^{z1}$  é a magnetização do spin Ising no sítio ímpar e  $M_1^{z2}$  é a magnetização do spin Ising no sítio par. Fixamos os parâmetros  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a-d) para  $2\alpha = 0^\circ$ , (e-h) para  $2\alpha = 60^\circ$ , (i-l) para  $2\alpha = 90^\circ$  e (m-p) para  $2\alpha = 120^\circ$ . E diferentes valores de  $\theta$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

Para campos fracos, tem um aumento contínuo como uma função do campo magnético. Esse comportamento é típico da linha de fronteira que separa as fases CIF<sub>1</sub> e CIF<sub>2</sub> com os spins Ising não apresentando magnetização líquida.

Dois distintos processos de magnetização emergem quando o campo magnético tem uma orientação inclinada. Os spins Ising tendo magnetização saturada paralela. Em campos magnéticos muito pequenos, os spins Heisenberg estão orientados opostos aos spins Ising, devido ao caráter antiferromagnético do acoplamento de troca. No entanto, a orientação dos spins Heisenberg mudam continuamente com o aumento do campo magnético até se tornarem totalmente orientados paralelamente aos spins Ising no limite de campos muito fortes. Como um resultado a magnetização transversal cresce monotonicamente para  $-1/2$  até  $1/2$ , enquanto a magnetização longitudinal alcança um máximo.

Na Fig. 7.4(e-h) ilustramos o cenário geral para o ângulo de inclinação  $2\alpha = 30^\circ$ . Quando o campo magnético externo está orientado ao longo do eixo- $z$  para  $\theta = 0^\circ$  (linha ponto-traço-ponto), o sistema está na fase ferromagnética CIF<sub>1</sub> (veja a Fig. 7.4(b)). Neste caso, não há magnetização transversal enquanto a magnetização longitudinal é saturada. Os spins Heisenberg estão alinhados antiparalelamente aos spins Ising para um campo magnético fraco, dando um salto para uma orientação paralela em  $\mu_B B/|J| = \cos(15)/2 \approx 0.4829$ . A magnetização de ambos spins Ising é saturada em  $M_1^{z1} = M_1^{z2} = -1/2$ . A linha ponto-traço ( $\theta = 90^\circ$ ), é o caso com o campo magnético externo orientado ao longo do eixo- $x$ . Aqui, não há magnetização longitudinal dos spins Heisenberg. A magnetização transversal exibe regimes distintos. Para um campo magnético fraco, a magnetização aumenta continuamente como uma função do campo magnético. Esse comportamento é típico da linha de fronteira de transição de fase entre as fases CIF com os spins Ising descrevendo uma magnetização não líquida. Em  $\mu_B B/|J| \approx 0.1803$  observamos a transição para a fase CIA<sub>1</sub>. Após este ponto, os spins Ising alcançam magnetização de saturação opostas. A magnetização dos spins Heisenberg também é saturada.

O regime do ângulo de inclinação grande é ilustrado na fig.7.4(i-l), usando  $2\alpha = 60^\circ$  (o mesmo valor da fig.7.3(d)). Quando o campo magnético é orientado ao longo do eixo- $z$  para  $\theta = 0^\circ$  (linha ponto-traço-ponto), o sistema está na fase ferromagnética CIF<sub>1</sub> (ver fig.7.3(d)). Neste caso, não há magnetização transversal enquanto a magnetização longitudinal é saturada. Os spins Heisenberg estão alinhados antiparalelamente aos spins Ising para campos magnéticos fracos, dando um salto para uma orientação paralela aos spins Ising em  $\mu_B B/|J| = \cos(30)/2 \approx 0.433$ . Ambas magnetizações dos spins Ising inclinados são saturadas em  $M_1^{z1} = M_1^{z2} = -1/2$ . A linha ponto-traço ( $\theta = 90^\circ$ ), é o caso com o campo magnético externo orientado ao longo do eixo- $x$ . Aqui, não há magnetização longitudinal dos spins Heisenberg. A magnetização transversal exibe distintos regimes. Em campo magnético fraco, a magnetização aumenta continuamente como uma função do campo magnético. Esse comportamento é típico da linha de fronteira que separa a fase CIF com os spins Ising descrevendo uma magnetização não líquida. Em  $\mu_B B/|J| \approx 0.0459$

podemos observar a transição para a fase  $CIA_1$ . Após este ponto, os spins Ising alcançam uma magnetização de saturação oposta. A magnetização transversal dos spins Heisenberg também é saturada a partir desse ponto. No entanto, tornam-se orientados contra o campo magnético externo no intervalo  $0.0459 < \mu_B B/|J| < \text{sen}(30)/2 = 0.25$ . Para  $\theta = 72^\circ$ , linha laranja sólida, a fase  $CIF_1$  é estável apenas em campos magnéticos fracos. A fase  $CIA_1$  predomina em campos  $\mu_B B/|J| \approx 0.1389$ . Nesta fase, os spins Ising estão orientados antiparalelamente um com o outro. No limite de campos magnéticos grandes, os spins Heisenberg tornam-se orientados ao longo da direção do campo magnético. Na transição de fase entre as fases  $CIF_1$  e  $CIA_1$ , a inversão da metade do spin Ising é seguida pelo salto na orientação dos spins Heisenberg.

O caso muito particular de  $2\alpha = 90^\circ$  é mostrado na Fig. 7.4(m-p). Para  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 30^\circ$  os processos de magnetização são similares para os descritos acima para um ângulo de inclinação muito pequeno. No entanto, para uma grande inclinação do campo magnético  $\theta > 45^\circ$ , a fase  $CIA_1$  persiste mesmo em campos fracos. Os spins Ising estão sempre orientados antiparalelos entre si. Os spins Heisenberg em  $\mu_B B/|J| = \text{cos}(45)/2 \approx 0.3536$ , apresentam um salto descontínuo na magnetização transversal. Para  $45^\circ < \theta < 90^\circ$  (linhas sólidas), a orientação da magnetização do spin Heisenberg muda continuamente com a intensidade do campo magnético, mudando para a orientação ao longo do eixo- $x$  em campos fracos para a direção do campo em campos magnéticos grandes. Para  $\theta = 45^\circ$ , as fases  $CIF_1$  e  $CIA_1$  são degeneradas (veja Fig. 7.3(f)). Assim sendo, uma das sub-redes dos spins Ising não apresenta magnetização líquida. As magnetizações transversal e longitudinal dos spins Heisenberg tornam-se idênticas por simetria. No entanto, devido à competição entre o acoplamento antiferromagnético com os spins Ising e o campo magnético externo, o vetor magnetização médio dos spins Heisenberg é não saturado e de orientação contrária ao campo em regimes de campos fracos, mudando continuamente para a direção de campo magnético e tornando saturada em campos grandes. Como resultado, ambas magnetizações transversal e longitudinal dos spins Heisenberg desaparecem em um valor intermediário de campo.

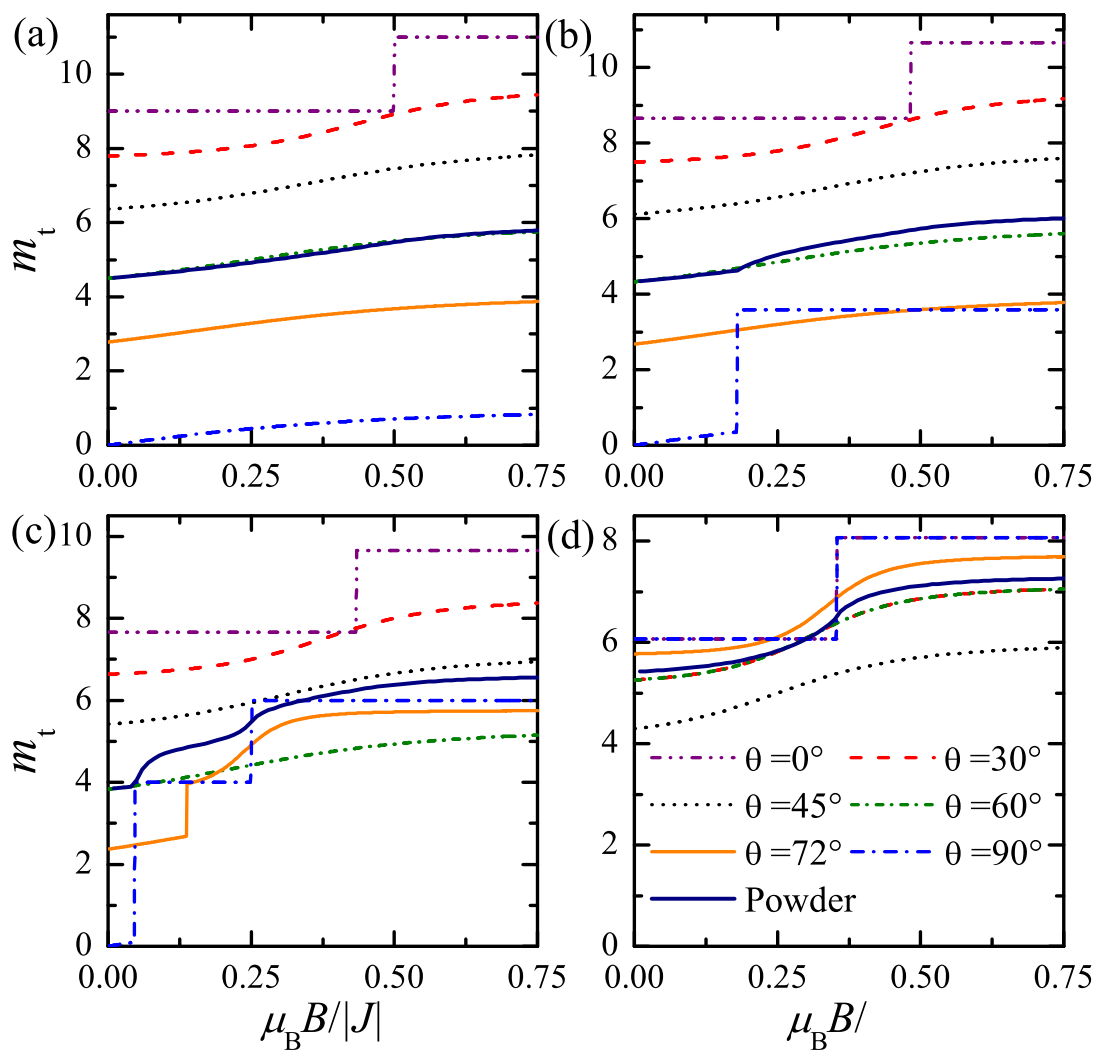
Outra quantidade que merece ser discutida é a magnetização total  $M_t$  a temperatura zero por sítio. Essa quantidade é facilmente obtida através da derivada da energia do estado fundamental 7.58 com respeito ao campo magnético  $B$ :

$$M_t = -\frac{\partial E_0}{\partial B}. \quad (7.62)$$

Na Fig. 7.5 ilustramos as magnetizações total  $M_t$  e powder  $M_{\text{powder}}$  em função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  para várias orientações do campo magnético ( $\theta$ ) e ângulo de inclinação dos spins Ising ( $\alpha$ ). A Fig. 7.5(a) é para o ângulo de inclinação zero. A Fig. 7.5(b) está representada para um ângulo de inclinação pequeno  $2\alpha = 30^\circ$ . A inclinação intermediária  $2\alpha = 60^\circ$  é mostrada na Fig. 7.5(c), enquanto o caso para uma inclinação grande é ilustrado na Fig. 7.5(d) com  $2\alpha = 90^\circ$ . Todos os platôs de magnetização e saltos descon-



Figura 7.5: Componente da magnetização total ao longo da direção do campo magnético  $m_t$  à temperatura zero por célula unitária e magnetização powder  $M_{powder}$  como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e os fatores- $g$   $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . Distintas orientações do campo magnético externo são ilustradas.



Fonte: Autora, 2018 [72].

tínuos são totalmente consistentes com os anteriormente relatados diagramas de fase e as curvas de magnetizações parciais. É importante enfatizar que os platôs não são simples frações da magnetização de saturação devido à inclinação natural dos spins Ising assim como os distintos fatores giromagnéticos dos spins Ising e Heisenberg. Essas duas características também implicam que o vetor de magnetização total não é alinhado ao longo do campo magnético externo.

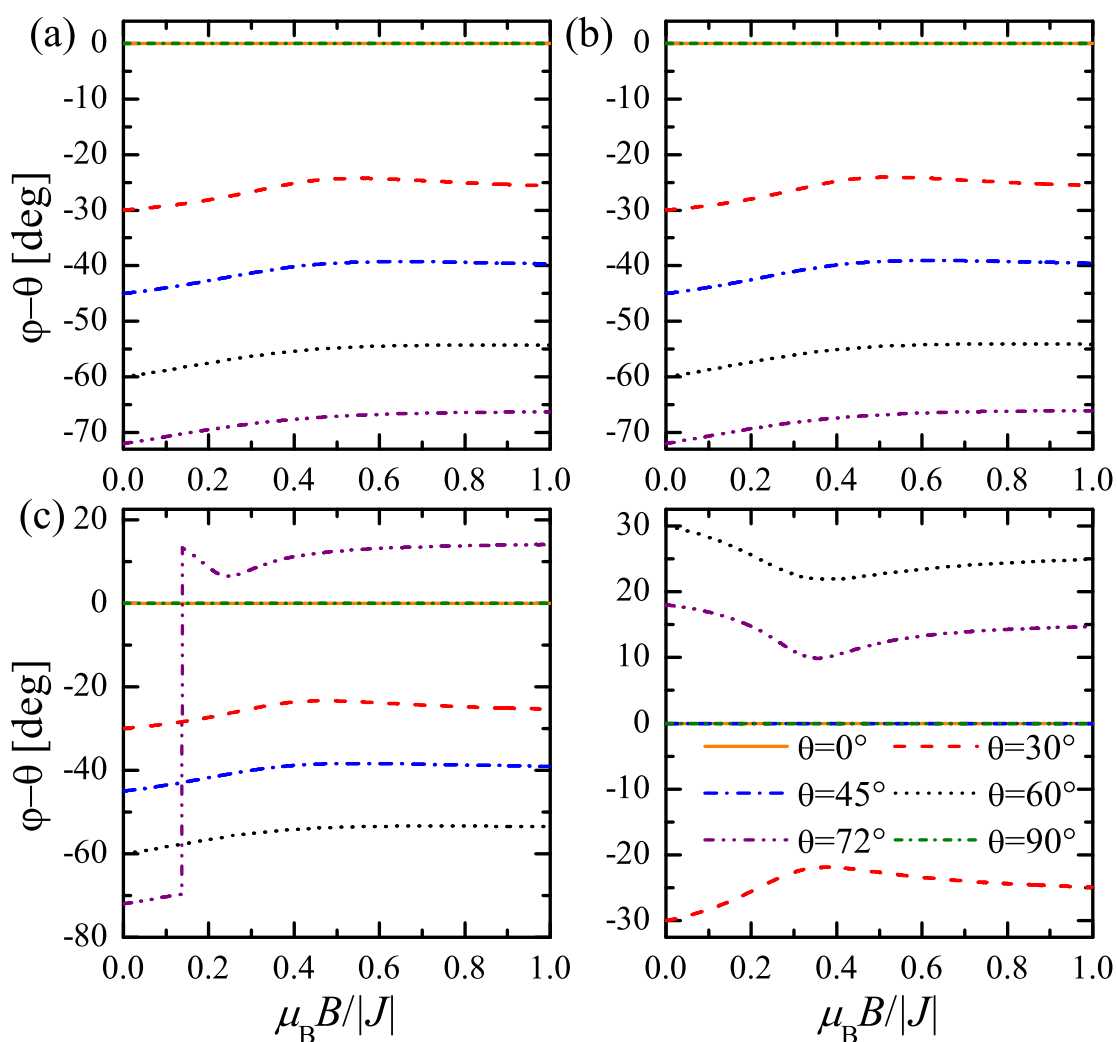
Primeiramente, determinamos o valor médio das componentes  $x$  e  $z$  da magnetização total por célula unitária,  $M_t^x$  e  $M_t^z$ , respectivamente. A média do ângulo de orientação da magnetização por célula unitária foi estimado como  $\varphi = \arctan(m_t^x/M_t^z)$ . A diferença entre a magnetização e o ângulo de orientação do campo magnético ( $\varphi - \theta$ ) é mostrado na Fig. 7.6, para alguns casos do ângulo de inclinação, orientação do campo e fator giromagnético dos spins.

O vetor magnetização e campo magnético são paralelos principalmente para os casos de campo magnético longitudinal ( $\theta = 0^\circ$ ) e transversal ( $\theta = 90^\circ$ ). Em geral, eles estão em uma orientação relativa finita que depende fortemente da intensidade do campo magnético e da configuração do estado fundamental.

As curvas de magnetização a temperatura finita são descritas na Fig. 7.7 para diferentes valores de orientação espacial ( $\theta$ ) do campo magnético e para alguns diferentes valores do ângulo de inclinação ( $2\alpha$ ) entre o eixo de anisotropia local dos spins Ising com o objetivo de revelar uma interação mútua das flutuações quânticas e térmicas. Como se pode observar, as curvas de magnetização geralmente aparecem mais suaves a uma temperatura finita dependendo do campo magnético, enquanto que os saltos da magnetização que são observados a temperatura zero, desaparecem com o aumento da temperatura. Além disso, podemos entender a partir da Fig. 7.7 que o valor de saturação da magnetização total é progressivo ao aumento do ângulo de inclinação ( $2\alpha$ ) entre os eixos de anisotropia local.

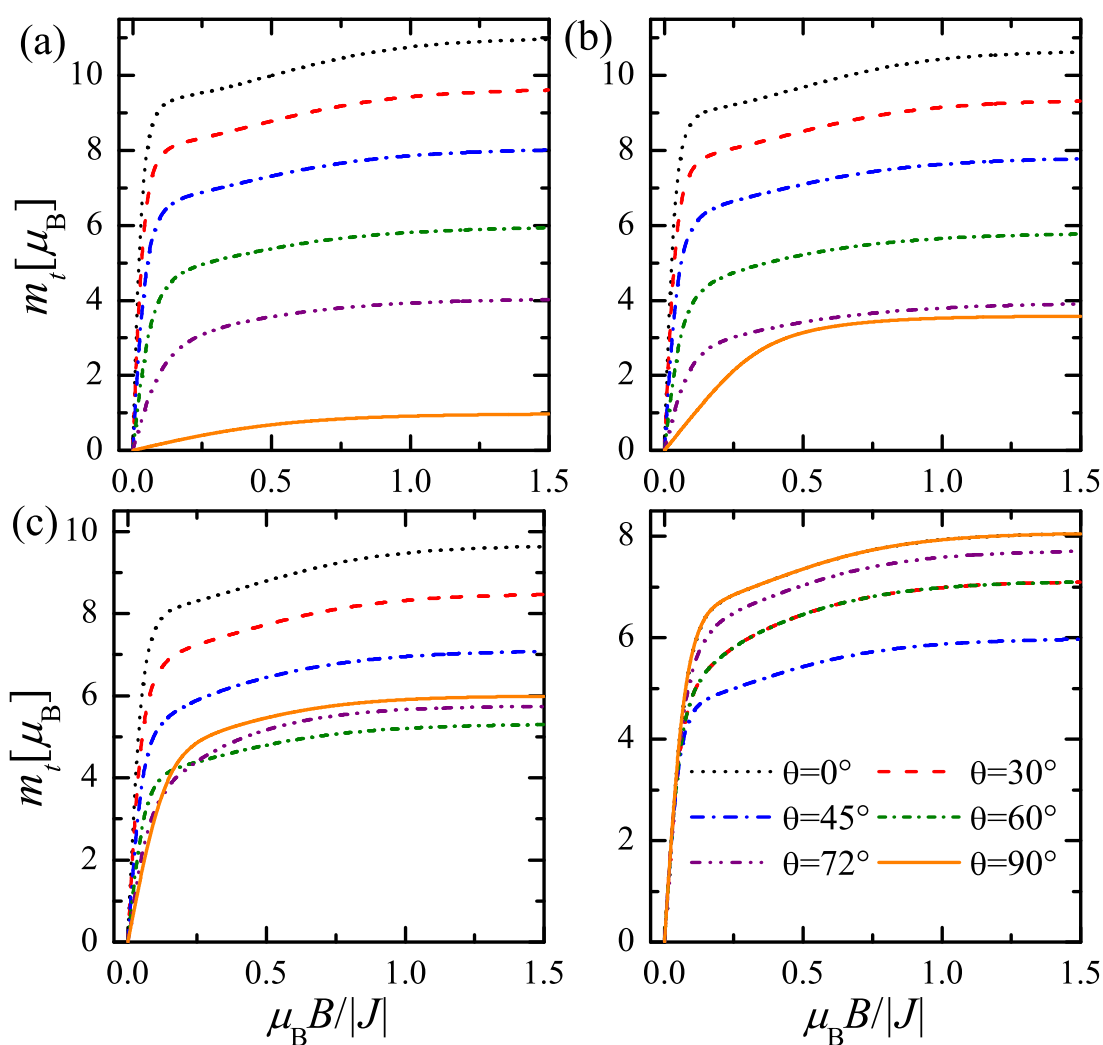
A magnetização powder é mostrada na Fig. 7.8 para as curvas de magnetização de amostras policristalinas, que estão sujeitas a uma integração sobre todas as orientações possíveis do campo magnético em relação aos eixos de anisotropia devido a uma orientação aleatória de cristais individuais. É bastante evidente que a média do pó tem um efeito semelhante ao aumento da temperatura, porque os platôs de magnetização, os quase-platôs e os saltos são, em geral, arredondados como consequência de uma integração sobre as diferentes orientações relativas do campo magnético externo em relação aos eixos de anisotropia local. Além disso, vale a pena observar que o valor de saturação da magnetização powder mostra, de forma contrária, um pequeno aumento a com o aumento do ângulo de inclinação entre os eixos de anisotropia dos spins Ising.

Figura 7.6: Ângulo relativo entre o valor médio da magnetização total e a direção do campo magnético como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e valores dos fatores- $g$   $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ , também  $k_B T/|J| = 0$  e  $J = -1$ ,  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ .



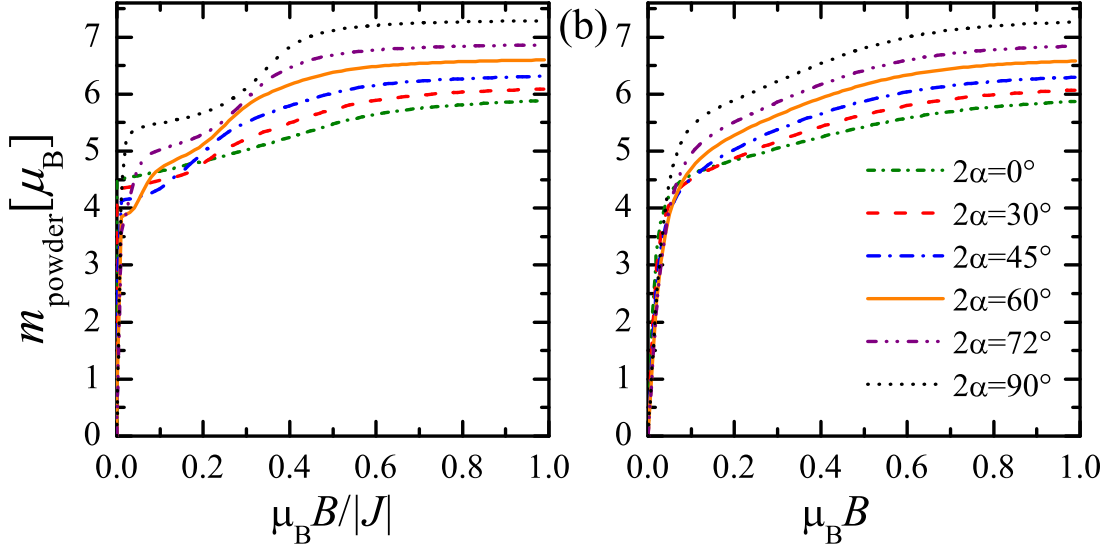
Fonte: Autora, 2018 [72].

Figura 7.7: Componente da magnetização total ao longo da direção do campo magnético  $m_t$  à temperatura zero por célula unitária e magnetização powder  $m_{powder}$  como uma função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  e os fatores- $g$   $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ . Em (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  e (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . Para valor de temperatura diferente de zero  $k_B T/|J|$



Fonte: Autora, 2018 [72].

Figura 7.8: Magnetização powder como função do campo magnético  $\mu_B B/|J|$  para temperatura zero em (a) e diferente de zero  $K_B T/|J| = 0.3$  em (b), e diferentes valores de  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  e  $J = -1$



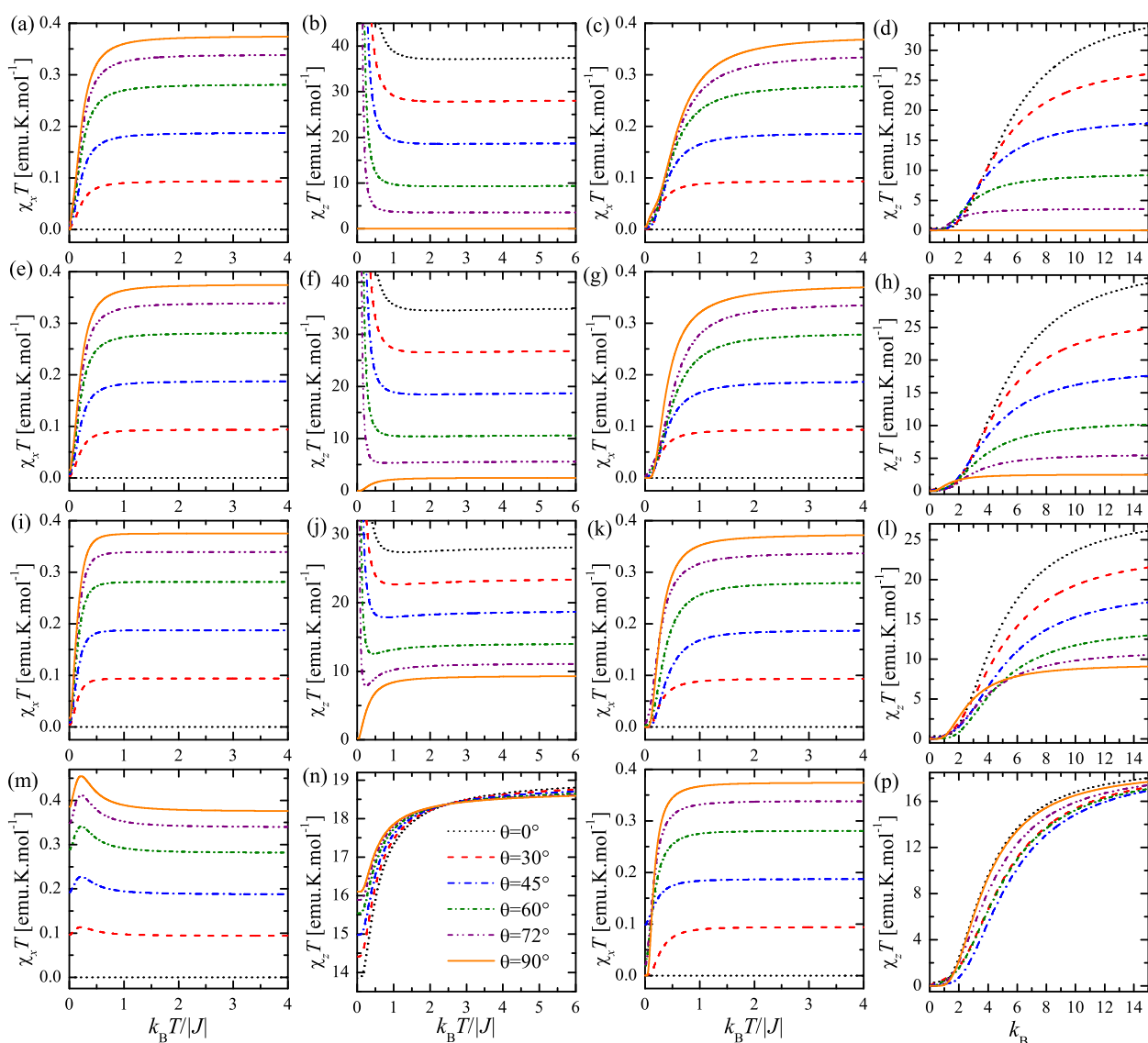
Fonte: Autora, 2018 [72].

### 7.4.2 Susceptibilidade

As componentes transversal e longitudinal do produto da susceptibilidade vezes a temperatura em função da temperatura adimensional são ilustradas na Fig. 7.9 para diferentes valores do ângulo  $\theta$  e quatro diferentes valores do ângulo de inclinação  $2\alpha$ . A primeira e segunda colunas exibem variações térmicas da susceptibilidade inicial (campo magnético zero), enquanto que a terceira e quarta colunas mostram dependências de temperatura da susceptibilidade para valor moderado de campo magnético. Primeiramente, iremos comentar sobre as variações térmicas típicas do produto inicial da susceptibilidade vezes a temperatura. É evidente na Fig. 7.9 que a componente transversal  $\chi_x T$  geralmente mostra um declínio monótono após a diminuição da temperatura até desaparecer completamente a temperatura zero. A única exceção desta regra é o caso particular para o ângulo de inclinação  $2\alpha = 90^\circ$ , para cada produto  $\chi_x T$  atinge inicialmente um máximo e depois tende a um valor finito à medida que a temperatura vai para zero. Por outro lado, a componente longitudinal  $\chi_z T$ , em sua maioria, exibe um aumento monótono após a diminuição da temperatura, que é seguida por uma divergência ao se aproximar da temperatura zero. O caso especial com o ângulo de inclinação  $2\alpha = 90^\circ$  é novamente excepcional, uma vez que o produto  $\chi_z T$  diminui monotonicamente após a diminuição da temperatura até atingir um valor constante à temperatura zero.

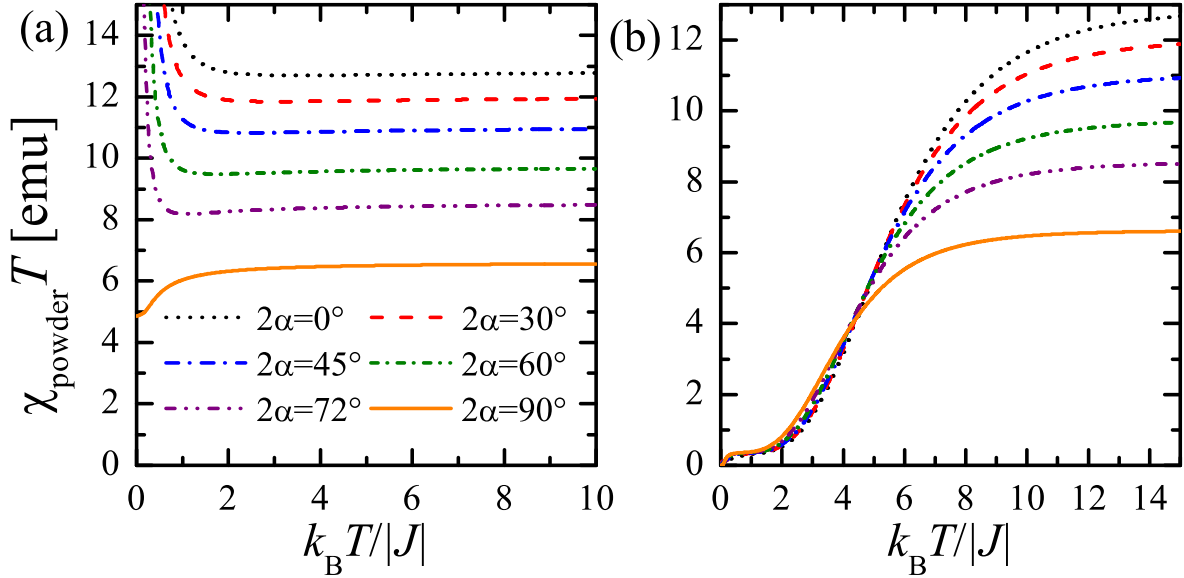
Além disso, enfatizamos a sequência mais importante para o campo magnético finito do produto da susceptibilidade vezes temperatura em função da temperatura adimensi-

Figura 7.9: Componentes longitudinal ( $\chi_z T$ ) e transversal ( $\chi_x T$ ) do produto da susceptibilidade vezes a temperatura em função da temperatura adimensional  $k_B T/|J|$  para os valores dos fatores  $g$   $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$  e  $g_2^z = g_2^x = 2$ , vários valores do ângulo  $\theta$  e para diferentes quatro valores do ângulo de inclinação: (a)–(d)  $2\alpha = 0^\circ$ , (e)–(h)  $2\alpha = 30^\circ$ , (i)–(l)  $2\alpha = 60^\circ$  e (m)–(p)  $2\alpha = 90^\circ$ . A primeira e segunda colunas foram ilustradas para campo magnético  $\mu_B B/|J| = 0$  e a terceira e quarta colunas para campo magnético  $\mu_B B/|J| = 0.5$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

Figura 7.10: Produto da susceptibilidade powder vezes temperatura  $\chi_{\text{powder}}T$  em função da temperatura adimensional  $k_B T/|J|$  para os valores fixos de  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$  e  $g_2^z = g_2^x = 2$  e dois diferentes valores de campo magnético: (a)  $\mu_B B/|J| = 0$  e (b)  $\mu_B B/|J| = 0.5$ .

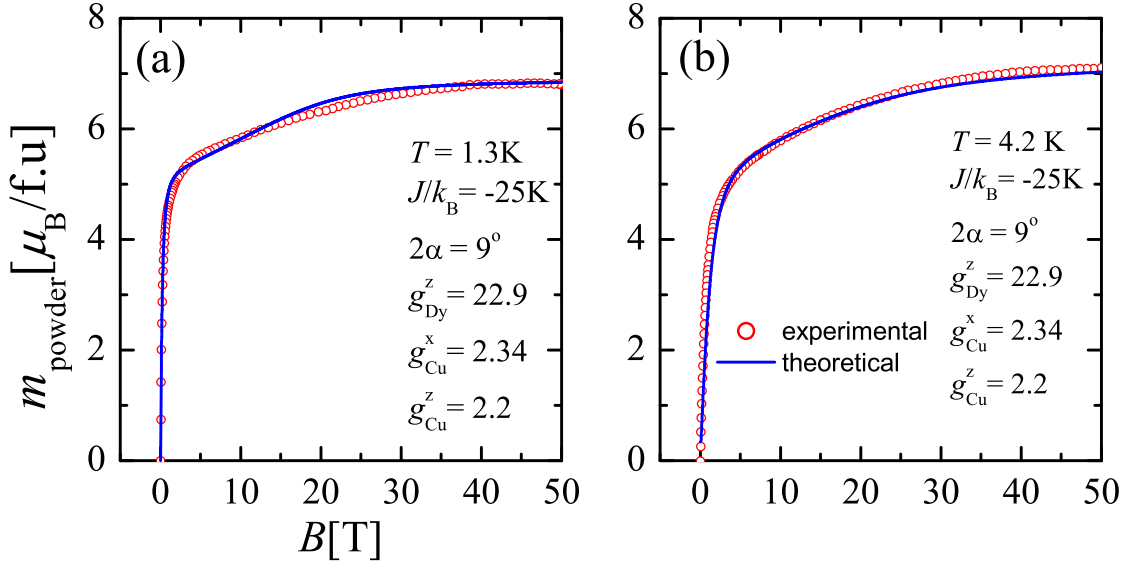


Fonte: Autora, 2018 [72].

oanal. Aparentemente, a componente transversal da susceptibilidade  $\chi_x T$  diminui ao diminuir a temperatura até desaparecer completamente à temperatura zero independente do ângulo  $\theta$  e do ângulo de inclinação  $2\alpha$ . Podemos concluir que o campo magnético não influencia significativamente as variações de temperatura da componente transversal  $\chi_x T$ , exceto para o caso especial com o ângulo de inclinação  $2\alpha = 90^\circ$ . Em contrapartida, o campo magnético basicamente possibilita variações de temperatura do produto da susceptibilidade longitudinal vezes a temperatura. Na verdade, a componente longitudinal  $\chi_z T$  mostra um declínio monótono após a diminuição da temperatura, até desaparecer para temperatura zero.

Por fim, discutiremos o comportamento térmico típico do produto da susceptibilidade vezes a temperatura por uma análise abrangente da susceptibilidade powder calculada a partir das componentes transversal e longitudinal de acordo com a Eq. (7.55) e (7.56), respectivamente. Podemos observar na Fig. 7.10(a) que o produto inicial da susceptibilidade powder vezes a temperatura (campo magnético zero) é mantido constante em uma faixa de temperatura relativamente ampla antes de exibir uma divergência pronunciada à baixa temperatura à medida que a temperatura vai para zero. Pode ser entendido facilmente a partir de uma comparação das Fig. 7.9 e 7.10(a) que a divergência da susceptibilidade powder decorre do comportamento relevante da componente longitudinal. Outra observação interessante é que o valor assintótico de alta temperatura do produto da susceptibilidade powder vezes a temperatura é menor quanto maior for o

Figura 7.11: Magnetização em função do campo magnético para a amostra em pó do composto Dy-Cu (círculos vermelhos) para dois diferentes valores de temperatura  $T = 1.3K$  e  $T = 4.2K$ . A linha azul representa o melhor fit teórico para os seguintes parâmetros:  $J/k_B = -25K$ ,  $g_{Dy}^z \equiv g_1^{z_1} = g_1 z_2 = 22.9$ ,  $g_{Cu}^x \equiv g_2^x = 2.34$ ,  $g_{Cu}^z \equiv g_2^z = 2.20$  e  $2\alpha = 9^\circ$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

ângulo de inclinação  $2\alpha$ . Ao que diz respeito à mudança com a temperatura da susceptibilidade powder no campo magnético finito, o produto da susceptibilidade powder vezes a temperatura diminui monotonicamente após a temperatura diminuir até desaparecer completamente à temperatura zero.

