

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

**Platô na Magnetização e Efeito
Magnetocalórico na Cadeia Diamante
Cineticamente Frustrada**

MARIA SOCORRO SEIXAS PEREIRA

Maceió - Brasil
Janeiro - 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Platô na Magnetização e Efeito
Magnetocalórico na Cadeia Diamante
Cineticamente Frustrada

MARIA SOCORRO SEIXAS PEREIRA

Dissertação apresentada no Instituto de Física
da Universidade Federal de Alagoas como parte
dos créditos para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Orientador:

Prof. DSc Marcelo Leite Lyra

Co-orientador:

Prof. DSc Francisco Anacleto B. Fidelis de Moura

Maceió - Brasil

Janeiro - 2008

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

P436p Pereira, Maria Socorro Seixas.
Platô na magnetização e efeito megnetocalórico na cadeia diamante cineticamente frustrada / Maria do Socorro Seixas Pereira Ítalo Marcos. – Maceió, 2008.
viii, 110 f. : il., grafs.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.

Co-Orientador: F. A. B. F. de Moura

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2008.

Bibliografia: f. .

Apêndices: f. - .

Anexos: f. -.

1. Spin.. 2. Magnetismo. 3. Platô na magnetização. I. Título.

CDU: 537.611/.624



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
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Platô na magnetização e efeito magnetocalórico na cadeia diamante cineticamente frustada”

por

Maria Socorro Seixas Pereira

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra(Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, José Carlos Cressoni, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Raimundo Rocha dos Santos, do Instituto de Física da UFRJ, consideram a candidata aprovada com grau “_A_” com Louvor.

Maceió, 31 de janeiro de 2008


Prof. Marcelo Leite Lyra


Prof. José Carlos Cressoni


Prof. Raimundo Rocha dos Santos

AGRADECIMENTOS

A muitos devo meus agradecimentos. Espero não cometer o erro de esquecer algum nome, contudo se o fizer, desde já minhas sinceras desculpas.

Inicialmente gostaria de agradecer a toda minha família, sem a qual não poderia viver. Em especial, minha avó, Vó Iazinha (in memoriam), mulher batalhadora que muito me ensinou.

Aos meus pais, Ildefonso e Maria de Lourdes, pelo carinho, educação, incentivo e confiança em mim depositada.

À minha filha Diana, motivo maior da minha existência, agradeço, sobretudo, pela compreensão nos, não raros, momentos de ausência.

Ao meu namorado Wandearley minha eterna gratidão! Seu carinho, paciência e companheirismo, não só nos bons momentos, mas também nos difíceis, são inesquecíveis. A ele ainda agradeço pela grande contribuição na organização desse trabalho.

Agradeço ainda aos meus orientadores na iniciação científica, Prof. Luizdarcy e Prof. Jorge Anderson, grandes incentivadores na busca do mestrado.

Ao Prof. Marcelo Lyra, que me orientou na realização desse trabalho, agradeço pela paciência, interesse, dedicação e por tudo o que me ensinou. Sua competência profissional é um exemplo a ser seguido.

Ao Prof. Francisco Fidelis, meu co-orientador nesse trabalho, pela sua imensa ajuda computacional, além da prestatividade a mim dispensada.

A Profa. Tereza, pela amizade e carinho a mim dedicado.

Aos professores Dílson Pereira, Iram Gléria, Marcelo Lyra e Francisco Fidelis pelas aulas ministradas no mestrado.

A todos os meus colegas de pós-graduação do Instituto de Física da UFAL, em especial, a André (Gabé), Askery, Francisco (Chico), César, Itamar, Amadeu e Ítalo que sempre me apoiaram e me proporcionaram momentos de muita diversão.

Aos casais Elton e Sybelle, Cássio e Lidiane e Rogério e Valdirene, minha gratidão pela amizade, confiança e auxílio em momentos difíceis.

Aos funcionários do IF-UFAL, sem os quais não teria a infra-estrutura necessária para realização desse trabalho.

Aos meus colegas do curso de inglês, Regina, Paulo, Romildo e Jéssica pelo incentivo e carinho.

A todos os meus ex-alunos do colegial que ainda hoje torcem pelo meu sucesso. As minhas amigas de sempre Eliade, Bel e Vanessa pelo apoio incondicional.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus que me deu saúde, força e perseverança para concluir mais essa etapa.

Enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para que esse trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos e meu reconhecimento pela importante ajuda.

Resumo

O estudo de sistemas frustrados de spin continua sendo objeto de intensas pesquisas, em particular em baixas dimensões onde os efeitos das flutuações quânticas são mais intensos, levando a ricos diagramas de fase. Alguns sistemas de spins de baixa dimensionalidade, especialmente os unidimensionais, respondem descontinuamente às variações do campo magnético externo. Em tais sistemas, na curva da magnetização formam-se platôs como função do campo. Nessa dissertação, nos propomos a estudar analiticamente as propriedades magnéticas de um sistema de baixa dimensionalidade descrito por um modelo que inclui interações competitivas e flutuações quânticas. Para tanto, introduzimos o modelo de uma cadeia de spins com topologia diamante na qual as interações competitivas são mediadas por elétrons itinerantes localizados em dímeros que decoram a cadeia. Utilizando a transformação de iteração-decoração, obtivemos a solução exata para diversas propriedades termodinâmicas desse modelo, entre as quais magnetização, calor específico e susceptibilidade em função da temperatura, campo magnético aplicado e acoplamentos relevantes. Na curva da magnetização versus campo externo surge um platô em $1/3$ do valor da magnetização de saturação. Além disso, analisamos a curva da desmagnetização adiabática para esse modelo em conexão com o efeito magnetocalórico (EMC). Encontramos que a taxa de desmagnetização adiabática nesse modelo atinge valores muito acima dos encontrados em sistemas paramagnéticos, especialmente nas vizinhanças do campo crítico que separa diferentes estados fundamentais.

Abstract

The study of the frustrated spin systems continues to be a subject of intense research, in particular low dimensional systems. These systems exhibit more dramatic quantum fluctuations, displaying rich phase diagrams. Many low-dimensional spin systems, especially in one dimension, respond discontinuously to the variations of an external magnetic field. In these systems, there is the arising of magnetization plateaus as a function of the magnetic field. In this dissertation, we propose to analytically study the thermodynamic behavior of a low-dimensional system. We used a model that includes competitive interactions and quantum fluctuations in the system. The model consists of a spin chain with diamond topology on which the competitive interactions are mediated by itinerant electrons located in dimer that decorate the chain. Employing a decoration-iteration transformation, we got the exact solution for several thermodynamics quantities of this model, including magnetization, specific heat and susceptibility as a function of temperature, magnetic field applied and relevant couplings. In the magnetization versus external field curve emerge a plateau in $1/3$ of the value of the saturation magnetization. Additionally, we analyze the curve of adiabatic demagnetization for this model in connection with the magnetocaloric effect (MCE). We found that the adiabatic cooling rate can achieve values much larger than in paramagnetic systems, specially in the vicinity of the critical field separating distinct ground states.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Folha de Rosto | i |
| Ficha Catalográfica | ii |
| Parecer da Banca Examinadora | iii |
| Dedicatória | iv |
| Agradecimentos | v |
| Resumo | vii |
| Abstract | viii |
| Sumário | x |
| 1 Propriedades Magnéticas da Matéria | 1 |
| 1.1 Introdução Histórica | 1 |
| 1.2 A Origem do Magnetismo | 4 |
| 1.3 Teoria de Weiss ou Aproximação de Campo Médio | 8 |
| 1.4 Fenômenos Magnéticos. | 10 |
| 1.4.1 Diamagnetismo | 10 |
| 1.4.2 Paramagnetismo | 11 |
| 1.4.3 Ferromagnetismo | 12 |
| 1.4.4 Antiferromagnetismo | 13 |
| 1.4.5 Ferrimagnetismo | 14 |
| 1.4.6 Vidro de spin | 15 |
| 1.5 Efeitos Magnéticos Importantes e suas Aplicações | 16 |
| 1.5.1 Magnetorresistência Gigante e Spintrônica | 18 |
| 1.5.2 Efeito Magnetocalórico e Refrigeradores Magnéticos. | 20 |
| 1.6 Magnetismo em Baixas Dimensionalidades | 24 |
| 1.7 Objetivo e Organização da Dissertação | 27 |
| 2 Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade | 28 |
| 2.1 Introdução | 28 |
| 2.2 Modelo de Ising | 29 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 2.3 | Modelo de Heisenberg | 33 |
| 2.4 | Cadeias Antiferromagnéticas Trimerizadas e Platôs na Magnetização | 37 |
| 2.5 | Cadeias Tipo Diamantes. Exemplo: Azurite | 44 |
| 2.6 | Efeito Magnetocalórico em Cadeias de Spin com Frustração | 52 |
| 3 | Estudo das Propriedades Termodinâmicas em uma Cadeia Tipo Diamante com Spins Intersticiais Deslocalizados | 56 |
| 3.1 | Introdução | 56 |
| 3.2 | O Modelo de Cadeia Diamante Distorcida Cineticamente Frustrada | 57 |
| 3.3 | Diagrama de Fases do Estado Fundamental. | 59 |
| 3.4 | Transformação de Decoração-Iteração. | 62 |
| 3.5 | Propriedades Termodinâmicas do Modelo. | 66 |
| 3.5.1 | Magnetização | 67 |
| 3.5.2 | Calor Específico e Susceptibilidade Magnética. | 70 |
| 3.6 | Estudo da dependência de J_{eff} e H_{eff} com o campo magnético externo H | 72 |
| 3.7 | Efeito Magnetocalórico | 76 |
| 4 | Conclusões e Perspectivas | 84 |
| | Referências Bibliográficas | 87 |
| | Apêndice | 92 |
| A | | 92 |
| A.1 | Magnetização do Modelo de Ising Antiferromagnético 1-D em $T = 0$ | 92 |
| B | | 95 |
| B.1 | Cálculo da Dependência do H_{eff} e do J_{eff} com o Campo Externo. | 95 |
| Anexo | | 101 |
| .1 | Trabalhos aceitos em revistas internacionais | 101 |

Capítulo 1

Propriedades Magnéticas da Matéria

1.1 Introdução Histórica

O magnetismo é um dos ramos mais fascinantes da Física e cujo estudo é um dos mais antigos da ciência.