### 7.4.3 Dados experimentais

A fim de proporcionar uma compreensão mais profunda das propriedades magnéticas do polímero coordenado heterobimetálico Dy-cu [68], usaremos a solução exata da cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg composta por spins Ising e Heisenberg regularmente alternados. Vale lembrar que o complexo polimérico Dy-Cu envolvendo uma cadeia 1D de acoplamento de troca dos íons  $Dy^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ , enquanto que o comportamento magnético dos íons  $Dy^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  podem ser, a temperaturas suficientemente baixas, descritos por spins Ising e Heisenberg, respectivamente. Assim, o composto polimérico Dy-Cu proporciona a realização experimental da cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg com spins Ising e Heisenberg alternados regularmente. Também é bastante evidente a partir da Fig.(7.1) que duas orientações cristalograficamente desigualadas da coordenada poliedra do íon  $Dy^{3+}$  existem no composto Dy-Cu o que implica em dois eixos diferentes de anisotropia local dos spins Ising.



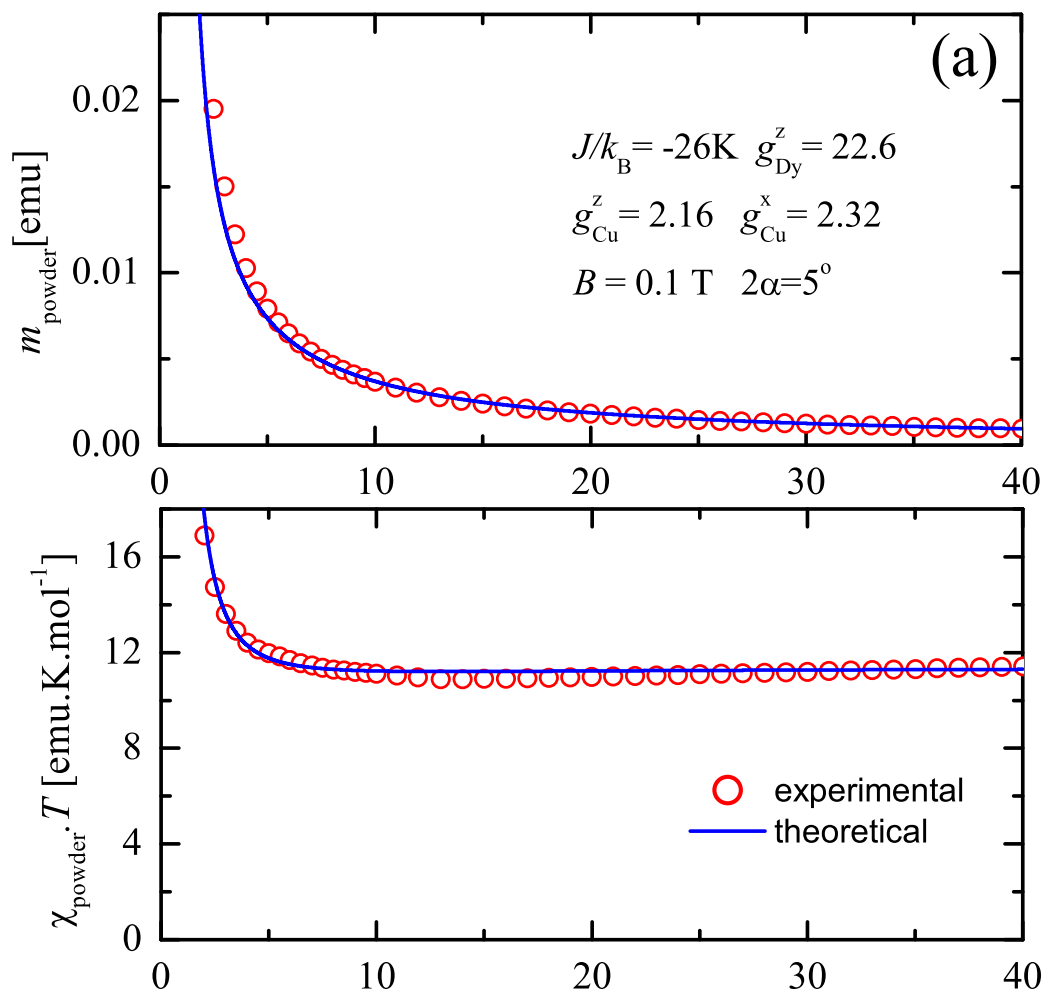
Os dados da magnetização de campo alto da amostra em pó do composto Dy-Cu são apresentados na Fig. 7.11, após a correção relevante para o paramagnetismo independente da temperatura (Van Vleck) feita de acordo com a Ref.[16], com a curva teórica de magnetização da cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg (Fig.7.2) composta de spins Ising e Heisenberg regularmente alternados. O melhor ajuste teórico indica uma natureza anti-ferromagnética do acoplamento de primeiros vizinhos entre os íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , que faz com que o composto polimérico Dy-Cu seja realizado experimentalmente de uma cadeia de spins clássica-quântica ferromagnética. O valor real do acoplamento de troca entre os íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$   $J/k_B = -1.7K$  é portanto muito menor que o relatado  $J/k_B = -25K$ , porque este último valor deve ser reduzido pelo fator 15 como o verdadeiro valor do momento angular total do íon  $\text{Dy}^{3+}$  é  $j = 15/2$ . Os valores estimados dos fatores  $g$  são também estão adequadamente próximos dos valores típicos  $g_{\text{Dy}} \approx 20$  e  $g_{\text{Cu}} \approx 2.2$  para os íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Vale ressaltar que o valor teórico do fator  $g$   $g_{\text{Dy}} = 20$  seria consistente com o momento magnético real do íon  $\text{Dy}^{3+}$  com momento angular total  $j = 15/2$  e valor de  $g$   $g = 4/3$  na medida em que seja efetivamente tratado como spin Ising.

Em seguida, os dados de magnetização de campo baixo e susceptibilidade vezes temperatura para uma amostra em pó do composto Dy-Cu são ilustradas na Fig. 7.12 em função da temperatura, junto com a previsão teórica obtida através da cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg (7.1). A magnetização mostra uma diminuição relativamente rápida ao aumentar a temperatura, enquanto que o ajuste teórico relevante está em uma concordância razoável com os respectivos dados experimentais para o conjunto de parâmetros que praticamente coincide com o relatado para a curva de magnetização de campo alto. O produto da susceptibilidade vezes a temperatura exibe uma diminuição rápida ao aumento da temperatura até atingir um valor quase constante acima de 10 K. Podemos notar, que um ajuste teórico plausível dos dados da susceptibilidade vezes a temperatura foi obtido para o mesmo conjunto de parâmetros de ajuste quanto ao da variação térmica da magnetização. Devemos enfatizar, no entanto, que a cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg de spins Ising e Heisenberg alternados regularmente é aplicável ao composto Dy-Cu apenas na faixa de baixas temperaturas  $T < 40$  K, onde o duplete de Kramers do íon  $\text{Dy}^{3+}$  é preenchido e correspondente com os spins Ising.

## 7.5 Conclusão

Motivados por alguns materiais reais, como o polímero Dy-Cu, estudamos os diagramas de fase do estado fundamental, o processo de magnetização e a susceptibilidade por célula unitária de uma cadeia de spin-1/2 com spins Ising e Heisenberg regularmente alternados. Assumimos dois diferentes eixos de anisotropia local e orientação arbitrária do campo magnético externo. Este modelo apresenta solução exata, e demonstramos um rico diagrama de fase que inclui duas fases spin Ising ferromagnéticas CIF e duas fases

Figura 7.12: Magnetização e susceptibilidade vezes temperatura em função da temperatura adimensional para a amostra em pó do composto Dy-Cu (círculos vermelhos) para campo magnético pequeno  $B = 0.1\text{T}$ . A linha azul representa o melhor fit teórico obtido para a cadeia Ising-Heisenberg, para os seguintes valores:  $J/k_B = -26\text{K}$ ,  $g_{Dy}^z \equiv g_1^{z_1} = g_1 z_2 = 22.6$ ,  $g_{Cu}^z \equiv g_2^z = 2.16$ ,  $g_{Cu}^x \equiv g_2^x = 2.32$  e  $2\alpha = 5^\circ$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

spin Ising antiferromagnéticas CIA. O modelo exibe algumas propriedades peculiares, tal qual, pontos degenerados com entropia residual por spin Heisenberg. Há pontos no espaço de parâmetros com degenerescência nos spins Ising e Heisenberg com entropia residual de  $\mathcal{S} = \ln(2)$ , e pontos com entropia residual de  $\mathcal{S} = \frac{1}{2} \ln((\sqrt{5} + 3)/2)$  quando a orientação relativa dos spins Ising são degenerados. O diagrama de fases também exibe uma linha que tem entropia residual de  $\mathcal{S} = \ln(2)/2$  ao longo do qual os estados dos spins Ising são dados por sub-redes degeneradas. O processo de magnetização é revelado, exibindo platôs da magnetização. Devido ao ângulo de inclinação dos spins Ising e dos fatores  $g$  distintos dos spins Ising e Heisenberg, o vetor magnetização não é totalmente alinhado ao longo da direção do campo magnético externo.

A cadeia spin-1/2 Ising-Heisenberg revela uma notável diversidade de curvas de magnetização a temperatura zero, que podem incluir platôs de magnetização e saltos, quase-platôs ou mesmo dependência suave da magnetização no campo magnético externo dependendo da orientação relativa do campo magnético aplicado em relação aos eixos de anisotropia locais. Além disso, verificou-se que a média sobre todas as orientações espaciais do campo magnético geralmente provoca alisamento de curvas de magnetização a temperatura zero das amostras em pó devido a flutuações quânticas locais, que imitam, em certos aspectos, o efeito das flutuações térmicas reforçadas pelo aumento temperatura.

Constatou-se de forma convincente que a cadeia de spin-1/2 Ising-Heisenberg de spins Ising e Heisenberg regularmente alternados elucidada o comportamento magnético de baixa temperatura do polímero de coordenadas Dy-Cu, o que proporciona uma excelente realização experimental de uma cadeia de spins ferrimagnética clássica-quântica. Portanto, é altamente desejável investigar a dependência angular do processo de magnetização a baixa temperatura em uma amostra de um único cristal do composto de coordenada Dy-Cu, que infelizmente ainda não está disponível. A preparação da amostra de um único cristal do composto polimérico Dy-Cu representa assim uma tarefa desafiadora em vista dos testes experimentais das descobertas mais interessantes apresentadas neste trabalho.

## 8

# Conclusões e perspectivas

O magnetismo é uma das áreas mais fascinantes da Física, e dentro desta, escolhemos os sistemas de baixa dimensionalidade. Podemos descrever materiais reais com sistemas de spins e, assim, investigar suas propriedades magnéticas e termodinâmicas. Nesta tese de doutorado, primeiramente fizemos uma breve revisão teórica das propriedades de materiais magnéticos, seguida por modelos de spins e uma discussão sobre emaranhamento quântico.

No capítulo 5, apresentamos o estudo de uma cadeia diamante híbrida com spins Ising localizados e elétrons móveis com um campo magnético aplicado ao longo do eixo  $z$ . Analisamos esse modelo tanto para o mesmo fator  $g$  de Landé dos spins Ising e elétrons, quanto para seus fatores  $g$  de Landé diferentes. Este modelo apresenta solução analítica exata. Investigamos os diagramas de fase do estado fundamental, onde estes apresentam duas fases clássicas (SPA e FRI) e uma fase quântica (UPA). Analisamos as magnetizações por spin e total por célula unitária do sistema, bem como, as funções de correlação e a frustração do spin. Demos foco ao emaranhamento quântico do sistema apresentando resultados interessantes, onde há o surgimento de emaranhamento quântico nas fases clássicas com o aumento de temperatura, próximo à fronteira de transição de fase com o estado fundamental UPA.

No capítulo 6, investigamos uma cadeia tipo diamante de spin-1/2 Ising-Heisenberg distorcida com interação de segundos vizinhos entre os spins nodais Ising e com um campo magnético externo aplicado ao longo do eixo  $z$ . Este modelo foi resolvido exatamente através da técnica de matriz transferência. Analisamos os diagramas de fase à temperatura zero, e no diagrama de fase da figura (6.3), ilustramos este para as constantes de acoplamento do mineral natural azurita. Investigamos o emaranhamento quântico através da concorrência onde esta apresenta reentrância com o aumento de temperatura. Mostramos que o emaranhamento no mineral azurita é bastante insensível com o aumento de temperatura, chegando a aproximadamente 30 K, quando o sistema está sujeito a um campo magnético.

No capítulo 7, analisamos um composto polimérico coordenado heterobimetálicas Dy-Cu que foi descrito por uma cadeia de spins regularmente alternados Ising-Heisenberg.

Neste modelo consideramos dois diferentes eixos de anisotropia local dos spins Ising e um campo magnético externo aplicado, cuja a orientação espacial é dada pelo ângulo  $\theta$ . Resolvemos exatamente este modelo e analisamos seus diagramas de fase do estado fundamental, onde estes apresentam duas fases ferromagnéticas e duas fases antiferromagnéticas. Foram analisadas as propriedades da magnetização a temperatura zero e diferente de zero, tal como a susceptibilidade magnética. O grande foco deste trabalho foi o ajuste das curvas de magnetização e susceptibilidade com os dados experimentais a baixas temperaturas, obtendo ótimos resultados para os ajustes e demonstrando que podemos descrever o polímero de coordenada Dy-Cu através de uma cadeia de spins Ising-Heisenberg regularmente alternados.

Embora os modelos exatamente solúveis (clássico-quântico) possam descrever, em grande parte, materiais magnéticos reais, os modelos quânticos descrevem os materiais magnéticos com melhor precisão. Porém estes não apresentam soluções exatas, apenas para casos muito específicos. Em trabalhos futuros, pretendemos explorar modelos totalmente quânticos que apresentam apenas soluções numéricas para avaliar como características quânticas adicionais impactam na acurácia da descrição do comportamento termodinâmico desta classe de materiais magnéticos unidimensionais.

# REFERÊNCIAS

- [1] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1ed. edition, 2010.
- [2] D. C. Mattis. *The Theory of Magnetism I*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1932.
- [3] S. Blundell. *Magnetism in Condense Matter*. Oxford University, New York, 1ed. edition, 2001.
- [4] E. Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31:253–258, February 1925.
- [5] R. J. Baxter. *Exactly solved models in Statistical Mechanics*. Academic Press, New York, 1ed. edition, 1982.
- [6] S. R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. EDUSP, São Paulo, 3ed. edition, 2013.
- [7] C. Domb and M. S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Academic Press, New York, 1ed. edition, 1972.
- [8] J. P. Casquilho and P. I. Teixeira. *Introdução à Física Estatística*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 1ed. edition, 2012.
- [9] W. Nolting and A. Ramakanth. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer, New York, 2009.
- [10] Y. Yeo. Studying the thermally entangled state of a three-qubit Heisenberg XX ring via quantum teleportation. *Physical Review A*, 68:022316, August 2003.
- [11] M. C. Arnesen, S. Bose, and V. Vedral. Natural thermal and magnetic entanglement in the 1D Heisenberg model. *Physical Review Letters*, 87:017901, June 2001.
- [12] X. Wang. Threshold temperature for pairwise and many-particle thermal entanglement in the isotropic Heisenberg model. *Physical Review A*, 66:044305, October 2002.
- [13] J. Strecka L. Canova and M. Jascur. Geometric frustration in the class of exactly solvable Ising–Heisenberg diamond chains. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(20):4967, May 2006.
- [14] B.M. Lisnii. Spin-1/2 asymmetric diamond ising-heisenberg chain. *Ukrainian Journal of Physics*, 56(11):1237, 2011.

- [15] B. Lisnyi and J. Strecka. Exact results for a generalized spin-1/2 Ising–Heisenberg diamond chain with the second-neighbor interaction between nodal spins. *Physica Status Solidi B*, 251:1083, April 2014.
- [16] J. S. Valverde, O. Rojas, and S. M. de Souza. Phase diagram of the asymmetric tetrahedral Ising–Heisenberg chain. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34):345208, August 2008.
- [17] O. Rojas, M. Rojas, N. S. Ananikian, and S. M. de Souza. Thermal entanglement in an exactly solvable Ising-XXZ diamond chain structure. *Physical Review A*, 86(4):42330–42338, October 2012.
- [18] L. Canová, J. Strecka, and T. Lucivjanský. Exact solution of the mixed spin-1/2 and spin- $S$  Ising-Heisenberg diamond chain. *Condensed Matter Physics*, 12(3):353–368, 2009.
- [19] D. Antonosyna, S. Bellucci, and V. Ohanyan. Exactly solved Ising-Heisenberg chain with triangular  $XXZ$ -Heisenberg plaquettes. *Physical Review B*, 79:014432, January 2009.
- [20] O. Rojas, S. M. de Souza, V. Ohanyan, and M. Krurshudyan. Exactly solved mixed-spin Ising-Heisenberg diamond chain with biquadratic interactions and single-ion anisotropy. *Physical Review B*, 83:094430, March 2011.
- [21] M. E. Fisher. Transformation of Ising Models. *Physical Review*, 113(4):969, February 1959.
- [22] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra. Magnetization plateau in diamond chains with delocalized interstitial spins. *Physical Review B*, 77:024402, January 2008.
- [23] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra. Magnetocaloric effect in kinetically frustrated diamond chains. *Physical Review B*, 79:054427, February 2009.
- [24] J. Torrico, M. Rojas, S. M. de Souza, Onofre Rojas, and N. S. Ananikian. Pairwise thermal entanglement in the Ising-XYZ diamond chain structure in an external magnetic field. *Europhysics Letters*, 108(5):50007, December 2014.
- [25] O. Rojas and S. M. de Souza. Direct algebraic mapping transformation for decorated spins model. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 44(24):245001, May 2011.
- [26] M. S. S. Pereira. *Platô na magnetização e Efeito Magnetocalórico na cadeia diamante cineticamente frustrada*. Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Dissertação, 2008.
- [27] F. D. Barboza. *Propriedades termodinâmicas e emaranhamento quântico de um modelo para compostos magnéticos heterotrimetálicos*. Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Dissertação, 2017.
- [28] R. C. P. Carvalho. *Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos*. Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Tese, 2016.

- [29] J. Torrico Ferreira. *Emaranhamento Térmico e Efeito Magnetocalórico do Modelo Ising-Xyz de Estrutura Tipo Diamante*. Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, Dissertação, 2014.
- [30] J. M. F. Bassalo and Caruso. *Einstein*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 1ed. edition, 2013.
- [31] E. Schrodinger. *Discussion of probability relations between separated systems*. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge, 1935.
- [32] J. S. Bell. *Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2ed. edition, 2004.
- [33] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh, and V. Cedral. Entanglement in many-body systems. *Reviews of Modern Physical*, 80:517, May 2008.
- [34] O. Guhne and G. Tóth. Entanglement detection. *Physical Reports*, 474:1–75, April 2009.
- [35] M. A. Nielsen and I. L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 1ed. edition, 2000.
- [36] D. F. Styer. *Statistical Mechanics*. Departament Of Physics and Astronomy Oberlin College, 1ed. edition, 2007.
- [37] <http://wps.prenhall.com/> e <http://midia.atp.usp.br/>.
- [38] I. S. Oliveira and V. L. B. Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2ed. edition, 2011.
- [39] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila. *Introduction to Frustrated Magnetism: materials, experiments, theory*. Springer, Berlin, 1ed. edition, 2011.
- [40] N. A. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Combridge University Press, 1ed. edition, 2010.
- [41] F. F. Braz. *Transformação decoração-iteração para modelos quânticos de spin Ising-Heisenberg*. Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, Dissertação, 2016.
- [42] H. T. Diep. *Frustrated spin systems*. Hackensack: World Scientific, 1ed. edition, 2004.
- [43] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*, 47:777–779, May 1935.
- [44] J. L. Basdevant and J. Dalibart. *Quantum Mechanics*. Springer, Berlin, 1ed. edition, 2002.
- [45] M. R. Pahlavani. *Mensurements in quantum mechanics*. Zagreb: InTech, 1ed. edition, 2012.
- [46] C. Choen-Tanooudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum mechanics*. Hermann, 2005.



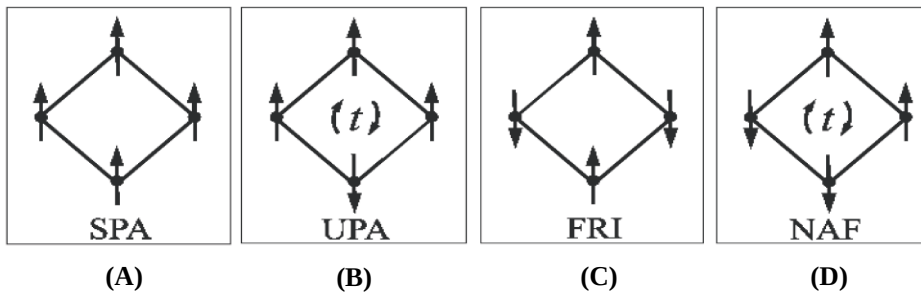
- [47] Nerses Ananikian, Hrachya Lazaryan, and Mikayel Nalbandyan. Magnetic and quantum entanglement properties of the distorted diamond chain model for azurite. *The European Physical Journal B*, 85:223, July 2012.
- [48] S. Hill and W. K. Wootters. Entanglement of a Pair of Quantum Bits. *Physical Review Letters*, 78:5022, June 1997.
- [49] A. Uhlmann. Fidelity and concurrence of conjugated states. *Physical Review A*, 62:032307, August 2000.
- [50] W. K. Wootters. Entanglement of Formation of an Arbitrary State of Two qubits. *Physical Review Letters*, 80:2245, March 1998.
- [51] W. K. Wootters. Entanglement of formation and concurrence. *Quantum Information and Computation*, 1(1):27–44, 2001.
- [52] J. Torrico, M. Rojas, M. S. S. Pereira, J. Strecka, and M. L. Lyra. Spin frustration and fermionic entanglement in an exactly solved hybrid diamonds chain with the localized Ising spins and mobile electrons. *Physical Review B*, 93:014428, January 2016.
- [53] J. Torrico, M. S. S. Pereira, J. Strecka, and M. L. Lyra. A couple spin-electron diamond chain with different Landé g-factor of localized Ising spins and mobile electron. *Acta Physica Polonica A*, 132(1):140, July 2017.
- [54] S. Bellucci and V. Ohanyan. Correlation functions in one-dimensional spin lattices with Ising and Heisenberg bonds. *Europe Physical Journal B*, 86:446, November 2013.
- [55] R. J. V. dos Santos and M. L. Lyra. Temperature-dependent "frustration" a thermodynamic rather than a topological effect. *Physica A*, 182:133–144, March 1992.
- [56] D. Shu-Sa and G. Shi-Jian. Fermionic Concurrence in the Extended Hubbard Model. *Chinese Physical Letters*, 22(4):804, 2005.
- [57] O. Rojas, M. Rojas, S. M. de Souza, J. Torrico, J. Strecka, and M. L. Lyra. Thermal entanglement in a spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain with the second-neighbor interaction between nodal Ising spins. *Physica A*, 486:367–377, November 2017.
- [58] H. Jeschke, I. Opahle, H. Kandpal, R. Valentí, H. Das, T. Saha-Dasgupta, O. Janson, H. Rosner, A. Bruhl, B. Wolf, M. Lang, J. Richter, S. Hu, X. Wang, R. Peters, T. Pruschke, and A. Honecker. Multistep Approach to Microscopic Models for Frustrated Quantum Magnets: The Case of the Natural Mineral Azurite. *Physical Review Letters*, 106:217201, May 2011.
- [59] A. Honecker and A. Lauchli. Frustrated trimer chain model and  $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$  in a magnetic field. *Physical Review B*, 63:174407, April 2001.
- [60] I Syozi. The Statistics of Honeycomb and Triangular Lattice. *Progress of Theoretical Physics*, 5:341–351, May 1950.
- [61] O. Rojas, J. S. Valverde, and S. M. de Souza. Generalized transformation for decorated spin models. *Progress of Theoretical Physics*, 388:1419–1430, April 2009.

- [62] J. Strecka, O. Rojas, T. Verkholyak, and M. L. Lyra. Magnetization process, bipartite entanglement, and enhanced magnetocaloric effect of the exactly solved spin-1/2 Ising-Heisenberg tetrahedral chain. *Physical Review E*, 89:022143, February 2014.
- [63] S. Morrison and A. S. Parkins. Dynamical Quantum Phase Transitions in the Dissipative Lipkin-Meshkov-Glick Model with Proposed Realization in Optical Cavity QED. *Physical Review Letters*, 100:040403, January 2008.
- [64] J. Strecka, L. Gálisová, and O. Derzhko. Ground-State Properties of the Spin-1/2 Heisenberg-Ising Bond Alternating Chain with Dzyaloshinskii-Moriya Interaction. *Acta Physica Polonica A*, 118(5):742, November 2010.
- [65] W. Van den Heuvel and L.F. Chibotaru. Dysprosium-based experimental representatives of an Ising-Heisenberg chain and a decorated Ising ring. *Physical Review B*, 82:174436, November 2010.
- [66] S. Bellucci, V. Ohanyan, and O. Rojas. Magnetization non-rational quasi-plateau and spatially modulated spin order in the model of the single-chain magnet,  $[(\text{CuL})_2\text{DyMo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Europhysics Letters*, 105(4):47012, March 2014.
- [67] S. Sahoo, J. P. Sutter, and S. Ramasesha. Study of Low Temperature Magnetic Properties of a Single Chain Magnet with Alternate Isotropic and Non-collinear Anisotropic Units. *Journal of Statistical Physics*, 147:181, April 2012.
- [68] G. Calvez, K. Bernota, O. Guillou, C. Daugebonne, A. Caneschi, and N. Mahéa. Sterically-induced synthesis of 3d-4f one-dimensional compounds: A new route towards 3d-4f single chain magnets. *Inorganica Chimica Acta*, 361:3997, October 2008.
- [69] J. Strecka, M. Hagiwara, Y. Han, T. Kida, Z. Honda, and M. Ikeda. Ferrimagnetic spin-1/2 chain of alternating Ising and Heisenberg spins in arbitrarily oriented magnetic field. *Condensed Matter Physics*, 15(4):43002:1-11, 2012.
- [70] Y. Han, T. Kida, M. Ikeda, and M. Hagiwara. High-field magnetization of a bimetallic ferrimagnetic chain with alternating Ising and Heisenberg spins. *Journal of the Korean Physical Society*, 62(12):2050-2053, June 2013.
- [71] M. Rojas, S.M. de Souza, and O. Rojas. Rise of pairwise thermal entanglement for an alternating Ising and Heisenberg spin chain in an arbitrarily oriented magnetic field. *Physical Review A*, 89:032336, March 2014.
- [72] J. Torrico, J. Strečka, M. Hagiwara, O. Rojas, S.M. de Souza, Y. Han, Z. Honda, and M.L. Lyra. Heterobimetallic Dy-Cu coordination compound as a classical-quantum ferrimagnetic chain of regularly alternating Ising and Heisenberg spins. *JMMM*, 460:368, August 2018.
- [73] J. Torrico, M. L. Lyra, O. Rojas, S. M. de Souza, and J. Strecka. Effect of the Canting of Local Anisotropy Axes on Ground-State Properties of a Ferrimagnetic Chain with Regularly Alternating Ising and Heisenberg Spins. *Acta Physica Polonica A*, 131(4):621, April 2017.
- [74] W. G. Yin, C. R. Roth, and A. M. Tsvelik. Spin Frustration and a ‘Half Fire, Half Ice’ Critical Point from Nonuniform g-Factors. 2015.

## Apêndice A

### Ponto triplo altamente degenerado

Figura A.1: Configurações das plaquetas no ponto triplo altamente degenerado com a coordenada  $h/J = 4$  e  $t/J = 2$ : (a) estado degenerado paramagnético (SPA) com os spins intersticiais e nodais paralelos ao campo magnético externo; (b) estado paramagnético insaturado (UPA) com os spins nodais paralelos ao campo magnético externo e os elétrons intersticiais antiparalelos entre si e estando uns com os outros em um estado emaranhado; (c) estado ferrimagnético (FRI) com os spins nodais antiparalelos ao campo magnético externo e os spins intersticiais paralelos ao campo magnético externo; (d) estado antiferromagnético nodal (NAF) com os spins nodais antiparalelos com respeito um ao outro e os spins intersticiais paralelos ao campo magnético externo.



Fonte: Autora, 2016 [52]

No ponto de coexistência entre as fases SPA, FRI e UPA, suas configurações correspondentes em uma plaqueta também estão degeneradas com uma fase nodal antiferromagnética (NAF); portanto, no estado fundamental, as células com quaisquer uma destas configurações aceitas (veja Fig. 10). No entanto, as células NAF só aparece em pares e as células FRI apenas podem ser colocadas entre elas. Definindo  $N_{SPA}$ ,  $N_{UPA}$ ,  $N_{FRI}$ , e  $N_{NAF}$  como o número de células em cada configuração ( $N = N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF}$ ) o número de possíveis maneiras de distribuir, em sequência, ao longo da cadeia pode ser escrita como:

$$\Omega = \frac{(N_{SPA} + N_{UPA})! \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right)! \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right)!}{N_{SPA}! N_{UPA}! (N_{SPA} + N_{UPA})! \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right)! \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right)! N_{FRI}!}, \quad (\text{A.1})$$

onde os primeiros cálculos da fração para as permutações distintas entre as células  $SPA$  e  $UPA$ , os seguintes cálculos da fração para o número de maneiras de dímero NAF e células paramagnéticas (quer  $SPA$  ou  $UPA$ ) podem ser arranjados, e a última corresponde ao número de maneiras possíveis células FRI pode ser distribuído entre dímero NAF. A fração real da célula em cada configuração é encontrada através da maximização  $\Omega$ , para isso vamos usar o multiplicador de Lagrange, que é dado por:

$$\chi_{(N_{SPA}+N_{UPA}+N_{FRI}+N_{NAF},\alpha)} = \ln \Omega + \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N), \quad (\text{A.2})$$

onde,

$$\begin{aligned} \ln \Omega = & \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right)! + \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right)! + \\ & - \ln(N_{SPA}!) - \ln(N_{UPA}!) - \ln(N_{FRI}!) + \\ & - \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right)! - \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right)!, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

utilizando o método de Stirling, chegamos ao resultado:

$$\begin{aligned} \ln \Omega = & \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) + \\ & + \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) - (N_{SPA}) \ln(N_{SPA}) + \\ & - (N_{UPA}) \ln(N_{UPA}) - (N_{FRI}) \ln(N_{FRI}) - (N_{NAF}) \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

substituindo a Eq.A.5 na Eq.A.2, obtemos:

$$\begin{aligned} \chi_{(N,\alpha)} = & \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) + \\ & + \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) - (N_{SPA}) \ln(N_{SPA}) + \\ & - (N_{UPA}) \ln(N_{UPA}) - (N_{FRI}) \ln(N_{FRI}) - (N_{NAF}) \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right) + \\ & + \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Derivando a Eq.A.6 em função de cada número de células em cada configuração, obtemos quatro equações:

$$\frac{\partial \chi(N, \alpha)}{N_{SPA}} = \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) - \ln(N_{SPA}) + \quad (A.6)$$

$$+ \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N),$$

$$\frac{\partial \chi(N, \alpha)}{N_{UPA}} = \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) - \ln(N_{UPA}) + \quad (A.7)$$

$$+ \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N),$$

$$\frac{\partial \chi(N, \alpha)}{N_{FRI}} = \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) - \ln(N_{FRI}) + \quad (A.8)$$

$$+ \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N),$$

$$\frac{\partial \chi(N, \alpha)}{N_{NAF}} = \frac{1}{2} \ln \left( N_{SPA} + N_{UPA} + \frac{N_{NAF}}{2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} + N_{FRI} \right) + \quad (A.9)$$

$$- \ln \left( \frac{N_{NAF}}{2} \right) + \alpha (N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF} - N).$$

Após algumas substituições e manipulação com as Eqs.(A.7), (A.8), (A.9), (A.10) e que  $N = N_{SPA} + N_{UPA} + N_{FRI} + N_{NAF}$ , encontramos:

$$\frac{N_{SPA}}{N} = \frac{5 - \sqrt{5}}{10}, \quad (A.10)$$

$$\frac{N_{UPA}}{N} = \frac{5 - \sqrt{5}}{10}, \quad (A.11)$$

$$\frac{N_{FRI}}{N} = \frac{10 - 4\sqrt{5}}{10}, \quad (A.12)$$

$$\frac{N_{NAF}}{N} = \frac{-10 + 6\sqrt{5}}{10}. \quad (A.13)$$

Os valores de magnetização dos sítios nodais e intersticiais, bem como as funções de correlação relevantes em cada configuração, estão resumidos na tabela I. A média adequada destas quantidades, ponderada tendo em conta a fração relativa de célula em cada configuração, fornece os valores comunicados no texto principal na coexistência do ponto triplo  $h/J = 4$  e  $t/J = 2$ .

Tabela A.1: Fração de célula  $N_x/N$  (X=SPA, UPA, FRI, NAF) em cada configuração de célula no ponto de coexistência das fases ( $h/J = 4$ ,  $t/J = 2$ ). Os valores correspondentes da magnetização notal  $M_\sigma$ , magnetização intersticial  $M_S$ , correlação entre os spins nodais e intersticiais  $\langle \sigma_i^z, S_{i1}^z \rangle$ , correlação entre a componente  $z$  do spin nos sítios intersticiais  $\langle S_{i1}^z, S_{i2}^z \rangle$ , e entre a componente  $x$  do spin  $\langle S_{i1}^x, S_{i2}^x \rangle$  também são mostradas. Sua média ponderada fornece os valores reportados no texto principal.

Plaquetas	$N_x/N$	$M_\sigma$	$M_S$	$\langle \sigma_i^z, S_{i1}^z \rangle$	$\langle S_{i1}^z, S_{i2}^z \rangle$	$\langle S_{i1}^x, S_{i2}^x \rangle$
SPA	$\frac{5-\sqrt{5}}{10}$	1	1	1	1	0
UPA	$\frac{5-\sqrt{5}}{10}$	1	0	0	-1/2	1/2
FRI	$\frac{10-4\sqrt{5}}{10}$	-1	1	-1	1	0
NAF	$\frac{-10+6\sqrt{5}}{10}$	0	1	0	1	0

## Apêndice B

### Concorrência quântica

As médias térmicas relevantes de quantidades associadas a um par de elétrons intersticiais podem ser obtidas em função da matriz densidade reduzida adequada. Começamos por definir o operador auxiliar associado aos autoestados de um par de elétrons intersticiais [25]:

$$\varrho(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})} |\varphi_{ij}\rangle \langle \varphi_{ij}| \quad (\text{B.1})$$

que depende da orientação do spin na vizinhança do spin Ising. Os elementos da matriz densidade reduzida podem ser obtidos pelo traço para todos os spins Ising e elétrons intersticiais, exceto aqueles de uma dada plaqueta. Pode-se demonstrar diretamente que os elementos da matriz densidade reduzida podem ser colocados na forma:

$$\begin{aligned} \rho_{k,l} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \sum_{\{\sigma\}} (\omega(\sigma_1, \sigma_2) \dots \omega(\sigma_{r-1}, \sigma_r) \varrho_{k,l}(\sigma_r + \sigma_{r+1}) \times \omega(\sigma_{r+1}, \sigma_{r+2}) \dots \omega(\sigma_N, \sigma_1)) \\ \rho_{k,l} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr} (\mathbf{P}_{k,l} \mathbf{W}^{N-1}), \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde introduzimos a matriz:

$$\mathbf{P}_{k,l} = \begin{pmatrix} \varrho_{k,l}(2) & \varrho_{k,l}(0) \\ \varrho_{k,l}(0) & \varrho_{k,l}(-2) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.3})$$

e os índices  $k$  e  $l$  vão de 1 a 6 de acordo com os estados possíveis dos sítios intersticiais  $|\uparrow, \uparrow\rangle_i, |\downarrow, \downarrow\rangle_i, |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i, |\uparrow, \downarrow\rangle_i, |0, \uparrow\downarrow\rangle_i$  e  $|\downarrow, \uparrow\rangle_i$ .

Ao explorar a transformação unitária que diagonaliza a matriz transferência  $\omega$  (ver texto principal), os elementos da matriz densidade resultam em:

$$\rho_{k,l} = \frac{\varrho_{k,l}(2) + \varrho_{k,l}(-2)}{2\lambda_+} + \frac{2\varrho_{k,l}(0)\omega(0)}{Q\lambda_+} + \frac{[\varrho_{k,l}(2) - \varrho_{k,l}(-2)] [\omega(2) - \omega(-2)]}{2Q\lambda_+}. \quad (\text{B.4})$$

Com a função dos elementos da matriz densidade reduzida, pode-se obter as médias termodinâmicas:

$$\begin{aligned} \langle c_{i1,\uparrow}^\dagger, c_{i2,\uparrow} \rangle &= 2\rho_{5,4} \\ \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle &= \rho_{1,1} \\ \langle n_{i1,\uparrow} \rangle &= \rho_{1,1} + 2\rho_{3,3} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

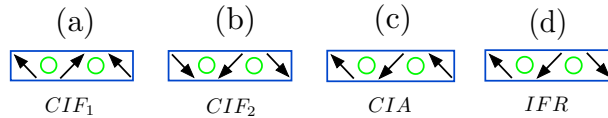
onde foram utilizadas as identidades  $\rho_{5,4} = \rho_{6,3}$  e  $\rho_{3,3} = \rho_{4,4}$ . A partir das expressões acima, a concorrência quântica pode ser explicitamente escrita como:

$$\mathcal{C} = \max \left\{ 0, 4\rho_{5,4} - 2\sqrt{\rho_{1,1}(1 - \rho_{1,1} - 4\rho_{3,3})} \right\}. \quad (\text{B.6})$$

# Apêndice C

## Entropia residual

Figura C.1: Possível configuração dos estados das fases da cadeia alternada de spin Ising e Heisenberg. (a) Representa a fase spin Ising ferromagnética  $CIF_1$ . (b) A fase spin Ising ferromagnética  $CIF_2$ . (c) Representa a fase spin Ising antiferromagnética  $CIA_1$ . E (d) a fase spin Ising frustrada  $IFR$ . Apenas há mudança nos spins de Ising nessa configuração, portanto, os denotamos os spins Heisenberg com um círculo dado por  $|\psi_1^-\rangle$  e  $|\psi_2^-\rangle$ .



Fonte: Autora, 2018 [72].

Para discutir o ponto de frustração da cadeia de spin alternado Ising e Heisenberg, analisamos as possíveis configurações da figura C.1. (a) Representa a fase spin Ising ferromagnética  $CIF_1$ , considerando um número de configurações igual  $N_a$ . Vale a pena mencionar que apenas o spin Ising muda de configuração, enquanto que para o círculo denotamos os spins Heisenberg sempre como  $|\psi_1^-\rangle$  e  $|\psi_2^-\rangle$ . (b) Denotamos a fase spin Ising ferromagnética  $CIF_2$ , considerando um número  $N_b$  de configurações. (c) Representamos a fase spin Ising ferromagnética  $CIA$ , assumindo um número  $N_c$  de configurações. E (d) representamos o spin Ising frustrado  $IFR$ , para um número de configurações  $N_d$ .

Para um número de possíveis configurações  $N$ , o número de possíveis estados são:

$$\Omega = \frac{(N_a + N_c)! \left(\frac{N_d}{2} + N_b\right)! \left(N_a + N_c + \frac{N_d}{2}\right)!}{N_a! N_c! N_b! \left(\frac{N_d}{2}\right)! (N_a + N_c)! \left(\frac{N_d}{2}\right)!}, \quad (\text{C.1})$$

onde  $N = N_a + N_b + N_c + N_d$ . Encontrando o número de estados para cada configuração, usando o multiplicador de Lagrange:

$$\chi(n) = \ln(\Omega) + \xi(g(n) - N). \quad (\text{C.2})$$

Portanto, substituindo (C.1) em (C.2), levando  $\ln$  e usando a aproximação de Stirling. Tomando a derivada dessa equação, em relação a  $N_a$ , bem como em relação a  $N_b$ ,



$N_c$  e  $N_d$ , obtemos 4 equações algébricas. Além disso, assumindo que cada uma das quatro equações são iguais à zero, temos um sistema consistente de equações que podem ser resolvidas de forma direta, portanto, após algumas manipulações algébricas (já obtidas no Apêndice A) temos:

$$N_a = \frac{(5 - \sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{C.3})$$

$$N_b = \frac{(10 - 4\sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{C.4})$$

$$N_c = \frac{(5 - \sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{C.5})$$

$$N_d = \frac{(-10 + 6\sqrt{5})}{10} N. \quad (\text{C.6})$$

Usando o resultado (C.3), (C.4), (C.5) e (C.6), podemos substituir na equação C.1, e depois de algumas manipulações algébricas podemos reduzir  $\Omega = \left(\frac{\sqrt{5}+3}{2}\right)^N$  apenas em termos de  $N$ . Assim sendo, A entropia residual  $S = \frac{1}{2N} \ln(\Omega)$  é simplesmente dada por:

$$S = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\sqrt{5} + 3}{2}\right). \quad (\text{C.7})$$

Essa entropia residual é ilustrada no diagrama de fase pelo diamante azul.

## Apêndice D

### Artigos publicados

# Spin frustration and fermionic entanglement in an exactly solved hybrid diamond chain with localized Ising spins and mobile electrons

J. Torrico,<sup>1</sup> M. Rojas,<sup>2</sup> M. S. S. Pereira,<sup>1</sup> J. Strečka,<sup>3</sup> and M. L. Lyra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, Alagoas, Brazil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brazil*

<sup>3</sup>*Department of Theoretical Physics and Astrophysics, Faculty of Science, P. J. Šafárik University, Park Angelinum 9, 040 01 Košice, Slovak Republic*

(Received 3 September 2015; revised manuscript received 27 November 2015; published 19 January 2016)

The strongly correlated spin-electron system on a diamond chain containing localized Ising spins on its nodal lattice sites and mobile electrons on its interstitial sites is exactly solved in a magnetic field using the transfer-matrix method. We have investigated in detail all available ground states, the magnetization processes, the spin-spin correlation functions around an elementary plaquette, fermionic quantum concurrence, and spin frustration. It is shown that the fermionic entanglement between mobile electrons hopping on interstitial sites and the kinetically induced spin frustration are closely related yet independent phenomena. In the ground state, quantum entanglement only appears within a frustrated unsaturated paramagnetic phase, while thermal fluctuations can promote some degree of quantum entanglement above the nonfrustrated ground states with saturated paramagnetic or classical ferrimagnetic spin arrangements.

DOI: [10.1103/PhysRevB.93.014428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014428)

## I. INTRODUCTION

The entanglement of physical states unveils the presence of nonlocal correlations in quantum spin systems that have no classical counterpart [1–3]. Recently, the theoretical and experimental study of quantum entanglement has been put forward by a possibility of information processing at the quantum level [4]. The generation and manipulation of entangled states are fundamental in quantum information processes such as quantum computation [5], teleportation [6,7], cloning of quantum states [8], and quantum cryptography [9]. Along this direction, condensed matter systems play a central role in the study of quantum entanglement, because several quantum devices have been proposed on the basis of solid-state systems. It has been demonstrated that quantum entanglement can affect the low-temperature behavior of macroscopic properties, such as the magnetic susceptibility and specific heat [10–13]. This fact has raised interest in exploring the relation between quantum entanglement and thermodynamic macroscopic observables [14].

Within the above scenario, quantum spin chains serve as ideal model systems in studies of entanglement signatures [15–17]. In particular, it has been shown that quantum entanglement exhibits a characteristic scaling behavior in the vicinity of the quantum critical point present in a class of one-dimensional quantum spin systems [18]. This feature has opened a new perspective on the description of quantum phase transitions [19–21] and resulted in the introduction of new quantities to measure the degree of quantum entanglement, such as quantum concurrence [22,23].

The quantum Heisenberg spin chain is the prototype model used to search for entanglement signatures in the thermodynamic properties of magnetic systems [15,24–28]. In an isotropic Heisenberg system composed of two qubits, the quantum concurrence decreases as a function of temperature until it completely vanishes at a characteristic threshold temperature, which depends on the applied external magnetic field. Further, the degree of quantum entanglement decreases monotonically

with increasing magnetic field for all temperatures [24]. On the other hand, Starace *et al.* [27] showed that the anisotropy and external field can be used to produce and control in a two-qubit XY Heisenberg chain the degree of quantum entanglement at any finite temperature.

In the last two decades, quantum diamond spin chains have been also subject to extensive investigations. The spin-1/2 Heisenberg diamond chain [29–37] as well as its simplified Ising-Heisenberg version [38–41] have been largely explored in connection with a possible interplay between geometric spin frustration and quantum fluctuations. These systems display a rich variety of unusual physical properties such as magnetization plateaus [35,38–40], doubled peaks in the specific heat and susceptibility [33,36], and quantum entanglement [37]. In addition, magnetic properties of  $A_3Cu_3(PO_4)_4$  with  $A=Ca, Sr$  [42,43],  $Cu_3(TeO_3)_2Br_2$  [44],  $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$  [45],  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$  (azurite) [46], and  $Cu_3(OH)_5(NO_3)$  (likasite) [47] are satisfactorily captured by various versions of the spin-1/2 Heisenberg diamond chain. High-field magnetization measurements on the natural minerals azurite and likasite have for instance confirmed the existence of one-third [46] and two-thirds [47] magnetization plateaus besides the double peaks in the relevant thermodynamic response functions.

The presence of the intermediate magnetization plateau has also been reported for the hybrid diamond-chain model, in which the spins of mobile electrons delocalized over decorating quantum dimers (interstitial sites) interact with each other as well as with the localized Ising spins situated at nodal lattice sites [48–52]. The hybrid spin-electron diamond chain with localized Ising spins and delocalized electrons has been exactly solved using an exact diagonalization procedure in combination with the decoration-iteration mapping technique. In this class of models, the competition emerges from the quantum-mechanical hopping of the interstitial electrons and is termed kinetically driven spin frustration [48,49].

While the quantum entanglement has been rather extensively studied in the Ising-Heisenberg diamond chains [53–55], it has been almost untouched in the analogous spin-electron diamond chains. It has been shown for the spin-1/2 Ising-Heisenberg diamond chain that the ground state is disentangled (classical) when the Ising coupling between the nodal and interstitial spins is the predominant one, but it becomes entangled for a strong enough Heisenberg coupling between the interstitial spins. The quantum concurrence generally decreases due to thermal fluctuations until it completely vanishes above a certain threshold temperature. The dependence of the quantum concurrence on the temperature and external field was explored for example in the Ising-XXZ [54] as well as Ising-XYZ [55] diamond chain. In the latter model, the XY anisotropy may result in a reentrant behavior of the quantum entanglement. Concerning the class of spin-electron models, the magnetic, thermal, and entanglement properties of a distorted Ising-Hubbard diamond chain have been recently investigated [52]. The ground-state quantum entanglement associated with the position state of a single interstitial electron was computed, corresponding to the physical situation on which a single electron hops between a pair of interstitial sites. A thermal reentrant quantum entanglement was demonstrated in the case of two electrons per Hubbard dimeric unit.

Although thermodynamic properties of the hybrid spin-electron diamond chain have been already explored in some detail [48–52], the interrelation between kinetically driven spin frustration and fermionic quantum entanglement is still missing [56]. In this work, we will address this question by considering an exactly solvable diamond chain with localized Ising spins and mobile electrons as a prototype model. The kinetic term associated with the electron mobility generates competition and spin frustration. We will report the ground-state phase diagram including ferrimagnetic (FRI), saturated paramagnetic (SPA), and unsaturated paramagnetic (UPA) phases. We will examine in detail the magnetization process, which exhibits an intermediate plateau, as well as the spin correlations around the plaquette. A frustrated regime will be characterized by the absence of a local order that simultaneously satisfies all first-neighbor correlations. We will also compute the fermionic quantum concurrence between a pair of interstitial electrons in order to evaluate the influence of thermal fluctuations in the degree of quantum entanglement and its relation to spin frustration. We will unveil distinct regimes of quantum entanglement as a function of the hopping amplitude and the external field, including the emergence of a reentrant fermionic concurrence in the vicinity of the zero-temperature FRI-UPA and SPA-UPA ground-state phase transitions.

This work is organized as follows: In Sec. II, we will describe the model Hamiltonian and present the methodology used to obtain the exact solution for the magnetization, correlation functions, and quantum concurrence. In Sec. III, we present the ground-state phase diagram and a detailed study of the magnetization processes, correlation functions, spin frustration, and quantum entanglement. In Sec. IV, we summarize and draw our main conclusions. Some details of the analytical derivation are given in the appendices.

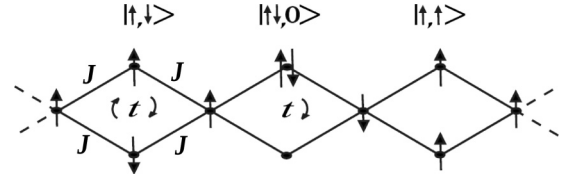


FIG. 1. A diagrammatic representation of a correlated spin-electron model on a diamond chain. The nodal sites are occupied by the localized Ising spins  $\sigma_i = \pm 1$ , which are coupled by the Ising interaction with the spin of mobile electrons hopping between the nearest-neighbor interstitial sites.

## II. MODEL AND ITS HAMILTONIAN

Let us consider a coupled spin-electron model on a diamond chain, which contains localized Ising spins  $\sigma_i = \pm 1$  on its nodal sites and two mobile electrons on each couple of interstitial sites (see Fig. 1). For further convenience, the total Hamiltonian can be defined as a sum over cell Hamiltonians, i.e.,  $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$ , whereas each cell Hamiltonian  $\mathcal{H}_i$  involves all the interaction terms belonging to the  $i$ th diamond unit:

$$\mathcal{H}_i = -t \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} (c_{i1,\gamma}^\dagger c_{i2,\gamma} + \text{H.c.}) - h \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) + J(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) - \frac{h}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}). \quad (1)$$

Here,  $c_{ij,\gamma}^\dagger$  and  $c_{ij,\gamma}$  ( $j = 1, 2$ ) are the usual fermionic creation and annihilation operators for the mobile electrons with the spin  $\gamma = \uparrow$  or  $\downarrow$  and  $n_{ij} = c_{ij,\gamma}^\dagger c_{ij,\gamma}$  is the respective number operator. The hopping term  $t$  takes into account the kinetic energy related to a quantum-mechanical hopping of the mobile electrons on the interstitial sites, the coupling constant  $J$  accounts for the nearest-neighbor Ising interaction between the localized Ising spins and the mobile electrons, and  $h$  is Zeeman's energy of the localized Ising spins and mobile electrons in the presence of the external magnetic field.

The matrix form of the Hamiltonian (1) in the local basis of two mobile electrons for the  $i$ th diamond cell  $|\uparrow, \uparrow\rangle_i, |\downarrow, \downarrow\rangle_i, |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i, |\uparrow, \downarrow\rangle_i, |0, \uparrow\downarrow\rangle_i$ , and  $|\downarrow, \uparrow\rangle_i$  can be represented as

$$\mathcal{H}_i = \begin{pmatrix} 2J\mu_i - 2h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2J\mu_i + 2h & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 & t & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

where we have introduced the notation for the total spin of two Ising spins from  $i$ th diamond unit  $\mu_i = \sigma_i + \sigma_{i+1}$ . For simplicity, we have left out the constant term  $-h\mu_i/2$  as it can be later simply added to the corresponding eigenvalues of the Hamiltonian matrix (2). A straightforward diagonalization of the Hamiltonian matrix (2) leads (after taking into account also the constant term  $-h\mu_i/2$ ) to the following spectrum of

eigenvalues:

$$\varepsilon_{i1} = 2J\mu_i - 2h - \frac{h}{2}\mu_i, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{i2} = -2J\mu_i + 2h - \frac{h}{2}\mu_i, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{i3} = -\frac{h}{2}\mu_i + 2t, \quad (5)$$

$$\varepsilon_{i4} = -\frac{h}{2}\mu_i - 2t, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{i5} = -\frac{h}{2}\mu_i, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{i6} = -\frac{h}{2}\mu_i, \quad (8)$$

which correspond to the eigenvectors

$$|\varphi_{i1}\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle_i, \quad (9)$$

$$|\varphi_{i2}\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle_i, \quad (10)$$

$$|\varphi_{i3}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i + |0, \uparrow\downarrow\rangle_i + |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (11)$$

$$|\varphi_{i4}\rangle = \frac{1}{2}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i + |\uparrow, \downarrow\rangle_i - |0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (12)$$

$$|\varphi_{i5}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0, \uparrow\downarrow\rangle_i - |\uparrow\downarrow, 0\rangle_i], \quad (13)$$

$$|\varphi_{i6}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow, \uparrow\rangle_i - |\uparrow, \downarrow\rangle_i]. \quad (14)$$

All physical quantities of interest can be subsequently calculated from these exact analytical results by adapting the standard transfer-matrix method.

### A. Magnetization and correlation functions

Here, we will derive exact results for the magnetization and correlation functions, as provided by the transfer-matrix technique. The partition function of the correlated spin-electron model on a diamond chain can be calculated following the procedure

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \text{Tr}_i e^{-\beta\mathcal{H}_i} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \sum_{j=1}^6 e^{-\beta\varepsilon_{ij}} \\ &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr} W^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \end{aligned} \quad (15)$$

where  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature, the summation  $\sum_{\{\sigma\}}$  is carried out over all possible spin configurations of the localized Ising spins, the symbol  $\text{Tr}_i$  refers to the trace over the degrees of freedom of two mobile electrons from the  $i$ th diamond unit, and  $W = \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 e^{-\beta\varepsilon_{ij}}$ . The expression  $W$  can be regarded as the transfer matrix,

$$W = \begin{pmatrix} \omega(1,1) & \omega(1,-1) \\ \omega(-1,1) & \omega(-1,-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega(2) & \omega(0) \\ \omega(0) & \omega(-2) \end{pmatrix}, \quad (16)$$

whereas individual matrix elements depend just on the total spin of two localized Ising spins from the  $i$ th diamond unit

according to

$$\begin{aligned} \omega(\mu_i) &= \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 \exp(-\beta\varepsilon_{ij}) = 2 \exp\left(\frac{\beta h}{2}\mu_i\right) \\ &\times [1 + \cosh(2\beta t) + \cosh(2\beta J\mu_i - 2\beta h)]. \end{aligned} \quad (17)$$

The exact result for the partition function (15) then readily follows from the two eigenvalues of the transfer matrix (16):

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}[\omega(2) + \omega(-2) \pm Q], \quad (18)$$

where  $Q = \{[\omega(2) - \omega(-2)]^2 + 4[\omega(0)]^2\}^{\frac{1}{2}}$ . In the thermodynamic limit of  $N \rightarrow \infty$ , only the largest eigenvalue effectively contributes to the partition function.

The unitary transformation that diagonalizes the transfer matrix (16) is determined by the matrices  $U$  and  $U^{-1}$ :

$$U = \begin{pmatrix} \frac{\lambda_+ - \omega(-2)}{A_+} & \frac{\lambda_- - \omega(-2)}{A_-} \\ \frac{\omega(0)}{A_+} & \frac{\omega(0)}{A_-} \end{pmatrix}, \quad (19)$$

where  $A_{\pm} = \sqrt{[\lambda_{\pm} - \omega(-2)]^2 + [\omega(0)]^2}$  and  $U^{-1} = U^{\dagger}$ .

Now, one may take advantage of the unitary transformation in order to calculate the magnetization and correlation functions. For instance, the magnetization of localized Ising spins at the nodal lattice sites follows from the relation

$$M_{\sigma} = \langle \sigma_i^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr}[\tilde{\sigma}^z \tilde{W}^N], \quad (20)$$

where  $\tilde{\sigma}^z = U^{-1} \sigma^z U$  and  $\tilde{W} = U^{-1} W U$ .  $\sigma^z$  is the standard  $2 \times 2$  Pauli matrix associated with the  $z$  component of a nodal Ising spin. A similar formula can also be derived for the magnetization at the interstitial site  $j = 1, 2$  of the  $i$ th cell:

$$M_S = \langle S_{ij}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr}[\tilde{\Sigma}_{ij}^z \tilde{W}^{N-1}], \quad (21)$$

where  $\tilde{\Sigma}_{ij}^z = U^{-1} \Sigma_{ij}^z U$ , with the elements  $\Sigma_{ij}^z(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr} S_{ij}^z e^{-\beta H_i}$  and the trace performed over the states of the interstitial sites belonging to the  $i$ th cell. The matrix  $S_{ij}^z$  corresponds to the  $z$  component of the spin operator at the interstitial site  $j = 1, 2$  of the  $i$ th cell, written in the corresponding  $6 \times 6$  subspace. The total magnetization can be then obtained either by adding both individual contributions of the localized nodal Ising spins (20) and the mobile electrons (21), or respectively, from the usual formula:

$$M = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathcal{Z}_N. \quad (22)$$

The same procedure can be used to calculate the correlation functions. The correlation functions between various spatial components of spin operators  $S_{ij}^{\alpha}$  at the interstitial sites of an elementary plaquette can be calculated as [57]

$$\langle S_{i1}^{\alpha} S_{i2}^{\alpha} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr}(\tilde{\Sigma}_{12}^{\alpha} \tilde{W}^{N-1}), \quad (23)$$

where  $\tilde{\Sigma}_{12}^{\alpha} = U^{-1} \Sigma_{12}^{\alpha} U$ , with the elements  $\Sigma_{12}^{\alpha}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{Tr} S_{i1}^{\alpha} S_{i2}^{\alpha} e^{-\beta H_i}$ . The correlation function between the localized Ising spins and the interstitial spins is given by

$$\langle \sigma_i S_{ij}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr}[\tilde{\sigma}^z \tilde{\Sigma}_{ij}^z \tilde{W}^{N-1}]. \quad (24)$$

### B. Fermionic entanglement

Quantum entanglement is closely related to nonlocal correlations present in a quantum system. For two qubits, it can be quantified by the entanglement of formation [22],

$$E_F = H\left(\frac{(1 + \sqrt{1 - C^2})}{2}\right), \quad (25)$$

where

$$H(x) = -x \log_2(x) - (1 - x) \log_2(1 - x), \quad (26)$$

and  $C$  is called the quantum concurrence given by

$$C = \max\{0, \sqrt{\Lambda_1} - \sqrt{\Lambda_2} - \sqrt{\Lambda_3} - \sqrt{\Lambda_4}\}. \quad (27)$$

Here,  $\Lambda_i$  are the eigenvalues of the matrix  $R = \rho(\sigma^y \otimes \sigma^y) \rho^*(\sigma^y \otimes \sigma^y)$  sorted in descending order,  $\sigma^y$  is the usual Pauli matrix, and  $\rho$  represents the reduced density matrix for a pair of qubits. Because the entanglement of formation (25) is a monotonic function of the concurrence  $C$ , one may directly use the concurrence as a measure of quantum entanglement ranging from 0 (no entanglement) up to 1 (maximum entanglement) [22,23].

In the present model, we will quantify the quantum entanglement in the subspace of up spins in a given plaquette [58]. Therefore, in the local basis  $|0,0\rangle, |0,\uparrow\rangle, |\uparrow,0\rangle$ , and  $|\uparrow,\uparrow\rangle$ , the reduced density matrix can be written in the general form

$$\rho_{i,j} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x & z & 0 \\ 0 & z^* & y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (28)$$

whose elements can be directly associated with the following thermal averages:

$$\begin{aligned} b &= \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle, \\ x &= \langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle, \\ y &= \langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle, \\ a &= \langle (1 - n_{i1,\uparrow})(1 - n_{i2,\uparrow}) \rangle, \\ z &= z^* = \langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle. \end{aligned} \quad (29)$$

Following the procedure elaborated previously in Ref. [58], one arrives at the following explicit form of the eigenvalues:

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= (|\langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle| + |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle|)^2, \\ \Lambda_2 &= (|\langle n_{i1,\uparrow} \rangle - \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle| - |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle|)^2, \\ \Lambda_{3,4} &= \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle (1 - 2\langle n_{i1,\uparrow} \rangle + \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle). \end{aligned} \quad (30)$$

According to Eqs. (30), the fermionic concurrence can be calculated from the relation

$$C = 2 \max\{0, |\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle| - \sqrt{\langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle (1 - 2\langle n_{i1,\uparrow} \rangle + \langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle)}\}, \quad (31)$$

which depends on the statistical mean values  $\langle c_{i1,\uparrow}^\dagger c_{i2,\uparrow} \rangle$ ,  $\langle n_{i1,\uparrow} \rangle$ , and  $\langle n_{i1,\uparrow} n_{i2,\uparrow} \rangle$  explicitly given in Appendix B. It is noteworthy that the more general formula (31) for the fermionic concurrence reduces to the simpler formula reported

previously by Deng and Gu [58] when considering the particular case  $\langle n_{i1,\uparrow} \rangle = \langle n_{i2,\uparrow} \rangle = 1/2$ .

## III. RESULTS AND DISCUSSION

Now, let us proceed to a discussion of the most interesting results for the coupled spin-electron diamond chain. For simplicity, our further discussion will be restricted to a particular case with the antiferromagnetic Ising interaction  $J > 0$ , which should exhibit the most diverse magnetic behavior on behalf of a mutual interplay between the kinetically driven spin frustration, local quantum fluctuations, and the Zeeman's splitting.

### A. Ground state

First, we will turn our attention to the ground-state phase diagram shown in Fig. 2, which involves the ferrimagnetic (FRI), the saturated paramagnetic (SPA), and the unsaturated paramagnetic (UPA) ground states unambiguously determined by the eigenvectors,

$$\begin{aligned} |\text{FRI}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i1}\rangle \otimes |\sigma_i = -1\rangle, \\ |\text{SPA}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i1}\rangle \otimes |\sigma_i = 1\rangle, \\ |\text{UPA}\rangle &= \prod_{i=1}^N |\varphi_{i4}\rangle \otimes |\sigma_i = 1\rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

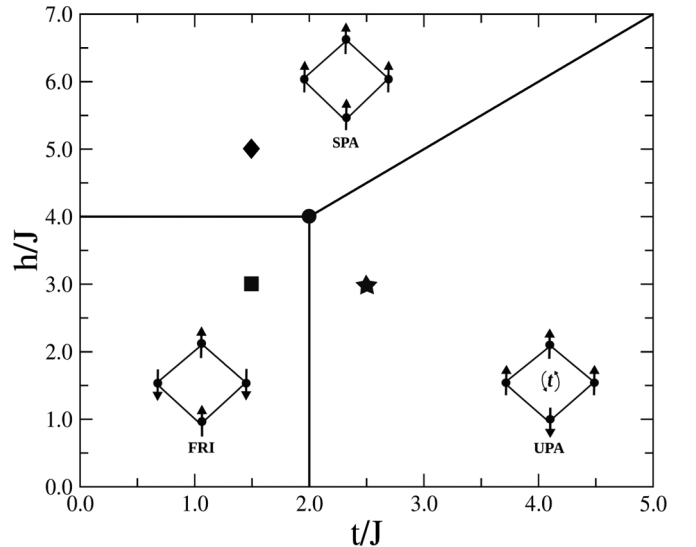


FIG. 2. The ground-state phase diagram in the  $t/J$  vs  $h/J$  plane. In the UPA phase, the interstitial electrons are quantum entangled. It is highly degenerated at zero field because the nodal spins become effectively decoupled. A high degeneracy is also present at the triple point with the coordinates  $t/J = 2.0$  and  $h/J = 4.0$ , where all three phases coexist with a nodal antiferromagnetic phase (see Appendix A). The symbols (circle, square, diamond, and star) signal the set of physical parameters explored in Figs. 3 and 4.

with the corresponding eigenenergies per plaquette

$$\begin{aligned} E_{\text{FRI}} &= -4J - h, \\ E_{\text{SPA}} &= 4J - 3h, \\ E_{\text{UPA}} &= -h - 2t. \end{aligned} \quad (33)$$

It can be understood from the eigenvectors (32) that the interstitial spins are aligned with the magnetic field and the nodal spins opposite to the magnetic field within the FRI ground state, while all nodal as well as interstitial spins are equally aligned with the magnetic field within the SPA ground state. However, the most peculiar spin arrangement can be found within the UPA ground state, where the nodal spins are aligned with the magnetic field but the interstitial spins are subject to a quantum entanglement of two antiferromagnetic and two ionic states as described by the eigenvector (12). The phase UPA originates from a kinetically driven spin frustration, which is closely connected to the quantum-mechanical hopping of two mobile electrons with opposite spins on the interstitial sites. In agreement with this statement, the nodal spins are completely free to flip in the absence of the magnetic field and the UPA ground state becomes highly degenerate. High macroscopic degeneracy can be also found at a triple point given by the coordinates  $t/J = 2.0$  and  $h/J = 4.0$ , at which all available ground states FRI, SPA, and UPA coexist together with another special nodal antiferromagnetic (NAF) ground state (see Appendix A).

### B. Correlation functions and magnetization

The local spin arrangements inherent to each individual ground state can be witnessed through the pair correlation functions, which can also give insights into how the spin-spin correlations are affected by thermal fluctuations.

In Fig. 3 we have plotted, for all available ground states, typical thermal dependencies of the transverse correlation function between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^{x,y} S_{i_2}^{x,y} \rangle = \langle S_{i_1}^y S_{i_2}^y \rangle$  (dash-dot lines), the longitudinal correlation function between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$  (dash lines), and the longitudinal correlation function between the nodal and interstitial spins  $\langle \sigma_{i_1}^z S_{i_1}^z \rangle$  (dash-dot-dot lines). The zero-temperature asymptotic limits of the correlation functions shown in Fig. 3(a) clearly confirm antiparallel spin alignment between the interstitial and nodal spins and the parallel alignment of interstitial spins within the classical FRI phase, whereas an increase in temperature may be responsible for a rise in small transverse (quantum) correlations. It is clear from Fig. 3(b) that the longitudinal correlation between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$  is antiferromagnetic at low but ferromagnetic at high temperatures, which indicates a spin frustration above the UPA ground state according to the concept of temperature-dependent spin frustration [59]. The spin correlations within the interstitial spins do not reach unity due to the presence of strong quantum fluctuations associated with the hopping process. The complete spin alignment of the interstitial and nodal spins relevant to the SPA ground state is evident from the correlation functions depicted in Fig. 3(c), where a small increase in transverse correlation function induced by thermal fluctuations can be also observed. Finally, Fig. 3(d) illustrates the correlation functions exactly at the highly degenerate triple point, at

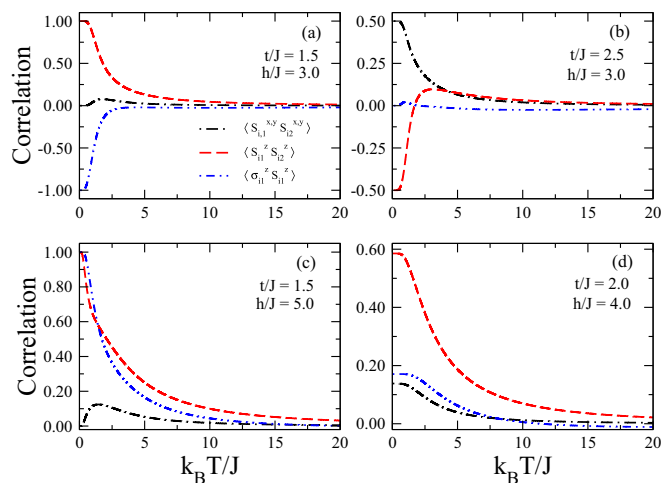


FIG. 3. Temperature variations of the transverse correlation between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^{x,y} S_{i_2}^{x,y} \rangle$ , the longitudinal correlation between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$ , and the longitudinal correlation between the interstitial and nodal spins  $\langle \sigma_{i_1}^z S_{i_1}^z \rangle$  for the set of parameters (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (FRI phase; square symbol in Fig. 2); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (UPA phase; star symbol in Fig. 2); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (SPA phase; diamond symbol in Fig. 2); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (triple point; circle symbol in Fig. 2). Notice that spin frustration is present in the low-temperature regime above the UPA ground state where only one out of three longitudinal spin-spin correlations within the elementary plaquette is negative.

which zero-temperature asymptotic limits reach nontrivial values  $\langle S_{i_1}^{x,y} S_{i_2}^{x,y} \rangle = (5 - \sqrt{5})/20$ ,  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle = (5 + 3\sqrt{5})/20$ , and  $\langle \sigma_{i_1}^z S_{i_1}^z \rangle = (3\sqrt{5} - 5)/10$  (see Appendix A).

Thermal behavior of the total magnetization  $M$  per diamond unit (dash-dot-dot lines) is plotted in Fig. 4 along with the single-site magnetization  $M_S$  of the interstitial spins (dash-dot lines) and the single-site magnetization  $M_\sigma$  of the nodal spins (dash lines). We stress that the specific contributions of nodal and interstitial magnetization have not been previously determined for hybrid spin-electron diamond chain models [48,52]. Figure 4(a) serves in evidence that the rising temperature may facilitate a spin reversal of the nodal spins within the FRI phase, which in turn causes an unusual thermally induced increase in the total magnetization. Thermal excitations from the UPA ground state may also give rise to a striking increase of the total magnetization, which occurs due to a spin reorientation of the interstitial rather than the nodal spins [see Fig. 4(b)]. Contrary to this, the magnetization of the nodal as well as interstitial spins show only a smooth monotonic decrease with the increasing temperature when starting from the SPA ground state [see Fig. 4(c)]. Last but not least, the magnetization curves for the highly degenerate triple point is illustrated in Fig. 4(d). These start from the nontrivial zero-temperature asymptotic values  $M_S = (5 + \sqrt{5})/10$ ,  $M_\sigma = \sqrt{5}/5$ , and  $M = (5 + 2\sqrt{5})/5$  (see Appendix A).

Both available magnetization scenarios are displayed in Fig. 5. The magnetization curves shown in Figs. 5(a)–5(c) shed light on a field-induced transition from the FRI phase to the SPA state, which occurs just for sufficiently small values of the hopping term  $t/J < 2$ . Strictly speaking, the true

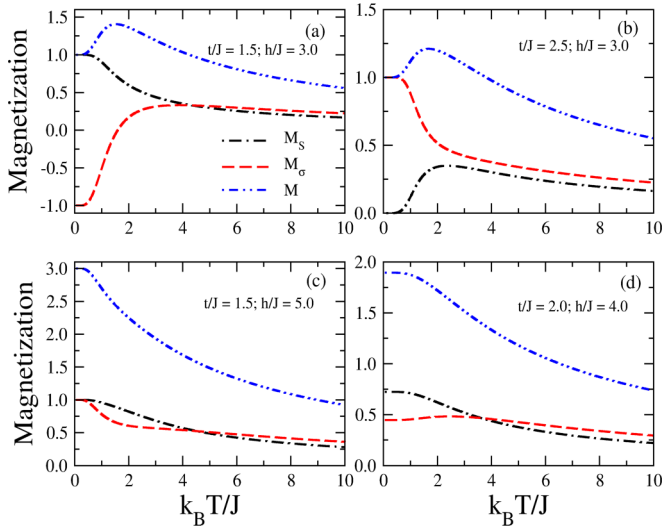


FIG. 4. Temperature dependence of the single-site magnetization  $M_S$  of the interstitial spins, the single-site magnetization  $M_\sigma$  of the nodal spins, and the total magnetization ( $M$ ) per diamond unit for the set of parameters (a)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 3.0$  (FRI phase; square symbol in Fig. 2); (b)  $t/J = 2.5$ ,  $h/J = 3.0$  (UPA phase; star symbol in Fig. 2); (c)  $t/J = 1.5$ ,  $h/J = 5.0$  (SPA phase; diamond symbol in Fig. 2); (d)  $t/J = 2.0$ ,  $h/J = 4.0$  (triple point; circle symbol in Fig. 2).

discontinuous phase transition associated with the magnetization jump of the nodal spins occurs at zero temperature only [see Fig. 5(a)]. However, it is worthwhile to remark that the tendency of the nodal spins to align opposite to the magnetic field is clearly visible at nonzero temperatures as well. A sudden reorientation of the nodal spins in the vicinity of the saturation field causes a subtle decline of the magnetization of the interstitial spins due to the antiferromagnetic coupling between the nodal and interstitial spins [see the inset in Fig. 5(b)]. Another magnetization scenario shown in Figs. 5(d)–5(f) relates to a discontinuous field-induced transition from the UPA state to the SPA state. It can be clearly seen from Fig. 5(e) that the observed magnetization jump near the saturation field occurs on account of a spin reversal of the interstitial spins. The sudden change in the magnetization of the interstitial spins now evokes a subtle decline of the magnetization of the nodal spins. Altogether, it could be concluded that the magnetization curve always displays a magnetization plateau at one-third of the saturation magnetization even though the microscopic mechanism for plateau formation may be different.