A história mostra que os primeiros relatos sobre o magnetismo são de 800 a.C. Um minério, hoje conhecido como magnetita, encontrado numa região da Grécia chamada Magnésia, tinha a propriedade de atrair ou repelir pedaços de ferro. É possível, no entanto, que muito antes dos gregos, os chineses não só tivessem o conhecimento do fenômeno, como tivessem aplicado tecnologicamente, inventando a bússola. Há, portanto, uma grande controvérsia entre os historiadores quanto à descoberta do magnetismo.

Apesar da primeira aplicação tecnológica do magnetismo, a bússola, datar de 2000 a.C., a primeira publicação ocorreu em 1269 d.C. Nesse livro, escrito em latim, Pierre Pélerin de Maricourt, comentava sobre algumas propriedades dos magnetos. Em 1600, William Gilbert publicou seu famoso livro “De Magnet”, onde tentava explicar como uma agulha magnética se orientava na Terra.

Entretanto, somente no século XIX, com a descoberta de Oersted e Ampère (1820) de que a corrente elétrica gera uma força magnética e também com a descoberta de Faraday e Henry (1840) do fenômeno da indução magnética, é que os fenômenos magnéticos ganharam status. Essas descobertas propiciaram ou pelo menos abriram caminho para a invenção dos motores e geradores elétricos.

Outro ramo a se beneficiar com os avanços do magnetismo foi a telecomunicação através do uso dos relés nos telégrafos, microfones e fones da telefonia.

Em 1873, Maxwell sintetizou as equações do eletromagnetismo no livro “Treatise on electricity and magnetism”. Em 1891, James Erwin publicou as propriedades magnéticas conhecidas até então dos materiais usados em motores e geradores. Deve-se a Erwin a

expressão ciclo de histerese para a curva da magnetização.

No final do século XIX, Pierre Curie obteve medidas da magnetização em função da temperatura, determinando que a magnetização diminui com a temperatura, indo a zero num valor crítico, a temperatura de Curie. Em 1907 [1], Weiss elaborou o primeiro modelo para o ferromagnetismo. Nesse modelo ele propôs que um campo local médio agia nos momentos magnéticos.

Até então, tinha-se informação sobre materiais magnéticos, porém pouco sabia sobre a natureza dos momentos magnéticos microscópicos e como eles interagem. Somente com advento da mecânica quântica é que esse mistério foi desvendado.

Bohr, em 1913, no que ficou conhecido como *Velha Teoria Quântica*, mostrou que o momento angular do elétron e, conseqüentemente, o momento magnético, tinham importante papel na quantização. Estava estabelecido assim o vínculo entre mecânica quântica e a explicação para a origem do magnetismo.

Já na década de 20 foram feitas as primeiras medidas dos momentos angular e magnético do elétron por Stern. Em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit descobriram o elétron. Nesse mesmo ano Ising [2] propôs um modelo para o ferromagnetismo onde considerava a interação entre dois spins de átomos vizinhos.

No final dos anos 20 e início da década de 30, a mecânica quântica foi formulada corretamente por Heisenberg e Schrödinger. Nesse mesmo período o próprio Heisenberg e também Pauli, Dirac e Van Vleck elucidaram a origem do magnetismo: os spins dos elétrons dão origem a momentos magnéticos e a interação entre os spins, que é de origem Coulombiana, mas de natureza quântica, explica a interação coletiva entre os momentos, que é responsável pela ordem magnética.

Na década de 30 destacam-se os estudos feitos por Néel sobre o antiferromagnetismo e ferrimagnetismo [3, 4, 5].

No período da Segunda Guerra Mundial um dos grandes desenvolvimentos tecnológicos foi a descoberta dos ferrites num laboratório da Philips, na Holanda. Ferrites são ligas isolantes que podem ser usadas em altas frequências, pois não têm perdas com correntes parasitas. Em 1948, Néel [5] mostrou que a maioria dos materiais magnéticos isolantes são ferrimagnéticos.

Nos anos 50, Slater e Stoner estabeleceram a base do magnetismo dos metais, chamado magnetismo itinerante porque os momentos residiam em elétrons não ligados. Em 1963, Hubbard propôs um Hamiltoniano para o magnetismo itinerante, ainda muito usado até hoje.

Portanto, a partir da década de 50, o magnetismo já tinha status na física e surgiram revistas especializadas, encontros e conferências sobre o assunto. Esse também passou a fazer parte dos livros didáticos e especializados em física do estado sólido, área da física

que se formava.

No Brasil, porém, a pesquisa em magnetismo só teve início na década de 60. O primeiro artigo sobre magnetismo feito no Brasil foi publicado na *Physics Letters*, em 1964 por Afonso Gomes, pesquisador da USP.

Na década de 70, o laboratório de baixas temperaturas da USP, criado por Mário Schoenberg, veio a dar maiores contribuições ao estudo do magnetismo no país, ajudados pelos estudos teóricos de Sílvio Salinas. Em 1980 o descobrimento do ponto Lifshitz em MnP ajudou a projetar o laboratório no cenário mundial.

Por volta dos anos 80 e 90, Cylon Gonçalves da Silva liderou o projeto que deu origem ao único laboratório nacional do país, o LNLS (Laboratório de Luz Síncrotron).

No sul do país a pesquisa em magnetismo começou por volta dos anos 70, na UFRGS, onde destaca a participação de Mario Baibich na descoberta da magnetorresistência gigante em 1988 [6]. O estudo da magnetorresistência rendeu ao francês Albert Fert e ao alemão Peter Grunberg [7] o Nobel de física de 2007. Esse efeito será discutido posteriormente.

No nordeste do país destacou-se o grupo de pesquisa em magnetismo da UFPE, iniciado também nos anos 70. Entre as principais contribuições desse grupo estão os estudos de excitações magnéticas diversas, trabalhos em antiferromagnetos desordenados, mecânica estatística de sistemas complexos, etc. O número de grupos no país cresceu desde então e hoje há outros grupos, teóricos e experimentais, igualmente importantes na UFC, UFRN, UFAL, UFMG, UnB, USP/ São Carlos, UFPR, UFRJ entre outros.

As aplicações tradicionais dos materiais magnéticos podem ser vistas em geradores, motores, transformadores e dispositivos acústicos. Esses materiais também têm aplicações na medicina, onde a ressonância magnética nuclear (RMN) é utilizada em exames de tomografia computadorizada.

Uma aplicação promissora do magnetismo e materiais magnéticos que ocorre na indústria da farmacologia é o uso das chamadas nanopartículas magnéticas. Neste caso, o fármaco seria acoplado ao material magnético que seria guiado por um ímã até o local onde deve agir sem prejudicar, portanto, células saudáveis. Essas partículas magnéticas funcionariam como “*nanoentregadores*” de remédio. Outra aplicação recente das partículas magnéticas é o seu uso na promoção da hipertemia, termo que significa elevação de temperatura, no tratamento do câncer. Aqui partículas magnéticas são injetadas diretamente no tumor e um campo magnético alternado, suficientemente forte, é aplicado induzindo assim uma corrente elétrica. À medida que a corrente circula gera calor, que aquece o tumor, destruindo-o.

Uma outra grande aplicação do magnetismo é a gravação magnética. Essa aplicação baseia-se na capacidade que o cabeçote de gravação tem de gerar um campo magnético em

resposta a uma corrente elétrica. Com esse campo pode-se alterar o estado de magnetização de um material próximo, armazenando nele informações. A recuperação ou leitura dos dados é feita realizando o processo inverso. Esse processo de gravação magnética é muito útil no funcionamento de gravadores de som e vídeo e em equipamentos acionados por cartões magnéticos, como nos caixas bancários.

A descoberta da magnetorresistência gigante em 1988 [6, 7], fenômeno que permite o aumento da sensibilidade dos cabeçotes e assim melhora o processo de gravação magnética impulsionou a indústria da informática e também conduziu ao desenvolvimento de uma nova área da física baseada na eletrônica do spin, a “spintrônica”.

Por fim, não podemos deixar de destacar uma outra grande aplicação do magnetismo: os chamados refrigeradores magnéticos, cujo funcionamento é baseado no efeito magnetocalórico. Nesse efeito, uma substância ativa, um composto magnético, emite calor quando submetido a um campo e absorve calor quando o campo é retirado. Tais refrigeradores têm grandes vantagens em relação aos convencionais, entre as quais maior rendimento e menor prejuízo ambiental. Daremos maior ênfase a tal efeito mais adiante.

Como podemos perceber a importância do magnetismo está além da pesquisa básica, pois os materiais magnéticos desempenham um importante e imprescindível papel na tecnologia moderna e, conseqüentemente, na economia. As aplicações vão desde dispositivos simples como ímãs utilizados em fechaduras até inúmeros componentes sofisticados da eletrônica.

No restante do capítulo falaremos primeiramente sobre a origem do magnetismo, do acoplamento de troca, seguido de uma descrição da primeira teoria do ferromagnetismo, a teoria de campo molecular de Weiss. Em seguida faremos uma breve descrição dos principais fenômenos magnéticos.

Numa seção posterior descreveremos melhor dois efeitos magnéticos importantes: a magnetorresistência gigante, que contribuiu pra o desenvolvimento da spintrônica e o efeito magnetocalórico no qual é baseado refrigeração magnética.

Por fim, apresentamos os principais objetivos desse trabalho.

1.2 A Origem do Magnetismo

O magnetismo na matéria é explicado essencialmente por argumentos da mecânica quântica, visto que sistemas puramente clássicos, em equilíbrio térmico, não apresentam momentos magnéticos. Esses momentos magnéticos possuem três origens: o spin do elétron e o momento angular orbital em torno do núcleo, que fornecem contribuição paramagnética, e a variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético, que dá uma contribuição diamagnética.

Os sistemas relevantes para o magnetismo são aqueles nos quais existem momentos magnéticos, ou seja, camadas eletrônicas incompletas, embora camadas incompletas em átomos não garantam a existência de momentos magnéticos em cristais. Exemplo disso são os metais alcalinos que não são magnéticos, apesar dos elementos alcalinos possuírem somente um único elétron na última camada. Além disso, há também algumas ligas metálicas que podem se tornar magnéticas mesmo sendo formadas a partir de elementos não magnéticos. Essas ligas são chamadas ligas de Heusler [8].

Em mecânica quântica o momento magnético μ de um átomo está diretamente relacionado com o momento angular total J por:

$$\mu = -g\mu_B J \quad (1.1)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.274 \times 10^{-24} JT^{-1}$ é o chamado magneton de Bohr, unidade usual de momento magnético, com m sendo a massa do elétron e e a carga elementar. g representa o fator de Landé, ou simplesmente “fator g ”, que é definido, em função do momento angular orbital L e de spin S , pela equação de Landé, dada abaixo. Para o spin de um elétron, $g = 2$ e para o momento magnético orbital $g = 1$.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2)$$

onde J é o momento angular total

A magnetização de um sistema, portanto, está inteiramente ligada à presença de momentos magnéticos, que podem ser induzidos pela presença de um campo magnético externo ou não. Em alguns materiais, os átomos magnéticos desenvolvem um momento magnético macroscópico mesmo na ausência do campo magnético, ou seja, esses materiais possuem uma magnetização espontânea. Tais materiais são conhecidos como ferromagnetos.

Weiss [1], propôs que a magnetização espontânea, exibida por alguns materiais, surgia da interação entre os átomos magnéticos que tenderia a alinhar os seus momentos magnéticos. Entretanto, só com o advento da mecânica quântica é que Heisenberg [9] e outros puderam mostrar que a natureza dessas interações era quântica e que dependia diretamente do Princípio de Exclusão de Pauli, que requer que a função de onda do elétron seja anti-simétrica com relação à mudança das coordenadas espaciais e de spin.

A origem quântica da magnetização espontânea está na chamada interação de troca entre os spins. Para entender melhor a interação de troca, deve-se considerar que num sistema de apenas duas partículas idênticas e independentes, α e β . Os estados quânticos aceitáveis são representados pela combinação linear de funções espaciais simétricas e anti-

simétricas, ou seja,

$$\Psi_S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(r_1)\phi_\beta(r_2) + \phi_\alpha(r_2)\phi_\beta(r_1)] \quad (1.3)$$

$$\Psi_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(r_1)\phi_\beta(r_2) - \phi_\alpha(r_2)\phi_\beta(r_1)] \quad (1.4)$$

onde ϕ é a função de uma partícula.

Repare que se fizermos as partículas se aproximarem, $r_1 \rightarrow r_2$, ou se fizermos um estado se aproximar do outro, $\alpha \rightarrow \beta$, então $\Psi_A \rightarrow 0$ e $\Psi_S \rightarrow \sqrt{2\phi_\alpha\phi_\beta}$. Portanto, é improvável que partículas no mesmo estado anti-simétrico sejam encontradas próximas umas das outras.

Considere agora a interação Coulombiana entre dois elétrons. Usando as funções de onda acima citadas, podemos calcular a energia média, visto que a interação entre os elétrons independe do spin. Assim

$$\langle U \rangle = E \pm J_{troca} \quad (1.5)$$

onde

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_\alpha^*(r_1)\phi_\beta^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha(r_1)\phi_\beta(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (1.6)$$

$$J_{troca} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_\alpha^*(r_1)\phi_\beta^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha(r_2)\phi_\beta(r_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad (1.7)$$

Observe que E representa a energia Coulombiana média do sistema e seria o único termo na energia média se o Princípio de Exclusão de Pauli não tivesse sido levado em conta. A imposição feita por esse princípio sobre a função de onda do par de elétrons, introduz um outro termo, J_{troca} , chamado de *energia de troca*. Esse nome foi dado em virtude do fato de que os elétrons trocam de estado, como pode ser visto na integral 1.7. O sinal \pm na equação 1.5 dependerá dos estados de spins serem simétrico ou anti-simétrico.

Heisenberg e Dirac [9, 10], foram os primeiros a considerar a energia de troca para explicar a ordem magnética dos materiais. Eles propuseram um Hamiltoniano de troca da seguinte forma:

$$H_{troca} = -2J_{troca}S_1S_2 \quad (1.8)$$

Esse é o chamado *Hamiltoniano de Heisenberg*, intensamente utilizado no estudo de propriedades magnéticas da matéria.

Uma outra forma de obter momento magnético resultante, além da magnetização

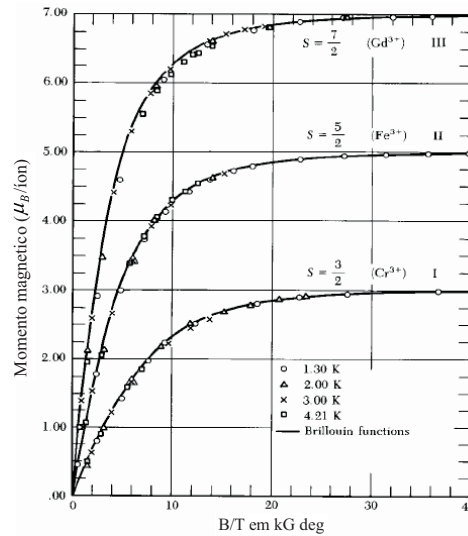


Figura 1.1: Curvas do momento magnético para diversos sais paramagnéticos.

espontânea, é aplicando um campo magnético externo.

Para um dado estado de momento angular total J do átomo, o Hamiltoniano da interação do momento magnético μ , com o campo magnético H , é dado por:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H \quad (1.9)$$

Considerando um campo estático apontando na direção z , pode-se calcular a magnetização do sistema, formado por N átomos, da seguinte forma:

$$M = N\langle\mu_z\rangle = Ng\mu_B\langle J_z\rangle = Ng\mu_B JB_J(x) \quad (1.10)$$

onde $B_J(x)$ é a chamada função de Brillouin,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{J} \coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.11)$$

sendo $x = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. No limite de $x \rightarrow \infty$, ou seja, $T \rightarrow 0$ e/ou $H \rightarrow \infty$, $B_J(x) \rightarrow 1$ e, conseqüentemente $M \rightarrow Ng\mu_B J$. Essa é a magnetização de saturação do sistema. A figura 1.1 mostra a curva da magnetização para alguns sais paramagnéticos (substâncias que não possuem magnetização espontânea no zero absoluto).

Para altas temperaturas, limite em que $x \ll 1$, pode-se expandir a função de

Brillouin,

$$B_J(x) \approx x \frac{J+1}{3J} \quad (1.12)$$

Então a magnetização, definida na equação 1.10, será:

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} H \quad (1.13)$$

e a susceptibilidade, $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, por sua vez é

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.14)$$

onde $C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$ é a constante de Curie. Essa dependência da susceptibilidade com a temperatura é conhecida como *Lei de Curie*.

Até então vimos que para materiais que não possuem magnetização espontânea (paramagnéticos) e que estão sujeitos a um campo externo, a susceptibilidade segue a conhecida Lei de Curie. Resta-nos então saber como um material, que apresenta magnetização espontânea, se comporta na presença de um campo magnético externo.

Em 1907, Weiss [1] sugeriu uma teoria que dá uma visão qualitativa e quantitativa das propriedades magnéticas dos ferromagnetos (substâncias que possuem magnetização espontânea). Essa teoria ficou conhecida como teoria de Weiss ou aproximação de campo médio.

1.3 Teoria de Weiss ou Aproximação de Campo Médio

Na teoria de Weiss a magnetização espontânea, presente nos ferromagnetos, era devido a um forte campo interno, de origem desconhecida para Weiss. Hoje se sabe que essa origem é quântica e que está ligada à energia de troca entre os elétrons proposta por Heisenberg, como dito anteriormente.