### C. Spin frustration

It is quite apparent from the eigenvector (32) of the UPA ground state that the quantum-mechanical motion of two mobile electrons on the interstitial sites gives rise to a kinetically induced spin frustration of the nodal Ising spins at zero temperature. To verify the frustrated character of the nodal spins at finite temperatures one may take advantage of the concept of temperature-dependent frustration, which requires a negative sign for the product of correlation functions along an elementary plaquette implying incapability of the spins

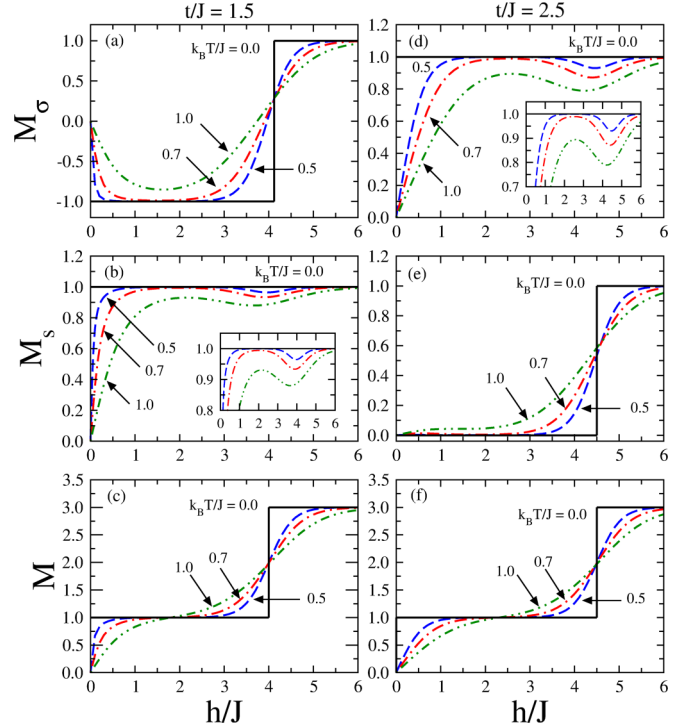


FIG. 5. The field dependence of the magnetization for a few different values of the temperature and two selected values of the hopping term  $t/J = 1.5$  and  $2.5$ . The upper panel shows the single-site magnetization of the nodal spins, the central panel the single-site magnetization of the interstitial spins, and the lower panel the total magnetization per diamond unit.

to satisfy all underlying spin-spin interactions. The negative sign of the product  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle \langle \sigma_{i_1}^z S_{i_1}^z \rangle^2$  can be achieved just if the longitudinal correlation function between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$  is predominantly antiferromagnetic (negative). It has been demonstrated in the previous section that the correlation function  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$  indeed changes its sign at a certain temperature when starting from the UPA ground state, whereas the relevant frustration temperature can be regarded as an indicator of the transition from the frustrated regime to the nonfrustrated one.

The frustration temperature, as calculated from crossing points of the longitudinal correlation function between the interstitial spins  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle$ , is plotted in Fig. 6 against the hopping term  $t/J$  for a few selected values of the magnetic field. It turns out that the antiferromagnetic correlation  $\langle S_{i_1}^z S_{i_2}^z \rangle < 0$  develops just for a sufficiently strong hopping term  $t/J > 2$ , because the coupled spin-electron diamond chain may become frustrated only within the UPA phase. The frustration temperature accordingly starts at low enough magnetic fields  $h/J \leq 4$  from the ground-state boundary between the FRI and UPA phases at  $t/J = 2$ , while the initial value of the frustration temperature is progressively shifted along the ground-state boundary between the SPA and UPA phases  $t/J = h/J - 2$  at higher magnetic fields  $h/J > 4$ . Altogether, it can be concluded that the frustrated regime of the correlated spin-electron diamond chain is delimited from above by the displayed curves of frustration temperature.



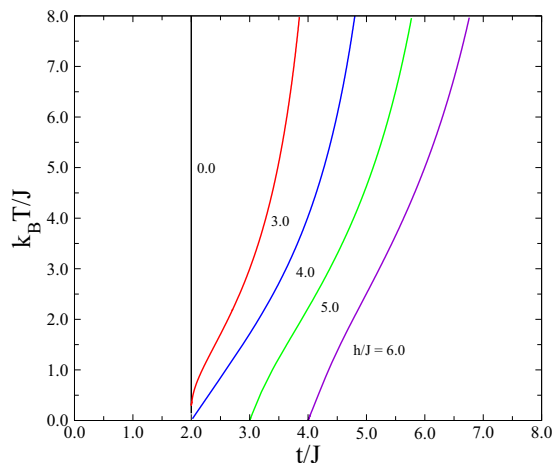


FIG. 6. The frustration temperature as a function of the hopping term for a few selected values of the magnetic field. The investigated system is frustrated below the displayed lines where the product of the longitudinal spin correlations around a plaquette is negative. Frustrated spin-spin correlations only take place when the physical parameters enforce the UPA ground state.

#### D. Fermionic concurrence

Last but not least, we will turn our attention to a discussion of the bipartite quantum entanglement between two mobile electrons located at the interstitial sites of a given plaquette, which will be quantified by the fermionic concurrence calculated according to Eq. (31). The temperature dependence of the fermionic concurrence is depicted in Fig. 7 for several values of the hopping term and two different values of the magnetic field. As could be expected, the concurrence is zero well within the classical FRI phase as illustrated by the solid line corresponding to  $t/J = 1.0$  in Fig. 7(a). On the other hand, the fermionic concurrence within the fully entangled UPA ground state for  $t/J = 3.0$  (dash-dot-dot line) starts from its maximum value and then gradually decreases with increasing temperature. The special case with the fixed value of the hopping term  $t/J = 2.0$  corresponds to the phase coexistence

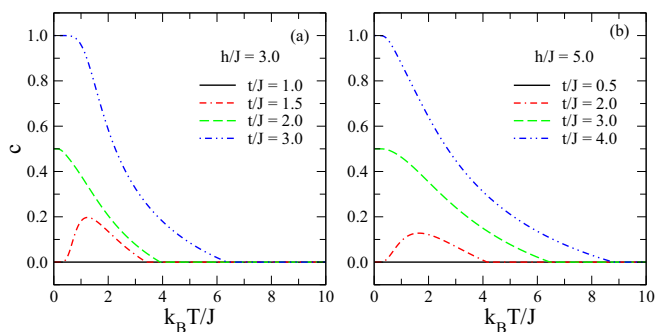


FIG. 7. The fermionic concurrence vs temperature for several values of the hopping term and two different values of the magnetic field: (a)  $h/J = 3.0$  (transition from the FRI to the UPA ground state); (b)  $h/J = 5.0$  (transition from the SPA to the UPA ground state). The reentrant behavior emerges when the hopping amplitude drives the investigated system to the classical FRI or SPA ground state, but still keeps it in a close vicinity of the ground-state boundary with the quantum UPA ground state.

of the FRI and UPA phases at zero temperature (the dashed line) and hence, the zero-temperature limit of the fermionic concurrence is given by the mean value of the disentangled FRI phase and the fully entangled UPA phase. However, the most striking finding concerns the reentrant behavior of the fermionic concurrence when the hopping parameter is sufficiently close but slightly below the ground-state boundary between the FRI and UPA phases. Under this condition, the fermionic concurrence starts from zero in agreement with the classical character of the FRI ground state, then it emerges at some lower threshold temperature due to thermal excitations to the UPA phase, and finally, it completely disappears at a certain higher threshold temperature (see the dash-dot line for the fixed value  $t/J = 1.5$ ).

It can be understood from Fig. 7(b) that the fermionic concurrence displays qualitatively similar thermal variations also at higher magnetic fields when the variation of the hopping term causes a phase transition between the UPA and SPA ground states. As one can see, the concurrence always starts from zero in accordance with the classical character of the SPA ground state for small enough hopping terms, but it may eventually show the interesting reentrant behavior when the hopping term is selected sufficiently close to the ground-state boundary between the SPA and UPA phases [see dash-dot line for the hopping term  $t/J = 2.0$  in Fig. 7(b)]. The dashed line shows the fermionic concurrence exactly at the ground-state boundary between the SPA and UPA phases ( $t/J = 3.0$  for  $h/J = 5.0$ ) when the concurrence starts from its mean value  $C = 1/2$ . If the hopping term is strong enough to enforce the UPA ground state, then the fermionic concurrence starts from its maximum value and afterward gradually diminishes with the rising of temperature until it completely vanishes above a certain threshold temperature.

The threshold temperature for the disappearance of the fermionic concurrence is plotted against the hopping term in Fig. 8 for three different values of the magnetic field. The mobile electrons on the interstitial sites are fully entangled just within the UPA phase and hence, it follows that all

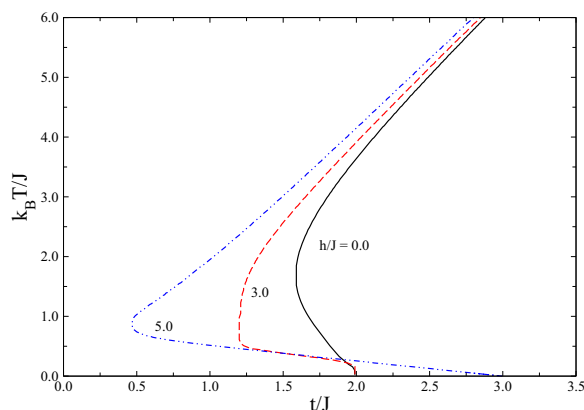


FIG. 8. The threshold temperature as a function of the hopping amplitude for three different values of the magnetic field:  $h/J = 0.0$ , 3.0, and 5.0. The system is entangled (disentangled) inside (outside) the area delimited by the displayed lines. The reentrant behavior indicates that thermal fluctuations favor quantum entanglement in the close vicinity of the FRI-UPA and SPA-UPA ground-state phase boundaries.

depicted lines of threshold temperature should start from the ground-state boundary between the UPA-FRI and UPA-SPA phases, respectively. The dependencies presented in Fig. 8 are indeed consistent with this statement and they also provide an independent confirmation of the striking reentrance when the quantum entanglement is induced above the classical FRI or SPA phase on account of vigorous thermal excitations to the UPA state. It is interesting to note that such unusual reentrant behavior of the fermionic concurrence has been recently reported in Ref. [52] also for the more general Ising-Hubbard distorted diamond chain (cf. Fig. 12 of Ref. [52]). However, a direct comparison with the present results cannot be drawn because in Ref. [52] the authors studied the quantum entanglement between the occupation states of a pair of interstitial sites in a Ising-Hubbard diamond chain refined by a nonzero distortion parameter, two Coulomb terms, and a nodal-nodal Ising coupling not accounted for within our simpler spin-electron model. Although quantum concurrence is usually a measure of bipartite entanglement, those authors also applied the concept of fermionic concurrence to three-electron (single-electron) eigenstates of the Hubbard dimeric unit. Here, we have quantified the quantum entanglement between the states of two electrons with up spins distributed in a pair of interstitial sites.

At this stage, it might be quite interesting to study a mutual correlation between the spin frustration and quantum entanglement, because the kinetically driven spin frustration of the nodal spins appears due to the hopping process of the mobile electrons with opposite spins inevitably underlying the quantum entanglement. Bearing this in mind, the fermionic quantum entanglement could be thus regarded as an indispensable ground for the kinetically driven frustration of the nodal spins. It actually turns out that the zero-temperature asymptotic value of the threshold and frustration temperature always start from the same value of the hopping term, whereas the threshold temperature for the quantum entanglement generally lies slightly above the frustration temperature at low and moderate temperatures. However, the threshold and frustration temperature might also cross each other at a certain higher temperature as illustrated in Fig. 9(a), which gives evidence that the spin

frustration of nodal spins may emerge at higher temperature despite the disentangled character of the interstitial spins. However, we must keep in mind that the crossing of the frustration and threshold temperature takes place at a certain temperature, which is however high enough to produce only very weak spin-spin correlations around the elementary plaquette.

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In the present work, we have provided a detailed analysis of the relationship between spin frustration and quantum entanglement in a hybrid spin-electron system containing the localized Ising spins and mobile electrons. In particular, we have considered the diamond-chain prototype model with the localized Ising spins situated at the nodal lattice sites that interact with two delocalized electrons quantum-mechanically hopping between a pair of the interstitial sites. Although we are not aware of any real magnetic material which could be comprehensively described by the present model, there exist several magnetic materials such as  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  [60–63] and  $(\text{La,Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [64,65] where a mutual correlation between localized spins and mobile electrons decisively influence the overall magnetic behavior. In particular,  $\text{CuO}_2$  diamond chains are present in  $(\text{La,Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  on which the Cu spins are well localized (occupying a shielded  $s$  orbital) while the unpaired O electrons located in the  $p$  orbital may exhibit a more pronounced intersite hopping.

The proposed model was exactly solved using the transfer-matrix technique. The ground-state phase diagram was shown to be composed of two classical SPA and FRI phases in addition to the one quantum UPA phase, in which the interstitial electrons are quantum-mechanically entangled. The relevant spin-spin correlations around an elementary plaquette were obtained and unveiled a low-temperature frustrated regime in the parameter region corresponding to the UPA ground state. In this regime there is no local spin ordering that satisfies simultaneously all signs of the spin correlations. In the present model frustration results from the quantum hopping process that favors the antiparallel spin alignment of the interstitial electrons. We have also analyzed the distinct magnetization processes and showed the occurrence of an intermediate plateau at one-third of the saturation magnetization. Also, we have found that the spin re-orientation of one sublattice (nodal or interstitial spins) observable in the vicinity of the field-induced transition is responsible for a small drop in the magnetization of the complimentary sublattice. Finally, we have quantified the degree of fermionic entanglement between two interstitial electrons by computing the quantum concurrence in the spin-up subspace.

The low-temperature asymptotic value of the fermionic concurrence has unambiguously confirmed the existence of the quantum entanglement within the UPA ground state, while it has also demonstrated rather unexpected reentrant behavior due to thermally activated excitations when the hopping term drives the investigated model towards the disentangled FRI and SPA ground states but still preserves it in the vicinity of the ground-state boundary with the quantum UPA ground state. We have also compared the threshold and frustration temperatures with the goal of bringing insight into a mutual relationship between quantum entanglement and

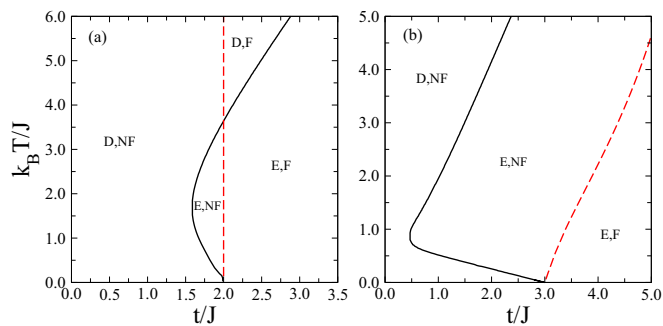


FIG. 9. A comparison between the threshold and frustration temperatures plotted as a function of the hopping amplitude for two different magnetic fields: (a)  $h/J = 0.0$ ; (b)  $h/J = 5.0$ . The notations for parameter regions are entangled (E), frustrated (F), disentangled (D), and nonfrustrated (NF). The reentrance in the threshold temperature depicted in (a) implies the emergence of a low-temperature entangled-nonfrustrated regime, as well as a high-temperature disentangled-frustrated regime.

geometric spin frustration. It has been convincingly shown that these two physical properties are strongly related yet independent. Besides the conventional entangled-frustrated and disentangled-nonfrustrated regimes, we have additionally found entangled-nonfrustrated and disentangled-frustrated regimes as well. Although geometric spin frustration and quantum entanglement are closely related features within the present model, this result indicates that thermal fluctuations have distinct influence on these two physical aspects. It would be valuable to have further studies of quantum spin chains with competing interactions to shed additional light on the relevant thermal processes influencing the interplay between spin frustration and quantum entanglement.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by CNPq, CAPES, and FINEP (Brazilian research agencies), as well as by FAPEAL (Alagoas state research agency) and FAPEMIG (Minas Gerais state research agency). J.S. acknowledges warm hospitality during his stay at Universidade Federal de Alagoas supported under the Science Without Borders program and financial support by SRDA provided under Contract No. APVV-0097-12.

### APPENDIX A

At the point of coexistence between the SPA, FRI, and UPA phases, their corresponding configurations in a plaquette are also degenerated with a nodal antiferromagnetic phase (NAF). Therefore, in the ground state, cells with either one of these configurations are allowed (see Fig. 10). However, NAF cells can only appear in pairs and only FRI cells can be placed between them. Defining  $N_{\text{SPA}}$ ,  $N_{\text{UPA}}$ ,  $N_{\text{FRI}}$ , and  $N_{\text{NAF}}$  as the number of cells in each configuration ( $N = N_{\text{SPA}} + N_{\text{UPA}} + N_{\text{FRI}} + N_{\text{NAF}}$ ) the number of possible ways to distribute them along the chain can be written as

$$\Omega = \frac{(N_{\text{SPA}} + N_{\text{UPA}})!}{N_{\text{SPA}}!N_{\text{UPA}}!} \frac{(N_{\text{SPA}} + N_{\text{UPA}} + N_{\text{NAF}}/2)!}{(N_{\text{SPA}} + N_{\text{UPA}})!(N_{\text{NAF}}/2)!} \times \frac{(N_{\text{NAF}}/2 + N_{\text{FRI}})!}{(N_{\text{NAF}}/2)!N_{\text{FRI}}!}, \quad (\text{A1})$$

where the first fraction accounts for the distinct permutations between SPA and UPA cells, the second fraction accounts for

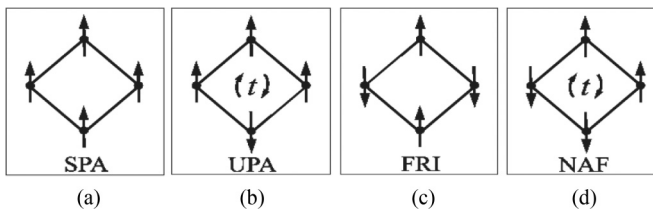


FIG. 10. Degenerated plaquette configurations at the coexistence point with the coordinates  $h/J = 4$  and  $t/J = 2$ : (a) saturated paramagnetic state (SPA) with the interstitial and nodal spins parallel to the external field; (b) unsaturated paramagnetic state (UPA) with nodal spins parallel to the external field and interstitial electrons antiparallel to each other in an entangled state; (c) ferrimagnetic state (FRI) with the nodal spins antiparallel to the field and interstitial spins parallel to the external field; (d) nodal antiferromagnetic state (NAF) with the nodal spins antiparallel with respect to each other and interstitial spins parallel to the external field.

TABLE I. Fraction of cells  $N_X/N$  ( $X=\text{SPA, UPA, FRI, NAF}$ ) in each cell configuration at the coexistence point ( $h/J = 4, t/J = 2$ ). The corresponding values of the nodal magnetization  $M_\sigma$ , interstitial magnetization  $M_S$ , correlation between nodal and interstitial spins  $\langle \sigma_i^z S_{i1}^z \rangle$ , correlation between the spin  $z$  components of the interstitial sites  $\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$ , and between their spin  $x$  components  $\langle S_{i1}^x S_{i2}^x \rangle$  are also shown. Their weighted average provides the values reported in the main text.

Plaquette	$N_X/N$	$M_\sigma$	$M_S$	$\langle \sigma_i^z S_{i1}^z \rangle$	$\langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle$	$\langle S_{i1}^x S_{i2}^x \rangle$
SPA	$\frac{5-\sqrt{5}}{10}$	1	1	1	1	0
UPA	$\frac{5-\sqrt{5}}{10}$	1	0	0	-1/2	1/2
FRI	$\frac{10-4\sqrt{5}}{10}$	-1	1	-1	1	0
NAF	$\frac{-10+6\sqrt{5}}{10}$	0	1	0	1	0

the number of ways NAF dimers and paramagnetic cells (either SPA or UPA) can be arranged, and the last one corresponds to the number of possible ways FRI cells can be distributed between NAF dimers. The actual fraction of cells in each configuration is found by maximizing  $\Omega$ , resulting in

$$N_{\text{SPA}}/N = \frac{5-\sqrt{5}}{10}, \quad (\text{A2})$$

$$N_{\text{UPA}}/N = \frac{5-\sqrt{5}}{10}, \quad (\text{A3})$$

$$N_{\text{FRI}}/N = \frac{10-4\sqrt{5}}{10}, \quad (\text{A4})$$

$$N_{\text{NAF}}/N = \frac{-10+6\sqrt{5}}{10}. \quad (\text{A5})$$

The values of magnetization of the nodal and interstitial sites, as well as the relevant correlation functions in each configuration, are summarized in Table I. The proper average of these quantities, weighted considering the relative fraction of cells in each configuration, provides the values reported in the main text at the triple coexistence point  $h/J = 4$  and  $t/J = 2$ .

### APPENDIX B

The relevant thermal averages of quantities associated with a pair of interstitial electrons can be obtained as a function of the proper reduced matrix. One starts by defining the auxiliary operator associated with the eigenstates of a pair of interstitial electrons [54]:

$$\rho(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^6 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})} |\varphi_{ij}\rangle \langle \varphi_{ij}|, \quad (\text{B1})$$

which depends on the spin orientation of the neighboring Ising spins. The reduced density matrix elements can be obtained by tracing out all Ising spins and all interstitial electrons except those at a given plaquette. It can be directly shown that the reduced density matrix elements can be put into the form

$$\rho_{k,l} = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \sum_{\{\sigma\}} [\omega(\sigma_1, \sigma_2) \dots \omega(\sigma_{r-1}, \sigma_r) \rho_{k,l}(\sigma_r + \sigma_{r+1}) \times \omega(\sigma_{r+1}, \sigma_{r+2}) \dots \omega(\sigma_N, \sigma_1)], \quad (\text{B2})$$

$$\rho_{k,l} = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \text{Tr}(\mathbf{P}_{k,l} W^{N-1}),$$

where we introduced the matrix

$$\mathbf{P}_{k,l} = \begin{pmatrix} \varrho_{k,l}(2) & \varrho_{k,l}(0) \\ \varrho_{k,l}(0) & \varrho_{k,l}(-2) \end{pmatrix}, \quad (\text{B3})$$

and the indices  $k$  and  $l$  run from 1 to 6 according to the possible states of the interstitial sites  $|\uparrow, \uparrow\rangle_i$ ,  $|\downarrow, \downarrow\rangle_i$ ,  $|\uparrow, \downarrow, 0\rangle_i$ ,  $|\uparrow, \downarrow\rangle_i$ ,  $|0, \uparrow, \downarrow\rangle_i$ , and  $|\downarrow, \uparrow\rangle_i$ .

By exploring the unitary transformation that diagonalizes the transfer matrix  $\omega$  (see main text), the density matrix elements result in

$$\rho_{k,l} = \frac{\varrho_{k,l}(2) + \varrho_{k,l}(-2)}{2\lambda_+} + \frac{2\varrho_{k,l}(0)\omega(0)}{Q\lambda_+} + \frac{[\varrho_{k,l}(2) - \varrho_{k,l}(-2)][\omega(2) - \omega(-2)]}{2Q\lambda_+}. \quad (\text{B4})$$

As a function of the reduced density matrix elements, one can readily obtain the thermodynamic averages

$$\begin{aligned} \langle c_{i1,\uparrow}^\dagger, c_{i2,\uparrow} \rangle &= 2\rho_{5,4}, \\ \langle n_{i1,\uparrow}, n_{i2,\uparrow} \rangle &= \rho_{1,1}, \\ \langle n_{i1,\uparrow} \rangle &= \rho_{1,1} + 2\rho_{3,3}, \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

where the identities  $\rho_{5,4} = \rho_{6,3}$  and  $\rho_{3,3} = \rho_{4,4}$  were used. From the above expressions, the quantum concurrence can be explicitly written as

$$C = \max\{0, 4\rho_{5,4} - 2\sqrt{\rho_{1,1}(1 - \rho_{1,1} - 4\rho_{3,3})}\}. \quad (\text{B6})$$

- 
- [1] J. S. Bell, *Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [2] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh, and V. Vedral, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 517 (2008).
- [3] O. Gühne and G. Tóth, *Phys. Rep.* **474**, 1 (2009).
- [4] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [5] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo, *Nature (London)* **404**, 247 (2000).
- [6] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, and W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1895 (1993).
- [7] Y. Yeo, *Phys. Rev. A* **68**, 022316 (2003).
- [8] G. De Chiara, R. Fazio, C. Macchiavello, S. Montangero, and G. M. Palma, *Phys. Rev. A* **70**, 062308 (2004).
- [9] A. K. Ekert, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 661 (1991).
- [10] S. Ghosh, T. F. Rosenbaum, G. Aeppli, and S. N. Coppersmith, *Nature (London)* **425**, 48 (2003).
- [11] V. Vedral, *Nature (London)* **425**, 28 (2003).
- [12] C. Brukner, V. Vedral, and A. Zeilinger, *Phys. Rev. A* **73**, 012110 (2006).
- [13] T. Vértesi and E. Bene, *Phys. Rev. B* **73**, 134404 (2006).
- [14] A. M. Souza, M. S. Reis, D. O. Soares-Pinto, I. S. Oliveira, and R. S. Sarthour, *Phys. Rev. B* **77**, 104402 (2008).
- [15] K. M. O'Connor and W. K. Wootters, *Phys. Rev. A* **63**, 052302 (2001).
- [16] A. Imamoglu, D. D. Awschalom, G. Burkard, D. P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin, and A. Small, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4204 (1999).
- [17] T. G. Rappoport, L. Ghivelder, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, *Phys. Rev. B* **75**, 054422 (2007).
- [18] A. Osterloh, L. Amico, G. Falci, and R. Fazio, *Nature (London)* **416**, 608 (2002).
- [19] F. Verstraete, M. Popp, and J. I. Cirac, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 027901 (2004).
- [20] F. Verstraete, M. A. Martín-Delgado, and J. I. Cirac, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087201 (2004).
- [21] M. Popp, F. Verstraete, M. A. Martín-Delgado, and J. I. Cirac, *Phys. Rev. A* **71**, 042306 (2005).
- [22] W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2245 (1998).
- [23] S. Hill and W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5022 (1997).
- [24] M. C. Arnesen, S. Bose, and V. Vedral, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017901 (2001).
- [25] X. Wang, *Phys. Rev. A* **64**, 012313 (2001).
- [26] X. Wang, *Phys. Rev. A* **66**, 034302 (2002).
- [27] G. L. Kamta and A. F. Starace, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 107901 (2002).
- [28] X. Wang, *Phys. Rev. A* **66**, 044305 (2002).
- [29] K. Takano, K. Kubo, and H. Sakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6405 (1996).
- [30] K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi, and M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10485 (1999).
- [31] H. T. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8033 (2002).
- [32] A. Honecker and A. Läuchli, *Phys. Rev. B* **63**, 174407 (2001).
- [33] B. Gu and G. Su, *Phys. Rev. B* **75**, 174437 (2007).
- [34] H.-J. Mikeska and C. Luckmann, *Phys. Rev. B* **77**, 054405 (2008).
- [35] K. C. Rule, A. U. B. Wolter, S. Süllow, D. A. Tennant, A. Brühl, S. Köhler, B. Wolf, M. Lang, and J. Schreuer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117202 (2008).
- [36] J. Kang, C. Lee, R. K. Kremer, and M.-H. Whangbo, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 392201 (2009).
- [37] N. Ananikian, H. Lazaryan, and M. Nalbandyan, *Eur. Phys. J. B* **85**, 223 (2012).
- [38] L. Čanová, J. Strečka, and M. Jaščur, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4967 (2006).
- [39] B. M. Lisnii, *Ukr. J. Phys.* **56**, 1237 (2011).
- [40] B. Lisný and J. Strečka, *Phys. Status Solidi B* **251**, 1083 (2014).
- [41] J. S. Valverde, O. Rojas, and S. M. de Souza, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 345208 (2008).
- [42] M. Drillon, E. Coronado, M. Belaiiche, and R. L. Carlin, *J. Appl. Phys.* **63**, 3551 (1988).
- [43] M. Drillon, M. Belaiiche, P. Legoll, J. Aride, A. Boukhari, and A. Moqine, *J. Magn. Mater.* **128**, 83 (1993).
- [44] D. Uematsu and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 084712 (2007).
- [45] M. Fujihala, H. Koorikawa, S. Mitsuda, M. Hagihala, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073702 (2015).
- [46] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, and H. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005).

- [47] H. Kikuchi, K. Kunieda, T. Asano, Y. Fujii, Y. Inagaki, A. Matsuo, and K. Kindo, *Physics Procedia* **75**, 653 (2015).
- [48] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra, *Phys. Rev. B* **77**, 024402 (2008).
- [49] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra, *Phys. Rev. B* **79**, 054427 (2009).
- [50] B. M. Lisnii, *Low Temp. Phys.* **37**, 296 (2011).
- [51] B. M. Lisnyi, *Ukr. J. Phys.* **58**, 195 (2013).
- [52] M. A. Nalbandyan, H. A. Lazaryan, Onofre Rojas, S. M. de Souza, and N. S. Ananikian, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 074001 (2014).
- [53] N. S. Ananikian, L. N. Ananikyan, L. A. Chakhmakhchyan, and O. Rojas, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 256001 (2012).
- [54] O. Rojas, M. Rojas, N. S. Ananikian, and S. M. de Souza, *Phys. Rev. A* **86**, 042330 (2012).
- [55] J. Torrico, M. Rojas, S. M. de Souza, O. Rojas, and N. S. Ananikian, *Europhys. Lett.* **108**, 50007 (2014).
- [56] P. Kozłowski, *Phys. Rev. B* **91**, 174432 (2015).
- [57] S. Bellucci and V. Ohanyan, *Eur. Phys. J. B* **86**, 446 (2013).
- [58] D. Shu-Sa and G. Shi-Jian, *Chin. Phys. Lett.* **22**, 804 (2005).
- [59] R. J. V. dos Santos and M. L. Lyra, *Physica A* **182**, 133 (1992).
- [60] S. Ishiwata, D. Wang, T. Saito, and M. Takano, *Chem. Mater.* **17**, 2789 (2005).
- [61] H. Mukuda, Y. Kitaoka, S. Ishiwata, T. Saito, Y. Shimakawa, H. Harima, and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 094715 (2006).
- [62] S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217201 (2007).
- [63] S. Ishiwata, M. Lee, Y. Onose, N. P. Ong, M. Takano, and I. Terasaki, *J. Magn. Magn. Matter* **310**, 1989 (2007).
- [64] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1378 (1996).
- [65] Z. Hiroi, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **54**, 15849 (1996).

# A Coupled Spin-Electron Diamond Chain with Different Landé $g$ -Factors of Localized Ising Spins and Mobile Electrons

J. TORRICO<sup>a,\*</sup>, M.S.S. PEREIRA<sup>a</sup>, J. STREČKA<sup>b</sup> AND M.L. LYRA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, Alagoas, Brazil

<sup>b</sup>Department of Theoretical Physics and Astrophysics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Park Angelinum 9, 040 01 Košice, Slovakia

A coupled spin-electron diamond chain with localized Ising spins placed on its nodal sites and mobile electrons delocalized over interstitial sites is explored in a magnetic field taking into account the difference between the Landé  $g$ -factors of the localized spins and mobile electrons. The ground-state phase diagram is constituted by two classical ferrimagnetic phases, the quantum unsaturated paramagnetic phase and the saturated paramagnetic phase. Both classical ferrimagnetic phases as well as the unsaturated paramagnetic phase are reflected in a low-temperature magnetization curve as intermediate magnetization plateaus. The unsaturated paramagnetic phase is quantum in its character as evidenced by the fermionic concurrence calculated for a pair of the mobile electrons hopping in between the interstitial sites. It is shown that the magnetic field can under certain conditions induce a quantum entanglement above the disentangled ground state.

DOI: [10.12693/APhysPolA.132.140](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.140)

PACS/topics: 05.50.+q, 75.10.Pq, 75.30.Kz, 75.40.Cx

## 1. Introduction

Frustrated spin systems exhibit a variety of exotic quantum ground states, which may provide an interesting alternative for a quantum information processing [1]. The geometric spin frustration is most commonly introduced through competing antiferromagnetic interactions between the localized spins situated on non-bipartite lattices. Another remarkable alternative represents a kinetically-driven spin frustration of the localized spins, which is invoked by a quantum-mechanical hopping process of the mobile electrons. The latter type of spin frustration has been found for instance in the coupled spin-electron diamond chain [2–5]. Last but not least, recent studies motivated by a magnetic behavior of the copper-iridium oxides have revealed another peculiar mechanism of the spin frustration, which originates from a non-uniformity of the Landé  $g$ -factor [6].

In the present work, we will explore a combined effect of the kinetically-driven spin frustration and the spin frustration stemming from the non-uniformity of the Landé  $g$ -factors by generalizing the exact solution for the coupled spin-electron diamond chain [2–5]. Following the procedure elaborated in our previous work [5] we will compute the fermionic concurrence between the pair of mobile electrons in order to demonstrate how the magnetic field may induce a quantum entanglement above the disentangled zero-field ground state.

## 2. Model and method

Let us consider a coupled spin-electron diamond chain, which is composed of the localized Ising spins situated on

its nodal lattice sites and two mobile electrons hopping on the pairs of interstitial sites (see Fig. 1 of Ref. [5] for illustration). The total Hamiltonian of the model under investigation can be written as a sum of the cell Hamiltonians  $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$ , whereas each cell Hamiltonian  $\mathcal{H}_i$  involves all the interaction terms belonging to the  $i$ -th diamond unit

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & -t \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \left( c_{i1,\gamma}^\dagger c_{i2,\gamma} + \text{H.c.} \right) \\ & + J\mu \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) \\ & - g_1 h \sum_{j=1}^2 (n_{ij,\uparrow} - n_{ij,\downarrow}) - g_2 \frac{h}{2} \mu. \end{aligned} \quad (1)$$

Here,  $\mu = \sigma_i + \sigma_{i+1}$ ,  $c_{i\alpha,\gamma}^\dagger$  and  $c_{i\alpha,\gamma}$  are fermionic creation and annihilation operators for an electron with the spin  $\gamma = \uparrow, \downarrow$  hopping on the pairs of interstitial sites  $\alpha = 1, 2$ ,  $n_{i\alpha,\gamma} = c_{i\alpha,\gamma}^\dagger c_{i\alpha,\gamma}$  is respective number operator. The parameter  $t$  is the hopping term associated with the kinetic energy of the mobile electrons, the coupling constant  $J$  stands for the Ising interaction between the nearest-neighbor localized spins and mobile electrons,  $h$  is the external magnetic field accounting for the difference between the Landé  $g$ -factors  $g_1$  and  $g_2$  of the mobile electrons and localized Ising spins, respectively (the Bohr magneton  $\mu_B$  was absorbed into a definition of the field term  $h$ ).

An exact solution for the coupled spin-electron diamond chain can be straightforwardly obtained by adapting the procedure reported in our previous work [5] by a mere replacement of the uniform magnetic field  $h$  through two different local magnetic fields  $g_1 h$  and  $g_2 h$ . The readers interested in details of the calculation procedure are therefore referred to Ref. [5].

\*corresponding author; e-mail: [jordanatorrico@gmail.com](mailto:jordanatorrico@gmail.com)

### 3. Results and discussion

Let us proceed to a discussion of the most interesting results for the coupled spin-electron diamond chain with the antiferromagnetic exchange interaction  $J > 0$ , which exhibits the most outstanding magnetic features due to a spin-frustration effect. For simplicity, our further attention will be restricted to the most common special case with the fixed value of the Landé  $g$ -factor of the mobile electrons  $g_1 = 2$ , whereas an influence of the Landé  $g$ -factor of the localized Ising spins on the overall magnetic behavior will be subject of our investigations.

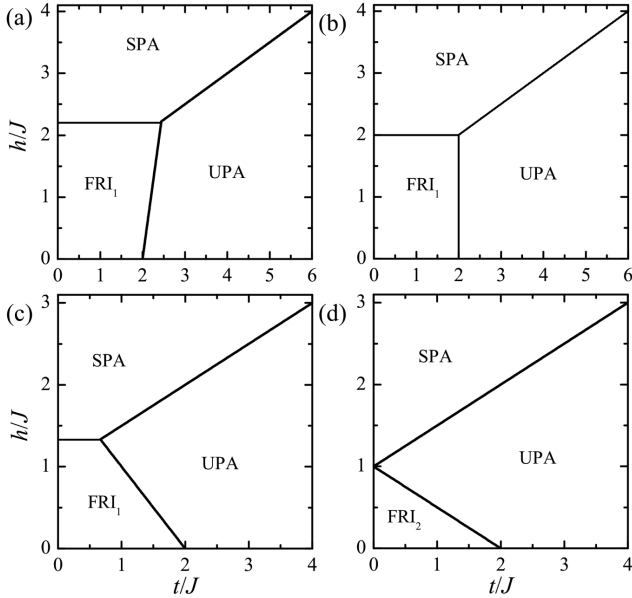


Fig. 1. The ground-states phase diagram in the  $t/J$ - $h/J$  plane for the fixed value of the Landé  $g$ -factor of the mobile electrons  $g_1 = 2$  and a few different values of the Landé  $g$ -factor of the localized Ising spins: (a)  $g_2 = 1.8$ , (b)  $g_2 = 2$ , (c)  $g_2 = 3$ , (d)  $g_2 > 4$ .