Para Weiss cada átomo magnético do material sente um campo interno, denominado campo molecular, médio ou de Weiss. Nessa aproximação de campo médio, o campo interno ou molecular é proporcional à magnetização total do espécime.

Deste modo, a interação de cada momento magnético atômico com seus vizinhos é dada por um campo magnético total que é a soma do campo de origem molecular e campo externo aplicado.

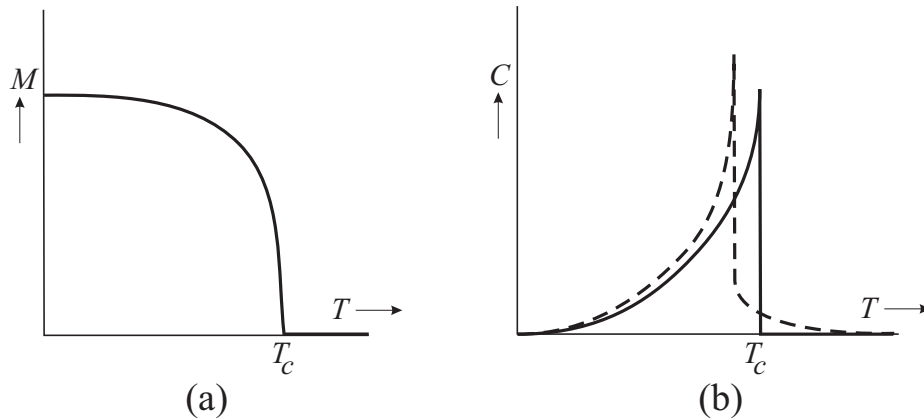


Figura 1.2: Dependência da (a) magnetização espontânea e do (b) calor específico com a temperatura.

No limite de altas temperaturas podemos descrever o comportamento magnético dos ferromagnetos usando os resultados acima obtidos para materiais paramagnéticos, trocando o campo externo H , pelo campo magnético total, ou seja,

$$M = \frac{C}{T} (H_{ext} + H_m) \quad (1.15)$$

o que conduz a uma susceptibilidade,

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.16)$$

onde $T_c = C\lambda_m$ é a temperatura de Curie, abaixo da qual há uma magnetização espontânea e λ_m é a constante de campo molecular. Essa expressão é a conhecida *Lei de Curie-Weiss*, válida para $T > T_c$.

Assim a teoria de Weiss permite determinar ainda a dependência da magnetização espontânea com a temperatura. A magnetização espontânea decresce regularmente com a temperatura até zero para $T = T_c$, como pode ser visto na figura 1.2(a). Ou seja, à medida que a temperatura aumenta, as flutuações térmicas acabam destruindo a ordenação dos spins. Ainda na figura 1.2, nota-se que na curva do calor específico versus temperatura há um pico estreito nas proximidades do ponto de Curie, associado com a queda abrupta da magnetização espontânea nessa temperatura de transição. Essas são características de uma transição de fase de segunda ordem.

Podemos concluir que a teoria de campo médio ou molecular, proposta por Weiss [1], apesar da simplicidade algébrica, dá uma surpreendente visão de muitas propriedades importantes dos ferromagnetos, como a susceptibilidade para altas temperaturas, o calor

específico e a dependência da magnetização espontânea com a temperatura, prevendo assim uma transição de fase, na ausência de campo externo. Entretanto, nessa teoria somente as interações entre vizinhos próximos é considerada. Outro problema também era o valor do campo local estimado por Weiss. Esse valor era muito grande, da ordem de 10^7 Oersteds. Há ainda algumas divergências com os dados experimentais no limite de baixas temperaturas.

A análise da susceptibilidade dos materiais, quando sujeitos a campos magnéticos possibilita a classificação do comportamento magnético. Uma descrição dos principais comportamentos magnéticos é dada na seção seguinte.

1.4 Fenômenos Magnéticos.

Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de um material é a magnetização, definida como o momento magnético por unidade de volume. A relação entre a intensidade da magnetização e um fraco campo magnético aplicado é expressa por:

$$M = \chi\mu_0 H \quad (1.17)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. A susceptibilidade é uma grandeza adimensional. Os valores observados para susceptibilidade variam de 10^{-5} , para magnetismo fraco, até 10^6 para forte magnetismo.

Assim muitas vezes a susceptibilidade é uma grandeza utilizada para caracterizar classes de magnetismo. Os principais comportamentos magnéticos são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, vidro de spin, metamagnetismo, helimagnetismo, etc. A seguir, será feita uma breve descrição sobre alguns desses comportamentos magnéticos.

1.4.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é um magnetismo fraco, caracterizado por uma susceptibilidade negativa, ou seja, a magnetização induzida pelo campo externo é contrária e proporcional ao campo.

Como se sabe da Lei de Lenz do eletromagnetismo, quando ocorre uma variação no fluxo magnético num circuito, cria-se uma corrente induzida num sentido tal que o novo fluxo se opõe à variação do fluxo original. Num supercondutor ou numa órbita eletrônica no interior do átomo, a corrente induzida persiste sempre que o campo estiver presente. O campo magnético da corrente induzida possui sentido oposto ao do campo aplicado, e o campo magnético associado com a corrente cria um momento diamagnético.

Assim quando um campo magnético é aplicado, o momento magnético orbital fica sujeito a um torque que tenta alinhá-lo paralelamente ao campo. No caso do elétron em órbita em torno do núcleo, o torque vai provocar uma variação no momento angular orbital do elétron, fazendo com que esse se comporte como um giroscópio atômico, e precesione em torno da direção do campo. A frequência de precessão do elétron é denominada *frequência de Larmor*.

Sendo a corrente média dos elétrons em torno do núcleo inicialmente zero, a aplicação do campo magnético produzirá uma corrente finita em torno do núcleo. A precessão de Larmor de Z elétrons é equivalente a uma corrente elétrica.

O momento magnético pode ser calculado como o momento de uma espira de corrente, que é dado pelo produto da corrente pela área da espira. Assim, podemos determinar a suscetibilidade magnética por unidade de volume. Para N átomos por unidade de volume, temos:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{H} = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (1.18)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é média quadrática da distância do elétron, tomada perpendicularmente ao eixo do campo passando pelo núcleo.

Essa é a equação de Langevin. Observe que para determinar a suscetibilidade magnética de um átomo isolado basta considerar a distribuição eletrônica do átomo.

1.4.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é caracterizado por uma pequena susceptibilidade positiva, podendo ou não ter dependência com a temperatura. Para o caso em que a susceptibilidade independe da temperatura podemos ter o paramagnetismo de Van Vleck, que ocorre em isolantes devido à mistura do estado fundamental com níveis excitados do campo cristalino próximos ao estado fundamental. O paramagnetismo de Van Vleck tem valor muito pequeno. Outro exemplo de paramagnetismo independente da temperatura ocorre sempre em metais e é chamado Paramagnetismo de Pauli.

Para materiais paramagnéticos, os spins têm orientação aleatória em temperaturas finitas, devido às flutuações térmicas. Quando se aplica um campo magnético, a orientação média dos spins é alterada de tal forma que induz uma fraca magnetização paralela à direção do campo aplicado. Isto é, a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado. Por outro lado, a susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura absoluta, conforme a Lei de Curie, discutida anteriormente. Isso pode ser observado na fig.1.3.

Elétrons de condução que formam uma banda de energia nos cristais metálicos

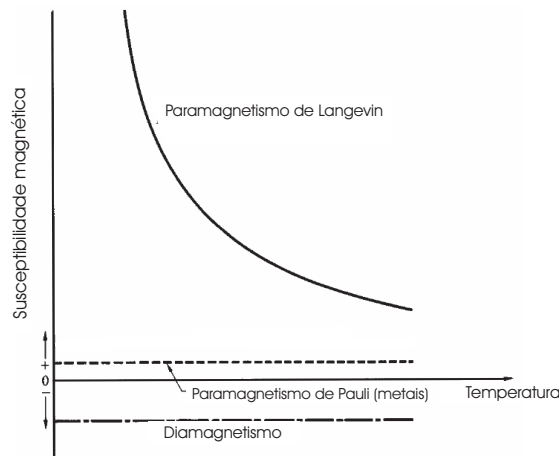


Figura 1.3: Susceptibilidade diamagnética e paramagnética.

também exibem paramagnetismo. Era de se esperar que essa contribuição paramagnética dos elétrons de condução fosse também do tipo Curie, entretanto observa-se que a magnetização da maior parte dos metais não ferromagnéticos é independente da temperatura.

Em 1927, Pauli [11], usando a distribuição de Fermi-Dirac, elaborou uma teoria para a susceptibilidade paramagnética dos elétrons de condução. Para muitos elétrons de condução num metal não é permitido a inversão e conseqüente alinhamento com o campo magnético, pois muitos orbitais no mar de Fermi com spins paralelos já estão ocupados. Então, somente uma fração do número total dos elétrons contribui para suscetibilidade. Assim a magnetização e a susceptibilidade são dadas por:

$$M = \frac{3N\mu_B^2 B}{2\epsilon_r} \quad (1.19)$$

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_r} \quad (1.20)$$

onde ϵ_r , é a energia de Fermi. Observe que a susceptibilidade é independente da temperatura para os elétrons de condução num metal. Esse é o *Paramagnetismo de Pauli*. Para um estudo mais detalhado sobre o paramagnetismo de Pauli recomendo a leitura da referência [12].