#### 3.1. Ground-state phase diagram

The ground-state phase diagram (Fig. 1) involves two ferrimagnetic phases (FRI<sub>1</sub> and FRI<sub>2</sub>), the unsaturated paramagnetic phase (UPA) and the saturated paramagnetic phase (SPA) given by the eigenvectors

$$|\text{FRI}_1\rangle = \prod_{i=1}^N |\downarrow\rangle_{\sigma_i} \otimes |\uparrow, \uparrow\rangle_i, \quad (2)$$

$$|\text{FRI}_2\rangle = \prod_{i=1}^N |\uparrow\rangle_{\sigma_i} \otimes |\downarrow, \downarrow\rangle_i, \quad (3)$$

$$|\text{UPA}\rangle = \prod_{i=1}^N |\uparrow\rangle_{\sigma_i} \otimes$$

$$\frac{1}{2} (|\uparrow, \downarrow\rangle_i + |\downarrow, \uparrow\rangle_i - |\uparrow, 0\rangle_i - |0, \uparrow\rangle_i) \quad (4)$$

$$|\text{SPA}\rangle = \prod_{i=1}^N |\uparrow\rangle_{\sigma_i} \otimes |\uparrow, \uparrow\rangle_i. \quad (5)$$

In the above, the first ket vector determines the spin state of localized Ising spins and the second one the spin state of the mobile electrons. All magnetic moments of the localized Ising spins and mobile electrons are fully aligned into the magnetic field within the SPA ground state. Owing to the antiferromagnetic interaction  $J > 0$ , the localized Ising spins tend in opposite to the magnetic field within the FRI<sub>1</sub> ground state and the mobile electrons tend in opposite to the magnetic field within the FRI<sub>2</sub> ground state. However, the most interesting spin arrangement can be found within the UPA ground state, where the hopping process of two mobile electrons with opposite spins leads to a kinetically-driven spin frustration of the localized Ising spins. As a result, the localized Ising spins are polarized by arbitrary but non-zero magnetic field, while the mobile electrons underlie a quantum entanglement of two antiferromagnetic and two ionic states. Note furthermore that the FRI<sub>1</sub> (FRI<sub>2</sub>) phase appears in the ground-state phase diagram if  $g_2 < 4$  ( $g_2 > 4$ ), while both ferrimagnetic phases coexist together when  $g_2 = 4$ .

#### 3.2. Magnetization curves

To get a deeper insight, the total magnetization is plotted in Fig. 2 against the magnetic field together with the sublattice magnetization of the Ising spins and the mobile electrons. The magnetization dependences shown in the first column give evidence for the following sequence of the phase transitions FRI<sub>1</sub>-UPA-SPA driven by the rising magnetic field. Contrary to this, the total and sublattice magnetizations plotted in the second column give proof for another sequence of the field-induced phase transitions FRI<sub>2</sub>-UPA-SPA. The displayed magnetization curves thus independently verify correctness of the established ground-state phase diagram.

#### 3.3. Fermionic concurrence

The fermionic concurrence  $C$ , which may serve as a measure of bipartite entanglement between two mobile electrons from the same couple of interstitial sites, can be calculated at zero as well as nonzero temperatures according to the procedure described in Ref. [5]. The classical character of the FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> and SPA ground states is consistent with zero concurrence  $C = 0$ , while its maximum value  $C = 1$  reveals a full quantum entanglement within the UPA ground state. Typical thermal dependences of the concurrence are illustrated in Fig. 3. In general, the concurrence monotonically decreases from its maximum value  $C = 1$  with increasing temperature when the interaction parameters drive the investigated system towards the UPA ground state. In addition, the concurrence exhibits a more striking non-monotonous thermal dependence if the magnetic field drives the investigated

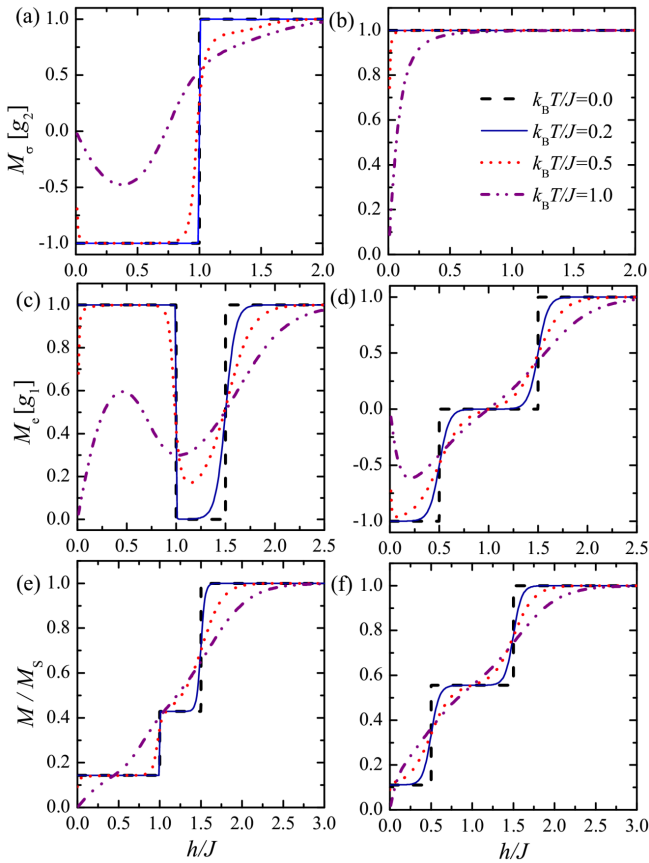


Fig. 2. The sublattice magnetization of the Ising spins  $M_\sigma$ , the sublattice magnetization of the mobile electrons  $M_e$  and the total magnetization as a function of magnetic field for  $t/J = 1$ ,  $g_1 = 2$  and a few different values of temperature. The first column corresponds to  $g_2 = 3$  and the second column to  $g_2 > 4$ .

system sufficiently close to a phase boundary between the UPA ground state and one of three classical (FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> and SPA) ground states. Under this condition, the concurrence shows a peculiar reentrant behavior due to a thermally-induced activation of the UPA spin arrangement, which represents low-lying excited state above one of three classical (FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> and SPA) ground states.

#### 4. Conclusions

In the present work, we have generalized an exact solution for a coupled spin-electron diamond chain by accounting for a difference between the Landé  $g$ -factors of the localized Ising spins and mobile electrons. The ground-state phase diagram, magnetization process and fermionic concurrence have been investigated in particular. It has been verified that the ground-state phase diagram involves two classical ferrimagnetic phases FRI<sub>1</sub> and FRI<sub>2</sub>, the quantum unsaturated paramagnetic phase UPA as well as the saturated paramagnetic phase SPA. The ground states FRI<sub>1</sub>, FRI<sub>2</sub> and UPA manifest themselves in a low-temperature magnetization curve as intermediate magnetization plateaus. The quantum character

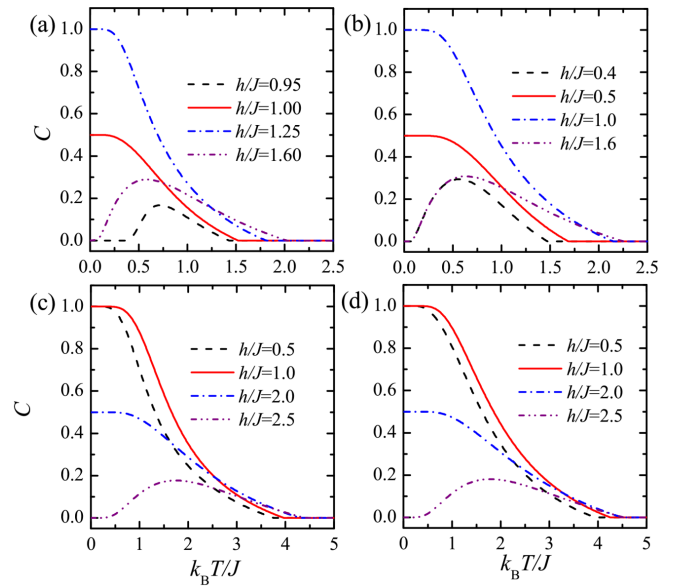


Fig. 3. Thermal variations of the concurrence at a few different magnetic fields when  $g_1 = 2$  is fixed and: (a)  $t/J = 1$ ,  $g_2 = 3$ , (b)  $t/J = 1$ ,  $g_2 > 4$ , (c)  $t/J = 2$ ,  $g_2 = 3$ , (d)  $t/J = 2$ ,  $g_2 > 4$ .

of the UPA ground state has been evidenced through the fermionic concurrence, which displays monotonous decline upon rising temperature. It has been also demonstrated that the nonzero fermionic concurrence can be induced above the classical ground states once the magnetic field drives the investigated system sufficiently close to a phase boundary with the UPA ground state.

#### Acknowledgments

This work was supported by Brazilian agencies FAPEAL, CNPq, CAPES and by Slovak Research and Development Agency under contract No. APVV-0097-12.

#### References

- [1] M.A. Nielsen, I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Springer, Cambridge 2000.
- [2] M.S.S. Pereira, F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra, *Phys. Rev. B* **77**, 024402 (2008).
- [3] M.S.S. Pereira, F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra, *Phys. Rev. B* **79**, 054427 (2009).
- [4] B.M. Lisnii, *Low Temp. Phys.* **37**, 296 (2011).
- [5] J. Torrico, M. Rojas, M.S.S. Pereira, J. Strečka, M.L. Lyra, *Phys. Rev. B* **93**, 014428 (2016).
- [6] W.-G. Yin, Ch.R. Roth, A.M. Tsvelik, [arXiv:1510.00030](https://arxiv.org/abs/1510.00030).





# Thermal entanglement in a spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain with the second-neighbor interaction between nodal Ising spins



Onofre Rojas<sup>a</sup>, M. Rojas<sup>a</sup>, S.M. de Souza<sup>a</sup>, J. Torrico<sup>b,\*</sup>, J. Strečka<sup>c</sup>, M.L. Lyra<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras-MG, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceio, AL, Brazil

<sup>c</sup> Department of Theoretical Physics and Astrophysics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Park Angelinum 9, 040 01 Košice, Slovak Republic

## HIGHLIGHTS

- The ground-state phase diagram of the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain exhibits several intriguing phases due to the XY anisotropy and the second-neighbor interaction.
- The concurrence show a peculiar thermal dependence accompanied with reentrant behavior of the concurrence.
- It is conjectured that the bipartite entanglement between the interstitial Heisenberg spin pairs in the natural mineral azurite is quite insensitive to the applied magnetic field.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 4 April 2017

Received in revised form 20 May 2017

Available online 5 June 2017

### Keywords:

Spin model

Thermal entanglement

Model XYZ

Exact solution

## ABSTRACT

We consider a spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain with the XYZ interaction between the interstitial Heisenberg dimers, the nearest-neighbor Ising coupling between the nodal and interstitial spins, respectively, and the second-neighbor Ising coupling between the nodal spins. The ground-state phase diagram of the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain exhibits several intriguing phases due to the XY anisotropy and the second-neighbor interaction, whereas the model can be exactly solved using the transfer-matrix technique. The quantum entanglement within the Heisenberg spin dimers is studied through a bipartite measure concurrence, which is calculated from a relevant reduced density operator. The concurrence may either show a standard thermal dependence with a monotonous decline with increasing temperature or a more peculiar thermal dependence accompanied with reentrant behavior of the concurrence. Based in the present model, it is conjectured that the bipartite entanglement between the interstitial Heisenberg spin pairs in the natural mineral azurite is quite insensitive to the applied magnetic field and it persists up to approximately 30 K.

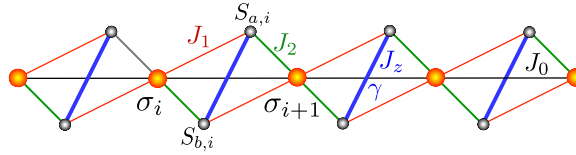
© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Over the last few decades, quantum properties of low-dimensional spin systems are one of topical issues of modern condensed matter physics [1]. In this research field many attempts have been dedicated first of all to a qualitative and quantitative characterization of quantum entanglement in solid-state magnetic materials, which provide a potential physical resource for quantum computation, quantum cryptography and quantum communication [2]. From this perspective, the

\* Corresponding author.

E-mail address: [jordanatorrico@gmail.com](mailto:jordanatorrico@gmail.com) (J. Torrico).



**Fig. 1.** (Color online) A schematic representation of the asymmetric spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain. The Ising spins are denoted by  $\sigma_i$  and the Heisenberg spins are represented by  $S_{a(b),i}$ .

quantum entanglement has been particularly studied within the Heisenberg spin chains [3], because they belong to the simplest exactly tractable quantum spin systems with a non-trivial entanglement between constituent spins.

Curiously, magnetic properties of several insulating magnetic materials can be satisfactorily described by one-dimensional quantum Heisenberg spin models. For instance, it is quite interesting to consider the spin-1/2 quantum Heisenberg model on a distorted diamond chain, since this model captures properties of real magnetic materials such as  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  known as the natural mineral azurite [4]. The outcomes of experimental measurements on the azurite were testified by solving the relevant quantum Heisenberg model through several complementary approaches [5–7]. Within a variational mean-field like approach, it has been estimated that quantum entanglement the strongest coupled pair of the Heisenberg spins emerges below a threshold temperature of the order of 30 K [7]. It is noteworthy that Honecker et al. [8] have brought a deeper insight into magnetic properties of the azurite when calculating thermodynamic and dynamic properties of the spin-1/2 Heisenberg model on a distorted diamond chain by adapting of powerful numerical methods. On the other hand, magnetic properties and thermodynamics of the simplified Ising–Heisenberg diamond chains were widely discussed on the grounds of rigorous analytical calculations [9–12].

Recently, a considerable attention has been therefore paid to the Ising–Heisenberg diamond chains. Although these theoretical models are subject to a substantial simplification of the physical reality, the exactly solvable Ising–Heisenberg spin chains surprisingly provide a reasonable quantitative description of the magnetic behavior associated with the real spin-chain materials. The thermal entanglement in some exactly solvable Ising–Heisenberg diamond chains was investigated in Refs. [13,14]. Later, the fermionic entanglement measures were calculated for the hybrid diamond chain composed of the localized Ising spins and mobile electrons [15]. Inspired by these works, the quantum teleportation of two qubits for an arbitrary pure entangled state via two independent Ising-XXZ diamond chains considered as a quantum channel has been investigated in Ref. [16]. The quantities such as the output entanglement, fidelity and average fidelity of teleportation were studied by assuming the system in thermal equilibrium [16]. Very recently, the finite-temperature scaling of trace distance discord near criticality of the Ising-XXZ diamond chain was also examined in detail [17].

The generalized spin-1/2 Ising–Heisenberg distorted diamond chain has been discussed by Lisnyi et al. in Ref. [18], where they demonstrated that the second-neighbor interaction between the nodal spins is responsible for emergence of intermediate plateaux in low-temperature magnetization curves. A similar model also has been considered by Faizi and Eftekhari [19], where the concurrence, 1-norm geometric quantum discord and quantum discord of the undistorted diamond chain were compared. Later, the spin-1 Ising–Heisenberg diamond chain with the second-neighbor interaction between nodal spins has been discussed in Ref. [20], which evidences existence of three novel quantum ground states with a translationally broken symmetry though the total number of plateaux in a zero-temperature magnetization remains the same. However, a comprehensive study of the joint effects of second-neighbor Ising interaction and distorted Ising–Heisenberg couplings on the quantum entanglement between the interstitial Heisenberg spins is still missing. In the present work, we will focus on this aspect and provide a throughout analysis of the thermal entanglement.

The paper is organized as follows. In Section 2 we present the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain with the second-neighbor interaction between the nodal spins along with a brief discussion of the zero-temperature phase diagram. In Section 3, we obtain the exact solution of the model via the transfer-matrix approach, which allows a straightforward calculation of the reduced density operator. In Section 4, we discuss the thermal entanglement of the investigated model such as the concurrence and the threshold temperature. Finally, our conclusions are presented in Section 5.

## 2. Ising-XYZ diamond chain

In this work, we will consider the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain with the second-neighbor interaction between nodal spins as schematically depicted in Fig. 1. The investigated spin system is composed of the Ising spins  $\sigma_i$  located at the nodal lattice sites and the Heisenberg spin pairs  $S_{a,i}$  and  $S_{b,i}$  located at each couple of the interstitial sites (see Fig. 1). The total Hamiltonian of the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain can be written as a sum of block Hamiltonians

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i, \quad (1)$$

whereas the  $i$ th block Hamiltonian can be defined as

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & J(1 + \gamma)S_{a,i}^x S_{b,i}^x + J(1 - \gamma)S_{a,i}^y S_{b,i}^y + J_z S_{a,i}^z S_{b,i}^z + \sigma_i (J_1 S_{a,i}^z + J_2 S_{b,i}^z) + \sigma_{i+1} (J_2 S_{a,i}^z + J_1 S_{b,i}^z) \\ & + J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} - h (S_{a,i}^z + S_{b,i}^z) - \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}). \end{aligned} \quad (2)$$

Here, the coupling constants  $J$ ,  $\gamma$  and  $J_z$  denote the XYZ interaction within the interstitial Heisenberg dimers, the coupling constants  $J_1$  and  $J_2$  correspond to the nearest-neighbor Ising interaction between the nodal and interstitial spins, while the coupling constant  $J_0$  represents the second-neighbor Ising interaction between the nodal spins. Finally, the parameter  $h = g\mu_B B$  incorporates the effect of external magnetic field  $B$  applied along the  $z$ -axis,  $g$  is the respective gyromagnetic ratio and  $\mu_B$  is Bohr magneton.

After a straightforward calculation one can obtain the eigenvalues of the block Hamiltonian (2)

$$\varepsilon_{i1,i4} = \frac{J_z}{4} + J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \pm \frac{v_{\sigma_i \sigma_{i+1}}}{2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{i2,i3} = -\frac{J_z}{4} + J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \pm \frac{\bar{v}_{\sigma_i \sigma_{i+1}}}{2}, \quad (4)$$

with

$$v_{\sigma_i \sigma_{i+1}} = \sqrt{J^2 \gamma^2 + [(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - 2h]^2}, \quad (5)$$

$$\bar{v}_{\sigma_i \sigma_{i+1}} = \sqrt{J^2 + (J_1 - J_2)^2 (\sigma_i - \sigma_{i+1})^2}. \quad (6)$$

The corresponding eigenvectors of the cell Hamiltonian (2) in the standard dimer basis  $\{|\uparrow\uparrow\rangle_i, |\uparrow\downarrow\rangle_i, |\downarrow\uparrow\rangle_i, |\downarrow\downarrow\rangle_i\}$  are given respectively by

$$|\tau_1\rangle_i = \cos\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\uparrow\uparrow\rangle_i + \sin\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\downarrow\downarrow\rangle_i, \quad (7)$$

$$|\tau_2\rangle_i = \cos\left(\frac{\varphi_i}{2}\right)|\uparrow\downarrow\rangle_i + \sin\left(\frac{\varphi_i}{2}\right)|\downarrow\uparrow\rangle_i, \quad (8)$$

$$|\tau_3\rangle_i = \sin\left(\frac{\varphi_i}{2}\right)|\uparrow\downarrow\rangle_i - \cos\left(\frac{\varphi_i}{2}\right)|\downarrow\uparrow\rangle_i, \quad (9)$$

$$|\tau_4\rangle_i = \sin\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\uparrow\uparrow\rangle_i - \cos\left(\frac{\phi_i}{2}\right)|\downarrow\downarrow\rangle_i, \quad (10)$$

where the probability amplitudes  $\phi_i$  and  $\varphi_i$  are expressed through the mixing angle

$$\phi_i = \tan^{-1} \left( \frac{J\gamma}{(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - 2h} \right), \quad (11)$$

with  $0 \leq \phi_i \leq 2\pi$  and

$$\varphi_i = \tan^{-1} \left( \frac{J}{(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1})} \right), \quad (12)$$

with  $0 \leq \varphi_i \leq 2\pi$ .

Obviously, the mixing angles  $\phi_i$  and  $\varphi_i$  depend according to Eqs. (11) and (12) on the nodal Ising spins  $\sigma_i$  and  $\sigma_{i+1}$  quite similarly as the corresponding eigenenergies  $\varepsilon_{ij}$  given by Eqs. (3) and (4) do.

### 2.1. Zero-temperature phase diagram

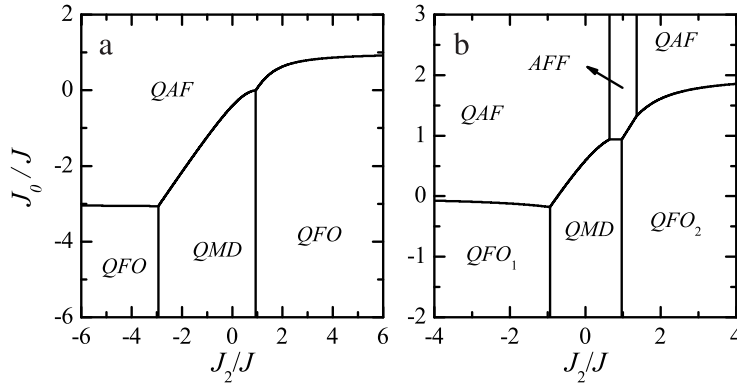
Now, let us discuss the ground-state phase diagram of the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain with the second-neighbor interaction between the nodal spins. In Fig. 2, we display the zero-temperature phase diagram in the plane  $J_2/J$ - $J_0/J$  by assuming the fixed values of the coupling constants  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$  and  $\gamma = 0.5$ . At zero magnetic field one detects just three different ground states (Fig. 2a).

- The quantum antiferromagnetic phase QAF with the antiferromagnetic alignment of the nodal Ising spins and the quantum entanglement of two antiferromagnetic states of the Heisenberg dimers

$$|QAF\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\tau_3\rangle_i, \quad (13)$$

whereas the corresponding ground-state energy per block is given by

$$E_{QAF} = -\frac{J_z + J_0}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{(J_1 - J_2)^2 + J^2}. \quad (14)$$



**Fig. 2.** The ground-state phase diagrams in the plane  $J_2/J$ - $J_0/J$  by assuming the fixed values of the coupling constants  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  and two different magnetic fields: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ .

- The quantum ferromagnetic phases  $QFO_1$  and  $QFO_2$  with the classical ferromagnetic alignment of the nodal Ising spins and the quantum entanglement of two ferromagnetic states of the interstitial Heisenberg dimers

$$|QFO_1\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes |\tau_4\rangle_i, \quad (15)$$

$$|QFO_2\rangle = \prod_{i=1}^N |-\rangle_i \otimes |\tau_4\rangle_i \quad (16)$$

whereas the corresponding ground-state energy per block are given by

$$E_{QFO_1} = \frac{J_z + J_0}{4} + \frac{h - \sqrt{(J_1 + J_2 + 2h)^2 + J^2\gamma^2}}{2}, \quad (17)$$

$$E_{QFO_2} = \frac{J_z + J_0}{4} - \frac{h + \sqrt{(J_1 + J_2 - 2h)^2 + J^2\gamma^2}}{2}. \quad (18)$$

Note that the eigenstates  $QFO_1$  and  $QFO_2$  have the same energy at zero magnetic field and hence, this two-fold degenerate ground-state manifold is simply referred to as the  $QFO$  state in the zero-field limit.

- The quantum monomer–dimer phase ( $QMD$ ) with the classical ferromagnetic alignment of the nodal Ising spins and the fully entangled singlet state of the interstitial Heisenberg dimers

$$|QMD\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)_i \quad (19)$$

whereas its ground-state energy per block is

$$\mathcal{E}_{QMD} = \frac{J_0 - J_z}{4} - \frac{h}{2} - \frac{|J|}{2}. \quad (20)$$

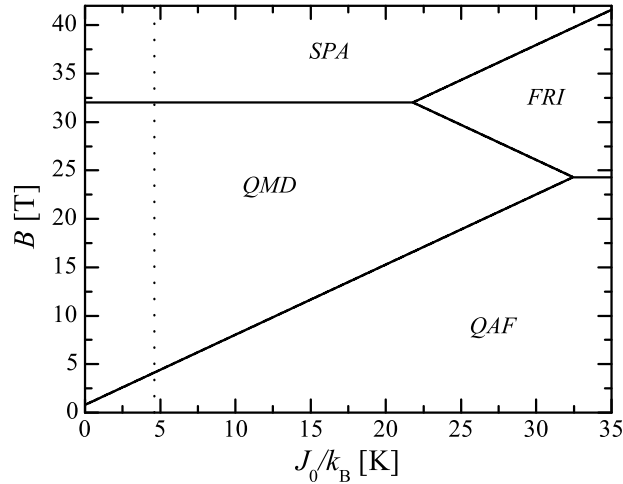
The  $QMD$  phase is wedged in the  $QFO$  phase within the interval  $-1 - \sqrt{15}/2 \leq J_2/J \leq -1 + \sqrt{15}/2$ , while the phase boundary between the  $QMD$  and  $QAF$  phases is given by  $J_0/J = 1 - \sqrt{(J_2/J - 1)^2 + 1}$ . Similarly, the phase boundary between the  $QAF$  and  $QFO$  phases is given by  $J_0/J = \sqrt{(J_2/J + 1)^2 + 1/4} - \sqrt{(J_2/J - 1)^2 + 1} - 1$ .

On the other hand, the ground-state phase diagram in the plane  $J_2/J$ - $J_0/J$  shown in Fig. 2b for the fixed value of the magnetic field  $h/J = 1$  additionally exhibits one more extra phase, which has the characteristic of a modulated antiferromagnetic–ferromagnetic phase  $AFF$ . More specifically, the  $AFF$  ground state refers to the classical antiferromagnetic alignment of the nodal Ising spins accompanied with the quantum entanglement of two ferromagnetic states of the interstitial Heisenberg dimers

$$|AFF\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\tau_4\rangle_i, \quad (21)$$

whereas the relevant ground-state energy per block reads

$$E_{AFF} = -\frac{J_0}{4} + \frac{J_z}{4} - \frac{\sqrt{4h^2 + J^2\gamma^2}}{2}.$$



**Fig. 3.** The zero-temperature phase diagram in the  $J_0/k_B$ [K]- $B$ [T] plane for the particular set of the coupling constants  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $\gamma = 0$  and  $g = 2.06$ . The vertical dotted line drawn for  $J_0/k_B = 4.6$  K corresponds to a set of the coupling constants relevant to the azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

The *AFF* phase is wedged in the *QAF* ground state within the interval  $1 - \frac{1}{2}\sqrt{17 - 4\sqrt{17}} \leq J_2/J \leq 1 + \frac{1}{2}\sqrt{17 - 4\sqrt{17}}$ , whereas the *QMD* phase is wedged in between the *QFO*<sub>1</sub> and *QFO*<sub>2</sub> ground states within the interval  $1 - \sqrt{15}/2 \leq J_2/J \leq -3 + 3\sqrt{7}/2$ . It is worthwhile to recall that the two-fold degenerate ground-state manifold *QFO* splits into two separate phases *QFO*<sub>1</sub> and *QFO*<sub>2</sub> given by the eigenvectors (15) and (16), respectively, when the external magnetic field is turned on.

It has been demonstrated previously that the experimental data reported on the natural mineral azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  [4,8] can be satisfactorily described by the spin-1/2 Heisenberg distorted diamond chain when assuming the following values of the coupling constants  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $J_0/k_B = 4.6$  K,  $\gamma = 0$  and  $g = 2.06$ . To gain an insight into the magnetic behavior of the azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , we have therefore plotted in Fig. 3 the ground-state phase diagram of the simplified spin-1/2 Ising–Heisenberg diamond chain in the  $J_0/k_B - B$  plane. The dotted line shown for the particular value  $J_0/k_B = 4.6$  K of the second-neighbor interaction between the nodal spins corresponds to the same set of the coupling constants as being reported for the azurite [7,8]. According to this plot, we have obtained two particular cases of the formerly described quantum ground states, namely, the saturated paramagnetic phase *SPA* with a perfect ferromagnetic alignment of all Ising as well as Heisenberg spins

$$|SPA\rangle = \prod_{i=1}^N |+\rangle_i \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_i, \quad (22)$$

which is retrieved from the *QFO*<sub>1</sub> phase (15) in the particular limit  $\phi = \pi$ . Similarly, the classical ferrimagnetic phase *FRI* with the antiferromagnetic alignment of the nodal Ising spins and the classical ferromagnetic alignment of the interstitial Heisenberg spins is retrieved from the modulated *AFF* phase in the special limiting case  $\phi = \pi$

$$|FRI\rangle = \prod_{i=1}^N |(-)^i\rangle_i \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_i. \quad (23)$$

The ground-state phase boundaries between the *QMD-SPA* and *QAF-FRI* phases appear at constant magnetic fields  $B$ [T]  $\approx 31.9$  and  $B$ [T]  $\approx 24.3$ , respectively, while the remaining ground-state phase boundaries in Fig. 3 are straight linear lines. The ground-state boundary between the *QAF* and *QMD* phases is given by  $B$ [T]  $\approx 0.8 + 0.72J_0/k_B$ , the ground-state boundary between the *QMD* and *FRI* phases is described by  $B$ [T]  $\approx 47.8 - 0.72J_0/k_B$ , while the ground-state boundary between the *FRI* and *SPA* phases follows from  $B$ [T]  $\approx 16.3 + 0.72J_0/k_B$ . We would like to stress that all ground-state phase transitions are of first order. In this sense, this model system presents no true quantum critical point.

### 3. Partition function and density operator

In order to study thermal and magnetic properties of the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain we first need to obtain the partition function. As mentioned earlier [21–23], the partition function of the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain can be exactly calculated through a decoration–iteration transformation and transfer-matrix approach. However, here we will summarize crucial steps of an alternative approach that allows a straightforward calculation of the reduced density operator

$$\rho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = e^{-\beta \mathcal{H}_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})}, \quad (24)$$

where  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature and  $\mathcal{H}_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})$  corresponds to the  $i$ th-block Hamiltonian (2) depending on two nodal Ising spins  $\sigma_i$  and  $\sigma_{i+1}$ .

Alternatively, the density operator (24) can be written in terms of the eigenvalues (3) and eigenvectors (4) of the cell Hamiltonian

$$\rho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_{j=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})} |\varphi_{ij}\rangle \langle \varphi_{ij}|. \quad (25)$$

By tracing out degrees of freedom of the  $i$ th Heisenberg dimer one straightforwardly obtains the Boltzmann factor

$$w(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \text{tr}_{ab} [\rho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1})] = \sum_{j=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_{ij}(\sigma_i, \sigma_{i+1})}. \quad (26)$$

The partition function of the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain can be subsequently rewritten in terms of the associated Boltzmann's weights

$$Z_N = \sum_{\{\sigma\}} w(\sigma_1, \sigma_2) \dots w(\sigma_N, \sigma_1). \quad (27)$$

Using the transfer-matrix approach, we can express the partition function of the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain as  $Z_N = \text{tr}(W^N)$ , where the transfer matrix is defined as

$$W = \begin{bmatrix} w\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & w\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ w\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & w\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{bmatrix}. \quad (28)$$

For further convenience, the transfer-matrix elements are denoted as  $w_{++} \equiv w\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ,  $w_{+-} \equiv w\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$  and  $w_{--} \equiv w\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$  and they are explicitly given by

$$\begin{aligned} w_{++} &= 2e^{-\beta\left(\frac{J_0}{4} - \frac{h}{2}\right)} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta v_{++}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta |J|}{2}\right) \right], \\ w_{--} &= 2e^{-\beta\left(\frac{J_0}{4} + \frac{h}{2}\right)} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta v_{--}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta |J|}{2}\right) \right], \\ w_{+-} &= 2e^{\frac{\beta J_0}{4}} \left[ e^{-\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta v_{+-}}{2}\right) + e^{\frac{\beta J_z}{4}} \text{ch}\left(\frac{\beta \bar{v}_{+-}}{2}\right) \right], \end{aligned} \quad (29)$$

where  $v_{\sigma_i \sigma_{i+1}}$  and  $\bar{v}_{\sigma_i \sigma_{i+1}}$  follow from Eqs. (5) and (6), respectively.

After performing the diagonalization of the transfer matrix (28) one gets two eigenvalues

$$\Lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ w_{++} + w_{--} \pm \sqrt{(w_{++} - w_{--})^2 + 4w_{+-}^2} \right] \quad (30)$$

and hence, the partition function of the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain under periodic boundary conditions is given by

$$Z_N = \Lambda_+^N + \Lambda_-^N. \quad (31)$$

In the thermodynamic limit  $N \rightarrow \infty$ , the free energy per unit cell is solely determined by the largest transfer-matrix eigenvalue

$$f = -\frac{1}{N\beta} \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} \ln \Lambda_+, \quad (32)$$

which is explicitly given by Eqs. (29) and (30).

### 3.1. Reduced density operator in a matrix form

To find the matrix representation of the reduced density operator depending on two nodal Ising spins  $\sigma_i$  and  $\sigma_{i+1}$  one may follow the procedure elaborated in Ref. [24]. Thus, the matrix representation of the reduced density operator in the natural basis of the Heisenberg dimer reads

$$\rho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 & \rho_{14} \\ 0 & \rho_{22} & \rho_{23} & 0 \\ 0 & \rho_{32} & \rho_{33} & 0 \\ \rho_{41} & 0 & 0 & \rho_{44} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

where the individual matrix elements are given by

$$\begin{aligned}
 \varrho_{11}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i1}} \cos^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i4}} \sin^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right), \\
 \varrho_{14}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= \left(e^{-\beta\varepsilon_{i1}} - e^{-\beta\varepsilon_{i4}}\right) \frac{\sin(\phi_i)}{2}, \\
 \varrho_{22}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i2}} \cos^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i3}} \sin^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right), \\
 \varrho_{23}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= \left(e^{-\beta\varepsilon_{i2}} - e^{-\beta\varepsilon_{i3}}\right) \frac{\sin(\varphi_i)}{2}, \\
 \varrho_{33}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i2}} \sin^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i3}} \cos^2\left(\frac{\varphi_i}{2}\right), \\
 \varrho_{44}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) &= e^{-\beta\varepsilon_{i1}} \sin^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right) + e^{-\beta\varepsilon_{i4}} \cos^2\left(\frac{\phi_i}{2}\right).
 \end{aligned} \tag{34}$$

Notice that the eigenvalues  $\varepsilon_{ij}$  are given by Eqs. (3) and (4), whereas the mixing angles  $\phi_i$  and  $\varphi_i$  depending on the nodal Ising spins  $\sigma_i$  and  $\sigma_{i+1}$  are determined by Eqs. (11) and (12), respectively.

Next, the thermal average can be carried out for all except one Heisenberg dimer in order to construct the averaged reduced density operator [24]. For this purpose, we will trace out degrees of freedom of all interstitial Heisenberg dimers and nodal Ising spins except those from the  $i$ th block (unit cell) of a diamond chain. The transfer-matrix approach implies the following explicit expression for the partially averaged reduced density operator

$$\rho_i = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma\}} w(\sigma_1, \sigma_2) \dots w(\sigma_{i-1}, \sigma_i) \varrho_i(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \times w(\sigma_{i+1}, \sigma_{i+2}) \dots w(\sigma_N, \sigma_1), \tag{35}$$

which can be alternatively rewritten as

$$\rho_i = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} (W^{i-1} P W^{N-i}) = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} (P W^{N-1}), \tag{36}$$

where

$$P = \begin{pmatrix} \varrho_i\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \varrho_i\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ \varrho_i\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \varrho_i\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix}. \tag{37}$$

In the thermodynamic limit ( $N \rightarrow \infty$ ) the individual matrix elements of the partially averaged reduced density operator can be obtained after straightforward albeit cumbersome algebraic calculation

$$\rho_i = \frac{1}{\Lambda_+} \left\{ \frac{\varrho_i\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \varrho_i\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)}{2} + \frac{2\varrho_i\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)w_{+-}}{Q} + \frac{\left(\varrho_i\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \varrho_i\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)\right)(w_{++} - w_{--})}{2Q} \right\}. \tag{38}$$

All the elements of the reduced density operator are consequently given by Eq. (38), so the thermally averaged reduced density operator can be expressed as follows

$$\rho_i = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 & \rho_{14} \\ 0 & \rho_{22} & \rho_{23} & 0 \\ 0 & \rho_{32} & \rho_{33} & 0 \\ \rho_{14} & 0 & 0 & \rho_{44} \end{pmatrix}. \tag{39}$$

It is worth noticing that the reduced density operator (39) was already obtained in Ref. [24]. Alternatively, one can use the free energy given by Eq. (32) to obtain the elements of the reduced density operator (39) as a derivative with respect to the Hamiltonian parameters, such as discussed in Refs. [25].

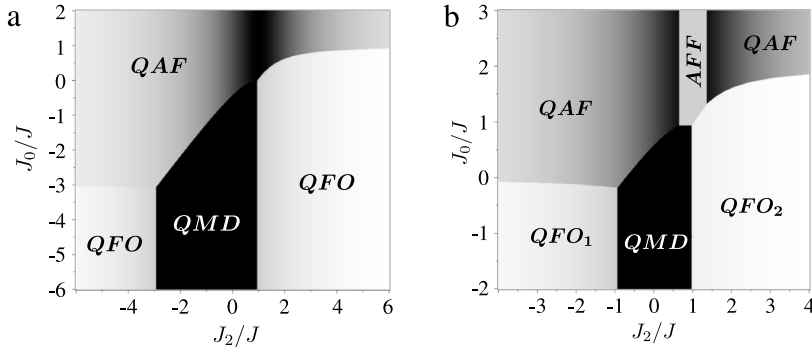
#### 4. Thermal entanglement

Quantum entanglement is a peculiar type of correlation, which only emerges in quantum systems. The bipartite entanglement reflects nonlocal correlations between a pair of particles, which persist even if they are far away from each other. To measure the bipartite entanglement within the interstitial Heisenberg dimers in the spin-1/2 Ising-XYZ diamond chain we will exploit the quantity concurrence proposed by Wootters et al. [26,27]. The concurrence can be defined through the matrix **R**

$$\mathbf{R} = \rho_i (\sigma^y \otimes \sigma^y) \rho_i^* (\sigma^y \otimes \sigma^y). \tag{40}$$

which is constructed from the partially averaged reduced density operator given by Eq. (39) with  $\rho_i^*$  being the complex conjugate of matrix  $\rho_i$ . After that, the concurrence of the interstitial Heisenberg dimer can be obtained from the eigenvalues of a positive Hermitian matrix **R** defined by Eq. (40) from

$$\mathcal{C} = \max\{\sqrt{\lambda_1} - \sqrt{\lambda_2} - \sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_4}, 0\}, \tag{41}$$



**Fig. 4.** The density plot of concurrence for  $J_1/J = J_2/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $k_B T/J = 0$  and two different magnetic fields: (a)  $h/J = 0$ ; (b)  $h/J = 1$ .

where the individual eigenvalues are sorted in descending order  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4$ . It can be shown that Eq. (41) can be reduced to the condition

$$C = 2\max\{|\rho_{23}| - \sqrt{\rho_{11}\rho_{44}}, |\rho_{14}| - \sqrt{\rho_{22}\rho_{33}}, 0\}, \quad (42)$$

which depends on the matrix elements of the averaged reduced density operator given by Eq. (38).