1.4.3 Ferromagnetismo

Um material ferromagnético possui momento magnético, mesmo na ausência do campo (*magnetização espontânea*), resultado de uma forte interação positiva agindo entre

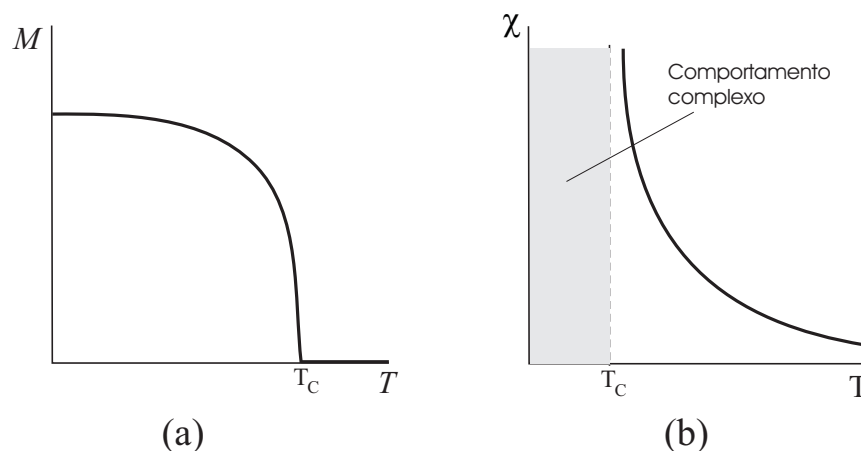


Figura 1.4: (a) Magnetização e (b) susceptibilidade versus temperatura para o ferromagnetismo.

os spins vizinhos. Isso sugere uma distribuição regular dos momentos magnéticos.

À medida que a temperatura aumenta o alinhamento dos spins é alterado, devido à agitação térmica, até um valor crítico, conhecido como temperatura de Curie, onde a magnetização espontânea se anula. Acima da temperatura crítica, a susceptibilidade desses materiais obedece a Lei de Curie-Weiss (ver fig. 1.4).

1.4.4 Antiferromagnetismo

Na década de 30, Néel [4, 5] predisse a existência de uma outra classe de fenômeno magnético, que ele chamou de antiferromagnetismo. O tratamento teórico do antiferromagnetismo foi feito pelo próprio Néel [13, 5], em 1936. Também contribuíram para o estudo do antiferromagnetismo Van Vleck [14] e Anderson [15].

Na mais simples forma de um material antiferromagnético, uma rede de átomos magnéticos pode ser dividida em duas sub-redes equivalentes e interpenetrantes, A e B , tal que os átomos da rede A só têm como vizinhos próximos os átomos da sub-rede B , e vice-versa. Uma rede cúbica e uma rede cúbica de corpo centrado, mostrados na figura 1.5, são exemplos de tal caso.

As interações magnéticas são tais que a magnetização das sub-redes são antiparalelas entre si. No zero absoluto, cada sub-rede tem uma magnetização, entretanto, à medida que a temperatura aumenta a agitação térmica reduz a magnetização espontânea da sub-rede da mesma maneira que acontece no ferromagnetismo (ver fig. 1.5c). Porém, devido ao cancelamento exato da magnetização espontânea das sub-redes, o momento magnético líquido é nulo para todas as temperaturas abaixo da temperatura de transição, usualmente conhecida como *temperatura de Néel*.

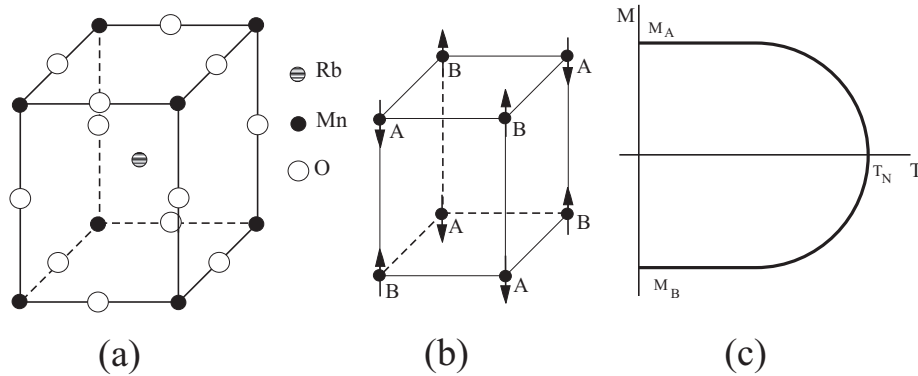


Figura 1.5: (a) Estrutura cristalina do $RbMnF_3$ (b) Ordenamento antiferromagnético num rede cúbica simples de íons de Mn^{2+} no $RbMnF_3$ (c) Esquema da dependência da magnetização com a temperatura para sub-redes no antiferromagnetismo.

Portanto, num arranjo antiferromagnético o momento magnético é nulo em temperaturas inferiores a temperatura de Néel. Nessa região a susceptibilidade, ao contrário do paramagnetismo, diminui com a diminuição da temperatura, conforme estudos feitos Van Vleck [14] e comprovados por experimentos usando difração de nêutrons [16]. Em $T = T_N$, a susceptibilidade de material antiferromagnético não é infinita, mas possui um vértice não muito acentuado (ver figura 1.6). Usando a aproximação de campo médio para $T > T_N$ temos que a susceptibilidade é:

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (1.21)$$

onde $T_N = C\nu$. T_N é a temperatura de Néel, C é a constante de Curie e ν é a constante de campo médio. Ou seja, acima da temperatura de Néel a susceptibilidade diminui com o acréscimo da temperatura.

1.4.5 Ferrimagnetismo

Ferrimagnetismo é o termo proposto por Néel [3], para descrever o magnetismo das ferritas, que é um grupo de óxidos que têm a fórmula geral do tipo $MOFe_2O_3$ onde M é metal bivalente tal como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , etc. Uma ferrita típica é a magnetita.

Aqui, ao contrário do que ocorre no antiferromagnetismo, a magnetização das sub-redes não são iguais e, assim, a diferença entre as duas magnetizações dará origem a um forte magnetismo. O próprio Néel denominou o ferrimagnetismo como o *antiferromagnetismo imperfeito* [1].

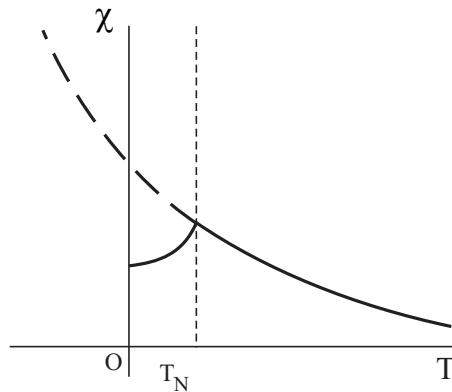


Figura 1.6: Susceptibilidade versus temperatura para o antiferromagnetismo.

É possível fazer uma teoria de campo médio para os ferrimagnetos, considerando constantes de Curie separadas para as sub-redes A e B . Nesse caso, a susceptibilidade, para $T > T_c$, será:

$$\chi = \frac{(C_A = C_B) T - 2C_A C_B \nu}{T^2 - T_c^2} \quad (1.22)$$

onde $T_c = \nu(C_A C_B)^{1/2}$ é a temperatura de transição ferrimagnética, C_A e C_B são as constantes de Curie para as sub-redes A e B , respectivamente e ν é a constante de campo médio. Os cálculos detalhados para obtenção da expressão acima podem ser encontrados na ref. [17].

A curva experimental do inverso da susceptibilidade para a magnetita é mostrada na figura 1.7. Observe que a dependência de $\frac{1}{\chi}$ com a temperatura mostra uma curvatura que é um traço característico do material ferrimagnético.

1.4.6 Vidro de spin

A forma mais simples de definir a fase magnética vidro de spin é descrevê-lo como um sistema onde as interações efetivas entre os íons magnéticos podem variar tanto em sinal quanto em intensidade. Assim, a maior responsável pelo surgimento da fase vidro de spin é a presença de interações ferro e antiferromagnéticas em sistemas desordenados.

Nessa fase a magnetização individual de cada sítio da rede é diferente de zero, mas pode variar de sítio para sítio de tal forma que a magnetização média do sistema é nula.

Para produzir tal estado magnético é necessário ocorrer competição entre as diferentes interações entre momentos magnéticos. Essa competição é caracterizada pela incapacidade do sistema se configurar de tal forma que todas as interações estejam no estado

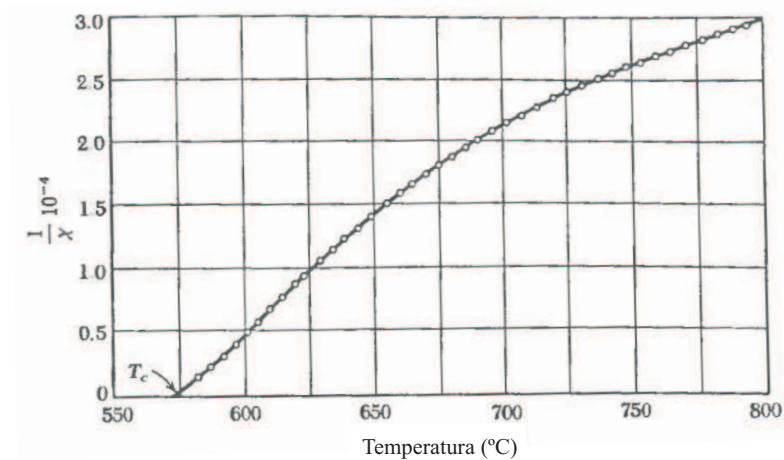


Figura 1.7: Inverso da susceptibilidade versus temperatura para a magnetita, FeO, Fe₂O₃.

de menor energia. Além da competição, é necessária também aleatoriedade na distribuição dos íons magnéticos, o que leva a uma aleatoriedade das interações ferro e antiferromagnéticas.