#### 4.1. Concurrence

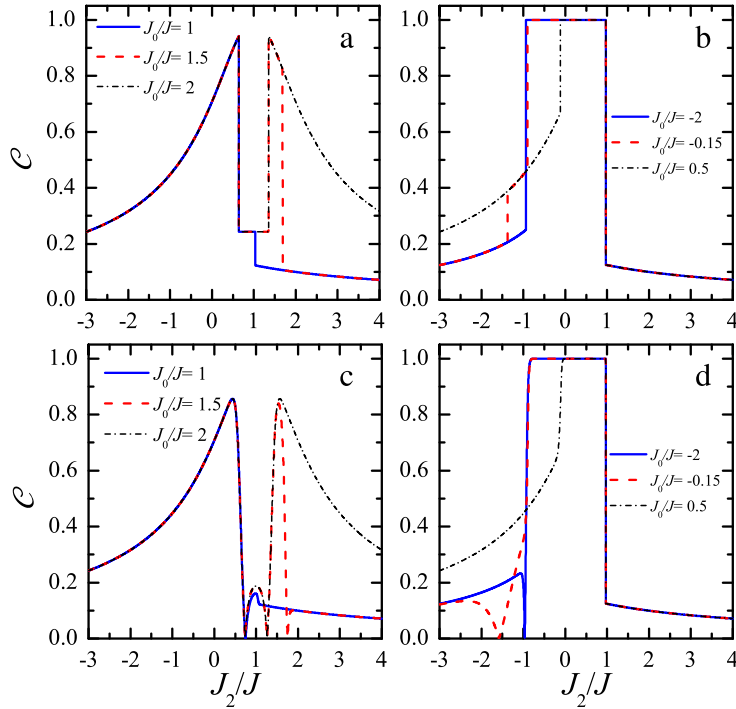
The concurrence as a measure of the bipartite entanglement can be studied according to Eq. (42) as a function of the coupling constants, external magnetic field and temperature. In Fig. 4 we depict the density plot of the concurrence  $C$  as a function of  $J_0/J$  and  $J_2/J$  for a fixed value of  $J_1/J = 1$ ,  $J_2/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  and  $k_B T/J = 0$ . Black color corresponds to a maximum entanglement of the interstitial Heisenberg dimers ( $C = 1$ ), while white color stands for a disentangled character of the interstitial Heisenberg dimers ( $C = 0$ ). Gray color implies a partial bipartite entanglement of the interstitial Heisenberg dimers ( $0 < C < 1$ ). In Fig. 4a we display the concurrence  $C$  by assuming zero magnetic field  $h/J = 0$  (c.f. with the ground-state phase diagram shown in Fig. 2a). In the QAF phase one observes the maximal entanglement of the interstitial Heisenberg spins just around  $J_2/J = 1$ , while the concurrence  $C$  decreases within the QAF phase for any other  $J_2/J$ . Moreover, one can see that the concurrence indicates a full bipartite entanglement within the QMD phase in contrast with a relatively weak partial entanglement of the QFO phase.

The density plot of the concurrence  $C$  is illustrated in Fig. 4b as a function of  $J_0/J$  and  $J_2/J$  by considering a non-zero magnetic field  $h/J = 1$  (c.f. with the ground-state phase diagram shown in Fig. 2b). Here, we can observe presence of the AFF phase with a weak concurrence  $C \lesssim 0.2$ , which arises on account of non-zero external magnetic field. Similarly, a small but non-zero concurrence can be detected within the QFO<sub>1</sub> and QFO<sub>2</sub> phases, which display just a weak entanglement of the interstitial Heisenberg spins. By contrast, the concurrence  $C \approx 1$  implies a very strong entanglement between the interstitial Heisenberg spins within the QMD phase.

Furthermore, the concurrence is depicted in Fig. 5 against  $J_2/J$  at zero and sufficiently low temperature for the fixed values of  $J_1/J = J_2/J = 1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  and a few different values of  $J_0/J$ . In the Fig. 5a, the curve for  $J_0/J = 2$  (dot-dashed line) displays two different maxima of the concurrence  $C \approx 0.9417$  at  $J_2/J = 0.6438$  and  $J_2/J = 1.3562$ , whereas the concurrence approaches much lower value  $C \approx 0.2425$  in the intermediate range  $0.6438 \leq J_2/J \leq 1.3562$  corresponding to the AFF phase. On the other hand, the concurrence decreases within the QAF phase in the parameter region  $J_2/J < 0.6438$  and  $J_2/J > 1.3562$  as  $J_2/J$  moves away from the ground-state boundaries with the AFF phase. For  $J_0/J = 1.5$  (dashed line) the concurrence behaves quite similarly to the aforescribed dot-dashed curve for  $J_0/J = 2$  up to  $J_2/J \approx 1.667$  because of presence of the same phases. However, the concurrence then suddenly drops down to  $C \lesssim 0.106$  for  $J_2/J \gtrsim 1.667$  due a zero-temperature phase transition from the highly entangled QAF phase to the weakly entangled QFO<sub>2</sub> phase. The behavior of the concurrence for  $J_0/J = 1$  (solid line) is very similar to the previous cases  $J_0/J = 2$  (dot-dashed line) and  $J_0/J = 1.5$  (dashed line) until  $J_2/J = 1$  is reached. The concurrence then shows a sudden drop at  $J_2/J = 1$  due to a zero-temperature phase transition from the AFF phase to the QFO<sub>2</sub> phase, where the concurrence monotonically decreases from  $C \approx 0.123$  as the ratio  $J_2/J$  further strengthens.

In Fig. 5b the concurrence at first steadily increases for  $J_0/J = -2$  (solid line) within the parameter region corresponding to the QFO<sub>1</sub> phase. The quantum phase transition between the QFO<sub>1</sub> and QMD phases is accompanied with an abrupt stepwise change of the concurrence from  $C \approx 0.25$  up to its highest possible value  $C = 1$ , which is kept within the parameter region belonging to the QMD phase  $-0.944 \lesssim J_2/J \lesssim 0.956$ . The concurrence then suddenly decreases at the ground-state boundary between the QMD and QFO<sub>2</sub> phases at  $J_2/J \approx 0.956$  down to  $C \approx 0.125$  and from this point it shows a gradual monotonous decline upon further increase of the ratio  $J_2/J$ . Analogously, another particular case for  $J_0/J = -0.15$  (dashed line) also exhibits a gradual increase of the concurrence within the phase QFO<sub>1</sub> until  $C \approx 0.2034$  is reached at  $J_2/J \approx -1.378$ .



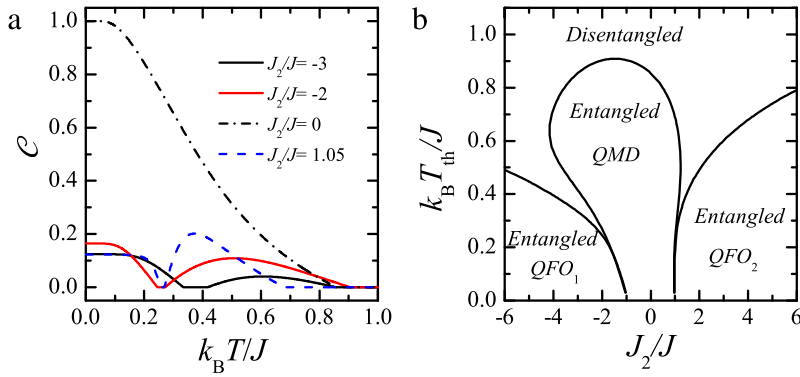


**Fig. 5.** (Color online) (a)–(b) The concurrence  $c$  as a function of the ratio  $J_2/J$  for  $J_1/J = 1, J_z/J = 1, h/J = 1, \gamma = 0.5, k_B T/J = 0$  and several values of  $J_0/J$ : (a)  $J_0/J = 1.0, 1.5$  and  $2.0$ ; (b)  $J_0/J = 0.5, -0.15$  and  $-2.0$ . (c)–(d) The plots of the concurrence for the same set of the parameters as presented in figures (a)–(b) by assuming small but non-zero temperature  $k_B T/J = 0.01$ .

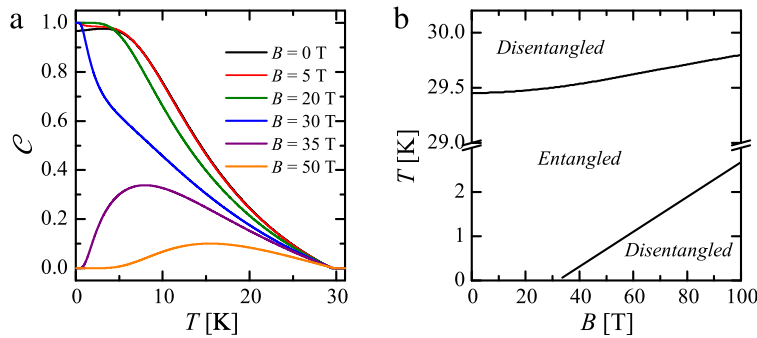
However, the concurrence then suddenly increases to  $c \approx 0.388$  at  $J_2/J \approx -0.944$  due to a quantum phase transition from the  $QFO_1$  phase to the  $QAF$  phase, which persists at moderate values of  $J_2/J$ . The concurrence then suddenly jumps to its maximum value  $c = 1$  at  $J_2/J \approx -0.910$  owing to another quantum phase transition between the  $QAF$  and  $QMD$  phases. At higher values of the interaction ratio  $J_2/J \gtrsim -0.910$  the concurrence behaves for  $J_0/J = -0.15$  quite similarly to the aforesaid case  $J_0/J = -2$  (cf. solid and dashed line). The most notable difference for the last depicted particular case  $J_0/J = 0.5$  (dash-dot line) lies in absence of the  $QFO_1$  phase. As a result, the concurrence for  $J_0/J = 0.5$  steadily increases within the  $QAF$  phase to  $c \approx 2/3$  achieved at  $J_2/J \approx -0.127$ , where the concurrence abruptly jumps to its maximum value  $c = 1$  because of a quantum phase transition from the  $QAF$  phase to the  $QMD$  phase. The maximum value of the concurrence is retained until the ground-state phase boundary between the  $QMD$  and  $QFO_2$  phases is reached, where the concurrence suddenly drops to  $c \approx 1/8$  at  $J_2/J \approx 0.956$ . Consequently, the concurrence shows the same trends for  $J_2/J \gtrsim -0.127$  for all three aforementioned cases.

To gain an insight into the effect of temperature, the concurrence  $c$  is displayed in Fig. 5c as a function of  $J_2/J$  by assuming small but non-zero temperature  $k_B T/J = 0.01$  for the same set of parameters as used in Fig. 5a. It is quite obvious from a comparison of Fig. 5a and c that the concurrence shows a pronounced changes upon small variation of temperature just within the  $AF$  phase, while it is almost unaffected by small temperature fluctuations in all the other phases. The similar plot illuminating small temperature effect upon the concurrence is illustrated in Fig. 5d for the same set of parameters as used in Fig. 5b. As one can see, the concurrence is quite sensitive to small temperature changes just if the interaction ratio  $J_0/J$  is selected sufficiently close to the ground-state phase boundary between the  $QFO_1$  and  $QAF$  phases, whereas it is quite robust with respect to small temperature fluctuations in the rest of parameter space.

A few typical thermal variations of the concurrence are plotted in Fig. 6a for the fixed values of the coupling constants  $J_1/J = 1, J_z/J = 1, J_0/J = -1, h/J = 1, \gamma = 0.5$  and several values of the interaction ratio  $J_2/J$ . It can be seen from this figure that the concurrence for  $J_2/J = 0$  monotonically decreases from its maximum value  $c = 1$  upon rising temperature until it completely vanishes at the threshold temperature  $T_{th}/J \approx 0.857$ . This standard thermal dependence of the concurrence appears whenever the selected coupling constants drive the investigated system towards the  $QMD$  ground state with a full entanglement of the interstitial Heisenberg dimers. On the other hand, Fig. 6a also illustrates several more striking temperature dependences of the concurrence serving as a measure of the bipartite entanglement. For instance, the concurrence for  $J_2/J = 1.05$  diminishes from much lower initial value  $c \approx 0.122$  upon increasing temperature in agreement with a weaker entanglement of the  $QFO_2$  phase. The concurrence disappears at first threshold temperature  $k_B T_1/J \approx 0.25$ , then it re-appears at slightly higher second threshold temperature until it definitely vanishes at third threshold temperature  $k_B T_3/J \approx 0.68$ . The reentrance of the bipartite entanglement at higher temperatures can be attributed to a thermal activation



**Fig. 6.** (Color online) (a) Temperature dependences of the concurrence for the fixed values of the coupling constants  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$ ,  $\gamma = 0.5$  and several values of  $J_2/J$ ; (b) The threshold temperature  $k_B T_{th}/J$  as a function of the interaction ratio  $J_2/J$  for the same set of the coupling constants as used in (a).



**Fig. 7.** (Color online) (a) The temperature dependence of the concurrence for several values of the magnetic field  $B$  and the coupling constants  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $J_0/k_B = 4.6$  K,  $\gamma = 0$ ,  $g = 2.06$  relevant to the azurite; (b) the threshold temperature as a function of magnetic field  $B$  for the coupling constants relevant to the azurite.

of the *QMD* phase. A similar thermal reentrance of the concurrence can be also detected for  $J_2/J = -2.0$  and  $-3.0$ , but the entangled region at low temperatures now corresponds to the *QFO<sub>1</sub>* phase rather than to the *QFO<sub>2</sub>* phase.

To get an overall insight we have displayed in Fig. 6b the threshold temperature  $k_B T_{th}/J$  as a function of the interaction ratio  $J_2/J$  for the same set of the coupling constants  $J_1/J = 1$ ,  $J_z/J = 1$ ,  $J_0/J = -1$ ,  $h/J = 1$  and  $\gamma = 0.5$  as discussed before. It is noteworthy that the left (right) wing of the threshold temperature delimits the bipartite entanglement above the *QFO<sub>1</sub>* (*QFO<sub>2</sub>*) ground state, while the intermediate loop region delimits the bipartite entanglement above the *QMD* ground state. The intermediate closed loop starts at zero temperature from asymptotic limits  $J_2/J \approx -0.944$  and  $0.956$ , but this region generally spreads over a wider range of the parameter space at higher temperatures on account of a stronger entanglement of the *QMD* phase in comparison with that of the *QFO<sub>1</sub>* and *QFO<sub>2</sub>* phases. Owing to this fact, the reentrance of the concurrence emerges in a close vicinity of both quantum phase transitions *QMD* – *QFO<sub>1</sub>* and *QMD* – *QFO<sub>2</sub>*. Note that reentrant transitions between the entangled and disentangled states have been reported on previously also for another quantum spin systems [28]. For completeness, let us mention that the entanglement due to the *QFO<sub>1</sub>* and *QFO<sub>2</sub>* phases originates from the expression  $|\rho_{14}| - \sqrt{\rho_{22}\rho_{33}}$  of Eq. (42), whereas the entanglement due to the *QMD* phase comes from the other expression  $|\rho_{2,3}| - \sqrt{\rho_{1,1}\rho_{4,4}}$  of Eq. (42).

In the following we will study the concurrence  $C$  of the spin-1/2 Ising–Heisenberg diamond chain adapted by fixing the coupling constants  $J/k_B = J_z/k_B = 33$  K,  $J_1/k_B = 15.5$  K,  $J_2/k_B = 6.9$  K,  $J_0/k_B = 4.6$  K,  $\gamma = 0$  and  $g = 2.06$  in order to describe the bipartite entanglement of the natural mineral azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Thermal variations of the concurrence  $C$  are plotted in Fig. 7a for several values of the magnetic field  $B$ . If the magnetic field is selected below the saturation value  $B < B_s \approx 32$  T, then, the concurrence monotonically decreases with increasing temperature until it completely vanishes at the threshold temperature  $T_{th} \approx 30$  K. Moreover, it can be observed from Fig. 7a that the closer the magnetic field to its saturation field is, the steeper the decline of the concurrence is. On the other hand, the thermal behavior of the concurrence fundamentally changes when the magnetic field exceeds the saturation value  $B > B_s$ . Under this condition, the concurrence is at first zero at low enough temperatures due to a classical character of the SPA phase, then it becomes non-zero at a lower threshold temperature and finally disappears at the upper threshold temperature  $T_{th} \approx 30$  K. It is noteworthy that the lower threshold temperature monotonically increases as the magnetic field is lifted from its saturation value (see the bottom part of Fig. 7b). On the other hand, it is quite surprising that the upper threshold temperature exhibits only a weak dependence

on the magnetic field within the range of accessible magnetic fields (see the upper part of Fig. 7b). It could be thus concluded that the azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  remains thermally entangled below the threshold temperature  $T_{th} \approx 30$  K regardless of the applied magnetic field.

## 5. Conclusions

The present article is devoted to the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain accounting for the nearest-neighbor XYZ coupling between the interstitial spins, the nearest-neighbor Ising coupling between the nodal and interstitial spins, as well as, the second-neighbor Ising interaction between the nodal spins. Magnetic and thermodynamic properties of the model under investigation have been exactly calculated using the transfer-matrix technique. Besides the quantum antiferromagnetic phase QAF and the quantum monomer–dimer phase QMD, the ground-state phase diagram of the spin-1/2 Ising-XYZ distorted diamond chain may involve due to the XY anisotropy two unprecedented quantum ferromagnetic phases  $QFO_1$  and  $QFO_2$ , as well as, the modulated antiferromagnetic–ferromagnetic phase *AFF*. In particular, our attention has been paid to a rigorous analysis of the quantum entanglement of the interstitial Heisenberg dimers at zero as well as non-zero temperatures through the concurrence serving as a measure of the bipartite entanglement. It has been demonstrated that the concurrence may exhibit either standard thermal dependence with a monotonous decline with increasing temperature or a more peculiar non-monotonous thermal dependence with a reentrant rise and fall of the concurrence (thermal entanglement). In addition, it is conjectured that the bipartite entanglement between the interstitial Heisenberg dimers in the natural mineral azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  is quite insensitive to the applied magnetic field and it persists up to approximately 30 K.

## Acknowledgments

O. Rojas, M. Rojas and S. M. de Souza thank CNPq and FAPEMIG for partial financial support. J. Torrico thank CAPES for partial financial support. M. L. Lyra thank CAPES (88887.115592/2015-00), CNPq and FAPEAL for partial financial support. J. Strečka acknowledges the financial support provided under the grant No. VEGA 1/0043/16 and APVV-16-0186.

## References

- [1] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh, V. Vedral, *Rev. Modern Phys.* 80 (2008) 517;  
R. Horodecki, et al., *Rev. Modern Phys.* 81 (2009) 865;  
O. Gühne, G. Tóth, *Phys. Rep.* 474 (2009) 1.
- [2] M.A. Nielsen, I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, 2010.
- [3] K.M. O'Connor, W.K. Wootters, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 052302;  
Y. Sun, Y. Chen, H. Chen, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 044301;  
G.L. Kamta, A.F. Starace, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 107901.
- [4] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, H. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 227201.
- [5] A. Honecker, A. Lauchli, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174407.
- [6] H. Jeschke, I. Opahle, H. Kandpal, R. Valentí, H. Das, T. Saha-Dasgupta, O. Janson, H. Rosner, A. Brühl, B. Wolf, M. Lang, J. Richter, Sh. Hu, X. Wang, R. Peters, T. Pruschke, A. Honecker, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 217201.
- [7] N. Ananikian, H. Lazaryan, M. Nalbandyan, *Eur. Phys. J. B* 85 (2012) 223.
- [8] A. Honecker, S. Hu, R. Peters, J. Richter, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 164211.
- [9] L. Čanová, J. Strečka, M. Jaščur, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 4967.
- [10] J.S. Valverde, O. Rojas, S.M. de Souza, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 345208;  
O. Rojas, S.M. de Souza, *Phys. Lett. A* 375 (2011) 1295.
- [11] O. Rojas, S.M. de Souza, V. Ohanyan, M. Khurshudyan, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 094430.
- [12] B.M. Lisnii, *Ukr. J. Phys.* 56 (2011) 1237.
- [13] O. Rojas, M. Rojas, N.S. Ananikian, S.M. de Souza, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 042330.
- [14] J. Torrico, M. Rojas, S.M. de Souza, O. Rojas, N.S. Ananikian, *Europhys. Lett.* 108 (2014) 50007.
- [15] J. Torrico, M. Rojas, M.S.S. Pereira, J. Strečka, M.L. Lyra, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 014428.
- [16] M. Rojas, S.M. de Souza, O. Rojas, *Ann. Phys.* 377 (2017) 506.
- [17] W.W. Cheng, X.Y. Wang, Y.B. Sheng, L.Y. Gong, S.M. Yhao, J.M. Liu, *Sci. Rep.* 7 (2017) 42360.
- [18] B. Lisnyi, J. Strečka, *Phys. Status Solidi b* 251 (2014) 1083.
- [19] E. Faizi, H. Eftekhari, *Rep. Math. Phys.* 74 (2014) 251.
- [20] V. Hovhannisyan, J. Strečka, N. Ananikian, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 085401.
- [21] M. Fisher, *Phys. Rev.* 113 (1959) 969.
- [22] I. Syozi, *Progr. Theoret. Phys.* 6 (1951) 341.
- [23] O. Rojas, J.S. Valverde, S.M. de Souza, *Physica A* 388 (2009) 1419;  
O. Rojas, S.M. de Souza, *J. Phys. A* 44 (2011) 245001.
- [24] O. Rojas, M. Rojas, N.S. Ananikian, S.M. de Souza, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 042330.
- [25] J. Strečka, O. Rojas, T. Verkholyak, M.L. Lyra, *Phys. Rev. E* 89 (2014) 022143.
- [26] W.K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2245.
- [27] S. Hill, W.K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5022.
- [28] S. Morrison, A.S. Parkins, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 040403.

# Effect of the Canting of Local Anisotropy Axes on Ground-State Properties of a Ferrimagnetic Chain with Regularly Alternating Ising and Heisenberg Spins

J. TORRICO<sup>a,\*</sup>, M.L. LYRA<sup>a</sup>, O. ROJAS<sup>b</sup>, S.M. DE SOUZA<sup>b</sup> AND J. STREČKA<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceio, AL, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil

<sup>c</sup>Institute of Physics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Park Angelinum 9, 040 01 Košice, Slovakia

The effect of the canting of local anisotropy axes on the ground-state phase diagram and magnetization of a ferrimagnetic chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins is exactly examined in an arbitrarily oriented magnetic field. It is shown that individual contributions of the Ising and Heisenberg spins to the total magnetization basically depend on the spatial orientation of the magnetic field and the canting angle between two different local anisotropy axes of the Ising spins.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.621](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.621)

PACS/topics: 75.10.Pq, 75.10.Kt, 75.30.Kz, 75.40.Cx, 75.60.Ej

## 1. Introduction

In spite of a certain oversimplification, a few exactly solved Ising–Heisenberg models capture essential magnetic features of some real polymeric coordination compounds as for instance  $\text{Cu}(\text{3-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$  [1],  $[(\text{CuL})_2\text{Dy}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [2, 3] and  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})][\text{Nb}(\text{CN})_8][\text{Fe}(\text{L})]$  [4]. The rigorous solutions for the Ising–Heisenberg models thus afford an excellent playground for experimental testing of a lot of intriguing magnetic properties such as quantized magnetization plateaus, anomalous thermodynamics, enhanced magnetocaloric effect, etc. [1–4].

Recently, it has been verified that the bimetallic coordination polymer  $\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$  (to be further abbreviated as DyCu) can be satisfactorily described by the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins, which capture the magnetic behavior of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  magnetic ions, respectively [5]. However, a closer inspection of available structural data reveals two crystallographically inequivalent orientations of coordination polyhedra of  $\text{Dy}^{3+}$  magnetic ions, which regularly alternate along the DyCu chain [6]. Motivated by this fact, we will investigate in the present work the effect of the canting between two different local anisotropy axes on the ground-state properties of the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins in an arbitrarily oriented magnetic field.

## 2. Model and its Hamiltonian

Let us introduce the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain schematically illustrated in Fig. 1, in which the Ising

spins with two different local anisotropy axes  $z_1$  and  $z_2$  regularly alternate with the Heisenberg spins. The local anisotropy axis  $z_1$  ( $z_2$ ) of the Ising spins  $\sigma = 1/2$  on odd (even) lattice positions is canted by the angle  $\alpha$  ( $-\alpha$ ) from the global frame  $z$ -axis. Hence, it follows that the angle  $2\alpha$  determines the overall canting between two coplanar local anisotropy axes  $z_1$  and  $z_2$ . The Heisenberg spins  $S = 1/2$  are coupled to their nearest-neighbor Ising spins through the antiferromagnetic coupling  $J < 0$  projected into the respective anisotropy axis. Furthermore, we take into account the effect of the external magnetic field  $B$ , whose spatial orientation is given by the angle  $\theta$  determining its tilting from the global frame  $z$ -axis. Under these circumstances, the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain can be defined through the following Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N/2} (S_{2i-1}^{z_1} \sigma_{2i-1}^{z_1} + S_{2i-1}^{z_2} \sigma_{2i}^{z_2} + S_{2i}^{z_2} \sigma_{2i}^{z_2} + S_{2i}^{z_1} \sigma_{2i+1}^{z_1}) - h^{z_1} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i-1}^{z_1} - h^{z_2} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i}^{z_2} - h^z \sum_{i=1}^N S_i^z - h^x \sum_{i=1}^N S_i^x, \quad (1)$$

where  $h^{z_1} = g_1^{z_1} \mu_B B \cos(\alpha - \theta)$  and  $h^{z_2} = g_1^{z_2} \mu_B B \cos(\alpha + \theta)$  determine projections of the external magnetic field  $B$  towards the anisotropy axes of the Ising spins on odd and even lattice positions, respectively,  $g_1^{z_1}$  and  $g_1^{z_2}$  are the respective Landé  $g$ -factors of the Ising spins and  $\mu_B$  is the Bohr magneton. Similarly,  $h^z = g_2^z \mu_B B \cos \theta$  and  $h^x = g_2^x \mu_B B \sin \theta$  determine two orthogonal projections of the external magnetic field for the Heisenberg spins, whereas  $g_2^z$  and  $g_2^x$  are the respective spatial components of the Landé  $g$ -factors of the Heisenberg spins.

The total Hamiltonian of the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain can be rewritten as the sum of the cell Hamiltonians

\*corresponding author; e-mail: [jordanatorrico@gmail.com](mailto:jordanatorrico@gmail.com)

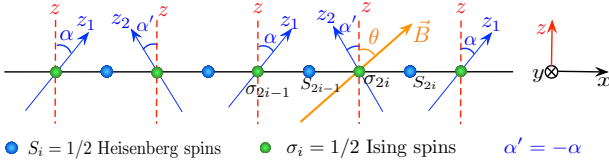


Fig. 1. Schematic representation of a spin chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins. The angle  $\alpha$  ( $-\alpha$ ) determines the canting of the local anisotropy axis  $z_1$  ( $z_2$ ) from the global frame  $z$ -axis for odd (even) Ising spins so that  $2\alpha$  is the canting angle between two coplanar anisotropy axes. The angle  $\theta$  determines the tilting of the magnetic field from the global frame  $z$ -axis.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathcal{H}_{2i-1} + \mathcal{H}_{2i}), \quad (2)$$

each of which involves all the interaction and field terms of exactly one Heisenberg spin

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2i-1} &= -\frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i-1}^{z_1} - \frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} - h_{2i-1}^z S_{2i-1}^z - h_{2i-1}^x S_{2i-1}^x, \\ \mathcal{H}_{2i} &= -\frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} - \frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i+1}^{z_1} - h_{2i}^z S_{2i}^z - h_{2i}^x S_{2i}^x. \end{aligned} \quad (3)$$

In above, we have introduced the following notation for the effective longitudinal and transverse fields acting on the Heisenberg spins:

$$\begin{aligned} h_{2i-1}^z &= J \cos \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} + \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^z \mu_B B \cos \theta, \\ h_{2i}^z &= J \cos \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} + \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^z \mu_B B \cos \theta, \\ h_{2i-1}^x &= J \sin \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} - \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^x \mu_B B \sin \theta, \\ h_{2i}^x &= -J \sin \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} - \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^x \mu_B B \sin \theta. \end{aligned} \quad (4)$$

It is noteworthy that the cell Hamiltonians (3) commute and hence, they can be diagonalized independently of each other by performing a local spin-rotation transformation following the approach worked out previously [5]. In this way, one obtains the full spectrum of the eigenvalues, which can be subsequently utilized for the construction of the ground-state phase diagram and magnetization process. The full details of this calculation procedure will be published elsewhere together with a more comprehensive analysis of the thermodynamic properties.

### 3. Results and discussion

Let us illustrate a few typical ground-state phase diagrams and zero-temperature magnetization curves for the most interesting particular case with the antiferromagnetic coupling  $J < 0$ , equal Landé  $g$ -factors of the Ising spins  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$  and equal components of the Landé  $g$ -factor of the Heisenberg spins  $g_2^x = g_2^z = 2$ , which nearly coincide with usual values of gyromagnetic ratio for  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  magnetic ions, respectively. Under these circumstances, one finds four different ground states: two ground states  $CIF_1$  and  $CIF_2$  with the canted ferromagnetic alignment of the Ising spins

$$|CIF_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi\rangle_{2i-1} |\searrow\rangle_{2i} |\psi\rangle_{2i}, \quad (5)$$

$$|CIF_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi\rangle_{2i-1} |\searrow\rangle_{2i} |\psi\rangle_{2i}, \quad (6)$$

and two ground states  $CIA_1$  and  $CIA_2$  with the canted antiferromagnetic alignment of the Ising spins

$$|CIA_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi\rangle_{2i-1} |\swarrow\rangle_{2i} |\psi\rangle_{2i}, \quad (7)$$

$$|CIA_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi\rangle_{2i-1} |\searrow\rangle_{2i} |\psi\rangle_{2i}. \quad (8)$$

It is noteworthy that the state vector  $|\nearrow\rangle_{2i-1}$  ( $|\swarrow\rangle_{2i-1}$ ) corresponds to the spin state  $\sigma_{2i-1}^{z_1} = 1/2$  ( $\sigma_{2i-1}^{z_1} = -1/2$ ) of the odd-site Ising spins, the state vector  $|\searrow\rangle_{2i}$  ( $|\swarrow\rangle_{2i}$ ) corresponds to the spin state  $\sigma_{2i}^{z_2} = 1/2$  ( $\sigma_{2i}^{z_2} = -1/2$ ) of the even-site Ising spins, while each Heisenberg spin underlies a quantum superposition of both spin states

$$|\psi\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{a_i^2 + 1}} (|\downarrow\rangle_i - a_i |\uparrow\rangle_i), \quad (9)$$

which depends on the orientation of its two nearest-neighbor Ising spins via  $a_i = h_i^x / [h_i^z - \sqrt{(h_i^z)^2 + (h_i^x)^2}]$ .

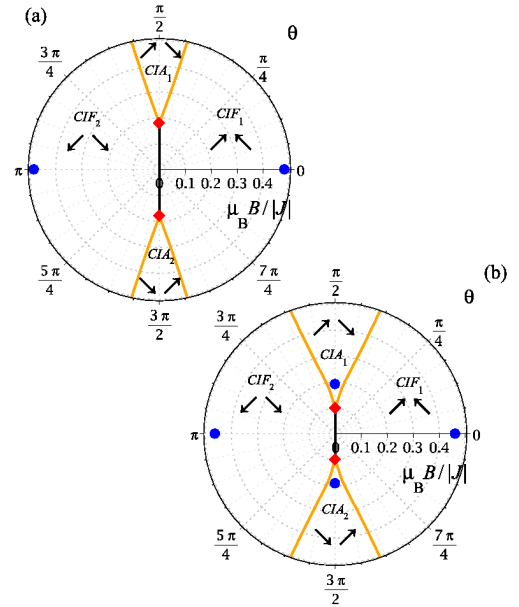


Fig. 2. The ground-state phase diagram in polar coordinates for two different canting angles between the local anisotropy axes: (a)  $2\alpha = \pi/6$ , (b)  $2\alpha = \pi/4$ . The relative size of the magnetic field  $\mu_B B / |J|$  is represented by the radius of the polar coordinates and the angle  $\theta$  determines its inclination with respect to the global frame  $z$ -axis.

The overall ground-state phase diagram is illustrated in Fig. 2 for two different canting angles between both local anisotropy axes. The phase diagram has an obvious symmetry with respect to  $\theta = 0$  and  $\pi/2$  axes, the former symmetry axis  $\theta = 0$  merely

interchanges  $CIA_1 \leftrightarrow CIA_2$ , while the latter symmetry axis  $\theta = \pi/2$  is responsible for  $CIF_1 \leftrightarrow CIF_2$  interchange. Without loss of generality, our further discussion will be therefore restricted just to the first quadrant  $\theta \in [0, \pi/2]$ . The coexistence line between  $CIF_1$  and  $CIA_1$  phases is macroscopically degenerate with the residual entropy per the Ising–Heisenberg pair  $S = k_B \ln(2)/2$ , whereas  $CIF_1$  and  $CIF_2$  phases coexist together at  $\theta = \pi/2$  up to a triple point (diamond symbol) with the residual entropy  $S = k_B \ln[(\sqrt{5}+3)/2]/2$ . In addition, the Heisenberg spins are completely free to flip at macroscopically degenerate points (blue circles) with the residual entropy  $S = k_B \ln(2)$  given by the coordinates  $B = |J| \cos(\alpha)/(2\mu_B)$ ,  $\theta = 0$  and  $B = |J| \sin(\alpha)/(2\mu_B)$ ,  $\theta = \pi/2$  for  $\alpha \gtrsim \pi/9$ . These highly degenerate points correspond to a novel-type spin frustration “half ice, half fire” [7], which originates from the difference between Landé  $g$ -factors being responsible for a fully frozen (ordered) character of the Ising spins and fully floppy (disordered) character of the Heisenberg spins.

Finally, the individual contributions of the Ising and Heisenberg spins to the total magnetization are depicted in Fig. 3 as a function of the magnetic-field strength for several spatial orientations  $\theta$  of the applied field. As one can see, any deviation of the magnetic field from its longitudinal direction  $\theta = 0$  destroys the sharp stepwise dependence in the longitudinal projection of the magnetization  $m_2^z$  of the Heisenberg spins. In fact, the longitudinal component  $m_2^z$  is gradually smeared out upon increase of the tilting angle  $\theta$ , while its transverse part  $m_2^x$  rises up to its global maximum successively followed by a gradual decline (cf. Fig. 3a–b). The most notable dependences of the magnetization of the Heisenberg spins can be found for greater tilting angles  $\theta$  of the magnetic field, which cause an abrupt jump in both components  $m_2^x$  and  $m_2^z$  of the Heisenberg spins due to a sudden reorientation of the Ising spins at the phase transition from the canted ferromagnetic phase  $CIF_1$  to the canted antiferromagnetic phase  $CIA_1$  (see the curves for  $\theta = 2\pi/5$ ). The sharp stepwise dependence of the magnetization of the Heisenberg spins is afterwards recovered for the special case of the transverse field  $\theta = \pi/2$ , for which it appears in the transverse projection  $m_2^x$  while its longitudinal part  $m_2^z$  equals zero. The coexistence of the canted ferromagnetic phases  $CIF_1$  and  $CIF_2$  is manifested through a quasi-linear dependence of  $m_2^z$  at low magnetic fields, where other contributions  $m_2^z = m_1^{z1} = m_1^{z2} = 0$  vanish.

#### 4. Conclusion

In the present work we have examined in detail the ground-state phase diagram and zero-temperature magnetization process of the spin-1/2 Ising–Heisenberg chain with two different local anisotropy axes in an arbitrarily oriented magnetic field. It has been shown that the phase diagram involves in total two canted ferromagnetic and two canted antiferromagnetic ground states. Another interesting finding concerns with the existence of a few macroscopically degenerate points, at which a perfect order

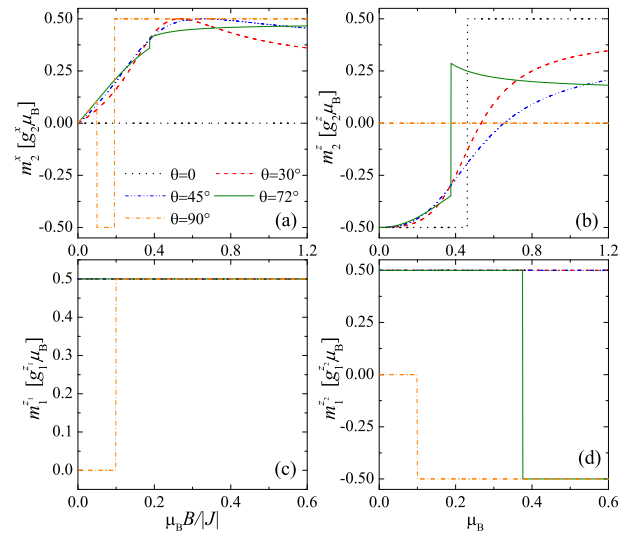


Fig. 3. Zero-temperature magnetizations versus the relative strength of the magnetic field for the canting angle  $2\alpha = \pi/4$  and several spatial orientations  $\theta$  of the applied field: (a), (b) the transverse  $m_2^x$  and longitudinal  $m_2^z$  projections of the Heisenberg spins, (c), (d) the local projections  $m_1^{z1}$  and  $m_1^{z2}$  of the Ising spins towards their easy axes.

of the Ising spins accompanies a complete disorder of the Heisenberg spins within the so-called “half ice, half fire” frustrated ground state [7]. It has been also convincingly evidenced that the canting angle between two local anisotropy axes of the Ising spins and the spatial orientation of the applied magnetic field basically influences the overall shape of the magnetization curves.

#### Acknowledgments

This work was partially supported by FAPEAL (Alagoas State Research agency), CNPq, CAPES, FAPEMIG, VEGA 1/0043/16 and APVV-14-0073.

#### References

- [1] J. Strečka, M. Jaščur, M. Hagiwara, K. Minami, Y. Narumi, K. Kindo, *Phys. Rev. B* **72**, 024459 (2005).
- [2] W. Van den Heuvel, L.F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* **82**, 174436 (2010).
- [3] S. Bellucci, V. Ohanyan, O. Rojas, *Euro Phys. Lett.* **105**, 47012 (2014).
- [4] S. Sahoo, J.P. Sutter, S. Ramasesha, *J. Stat. Phys.* **147**, 181 (2012).
- [5] J. Strečka, M. Hagiwara, Y. Han, T. Kida, Z. Honda, M. Ikeda, *Condens. Matter Phys.* **15**, 43002 (2012).
- [6] G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daugebonne, A. Caneschi, N. Mahé, *Inorg. Chim. Acta* **361**, 3997 (2008).
- [7] W. Yin, Ch. Roth, A. Tselvik, [arXiv:1510.00030v2](https://arxiv.org/abs/1510.00030v2).

# Heterobimetallic Dy-Cu coordination compound as a classical-quantum ferrimagnetic chain of regularly alternating Ising and Heisenberg spins<sup>☆</sup>

J. Torrico<sup>a,\*</sup>, J. Strečka<sup>b</sup>, M. Hagiwara<sup>c</sup>, O. Rojas<sup>d</sup>, S. M. de Souza<sup>d</sup>, Y. Han<sup>e</sup>, Z. Honda<sup>f</sup>, M. L. Lyra<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió-AL, Brazil*

<sup>b</sup>*Institute of Physics, Faculty of Science, P. J. Šafárik University, Park Angelinum 9, 040 01 Košice, Slovak Republic*

<sup>c</sup>*Center for Advanced High Magnetic Field Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan*

<sup>d</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras-MG, Brazil*

<sup>e</sup>*Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

<sup>f</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan*

---

## Abstract

A classical-quantum chain composed of regularly alternating Ising and Heisenberg spins is rigorously solved by considering two distinct local anisotropy axes of the Ising spins. The ground-state phase diagram and magnetization curves are examined depending on a spatial orientation of the applied magnetic field. The phase diagram totally consists of four distinct phases and a few macroscopically degenerate points, where an outstanding coexistence of perfect order and complete disorder occurs within the so-called 'half-fire, half-ice' state. The zero-temperature magnetization curves generally exhibit a smooth dependence on a magnetic field owing to a canting angle between two coplanar anisotropy axes of the Ising spins, which enforces a misalignment of the magnetization vector from a direction of the applied magnetic field. It is evidenced that the investigated spin-chain model reproduces magnetic features of the heterobimetallic coordination compound  $\text{Dy}(\text{NO})_3(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$  (DMSO=dimethylsulfoxide, opba=orthophenylenebisoxamato). The high-field magnetization data reported for the powder sample of this polymeric coordination compound generally display a substantial smoothing on account of a powder averaging.

**Keywords:** Ising-Heisenberg chain, magnetization curves, heterobimetallic polymeric compound, powder averaging  
**PACS:** 05.30.-d, 05.50.+q, 75.10.Hk, 75.10.Jm, 75.10.Pq, 75.40.Cx

---

## 1. Introduction

Magnetization curves of one-dimensional (1D) quantum spin chains generally exhibit several intriguing features of purely quantum origin, which are most evidently manifested at zero temperature because a spurious effect

of thermal fluctuations is completely suppressed [1–3]. Interestingly, several polymeric coordination compounds can be truly classified from the magnetic viewpoint as experimental representatives of 1D quantum spin chains [4, 5]. From the theoretical point of view, the 1D quantum spin chains provide important cornerstones of the quantum theory of magnetism, since they belong to valuable examples of exactly solved lattice-statistical models unaffected by crude approximations [6]. The spin-1/2 Ising-Heisenberg chain [7] with regularly alternating Ising and Heisenberg bonds is historically the first exactly solved spin model, which displays a remarkable quantum phase transition driven by external parameters [8–10]. It should

---

<sup>☆</sup>This work was supported by the Brazilian grant agencies FAPCAL (Alagoas State Research agency), CNPq, CAPES, FAPEMIG and by the Slovak grant agencies under the contract Nos. VEGA 1/0043/16 and APVV-16-0186.

\*Corresponding author

Email address: jordanatorrico@gmail.com (J. Torrico)

be nevertheless mentioned that the Ising-Heisenberg spin chains were for a long time regarded only as a mathematical curiosity without any close resemblance to real-world magnetic compounds.

Recently, it has been verified that a few exactly solved Ising-Heisenberg models may capture basic magnetic features of some polymeric coordination compounds such as  $\text{Cu}(\text{3-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$  [11],  $[(\text{CuL})_2\text{Dy}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [12, 13] and  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})][\text{Nb}(\text{CN})_8][\text{Fe}(\text{L})]$  [14]. The heterobimetallic polymeric complex  $\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$ , which will be hereafter referred to as Dy-Cu, involves 1D chain of exchange-coupled  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions as a magnetic backbone [15] (see Fig. 1). Consequently, the polymeric compound Dy-Cu can be regarded as an experimental realization of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins, which capture a magnetic behavior of highly anisotropic  $\text{Dy}^{3+}$  and almost isotropic  $\text{Cu}^{2+}$  magnetic ions, respectively [16, 17]. This compound is quite interesting also from the perspective of rise of pairwise thermal entanglement as exemplified in Ref. [18]. A closer inspection of crystallographic data [15] however reveals that there exist two inequivalent orientations of coordination polyhedra of  $\text{Dy}^{3+}$  ions within the Dy-Cu polymeric chain, which have not been taken into consideration in previous studies [16–18]. Bearing this in mind, we will investigate in the present work the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins in an arbitrarily oriented magnetic field by considering two different local anisotropy axes of the Ising spins resembling two crystallographically inequivalent positions of  $\text{Dy}^{3+}$  ions within the Dy-Cu polymeric chain. In particular, our attention will be focused on a role of the canting of local anisotropy axes on the ground state and magnetization process.

The organization of this paper is as follows. The model and its exact solution is presented in Section 2. The most interesting results for the ground-states phase diagrams, the magnetization curves and susceptibility are comprehensively discussed in Section 3. The high-field magnetization data recorded on the Dy-Cu compound are confronted with the respective theoretical predictions in Section 4. Finally, the paper ends up with several concluding remarks given in Section 5.

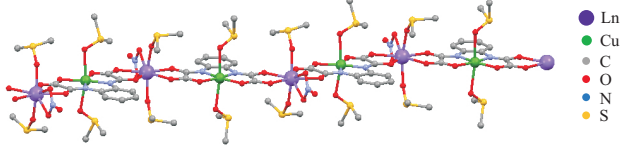


Figure 1: (Color online) A part of the crystal structure of the 3d-4f bimetallic coordination polymer  $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Er}$ ) visualized by adapting the crystallographic data deposited at The Cambridge Crystallographic Data Centre according to Ref. [15]. Coloring scheme for the atom labelling: Ln (violet), Cu (green), C (grey), O (red), N (blue), S (yellow).

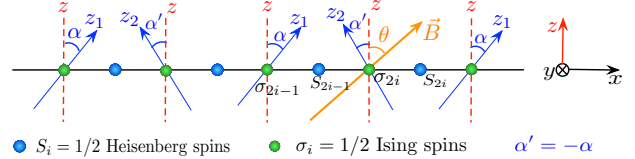


Figure 2: (Color online) A schematic representation of 1D chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins. The angle  $\alpha$  ( $-\alpha$ ) determines the canting of the local anisotropy axis  $z_1$  ( $z_2$ ) from the global frame  $z$ -axis for odd (even) Ising spins so that  $2\alpha$  is the canting angle between two coplanar anisotropy axes. The angle  $\theta$  determines the tilting of the magnetic field from the global frame  $z$ -axis.

## 2. The model and its solution

Let us consider the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain, in which the Ising spins with two different co-planar anisotropy axes  $z_1$  and  $z_2$  regularly alternate with the Heisenberg spins as it is schematically depicted in Fig. 2. The local anisotropy axis  $z_1$  ( $z_2$ ) of the Ising spins  $\sigma = 1/2$  on odd (even) lattice positions is canted by the angle  $\alpha$  ( $-\alpha$ ) from the global frame  $z$ -axis, which means that the angle  $2\alpha$  determines the overall canting between two coplanar anisotropy axes  $z_1$  and  $z_2$ . The Heisenberg spins  $S = 1/2$  are coupled to their nearest-neighbor Ising spins through the antiferromagnetic coupling  $J < 0$  projected into the respective anisotropy axis. Moreover, we will consider the effect of the external magnetic field  $B$ , whose spatial orientation with respect to the global frame



$z$ -axis is given by the azimuthal angle  $\theta$  (see Fig. 2). The spin-1/2 Ising-Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins can be subsequently defined through the Hamiltonian

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J \sum_{i=1}^{N/2} [\sigma_{2i-1}^{z_1} (S_{2i-2}^{z_1} + S_{2i-1}^{z_1}) + \sigma_{2i}^{z_2} (S_{2i}^{z_2} + S_{2i-1}^{z_2})] \\ & - h^{z_1} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i-1}^{z_1} - h^{z_2} \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i}^{z_2} - h^z \sum_{i=1}^N S_i^z - h^x \sum_{i=1}^N S_i^x, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $h^{z_1} = g_1^z \mu_B B \cos(\alpha - \theta)$  and  $h^{z_2} = g_2^z \mu_B B \cos(\alpha + \theta)$  determine projections of the external magnetic field  $B$  towards the local anisotropy axes  $z_1$  and  $z_2$  of the Ising spins on odd and even lattice positions, respectively,  $g_1^z$  and  $g_2^z$  are the respective  $g$ -factors of the Ising spins and  $\mu_B$  is the Bohr magneton. Similarly,  $h^z = g_2^z \mu_B B \cos \theta$  and  $h^x = g_2^x \mu_B B \sin \theta$  determine two orthogonal projections of the external magnetic field acting on the Heisenberg spins, whereas  $g_2^z$  and  $g_2^x$  are the respective spatial components of the  $g$ -factor of the Heisenberg spins.

The Hamiltonian (1) can be alternatively rewritten as a sum of the cell Hamiltonians

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathcal{H}_{2i-1} + \mathcal{H}_{2i}), \quad (2)$$

which involve all interaction and field terms related to one Heisenberg spin at odd or even lattice position

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2i-1} = & -\frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i-1}^{z_1} - \frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} - h_{2i-1}^z S_{2i-1}^z - h_{2i-1}^x S_{2i-1}^x, \\ \mathcal{H}_{2i} = & -\frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} - \frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i+1}^{z_1} - h_{2i}^z S_{2i}^z - h_{2i}^x S_{2i}^x. \end{aligned} \quad (3)$$

For abbreviation purposes, we have introduced in above the following notation for effective longitudinal and transverse fields acting on the Heisenberg spins

$$\begin{aligned} h_{2i-1}^z &= J \cos \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} + \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^z \mu_B B \cos \theta, \\ h_{2i-1}^x &= J \sin \alpha (\sigma_{2i-1}^{z_1} - \sigma_{2i}^{z_2}) + g_2^x \mu_B B \sin \theta, \\ h_{2i}^z &= J \cos \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} + \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^z \mu_B B \cos \theta, \\ h_{2i}^x &= -J \sin \alpha (\sigma_{2i}^{z_2} - \sigma_{2i+1}^{z_1}) + g_2^x \mu_B B \sin \theta. \end{aligned} \quad (4)$$

It is quite obvious that the cell Hamiltonians (3) commute with each other, i.e.  $[\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j] = 0$ , which means that they belong to orthogonal Hilbert subspaces and can be diagonalized independently of each other. The cell Hamiltonians (3) can be straightforwardly diagonalized by a local spin-rotation transformation, which gives the following two eigenvalues of the odd cell Hamiltonian  $\mathcal{H}_{2i-1}$

$$\epsilon_{2i-1}^{\pm} = -\frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i-1}^{z_1} - \frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(h_{2i-1}^z)^2 + (h_{2i-1}^x)^2} \quad (5)$$

for the corresponding eigenvectors

$$|\psi^{\pm}\rangle_{2i-1} = \frac{1}{\sqrt{(a_{2i-1}^{\pm})^2 + 1}} (-a_{2i-1}^{\pm} |\uparrow\rangle_{2i-1} + |\downarrow\rangle_{2i-1}). \quad (6)$$

Here,  $a_i^{\pm} = h_i^x / [h_i^z \pm \sqrt{(h_i^z)^2 + (h_i^x)^2}]$  determines probability amplitudes for two available states of the Heisenberg spin from the  $i$ -th lattice position. Similarly, two eigenvalues of the even cell Hamiltonian  $\mathcal{H}_{2i}$  read

$$\epsilon_{2i}^{\pm} = -\frac{h^{z_2}}{2} \sigma_{2i}^{z_2} - \frac{h^{z_1}}{2} \sigma_{2i+1}^{z_1} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(h_{2i}^z)^2 + (h_{2i}^x)^2}, \quad (7)$$

whereas the corresponding eigenvectors are given by

$$|\psi^{\pm}\rangle_{2i} = \frac{1}{\sqrt{(a_{2i}^{\pm})^2 + 1}} (-a_{2i}^{\pm} |\uparrow\rangle_{2i} + |\downarrow\rangle_{2i}). \quad (8)$$

On account of a regular alternation of two different local anisotropy axes of the Ising spins the elementary unit cell of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain incorporates two Ising and two Heisenberg spins. Hence, it follows that the ground state of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain can be built up from the lowest-energy eigenstate of the unit cell with two Ising and two Heisenberg spins. The overall energy spectrum of the unit cell of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain consists of four eigenvalues

$$\epsilon_0 = \epsilon_{2i-1}^- + \epsilon_{2i}^-, \quad (9)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_{2i-1}^- + \epsilon_{2i}^+, \quad (10)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{2i-1}^+ + \epsilon_{2i}^-, \quad (11)$$

$$\epsilon_3 = \epsilon_{2i-1}^+ + \epsilon_{2i}^+, \quad (12)$$

which still depend through Eqs. (4), (5) and (7) on the particular spin orientations of the Ising spins. The eigenvalues (9)-(12) and their corresponding eigenvectors will be subsequently used in order to determine the ground-state phase diagram depending on a canting angle between the anisotropy axes of the Ising spins and a spatial orientation of the external magnetic field.

The exact solution for the investigated spin system can be obtained by making use of the transfer-matrix method [19], which allows the following factorization of the partition function

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^{N/2} \left[ \text{Tr}_{S_{2i-1}} e^{-\beta \mathcal{H}_{2i-1}} \right] \left[ \text{Tr}_{S_{2i}} e^{-\beta \mathcal{H}_{2i}} \right], \\ &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^{N/2} \mathbf{V}_1(\sigma_{2i-1}^z, \sigma_{2i}^z) \mathbf{V}_2(\sigma_{2i}^z, \sigma_{2i+1}^z). \end{aligned} \quad (13)$$

Here,  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature and the summation  $\sum_{\{\sigma\}}$  runs over all possible spin states of the Ising spins. The expressions  $\mathbf{V}_1(\sigma_{2i-1}^z, \sigma_{2i}^z)$  and  $\mathbf{V}_2(\sigma_{2i}^z, \sigma_{2i+1}^z)$  can be viewed as transfers matrices associated with the local Hamiltonians (3), which involve all interactions terms of a single Heisenberg spin placed either on odd or even lattice position. The transfer matrices  $\mathbf{V}_1(\sigma_{2i-1}^z, \sigma_{2i}^z)$  and  $\mathbf{V}_2(\sigma_{2i}^z, \sigma_{2i+1}^z)$  are then defined as

$$\mathbf{V}_1 = \begin{pmatrix} V_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & V_1\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ V_1\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & V_1\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix}, \quad (14)$$

$$\mathbf{V}_2 = \begin{pmatrix} V_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & V_2\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ V_2\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & V_2\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

It can be easily checked that the transfer matrices  $\mathbf{V}_1$  and  $\mathbf{V}_2$  are mutually transposed with respect to each other ( $\mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_2^T$ ), which means that they both can be defined

just through four different matrix elements

$$\begin{aligned} V_{++} &\equiv V_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = V_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ V_{+-} &\equiv V_1\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = V_2\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ V_{-+} &\equiv V_1\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = V_2\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \\ V_{--} &\equiv V_1\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = V_2\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Further, the product of both transfer matrices  $\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2$  can be viewed as the transfer matrix of the unit cell given by

$$\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 = \begin{pmatrix} V_{++}^2 + V_{+-}^2 & V_{++}V_{-+} + V_{+-}V_{--} \\ V_{++}V_{-+} + V_{+-}V_{--} & V_{-+}^2 + V_{--}^2 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

the diagonalization of which allows a straightforward calculation of the partition function according to

$$\mathcal{Z} = \text{Tr}(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2)^{\frac{N}{2}} = \lambda_1^{\frac{N}{2}} + \lambda_2^{\frac{N}{2}}. \quad (17)$$

The respective eigenvalues of the transfer matrix  $\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2$  can be expressed as

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ \text{Tr}(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2) \pm \sqrt{\text{Tr}(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2)^2 - \text{Det}(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2)} \right]. \quad (18)$$

For completeness, let us quote the explicit form of the transfer-matrix elements

$$\begin{aligned} V_{++} &= 2 \exp\left[\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^z + h_{2i}^z)\right] \\ &\quad \times \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 + \cos 2\alpha) + q_+\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} V_{+-} &= 2 \exp\left[\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^z - h_{2i}^z)\right] \\ &\quad \times \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 - \cos 2\alpha) + p_+\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} V_{-+} &= 2 \exp\left[-\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^z - h_{2i}^z)\right] \\ &\quad \times \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 - \cos 2\alpha) + p_-\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} V_{--} &= 2 \exp\left[-\frac{\beta}{2}(h_{2i-1}^z + h_{2i}^z)\right] \\ &\quad \times \cosh\left\{\frac{\beta}{2}\left[\frac{J^2}{2}(1 + \cos 2\alpha) + q_-\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

where

$$\begin{aligned} q_{\pm} &= (g_2^z \mu_B B^z)^2 + (g_2^x \mu_B B^x)^2 \pm 2J g_2^z \mu_B B^z \cos \alpha, \\ p_{\pm} &= (g_2^z \mu_B B^z)^2 + (g_2^x \mu_B B^x)^2 \pm 2J g_2^x \mu_B B^x \sin \alpha. \end{aligned}$$

In thermodynamic limit  $N \rightarrow \infty$ , the Helmholtz free energy per block can be expressed in terms of the larger transfer-matrix eigenvalue

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{2} k_B T \ln \lambda_+. \quad (23)$$

The Helmholtz free energy (24) subsequently allows a straightforward calculation of the magnetization and other thermodynamic quantities of interest. The total magnetization per unit cell can be for instance calculated from the relation

$$m_t = -\frac{\partial f}{\partial B}. \quad (24)$$

To get a deeper insight into the magnetization process it is also of particular interest to calculate the mean values of longitudinal and transverse components of the Heisenberg spins

$$m_2^z \equiv g_2^z \mu_B \langle S_i^z \rangle = -g_2^z \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^z}, \quad (25)$$

$$m_2^x \equiv g_2^x \mu_B \langle S_i^x \rangle = -g_2^x \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^x}, \quad (26)$$

as well as the mean values of the projections of the Ising spins towards their local easy axis

$$m_1^{z_1} \equiv g_1^{z_1} \mu_B \langle \sigma_{2i-1}^{z_1} \rangle = -g_1^{z_1} \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^{z_1}}, \quad (27)$$

$$m_1^{z_2} \equiv g_1^{z_2} \mu_B \langle \sigma_{2i}^{z_2} \rangle = -g_1^{z_2} \mu_B \frac{\partial f}{\partial h^{z_2}}. \quad (28)$$

The powder magnetization represents another quantity of particular interest, because it enables characterization of the magnetization process for polycrystalline systems as usually reported in experimental studies [15–17]. The powder magnetization can be calculated from the total magnetization (24) by performing the powder averaging, which consists in integrating the total magnetization over all possible relative orientations of the magnetic field

$$m_{\text{powder}} = \int_0^{\pi} m_t(\theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (29)$$

where

$$\begin{aligned} m_t(\theta) &= m_1^{z_1} \cos(\alpha - \theta) + m_1^{z_2} \cos(\alpha + \theta) \\ &\quad + m_2^x \sin(\theta) + m_2^z \cos(\theta). \end{aligned} \quad (30)$$

The isothermal susceptibility can also be easily calculated from the total magnetization (24) according to the formula

$$\chi_t = \frac{\partial m_t}{\partial B}, \quad (31)$$

whereas its longitudinal ( $\chi_z$ ) and transverse ( $\chi_x$ ) components follow from

$$\chi_z = \frac{\partial m_t}{\partial (B \cos \theta)}, \quad (32)$$

$$\chi_x = \frac{\partial m_t}{\partial (B \sin \theta)}. \quad (33)$$

The powder susceptibility can be then approximated by a simple average over the contributions along three orthogonal axes

$$\chi_{\text{powder}} \cong \frac{2\chi_x + \chi_z}{3}. \quad (34)$$

### 3. Results and discussion

Let us proceed to a discussion of the most interesting results for the investigated spin-1/2 Ising-Heisenberg chain with the antiferromagnetic nearest-neighbor exchange coupling  $J < 0$ , the absolute value of which will henceforth serve as an energy unit. To reduce the number of free parameters, we will further consider a unique value of g-factor  $g_1^{z_1} = g_1^{z_2} = 20$  of the Ising spins and the isotropic value of g-factor of the Heisenberg spins  $g_2^x = g_2^z = 2$ , which nearly coincide with usual values of gyromagnetic ratio for  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions creating a magnetic backbone of the DyCu polymeric chain [15].

#### 3.1. Ground-state phase diagram

First, we will comprehensively analyze all available ground states, which can be found by making use of the unit-cell eigenstates (6) and (8) with the eigenenergies (5) and (7) by considering all possible configurations of the Ising spins involved therein. In total, we can identify four different ground states, which will be classified according

to a relative orientation of the Ising spins. More specifically, one finds two ground states  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIF}_2$  with the canted ferromagnetic alignment of the Ising spins

$$|\text{CIF}_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi^-\rangle_{2i-1} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi^-\rangle_{2i} |\searrow\rangle_{2i}, \quad (35)$$

$$|\text{CIF}_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi^-\rangle_{2i-1} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi^-\rangle_{2i} |\nwarrow\rangle_{2i}, \quad (36)$$

and two ground states  $\text{CIA}_1$  and  $\text{CIA}_2$  with the canted antiferromagnetic alignment of the Ising spins

$$|\text{CIA}_1\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi^-\rangle_{2i-1} |\nearrow\rangle_{2i-1} |\psi^-\rangle_{2i} |\nwarrow\rangle_{2i}, \quad (37)$$

$$|\text{CIA}_2\rangle = \prod_{i=1}^{N/2} |\psi^-\rangle_{2i-1} |\swarrow\rangle_{2i-1} |\psi^-\rangle_{2i} |\searrow\rangle_{2i}. \quad (38)$$

The state vector  $|\nearrow\rangle_{2i-1}$  ( $|\swarrow\rangle_{2i-1}$ ) corresponds to the spin state  $\sigma_{2i-1}^z = 1/2$  ( $\sigma_{2i-1}^z = -1/2$ ) of the odd-site Ising spin, the state vector  $|\searrow\rangle_{2i}$  ( $|\nwarrow\rangle_{2i}$ ) corresponds to the spin state  $\sigma_{2i}^z = 1/2$  ( $\sigma_{2i}^z = -1/2$ ) of the even-site Ising spin, whereas the odd- and even-site Heisenberg spins underlie a quantum superposition of both spin states according to Eqs. (6) and (8), respectively. It is quite obvious from Eqs. (35) and (36) that the  $\text{CIF}_2$  phase is a mirror image of the  $\text{CIF}_1$  phase with all over-turned spins and similarly, the  $\text{CIA}_2$  phase is according to Eqs. (37) and (38) a mirror image of the  $\text{CIA}_1$  phase. The former inter-relation between the  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIF}_2$  phases is a direct consequence of the symmetry of the model Hamiltonian (1) with respect to the magnetic field applied along  $\theta = 90^\circ$  and  $270^\circ$  directions, while the latter inter-relation between the  $\text{CIA}_1$  and  $\text{CIA}_2$  phases is a direct consequence of the symmetry of the model Hamiltonian (1) with respect to the magnetic field applied along  $\theta = 0^\circ$  and  $180^\circ$  directions. For illustration, a schematic representation of the mean values of the magnetic moments within the  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIA}_1$  ground states of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain is presented in Fig. 3 for one particular value of the canting angle  $2\alpha = 45^\circ$  between two anisotropy axes of the Ising spins.

A few typical ground-state phase diagrams are plotted in Fig. 4 in a polar coordinate system ( $\mu_B B/|J|$ ,  $\theta$ ) for several values of the canting angle  $2\alpha$  between two different co-planar anisotropy axes. It is noteworthy that the radius

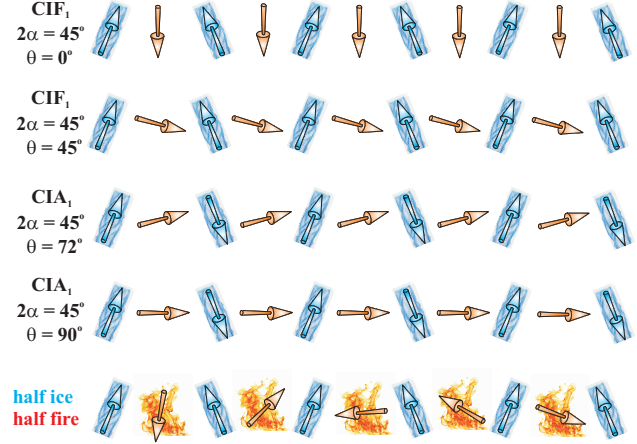


Figure 3: (Color online) A schematic representation of mean values of the magnetic moments of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain for the fixed value of the canting angle  $2\alpha = 45^\circ$ , g-factors  $g_1^z = g_2^z = 20$ ,  $g_1^x = g_2^x = 2$  and selected spatial orientations of the external magnetic field  $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 72^\circ$  and  $90^\circ$ . The first two configurations correspond to the  $\text{CIF}_1$  phase, the other two configurations to the  $\text{CIA}_1$  phase and the last configuration correspond to a highly degenerate point called as 'half-ice, half-fire' ground state, where the Ising spins are fully frozen and the Heisenberg spins are completely randomly oriented.

of polar coordinates determines a relative size of the external magnetic field  $\mu_B B/|J|$  and the angular coordinate is identified with the azimuthal angle  $\theta$  determining inclination of the external magnetic field with respect to the global frame  $z$ -axis.

It is clear from Fig. 4 that all displayed ground-state phase diagrams actually have an evident symmetry with respect to  $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  and  $270^\circ$  axes, so our further discussion may be restricted without loss of generality only to a first quadrant  $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$ . It can be found that  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIF}_2$  phases then coexist together along a macroscopically non-degenerate phase boundary (thick black line) lying at  $\theta = 90^\circ$ , which terminates at a triple coexistence point (red circle) of  $\text{CIF}_1$ ,  $\text{CIF}_2$  and  $\text{CIA}_1$  phases with a residual entropy  $S = Nk_B \ln[(\sqrt{5} + 3)/2]/2$  (see Appendix A for details on the macroscopic degeneracy at this special point). On the other hand, the coexistence (thick orange) line between  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIA}_1$  phases is macroscopically degenerate with the residual entropy  $S = Nk_B \ln(2)/2$  due to a paramagnetic character of a half of the Ising spins. The Heisenberg spins are completely free to flip at macroscopically degenerate points (blue di-

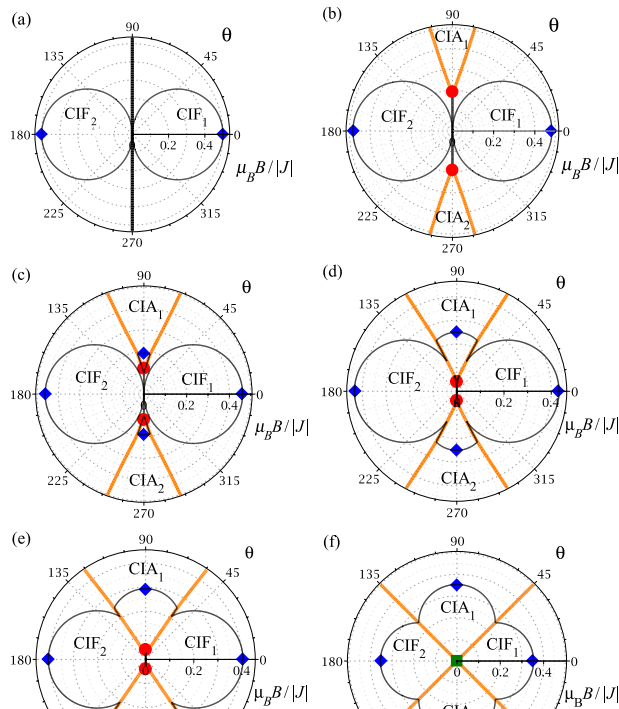


Figure 4: (Color online) The ground-state phase diagrams in polar coordinate system, where the radius represents a relative size of the magnetic field  $\mu_B B/|J|$  and the polar angle  $\theta$  determines an orientation of magnetic field with respect to the global frame  $z$ -axis for the fixed values of  $g$ -factors  $g_1^z = g_1^x = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  and several values of the canting angle  $2\alpha$ : (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 45^\circ$ , (d)  $2\alpha = 60^\circ$ , (e)  $2\alpha = 72^\circ$ , (f)  $2\alpha = 90^\circ$ .

amonds) with the finite residual entropy  $S = Nk_B \ln(2)$  given by the coordinates  $\mu_B B/|J| = \cos(\alpha)/2$ ,  $\theta = 0^\circ$  and  $\mu_B B/|J| = \sin(\alpha)/2$ ,  $\theta = 90^\circ$  for  $\alpha \gtrsim 20^\circ$ . The macroscopic degeneracy at these special points correspond to a novel type of spin frustration called as 'half ice, half fire' [20–22], which originates from a difference between  $g$ -factors being responsible for a fully frozen (ordered) character of the Ising spins and a fully random (disordered) character of the Heisenberg spins. Finally, a thin black curve determines a contour plot for a zero projection of the magnetization of the Heisenberg spins  $m_2^x \sin(\theta) + m_2^z \cos(\theta) = 0$  towards the external magnetic field, along which their contribution to the total magnetization vanishes. It is worthwhile to remark that the contribution of the Heisenberg spins diminishes (reinforces) the total magnetization inside (outside) of a parameter region delimited by this contour line.

Fig. 4(a) depicts the ground-state phase diagram for the very special case  $2\alpha = 0^\circ$  without canting of the local anisotropy axes. It is quite obvious that only the phases  $CIF_1$  and  $CIF_2$  with a uniform orientation of the Ising spins are present in the ground-state phase diagram of this particular case. The blue diamond located at  $[\mu_B B/|J|, \theta] = [0.5, 0^\circ]$  denotes a macroscopically degenerate point, which corresponds to an abrupt magnetization jump in a zero-temperature magnetization curve closely connected to a field-induced flip of the Heisenberg spins. On the other hand, the canting of the local anisotropy axes of the Ising spins is responsible for presence of two striking phases  $CIA_1$  and  $CIA_2$  with a staggered character of the Ising spins [see Fig. 4(b)-(f)]. As one can see, the phases  $CIA_1$  and  $CIA_2$  spread over a wider parameter space at the expense of the phases  $CIF_1$  and  $CIF_2$  as the canting angle  $2\alpha$  increases. If the external magnetic field is applied along the  $z$ -axis ( $\theta = 0^\circ$ ) lying in the middle of two spatial directions determining the anisotropy axes of the Ising spins, then, the field-induced flip of the Heisenberg spins shifts towards lower magnetic fields upon increasing the canting angle  $2\alpha$  [see Fig. 4(b)-(f)]. The field-induced flip of the Heisenberg spins may also take place when the external magnetic field is applied perpendicular to the  $z$ -axis (i.e.  $\theta = 90^\circ$ ) as long as the canting angle  $2\alpha$  is sufficiently high. However, the relative size of the magnetic field required for a relevant spin flip along the spatial direction  $\theta = 90^\circ$  contrarily rises upon increasing the canting angle  $2\alpha$ . Finally, it is noteworthy that a

sharp field-induced flip of the Heisenberg spins generally becomes smoother when the external magnetic field is applied along other spatial directions. Under this condition, the field-driven reorientation of the Heisenberg spins can be found along a thin black contour line, where the contribution of the Heisenberg spins to the total magnetization vanishes.

### 3.2. Magnetization process

Let us begin with a detailed analysis of the zero-temperature magnetization process of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain in an arbitrarily oriented magnetic field. For this purpose, one has to determine first the ground-state energy  $E_0 = \min(E_{CIF_1}, E_{CIF_2}, E_{CIA_1}, E_{CIA_2})$  as a minimum eigenenergy out of four available lowest-energy eigenstates given by Eqs. (35)-(38). Then, two orthogonal projections of the magnetization of the Heisenberg spins can be straightforwardly calculated according to

$$m_2^x = -g_2^x \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^x} \quad \text{and} \quad m_2^z = -g_2^z \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^z}, \quad (39)$$

while the magnetizations of two inequivalent Ising spins along their individual quantization axes follow from

$$m_1^{z_1} = -g_1^{z_1} \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^{z_1}} \quad \text{and} \quad m_1^{z_2} = -g_1^{z_2} \mu_B \frac{\partial E_0}{\partial h^{z_2}}. \quad (40)$$

The total magnetization  $m_t$  can be calculated according to Eq. (30) from the aforementioned four components, which are plotted in Fig. 5 as a function of the relative strength of the magnetic field  $\mu_B B/|J|$  for several values of the canting angle  $2\alpha$ . The first (second) column shows a transverse (longitudinal) component of the magnetization of the Heisenberg spins  $m_2^x$  ( $m_2^z$ ), while the third (fourth) column illustrates the magnetization of the odd(even)-site Ising spins  $m_1^{z_1}$  ( $m_1^{z_2}$ ) along their local anisotropy axis  $z_1$  ( $z_2$ ). It is worth noticing that the overall magnetization of the Heisenberg spins acquires its maximum value  $\sqrt{(m_2^x)^2 + (m_2^z)^2} = g_2 \mu_B / 2$  ( $g_2 = g_2^x = g_2^z$ ) for all parameters except those driving the investigated system at phase boundaries between different ground states.

The plots shown in Fig. 5(a-d) illustrate the magnetization scenario for the specific case with zero canting angle  $2\alpha = 0^\circ$ . As far as the magnetization of the Heisenberg spins is concerned, the transverse component  $m_2^x$  becomes zero and the longitudinal component  $m_2^z$  fully saturated

whenever the magnetic field is oriented along a unique anisotropy axis of the Ising spins [see dash-dot-dot line in Fig. 5(a-b) for  $\theta = 0^\circ$ ]. The magnetization of the Ising spins is at the same time fully saturated, whereas the magnetizations of the Ising and Heisenberg spins are oriented in opposite (parallel) to each other at sufficiently low (high) magnetic fields. If the magnetic field is misaligned from a unique anisotropy axis of the Ising spins  $\theta \neq 0^\circ$ , then, the transverse magnetization of the Heisenberg spins displays a non-monotonous field dependence with a single global maximum at a moderate magnetic field that coincides with zero value of the longitudinal magnetization of the Heisenberg spins. The longitudinal magnetizations of the Ising and Heisenberg spins become identically equal to zero for the the external magnetic field oriented along the  $x$ -axis (i.e.  $\theta = 90^\circ$ ), whereas the transverse magnetization of the Heisenberg spins then rises steadily with increasing of the magnetic field.