Os materiais que classicamente exibem essa fase magnética são os metais nobres, chamados hospedeiros, como Au, Ag, Cu e Pt, no quais diluímos impurezas magnéticas, geralmente metais de transição.

Os momentos magnéticos produzem uma polarização, positiva ou negativa, nos elétrons de condução do metal hospedeiro. Os spins da impureza, dispostos aleatoriamente, sentirão um campo magnético localizado, produzido pela polarização dos elétrons de condução do metal. Assim, gera-se um acoplamento efetivo entre os spins da impureza. Esses sistemas, então, apresentam aleatoriedade e competição entre as interações, o que caracteriza a fase magnética vidro de spin.

A relação entre esses sistemas, que apresentam fase de vidro de spin, e os ferromagnetos comuns é muito parecida com a relação encontrada ao se comparar o vidro comum com o sólido cristalino, por isso o nome vidro de spin.

1.5 Efeitos Magnéticos Importantes e suas Aplicações

A aplicação de um material magnético está diretamente ligada à resposta que esse material tem quando um campo magnético é nele aplicado. Assim para entender melhor a aplicação magnética de determinados materiais vamos analisar o Ciclo de Histerese do material.

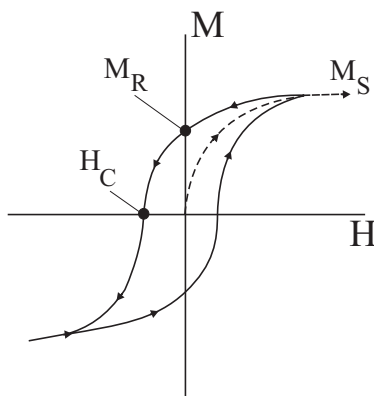


Figura 1.8: Ciclo de Histerese.

O ciclo de histerese de um material magnético é obtido ao aplicar sobre ele um campo magnético e medir sua resposta, ou seja, a magnetização 1.8. O campo, inicialmente nulo, é aumentado gradativamente (linha tracejada), até o material não mudar mais sua magnetização com a aplicação de campo, isto é, até atingir a sua magnetização de saturação, M_S . Depois, ele é reduzido até atingir o valor nulo novamente.

Entretanto, quando se reduz o campo, geralmente o valor da magnetização não retorna ao valor inicial. A magnetização que sobra é chamada magnetização remanente ou residual M_R , que indica o quanto um material retém de magnetização, depois de submetido a um campo magnético.

O sentido do campo é, então, invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade H_C , que é o valor do campo magnético externo necessário para desmagnetizar um ímã. Portanto, quanto maior for a coercividade, melhor será o ímã, visto que isso indica que ele se desmagnetizará mais dificilmente. O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. Posteriormente, o campo é reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo.

Os materiais magnéticos podem, deste modo, ter valores de histerese altos, intermediários ou pequenos.

Os materiais classificados como duros ou ímãs permanentes têm alta coercividade e alta magnetização residual e, por isso, são usados para criar um campo magnético estável. Eles são utilizados em motores, geradores, alto-falantes, marca-passos, etc.

Já os materiais moles ou permeáveis, possuem ciclo de histerese muito estreito, uma baixa coercividade, ou seja, desmagnetizam mais facilmente. Bons exemplos de materiais moles são as ligas ferromagnéticas amorfas e as clássicas permalloy e mumetal. Essas

podem ser fabricadas na forma de fios ou fitas, sendo utilizadas no mercado de distribuição de eletricidade e mais recentemente como sensores magnéticos.

Os materiais de ciclo de histerese intermediários são utilizados na gravação magnética. Nesses materiais o ciclo de histerese deve ser suficientemente largo para ser estável, porém nem tanto para que não seja possível magnetizá-los novamente pelo cabeçote de gravação.

A seguir, discutiremos melhor a gravação magnética e apresentaremos uma outra aplicação do magnetismo, a refrigeração magnética.

1.5.1 Magnetorresistência Gigante e Spintrônica

A possibilidade de se fabricar estruturas magnéticas artificiais como filmes finos, multicamadas e nano-estruturas metálicas tem levado ao surgimento de novas áreas de pesquisa. Alguns grupos de pesquisas têm se dedicado ao estudo de fenômenos novos tais como transporte dependente do spin, magnetorresistência gigante, entre outros. As mais diversas aplicações desses fenômenos deram origem a um novo ramo da tecnologia conhecido como *spintrônica*.

Na spintrônica, ao invés do controle do movimento da carga do elétron, como ocorre na eletrônica, o que se deseja é o controle e a manipulação da carga e do spin do elétron. A interação do campo com o spin é utilizada nessa manipulação, já que o campo magnético pode alterar a direção do spin.

A depender do tipo de átomo do material o spin pode se orientar no mesmo sentido ou no sentido contrário ao campo aplicado. Na spintrônica, esses dois estados são associados com o bits 0 e 1.

Num computador os dados ficam armazenados em dispositivos chamados de discos rígidos. Esse armazenamento é feito por meio da magnetização de áreas do disco nas duas orientações acima citadas (0 e 1). O processo de gravação magnética baseia-se na propriedade que tem a corrente de uma bobina, no cabeçote de gravação, em alterar o estado de magnetização de um meio magnético próximo. Isso possibilita armazenar no meio a informação contida num sinal elétrico. A recuperação ou leitura da informação gravada é feita, tradicionalmente, através de uma indução de corrente elétrica pelo meio magnético em movimento na bobina do cabeçote de leitura. Em virtude da diminuição do tamanho dos discos é necessário que o cabeçote, que lê as áreas magnetizadas, seja cada vez mais sensível.

A solução para essa necessidade veio da magnetorresistência, fenômeno pelo qual a magnetização afeta a condutividade do material. Se a orientação do spin do elétron for paralela ao campo aplicado, o elétron sofrerá menor resistência, caso contrário, terá maior

dificuldade para atravessar o material.

Uma magnetorresistência maior é observada quando se produzem finas camadas de átomos de apenas alguns nanômetros alternando materiais magnéticos e não magnéticos. Dependendo de quanto essas camadas estão separadas, elas podem ficar com uma orientação paralela ou antiparalela entre si. Nessa última situação, se uma corrente elétrica atravessa o material observa-se uma certa resistência. Quando um campo é aplicado, a camada que está no sentido contrário ao campo tende a se alinhar com o campo aplicado e assim a resistência do material pode variar até dezenas de vezes. Dessa maneira, um material constituído dessa forma peculiar pode ser utilizado como um sensor magnético muito preciso.

Tendo em vista isso, em meados da década de 80, o francês Albert Fert [6] e o alemão Peter Grunberg [7] estudaram, de forma independente, o fenômeno da magnetorresistência em materiais feitos de camadas de ferro e cromo (material não magnético), em escala nanométrica. Do grupo do francês Fert, fazia parte o pesquisador brasileiro Mario Noberto Baibich da UFRGS.

Fert observou variações na resistência dependente do campo de até 50%! Daí o nome magnetorresistência gigante, já que os valores encontrados nos materiais até então, eram bem menores. Assim cabeçotes, que na verdade são sensores magnéticos, poderiam ser muito mais sensíveis se constituídos de materiais que apresentam magnetorresistência gigante.

Os mecanismos mais modernos de gravação e leitura magnética utilizam os convencionais cabeçotes indutivos, onde o pulso elétrico, contendo a informação a ser gravada, é transformado em campo magnético que, por sua vez, altera a magnetização da mídia, realizando assim a gravação. Porém, o processo de leitura é feito por um segundo cabeçote magnetorresistivo, que é muito mais sensível para detectar a região magnetizada, e assim, a informação gravada, graças ao efeito da magnetorresistência.

A grande vantagem da aplicação magnetorresistência gigante está no fato de que, num futuro não distante, os computadores não necessitariam mais passar pelo processo de “boot”, no qual as informações têm que ser removidas do disco rígido para a memória. Simplesmente tudo estaria nas MRAM (sigla inglesa para Memórias Magnéticas de Acesso Aleatório), que é um dispositivo spintrônico, ou seja, dispositivo de armazenamento de dados cujo funcionamento é baseado no spin do elétron.

Os computadores também armazenarão mais dados em espaços menores, já que os gravadores magnetorresistivos conseguem fazer a leitura de áreas cada vez menores da mídia e, conseqüentemente, gera um aumento considerável na densidade de bits que podem ser gravados. O acesso a esses dados será bem mais rápido e tudo isso consumindo menos energia.

A grande dificuldade desses dispositivos é que as camadas magnéticas devem permanecer ordenadas enquanto funcionam. Assim deve-se obter materiais cuja temperatura de Curie seja grande.

Em 2001, Hideomi Koinuma et. al. [18], realizaram estudo usando TiO_2 dopado com cobalto. O material apresentou o surpreendente valor de $127^\circ C$ para temperatura de Curie. Os dispositivos de TiO_2 ainda não são fabricados em escala industrial, contudo alguns dispositivos spintrônicos já estão sendo produzidos. As primeiras MRAM já começaram a ser comercializadas.