The magnetization scenario for relatively small canting angles between both local anisotropy axes is illustrated in Fig. 5(e-h) on a particular example with  $2\alpha = 30^\circ$ . It can be observed from Fig. 5(f) that the longitudinal magnetization of the Heisenberg spins shows qualitatively the same behavior as described previously for the case  $2\alpha = 0^\circ$  irrespective of the field orientation  $\theta$ . The transverse magnetization of the Heisenberg spins exhibits qualitatively different behavior just for the spatial orientation  $\theta = 90^\circ$ , under which an abrupt magnetization jump occurs instead of a smooth field dependence. Interestingly, the magnetizations of odd- and even-site Ising spins display at the same magnetic field an abrupt jump from zero magnetization, the former magnetization shows a discontinuous jump to the highest and the latter one to the lowest possible value. Apparently, the observed magnetization jump can be attributed to a discontinuous field-driven phase transition from the  $CIF_1$  phase towards the  $CIA_1$  phase with a staggered character of the Ising spins.

The magnetic-field dependencies of individual sublattice magnetizations are depicted in Fig. 5(i-l) for the moderate value of the canting angle  $2\alpha = 60^\circ$ . As far as two components of the magnetization of the Heisenberg spins are concerned, the notable differences in a profile of zero-temperature magnetization curves are evident just for large tilting angles of the external magnetic field  $\theta = 72^\circ$  and  $90^\circ$  though the observed magnetization jumps can be again related to the discontinuous field-induced

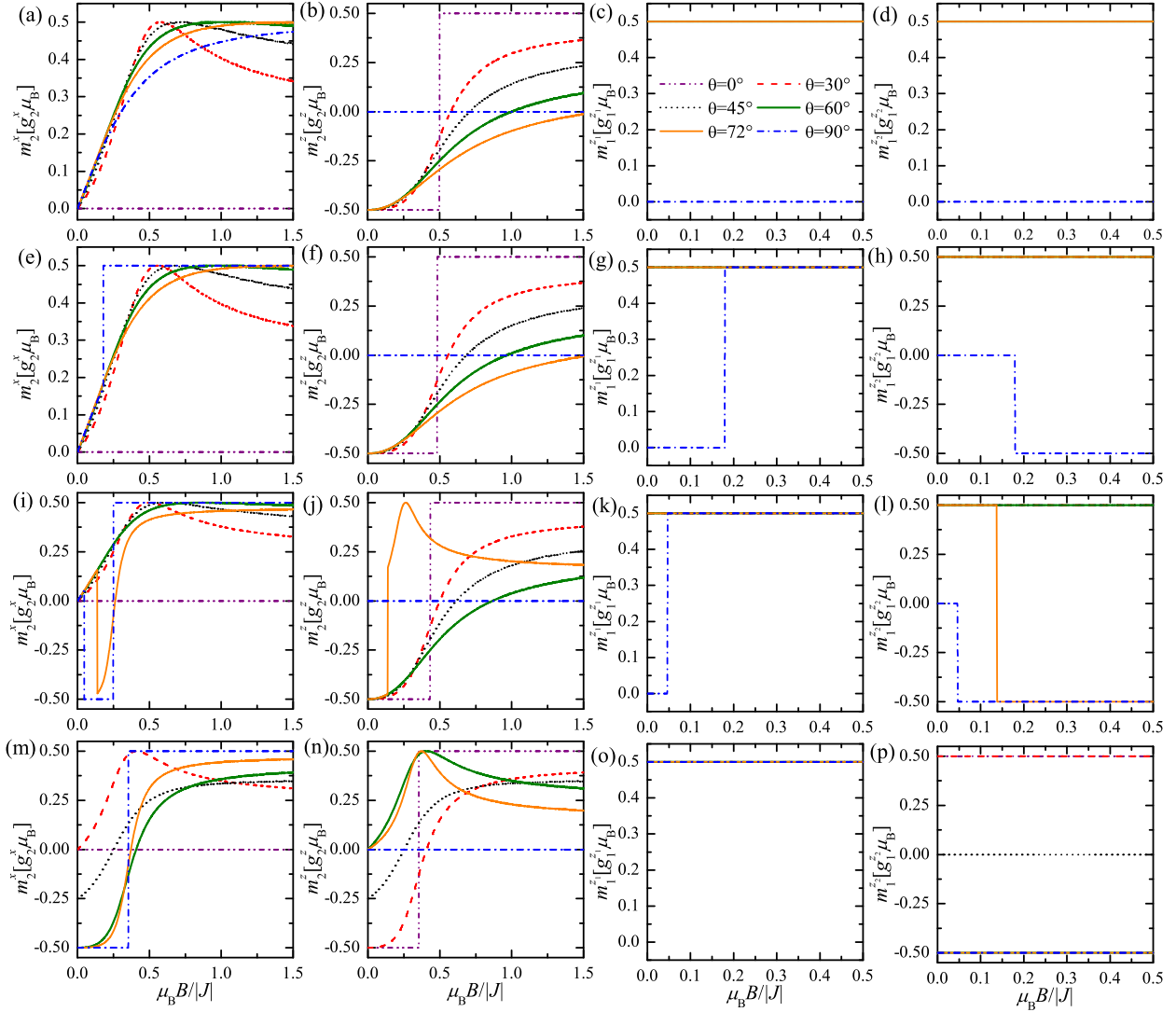


Figure 5: (Color online) Two orthogonal projections of the zero-temperature magnetization of the Heisenberg spins ( $m_2^x$ ,  $m_2^z$ ) and the zero-temperature magnetizations of two topologically different Ising spins ( $m_1^{z1}$ ,  $m_1^{z2}$ ) as a function of the dimensionless magnetic field  $\mu_B B/|J|$  for the fixed values of g-factors  $g_1^{z1} = g_1^{z2} = 20$ ,  $g_2^x = g_2^z = 2$  and four different values of the canting angle: (a)-(d)  $2\alpha = 0^\circ$ ; (e)-(h)  $2\alpha = 30^\circ$ ; (i)-(l)  $2\alpha = 60^\circ$ ; (m)-(p)  $2\alpha = 90^\circ$ .

phase transition between the  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIA}_1$  phases. It should be pointed out, however, that shortly after the relevant field-driven phase transition the longitudinal (transverse) component of the magnetization of the Heisenberg spins reaches for  $\theta = 72^\circ$  a local maximum (minimum), which is successively followed by a gradual decline (rise) upon strengthening of the external magnetic field.

Last but not least, the magnetization scenario for the large canting angle  $2\alpha = 90^\circ$  between both local anisotropy axes is shown in Fig. 5(m-p). While the magnetization of odd-site Ising spins always acquires its maximum value, the magnetization of even-site Ising spins acquires either its highest or lowest possible value depending on whether the tilting angle of external magnetic field is smaller or greater than  $\theta = 45^\circ$ . This result would suggest that the  $\text{CIA}_1$  phase persists down to very low fields whenever the magnetic field is applied at large tilting angles  $\theta > 45^\circ$ . Another interesting observation is that the longitudinal and transverse components of the magnetization of the Heisenberg spins are complementary to each other. As a matter of fact, the longitudinal magnetization of the Heisenberg spins at a given tilting angle  $\theta$  is identical with the transverse magnetization of the Heisenberg spins at a complementary tilting angle  $90^\circ - \theta$ . Therefore, both components of the magnetization of the Heisenberg spins become equal for  $\theta = 45^\circ$  due to the symmetry reason, whereas the magnetization of even-site Ising spins then exceptionally equals zero. These results are in concordance with a mutual coexistence of the  $\text{CIF}_1$  and  $\text{CIA}_1$  phases along their phase boundary at  $\theta = 45^\circ$ .

With this background, let us discuss zero-temperature variations of the total magnetization  $m_t$  with the external magnetic field. The angular dependence of the total magnetization  $m_t$  of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain can be obtained either from the aforescribed magnetization components according to Eq. (30) or as the field derivative of the ground-state energy

$$m_t = -\frac{\partial E_0}{\partial B}. \quad (41)$$

The total magnetization is plotted in Fig. 6 as a function of the magnetic field  $\mu_B B/|J|$  for a few different spatial orientations of the magnetic field ( $\theta$ ) and four different canting angles  $2\alpha$ . It is evident that the zero-temperature magnetization curves display true magnetization plateaus for the magnetic field oriented along the

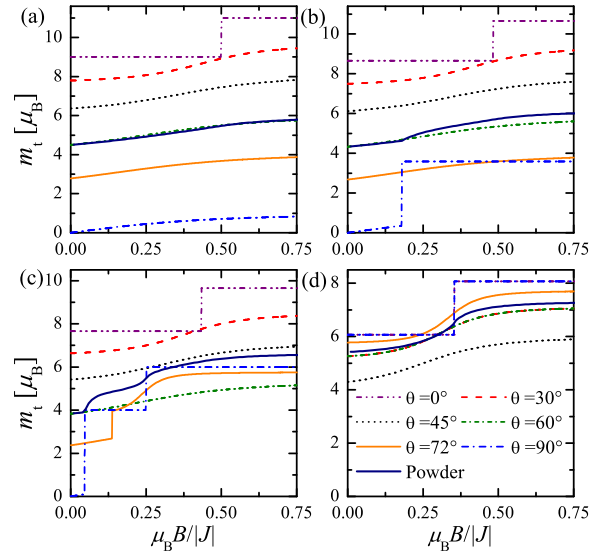


Figure 6: (Color online) The total magnetization  $m_t$  against the dimensionless magnetic field  $\mu_B B/|J|$  at zero temperature for the fixed values of  $g_2^z = g_2^x = 2$ ,  $g_1^z = g_1^x = 20$ , a few different spatial orientations  $\theta$  of the magnetic field and four different canting angles: (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  and (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . The powder magnetization  $m_{\text{powder}}$  calculated according to Eq. (30) is also plotted for the sake of comparison. The same line code is used in all plots.



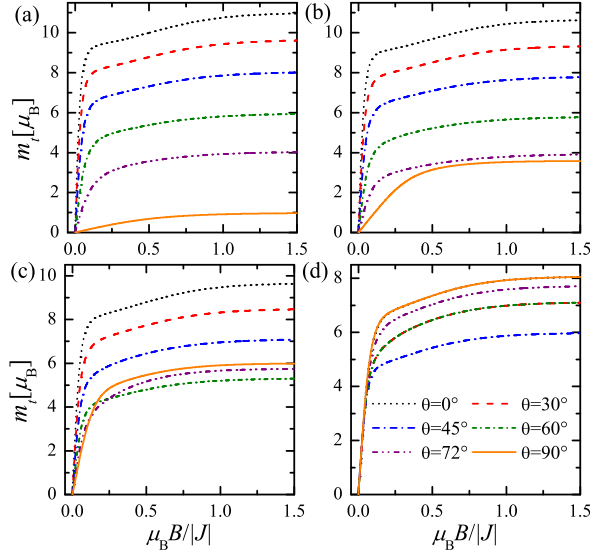


Figure 7: (Color online) The total magnetization  $m_t$  as a function of the dimensionless magnetic field  $\mu_B B/|J|$  at finite temperature  $k_B T/J = 0.5$  for the fixed values of g-factors  $g_2^z = g_2^x = 2$ ,  $g_1^z = g_1^x = 20$ , a few different spatial orientations  $\theta$  of the magnetic field and four different canting angles: (a)  $2\alpha = 0^\circ$ , (b)  $2\alpha = 30^\circ$ , (c)  $2\alpha = 60^\circ$  and (d)  $2\alpha = 90^\circ$ . The powder magnetization  $m_{\text{powder}}$  calculated according to Eq. (30) is also plotted for the sake of comparison. The same line code is used in all plots.

$z$ -axis (i.e.  $\theta = 0^\circ$ ) and the quasi-plateaus for relatively high tilting angles close to  $\theta \approx 90^\circ$ . The locus of all discontinuous magnetization jumps closely connected either with a breakdown of the magnetization plateaus or quasi-plateaus is fully consistent with presence of the field-driven phase transitions comprehensively discussed at the ground-state analysis. It should be stressed, however, that the total magnetization exhibits for most of the field orientations a smooth dependence on a magnetic field, which relates to local quantum fluctuations introduced by the external magnetic field whenever it is misaligned from the anisotropy axes of the Ising spins. Note furthermore that the powder magnetization also exhibits at zero temperature a smooth field dependence, which originates from the angular averaging (29) embracing an integration over all possible field orientations.

Next, the finite-temperature magnetization curves are depicted in Fig. 7 for several spatial orientations of the magnetic field  $\theta$  and a few different spatial canting angles  $2\alpha$  be-

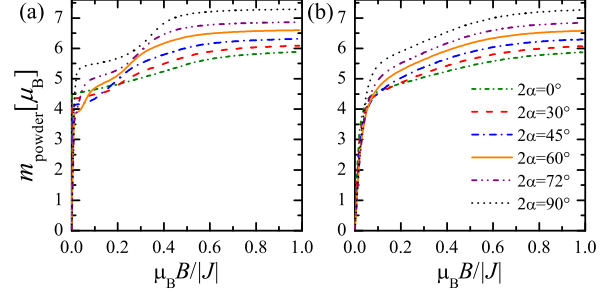


Figure 8: (Color online) The powder magnetization as a function of the magnetic field  $\mu_B B/|J|$  for the fixed values of g-factors  $g_1^z = g_1^x = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$ , several values of the canting angle  $2\alpha$  between the anisotropy axes and two different temperatures: (a)  $k_B T/|J| = 0.0$ ; (b)  $k_B T/|J| = 0.5$ .

tween the local anisotropy axes of the Ising spins with the aim to bring insight into a mutual interplay of quantum and thermal fluctuations. As one can see, the magnetization curves generally display at finite temperatures smoother field dependence, whereas the sharp magnetization jumps observable at zero temperature round off upon increasing temperature. In addition, it can be understood from Fig. 7 that the saturation value of the total magnetization is progressively suppressed upon increasing the canting angle  $2\alpha$  between the local anisotropy axes.

The powder magnetization shown in Fig. 8 captures magnetization curves of polycrystalline samples, which are subject to an integration over all possible orientations of the magnetic field with respect to the anisotropy axes due to a random orientation of individual crystallites. It is quite evident that the powder averaging has similar effect as the rising temperature, because the magnetization plateaus, quasi-plateaus and jumps are in general rounded as a consequence of an integration over distinct relative orientations of the external magnetic field with respect to the local anisotropy axes (see Figs. 6 and 7 for comparison). Moreover, it is worthwhile to remark that the saturation value of the powder magnetization contraintuitively displays a small increment upon increasing the canting angle between the anisotropy axes of the Ising spins.

### 3.3. Susceptibility

The transverse and longitudinal components of the susceptibility times temperature product are plotted in Fig. 9

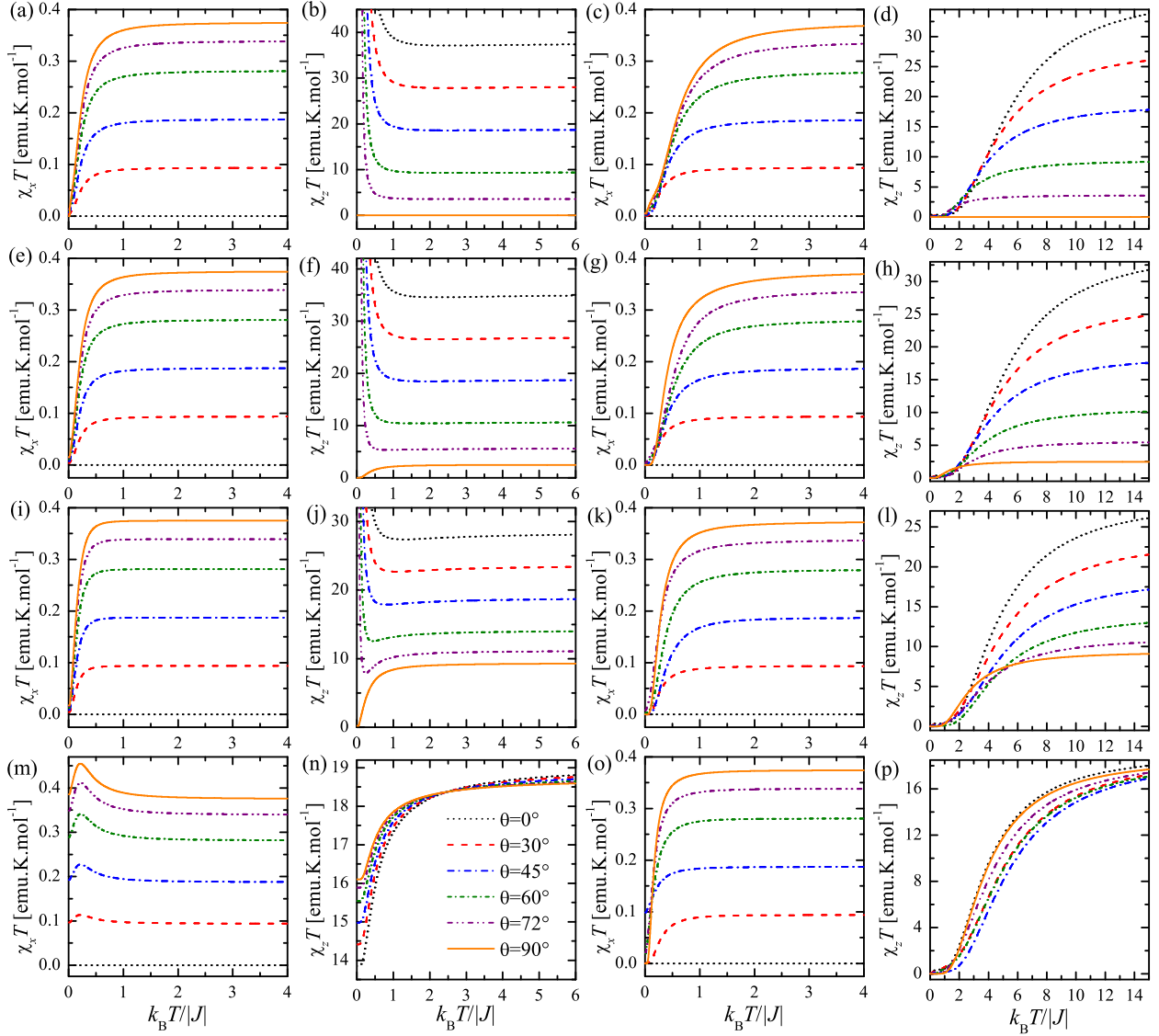


Figure 9: (Color online) The transverse ( $\chi_x T$ ) and longitudinal ( $\chi_z T$ ) components of the susceptibility times temperature product versus dimensionless temperature  $k_B T/|J|$  for the fixed values of g-factors  $g_1^z = g_2^z = 20$ ,  $g_1^x = g_2^x = 2$ , several values of the tilting angle  $\theta$  and four different canting angles: (a)-(d)  $2\alpha = 0^\circ$ ; (e)-(h)  $2\alpha = 30^\circ$ ; (i)-(l)  $2\alpha = 60^\circ$ ; (m)-(p)  $2\alpha = 90^\circ$ . The first two columns refer to the susceptibility times temperature product at zero magnetic field  $\mu_B B/|J| = 0$ , while another two columns refer to the susceptibility times temperature product at the finite magnetic field  $\mu_B B/|J| = 0.5$ .

against temperature for several values of the tilting angle  $\theta$  and four different canting angles  $2\alpha$ . The first two columns display thermal variations of the initial (zero-

field) susceptibility, while another two columns illustrate temperature dependencies of the susceptibility at moderate value of the magnetic field. Let us at first make a

few comments on typical thermal variations of the initial (zero-field) susceptibility times temperature product. It is evident from Fig. 9 that the transverse component  $\chi_x T$  generally shows monotonous decline upon decreasing temperature until it completely vanishes at zero temperature. The only exception to this rule is the particular case with the canting angle  $2\alpha = 90^\circ$ , for which the product  $\chi_x T$  initially reaches a round maximum and then it tends to some finite value as temperature goes to zero. On the other hand, the longitudinal component  $\chi_z T$  mostly displays a monotonous increase upon decreasing temperature, which is followed by a divergence when approaching zero temperature. It should be pointed out that one may also detect for sufficiently large values of the tilting angle  $\theta$  and canting angle  $2\alpha$  also more striking thermal dependencies of the product  $\chi_z T$ , which exhibits upon decreasing temperature a round minimum successively followed by a zero-temperature divergence. The special case with the canting angle  $2\alpha = 90^\circ$  is again exceptional, since the product  $\chi_z T$  monotonically decreases upon decreasing temperature until it reaches a constant value at zero temperature.

Furthermore, let us emphasize the most important consequences of the finite magnetic field on temperature dependencies of the susceptibility times temperature product. Apparently, the transverse component  $\chi_x T$  diminishes upon decreasing temperature until it completely disappears at zero temperature independently of the tilting angle  $\theta$  and the canting angle  $2\alpha$ . It could be thus concluded that the magnetic field does not significantly influence temperature variations of the transverse component  $\chi_x T$  except the special case with the canting angle  $2\alpha = 90^\circ$ . By contrast, the magnetic field basically changes temperature variations of the longitudinal susceptibility times temperature product. It actually turns out that the longitudinal component  $\chi_z T$  shows a monotonous decline upon decreasing temperature until it vanishes at zero temperature.

We will end up our discussion concerning with a typical thermal behavior of the susceptibility times temperature product by a comprehensive analysis of the powder susceptibility calculated from the longitudinal and transverse components according to Eq. 34. It can be observed from Fig. 10(a) that the initial (zero-field) powder susceptibility times temperature product is kept constant over a relatively wide temperature range before it exhibits a

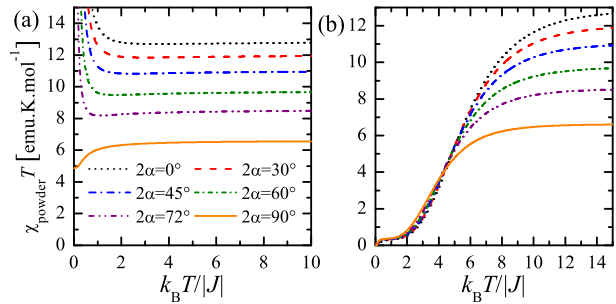


Figure 10: (Color online) The powder susceptibility times temperature product  $\chi_{\text{powder}} T$  as a function of dimensionless temperature  $k_B T / |J|$  for the fixed values of g-factors  $g_1^z = g_1^x = 20$ ,  $g_2^z = g_2^x = 2$  and two different magnetic fields: (a)  $\mu_B B / |J| = 0.0$ ; (b)  $\mu_B B / |J| = 0.5$ .

pronounced low-temperature divergence as temperature drops to zero. It can be easily understood from a comparison of Figs. 9 and 10(a) that the marked divergence of the powder susceptibility stems from the relevant behavior of the longitudinal component. Another interesting observation is that the high-temperature asymptotic value of the powder susceptibility times temperature product is the smaller, the greater the canting angle  $2\alpha$  between two co-planar anisotropy axes is. As far as the temperature change of the powder susceptibility at finite magnetic fields is concerned, the powder susceptibility times temperature product monotonically decreases upon lowering temperature until it completely disappears at zero temperature.

#### 4. Heterobimetallic Dy-Cu compound

In this section, we will take advantage of the exact solution of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain composed of regularly alternating Ising and Heisenberg spins in order to provide a deeper understanding of magnetic properties of the heterobimetallic coordination polymer Dy-Cu [15]. It is worthwhile to recall that the polymeric complex Dy-Cu involves as a magnetic backbone 1D chain of exchange-coupled Dy<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions (see Fig. 1), whereas the magnetic behavior of Dy<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions can be reasonably well approximated at low enough temperatures by the notion of Ising and Heisenberg spins, respectively. In this regard, the polymeric compound Dy-Cu affords the sought after experimental realization of the

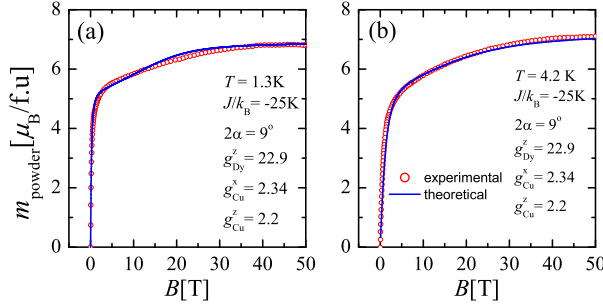


Figure 11: (Color online) The high-field magnetization data recorded for the powder sample of Dy-Cu compound (red circles) at two different temperatures  $T = 1.3\text{K}$  and  $4.2\text{K}$  versus the best theoretical fit (blue solid line) obtained with the help of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain (1) for the following set of fitting parameters  $J/k_B = -25\text{K}$ ,  $g_{\text{Dy}}^z \equiv g_1^z = g_1^z = 22.9$ ,  $g_{\text{Cu}}^x \equiv g_2^x = 2.34$ ,  $g_{\text{Cu}}^z \equiv g_2^z = 2.20$  and  $2\alpha = 9^\circ$ .

spin-1/2 Ising-Heisenberg chain with regularly alternating Ising and Heisenberg spins. It is also quite evident from Fig. 1 that two crystallographically inequivalent orientations of coordination polyhedra of  $\text{Dy}^{3+}$  ions exist in the Dy-Cu compound what might presumably imply two different local anisotropy axes of the Ising spins. It should be mentioned that the canting of local anisotropy axes has been disregarded in all foregoing studies [16–18] and is the main subject matter of the present report.

The high-field magnetization data of the powder sample of Dy-Cu compound are confronted in Fig. 11, after the relevant correction for the temperature-independent (Van Vleck) paramagnetism was made according to Ref. [16], with the theoretical magnetization curve of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain (1) composed of regularly alternating Ising and Heisenberg spins. The best theoretical fit indicates an antiferromagnetic nature of the nearest-neighbor coupling between  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions, which makes from the polymeric compound Dy-Cu an intriguing experimental realization of a classical-quantum ferrimagnetic spin chain. The actual value of the exchange coupling between  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions  $J/k_B = -1.7\text{K}$  is however much smaller than the reported one  $J/k_B = -25\text{K}$ , because this latter value should be scaled down by the factor 15 as the true value of the total angular momentum of  $\text{Dy}^{3+}$  ion is  $J_T = 15/2$ . The estimated values of g-factors are also adequately close to the typical values  $g_{\text{Dy}} \approx 20$  and  $g_{\text{Cu}} \approx 2.2$  for  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions. It is noteworthy

that the theoretical value of g-factor  $g_{\text{Dy}} = 20$  would be consistent with the actual magnetic moment of  $\text{Dy}^{3+}$  ion with the total angular momentum  $J = 15/2$  and g-value  $g = 4/3$  as far as it is effectively treated as the Ising spin.

Next, the low-field magnetization and susceptibility times temperature data for the powder sample of Dy-Cu compound are plotted in Fig. 12 against temperature together with the relevant theoretical prediction obtained with the help of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain (1). The magnetization shows a relatively rapid decrease upon increasing temperature, whereas the relevant theoretical fit is in a reasonable accordance with the respective experimental data for the fitting set of parameters that nearly coincides with the one reported for the high-field magnetization curve. The susceptibility times temperature product exhibits a similar rapid decrease upon increasing temperature until it reaches almost constant value above 10 K. Note furthermore that a plausible theoretical fit of the susceptibility times temperature data was obtained for the same set of fitting parameters as for the thermal variation of the magnetization. It should be emphasized, however, that the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain of regularly alternating Ising and Heisenberg spins is applicable to Dy-Cu compound only in the low-temperature range  $T < 40\text{K}$ , where the lowest-lying Kramers doublet of  $\text{Dy}^{3+}$  ion is populated and correspondence with the Ising spins holds.

## 5. Conclusion

In the present article we have comprehensively examined the ground-state phase diagram, magnetization process and susceptibility data of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain of regularly alternating Ising and Heisenberg spins in dependence on the canting angle between two different local anisotropy axes. It has been demonstrated that the investigated classical-quantum spin chain exhibits in the ground-state phase diagram two canted ferromagnetic and two canted antiferromagnetic phases. Another interesting finding concerns with the existence of a few macroscopically degenerate points, at which a perfect order of the Ising spins accompanies a complete disorder of the Heisenberg spins within the so-called 'half ice, half fire' ground states. Owing to this fact, the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain unveils a remarkable diversity of zero-temperature magnetization curves, which may include true magnetization plateaus

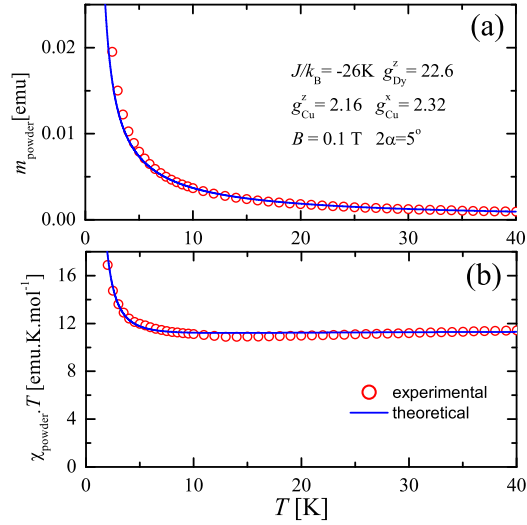


Figure 12: (Color online) The temperature dependence of the magnetization and susceptibility times temperature data for the powder sample of Dy-Cu compound (red circles) at small magnetic field  $B = 0.1\text{T}$  along with the best theoretical fit (blue solid line) obtained with the help of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain (1) for the following fitting set:  $J/k_B = -26\text{K}$ ,  $g_{\text{Dy}}^z \equiv g_1^z = g_1^z = 22.6$ ,  $g_{\text{Cu}}^z \equiv g_2^z = 2.32$ ,  $g_{\text{Cu}}^x \equiv g_2^x = 2.16$  and  $2\alpha = 5^\circ$ .

and jumps, quasi-plateaus or even smooth dependence of the magnetization on the external magnetic field depending on a relative orientation of the applied magnetic field with respect to the local anisotropy axes. Moreover, it has been verified that the averaging over all spatial orientations of the magnetic field generally causes smoothing of zero-temperature magnetization curves of the powder samples due to local quantum fluctuations, which mimic in certain respects the effect of thermal fluctuations reinforced by the rising temperature.

It has been convincingly evidenced that the investigated spin-1/2 Ising-Heisenberg chain of regularly alternating Ising and Heisenberg spins elucidates a low-temperature magnetic behavior of the coordination polymer Dy-Cu, which affords an outstanding experimental realization of a ferrimagnetic classical-quantum spin chain. It would be therefore highly desirable to probe angular dependence of the low-temperature magnetization process on a single-crystal sample of the coordination compound Dy-Cu, which is unfortunately not yet available. The preparation of the single-crystal sample of the polymeric com-

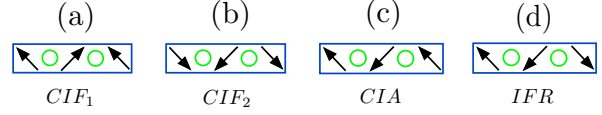


Figure A.13: (Color online) The spin configurations of unit cell with equal energy at the special coexistence point of the phases  $\text{CIF}_1$ ,  $\text{CIF}_2$  and  $\text{CIA}_1$ : (a) the spin configuration corresponding to the canted ferromagnetic phase  $\text{CIF}_1$ ; (b) the spin configuration corresponding to the canted ferromagnetic phase  $\text{CIF}_2$ ; (c) the spin configuration corresponding to the canted antiferromagnetic phase  $\text{CIA}_1$ ; (d) the spin configuration  $\text{IFR}$  with the equal energy. Only the spin states of the Ising spins are visualized, whereas the Heisenberg spins denoted by circles are always in a quantum superposition given by  $|\psi_1\rangle$  and  $|\psi_2\rangle$ .

ound Dy-Cu thus represents challenging task in view of the experimental testing of the most interesting findings presented in this work.

## Appendix A. Residual entropy

The three phases  $\text{CIF}_1$ ,  $\text{CIF}_2$  and  $\text{CIA}_1$  coexist together within a special frustration point of the spin-1/2 Ising-Heisenberg chain, where four spin configurations of unit cell displayed in Fig. A.13 have equal energies. The spin configuration (a) corresponds to the canted ferromagnetic phase  $\text{CIF}_1$ , whereas the overall number of unit cells of this type is denoted as  $N_a$ . The spin configuration (b) corresponds to the canted ferromagnetic phase  $\text{CIF}_2$ , whereas the overall number of unit cells of this type is denoted as  $N_b$ . The spin configuration (c) corresponds to the canted antiferromagnetic phase  $\text{CIA}_1$ , whereas the overall number of unit cells of this type is denoted as  $N_c$ . Finally, the spin configuration (d) denoted as  $\text{IFR}$  is the last spin configuration with the same energy, configuration, whereas the overall number of unit cells of this type is denoted as  $N_d$ . It is worthy to mention that only the spin states of the Ising spins are relevant, because the Heisenberg spins denoted by circles are always in a quantum superposition given by  $|\psi_1\rangle$  and  $|\psi_2\rangle$ .

The number of possible spin configurations of the entire chain with the fixed number of  $N_a$ ,  $N_b$ ,  $N_c$ , and  $N_d$  cells is given by

$$\Omega = \frac{(N_a + N_c)! \left(\frac{N_d}{2} + N_b\right)! \left(N_a + N_c + \frac{N_d}{2}\right)!}{N_a! N_c! N_b! \left(\frac{N_d}{2}\right)! (N_a + N_c)! \left(\frac{N_d}{2}\right)!}, \quad (\text{A.1})$$

where  $N = N_a + N_b + N_c + N_d$  is the total number of unit cells. The first factor corresponds to all possible permutations between  $N_a$  and  $N_c$  cells. The second one stands for all possible permutations between  $N_b$  cells and pairs of  $N_d$  cells. The last factor accounts for the permutations of pairs of  $N_d$  cells and  $N_a$  or  $N_c$  cells. Using the standard Lagrange multiplier technique, one can directly obtain the maximum number of states of the entire chain for the following particular choice of the numbers

$$N_a = \frac{(5 - \sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{A.2})$$

$$N_b = \frac{(10 - 4\sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{A.3})$$

$$N_c = \frac{(5 - \sqrt{5})}{10} N, \quad (\text{A.4})$$

$$N_d = \frac{(-10 + 6\sqrt{5})}{10} N. \quad (\text{A.5})$$

This choice leads to the overall degeneracy  $\Omega = \left(\frac{\sqrt{5}+3}{2}\right)^N$ , which yields the following residual entropy per spin at the triple coexistence point between the phases CIF<sub>1</sub>, CIF<sub>2</sub> and CIA<sub>1</sub> (red circles in Fig. 4(c-e)) is given by:

$$S = \frac{1}{2N} \ln(\Omega) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\sqrt{5}+3}{2}\right). \quad (\text{A.6})$$

## References

- [1] A. Honecker, J. Schulenburg, J. Richter, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S749.
- [2] H.J. Mikeska, A.K. Kolezhuk, *One-Dimensional Magnetism*, in *Quantum Magnetism*, Eds.: U. Schollwöck, J. Richter, D.J.J. Farnell, R.F. Bishop, Lect. Notes Phys. 645, Springer, Berlin, 2004, pp. 1–83.
- [3] M. Takigawa, F. Mila, *Magnetization plateaus*, in *Introduction to Frustrated Magnetism*, Eds.: C. Lacroix, Ph. Mendels, F. Mila, Springer, Heidelberg, 2011, pp. 241–267.
- [4] L.J. de Jongh, A.R. Miedema A.R., Adv. Phys. 23 (1974) 1.
- [5] J.S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments*, Wiley, Weinheim, 2002.
- [6] D.C. Mattis, *The Many-body Problem*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [7] E. Lieb, T.Schultz, D.Mattis, Ann. Phys. 16 (1961) 407.
- [8] H. Yao, J. Li, C.D. Gong, Solid State Commun. 121 (2002) 687.
- [9] J. Strečka, L. Gálisová, O. Derzhko, Acta Phys. Pol. A 118 (2010) 742.
- [10] G.-H. Liu, W.-L. You, W.Li, G.Su, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 165602.
- [11] J. Strečka, M. Jaščur, M. Hagiwara, K. Minami, Y. Narumi, K. Kindo, Phys. Rev. B 72, 024459 (2005).
- [12] W. Van den Heuvel, L.F. Chibotaru, Phys. Rev. B 82 (2010) 174436.
- [13] S. Bellucci, V. Ohanyan, O. Rojas, EPL 105 (2014) 47012.
- [14] S. Sahoo, J.P. Sutter, S. Ramasesha, J. Stat. Phys. 147 (2012) 181.
- [15] G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daiguebonne, A. Caneschi, N. Mahé, Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 3997.
- [16] J. Strečka, M. Hagiwara, Y. Han, T. Kida, Z. Honda, M. Ikeda, Condens. Matter Phys. 15 (2012) 43002.
- [17] Y. Han T. Kida, M. Ikeda, M. Hagiwara, J. Strečka, Z. Honda, J. Korean Phys. Soc. 62 (2013) 2050.
- [18] M. Rojas, S.M. de Souza, O. Rojas, Phys. Rev. A 89 (2014) 032336.
- [19] R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, New York, 1982.
- [20] W. Yin, Ch. Roth, A. Tsvetik, arxiv: 1510.00030v2.

- [21] J. Torrico, M.L. Lyra, O. Rojas, S.M. de Souza, J. Strečka, *Acta Phys. Polonica A* 131 (2017) 621.
- [22] J. Torrico, V. Ohanyan, O. Rojas, arXiv: 1708.07494.