1.5.2 Efeito Magnetocalórico e Refrigeradores Magnéticos.

Os refrigeradores convencionais funcionam com base na compressão e descompressão de um gás. Esse gás ao ser comprimido emite calor. Em seguida, é descomprimido e passa por uma tubulação nas paredes internas do refrigerador, absorvendo o calor ali presente. A repetição desse processo reduz a temperatura interna.

O maior problema desses refrigeradores é o gás utilizado no processo de resfriamento, o FREON. Esse é o nome dado aos CFC, compostos de cloro-flúor-carbono, e aos HCFC, compostos de hidrogênio-cloro-flúor-carbono. Esses compostos são apontados como principais causadores da redução da camada de ozônio que protege o planeta dos raios ultravioleta.

Uma possível solução seria a refrigeração magnética, baseada no *Efeito Magnetocalórico*, definido como a capacidade de um material magnético absorver ou liberar calor quando submetido à variação de um campo magnético. Nos refrigeradores magnéticos a substância ativa não seria um gás, mas um composto magnético que emite calor quando submetido a campo e absorve calor quando esse campo é retirado. Além de ser “ecologicamente correto”, os refrigeradores magnéticos têm uma eficiência estimada bem maior do que os refrigeradores atuais.

O efeito magnetocalórico (EMC) ou variação adiabática da temperatura foi originalmente descoberto no ferro por Warburg [19]. Nos anos 20, o físico holandês Debye [20] e o químico norte-americano Giaque [21], propuseram um processo de obtenção de baixíssimas temperaturas, chamado *Desmagnetização Adiabática*.

Em 1933, Giaque e MacDougal [22], usando esse processo, construíram um refrigerador e obtiveram uma temperatura de $0.25K$, utilizando um campo de $0.8T$ e um material a base de gadolínio (elemento químico das terras raras). Em 1976, Brown [23], idealizou um refrigerador, também usando o gadolínio, capaz de reduzir a temperatura de $319K$ ($46^\circ C$) para $272K$ ($-1^\circ C$).

Para melhor entendermos como se dá o processo de resfriamento magnético devemos

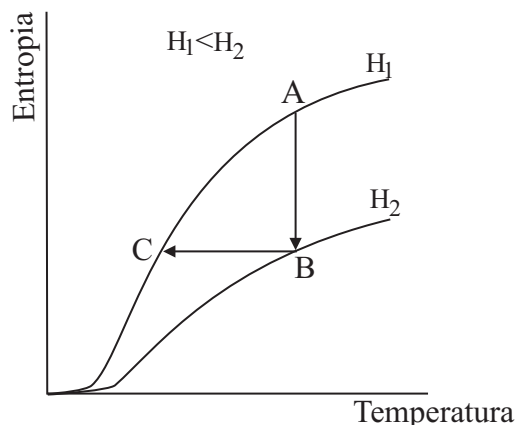


Figura 1.9: Entropia magnética versus temperatura para diferentes campos.

analisar a curva da entropia. A entropia num sólido magnético é devido à soma das entropias da rede, a eletrônica e a magnética. Dessas, a entropia magnética é que mais depende do campo, enquanto as outras duas são praticamente independentes. Em essência, o EMC em sólidos é resultado da variação da entropia magnética devido ao acoplamentos dos spins com o campo magnético aplicado.

Vejamos, então, a dependência da entropia magnética com o campo aplicado (ver fig. 1.9). Observe que a entropia aumenta com o acréscimo da temperatura e diminui com o aumento do campo.

A refrigeração magnética baseia-se em dois processos, um isotérmico e outro adiabático. No processo isotérmico, o sistema é levado de A para B , aumentando o campo e, conseqüentemente, diminuindo a entropia, pois o aumento do campo provoca ordenamento dos spins. A temperatura é mantida constante graças ao banho térmico ao qual a substância magnético ativa está sujeita.

Em seguida, isola-se termicamente o material magnético e diminui o campo quase estaticamente (processo adiabático $B \rightarrow C$). Quando o campo é diminuído, a entropia deveria aumentar, mas como o processo é adiabático a temperatura deve então diminuir. Assim se obtém uma temperatura final menor do que a inicial.

As grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico são a variação da entropia magnética, $\Delta S(T)_{mag} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T,P}$, e a variação da temperatura adiabática, $\Delta T(S)_{ad} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}]_{T,P}$.

Em 2001, Pecharky et.al [24], mostrou que um grande efeito magnetocalórico é esperado em sistemas onde o calor específico é fortemente afetado pelo campo magnético, pois a variação da entropia magnética é diretamente proporcional à diferença entre os calores específicos para cada campo magnético em questão, ou seja, $\Delta S(T)_{mag} \propto$

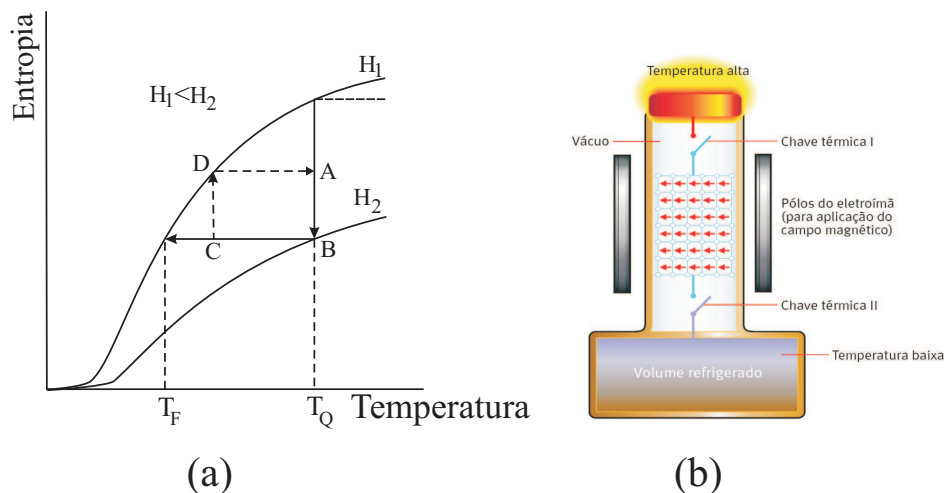


Figura 1.10: (a) Ciclo da refrigeração magnética. (b) Esquema de um refrigerador magnético.

$$[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}].$$

Por outro lado, para que o refrigerador magnético funcione é necessário retirar calor de maneira gradual do volume, isto é, é preciso reproduzir um ciclo.

Observando a figura 1.10, temos que a primeira etapa (isotérmica) do ciclo consiste em colocar o material ativo em contato com o ambiente externo fechando a chave I. A seguir, o campo é ligado e uma pequena quantidade de calor é emitida pelo material ($A \rightarrow B$).

Com a chave I aberta, o campo é reduzido adiabaticamente, mas não até o valor inicial ($B \rightarrow C$). Isso diminui a temperatura do material. Então fecha-se a chave II, que estabelece contato com o interior do volume a ser refrigerado. Desliga-se por completo o campo, num processo isotérmico ($C \rightarrow D$), assim o material magnético absorve calor do volume a ser refrigerado.

Por fim, a chave II é aberta e o campo aumentado, retornando ao estado inicial ($D \rightarrow A$).

Aqui reside um dos maiores desafios à aplicação comercial do EMC, pois os materiais podem não retornar a temperatura inicial (alta histerese). Seria como se a água passasse para o estado vapor a 100°C e só retornasse ao estado líquido em 80°C . Ou seja, seria necessário um trabalho extra para retornar à temperatura inicial.

Para que o ciclo da refrigeração magnética seja mais eficiente é necessário obter ao mesmo tempo, variações máximas na entropia magnética no processo isotérmico e na temperatura no processo adiabático. Em compostos ferromagnéticos isso ocorre, em geral, na temperatura de Curie.

Nas proximidades de T_c os dois efeitos opostos, o de ordenação devido à interação

com o campo, e de desordenação, devido à agitação térmica, estão equilibrados. Em T_c os efeitos do campo na redução da entropia, sob temperatura constante, são maiores. Acima de T_c só há contribuição paramagnética e abaixo dessa temperatura a magnetização espontânea do sistema já está bem próxima do ponto de saturação.

Pode-se ainda caracterizar quantitativamente o efeito magnetocalórico através da taxa de resfriamento. Essa taxa pode ser encontrada lembrando que num processo adiabático temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0 \quad (1.23)$$

logo,

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} \quad (1.24)$$

A eq. 1.24 é taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento do sistema. Podemos reescrevê-la em função do calor específico, $C_H(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$, e da relação de Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = VH \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H$, onde M é a magnetização, V é o volume e χ é a susceptibilidade.

Para o paramagneto ideal, a entropia é sempre função de $\frac{H}{T}$, logo a taxa magnetocalórica para o paramagneto é:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S^{PARA} = \frac{T}{H} \quad (1.25)$$

Normalmente, define-se a taxa magnetocalórica normalizada como a razão entre a taxa do material e a taxa do paramagneto. Nesse trabalho (capítulo III), nós calculamos essa taxa magnetocalórica para uma cadeia tipo Ising decorada com dímeros quânticos.

Pecharsky e colaboradores [24] estudaram o EMC em materiais onde a entropia é uma função contínua da temperatura, ou seja, sistemas nos quais ocorre transição de fase de segunda ordem como ErAgGa e DyAl₂ e também sistemas onde não há transição de fase como o composto PrNi₅. Contudo, esses estudos mostraram que quando o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem, isto é, quando a entropia é função descontínua da temperatura, o mesmo pode apresentar um efeito magnetocalórico muito grande, denominado *Efeito Magnetocalórico Gigante* (EMCG).

Nesses materiais a maior contribuição para variação da entropia magnética é devido

ao valor da entalpia de transformação. Assim, em sistemas com grande descontinuidade na entalpia e onde o campo influencia fortemente a temperatura da transição de fase de primeira ordem, é esperado um EMCG.

Esse efeito gigante foi observado nas ligas de gadolínio, $Gd_5(SiGe_{1-x})_4$, [25] e também no FeRh [26, 27]. No gadolínio, ao contrário da liga FeRh, o EMC gigante é reversível, isto é, não desaparece após a primeira aplicação do campo magnético. A explicação para isso está associada à natureza da transição de fase de primeira ordem das duas ligas [28].

Em 2004, físicos da Unicamp [29], descobriram um composto de manganês arsênio, MnAs, que sob alta pressão tem capacidade de retirar calor do ambiente duas vezes maior do que o gadolínio a 1 atm. A essa estupenda capacidade de retirar calor do ambiente sob ação do campo magnético, eles deram o nome de *Efeito Magnetocalórico Colossal (EMCC)*.

Nesse efeito, a contribuição da rede cristalina para variação da entropia é considerada. A interação da rede cristalina com o campo é expressa pela deformação do material (efeito magnetoelástico). Um modelo analítico para o efeito magnetocalórico colossal foi proposto por Von Ranke et.al., em 2005 [30].

Dentre as dificuldades para o uso prático do MnAs, está a alta pressão a que deve ser submetido e, também, a considerável histerese que esse composto apresenta. Entretanto, estudos com MnAs dopado com antimônio têm mostrado resultados satisfatórios na redução da histerese.

Assim, os trabalhos sobre os efeitos magnetocalóricos convencional, gigante e colossal apontam avanços promissores no desenvolvimento dos refrigeradores magnéticos, embora a necessidade de fontes de grande campos magnéticos e a histerese ainda sejam os maiores empecilhos.

Os maiores campos são obtidos com magnetos supercondutores, porém ainda sem aplicação doméstica. De fato, as primeiras aplicações da refrigeração magnética devem mesmo ser em grande escala como em centros de convenções, shopping, grandes redes de hipermercados, etc.

Por outro lado, o mercado das terras raras foi bastante beneficiado com os avanços nessa área, já que esses materiais são os melhores candidatos a substâncias magnéticas ativas.

1.6 Magnetismo em Baixas Dimensionalidades

Os sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade têm atraído o interesse de muitos autores desde 1925, quando Ising propôs a solução para o modelo teórico de um sistema magnético unidimensional, o modelo de Ising. A principal motivação para o estudo dos

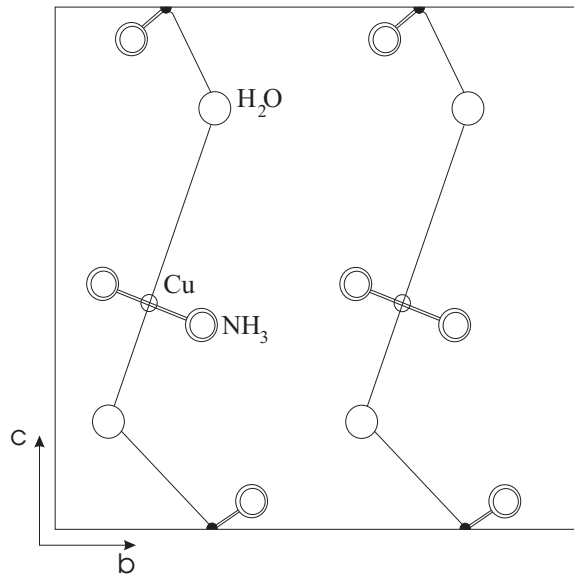


Figura 1.11: Projeção da rede do composto $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

modelos unidimensionais é a maior facilidade com que tais modelos apresentam soluções exatas.

Embora todos os cristais encontrados na natureza sejam tridimensionais, a descrição das propriedades relevantes pode ser feita levando em conta as redes de interações magnéticas que podem ter dimensões menores.

O caráter unidimensional ocorre porque as interações ao longo de uma dada direção são muito mais fortes do que as interações ao longo dos outros eixos. Exemplo disso é o composto $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A interação via oxigênio é bem maior do que as interações via grupo de amônia, o que define propriedades quase unidimensionais. A descrição da cadeia, conforme a figura 1.11, é ao longo do eixo c , isoladas por moléculas de amônia.

Vários são os exemplos de estudos que envolvem sistemas de baixa dimensionalidade.

Stepheson [31], em 1970, estudou alguns modelos unidimensionais como, por exemplo, uma cadeia linear de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos e uma outra cadeia linear, também de Ising, mas com interações de primeiros e segundos vizinhos alternados (cadeia decorada).

A conexão entre os diversos modelos estatísticos e uma cadeia linear de Ising com interações competitivas foi feita por Redner [32] em 1981. Nesse modelo ele considerava além das as interações entre primeiros vizinhos a interações entre cada spin e o seu k -ésimo vizinho. Para $k = 2$ os resultados de Stepheson eram recuperados.

Uma nova cadeia de modelos decorados usando uma cadeia linear de spins Ising,

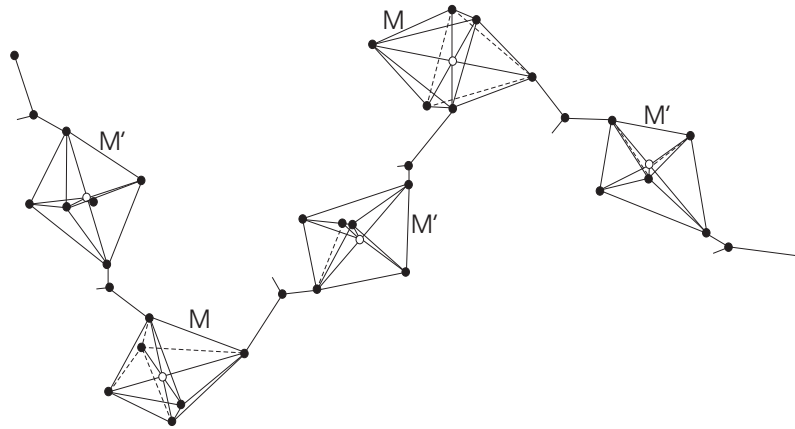


Figura 1.12: Esquema estrutural do composto $MM'(EDTA)\cdot 6H_2O$. Cadeias unidimensionais alternando os íons magnéticos M e M' .

decorados por spins planares do tipo XY, foi introduzida por Falk [33], em 1980. O modelo foi generalizado por dos Santos [34] para o caso de uma cadeia linear decorada com spins m -vetoriais e com interações competitivas.

Ainda na década de 80, compostos bimetálicos que apresentam alternância entre spins foram sintetizados por Beltran et al [35]. Esses compostos são do tipo $MM'(EDTA)\cdot 6H_2O$, onde o EDTA é o etileno diamina tetraceticácida e M e M' são metais de transição bivalentes. Nesses compostos os momentos localizados não são compensados, sendo, portanto, ferrimagnéticos. Sua estrutura cristalina garante que seja unidimensional (ver figura 1.12).

Em 1983, Drillon et al [36], propuseram um modelo teórico, usando uma cadeia clássica de Heisenberg com spins alternados, para o composto sintetizado por Beltran.

No mesmo ano, Seiden [37], desenvolveu um modelo de cadeia linear isotrópica, formada de spins quânticos $s = \frac{1}{2}$ alternados com spins clássicos de módulo S . Esse modelo determinava teoricamente a susceptibilidade do composto $Cu\cdot Mn(S_2C_2O_2\cdot(H_2O)_7)$. Trabalhos experimentais mostraram excelente concordância com os resultados teóricos.

Apesar de não haver transições de fase em sistemas unidimensionais, outros efeitos e propriedades termodinâmicas importantes podem ser investigadas de forma analítica, o que permite estabelecer uma relação mais precisa com as experiências realizadas.

O magnetismo em sistemas de baixa dimensionalidade tem atraído atualmente cada vez mais atenção da comunidade científica, graças à quantidade de materiais com características unidimensionais ou quase unidimensionais e também as suas aplicações tecnológicas em armazenamento e transmissão de dados.

1.7 Objetivo e Organização da Dissertação

O objetivo principal deste trabalho é estudar efeitos magnéticos em sistemas de baixa dimensionalidade, usando um modelo que inclua interações competitivas, flutuações quânticas e que seja exatamente solúvel, apresentando uma série de efeitos recentemente observados em materiais magnéticos tais como, platô na magnetização, estrutura de múltiplos picos nas funções respostas, susceptibilidade e calor específico, além do efeito magnetocalórico ampliado.

No capítulo II, nós descrevemos o comportamento termodinâmico de sistemas magnéticos de baixas dimensões como os modelos de Ising e Heisenberg unidimensionais, ferro e antiferromagnéticos. Estudaremos ainda os efeitos de frustração em cadeias tipo diamante, bem como os platôs na curva da magnetização. Por fim, ainda nesse capítulo, faremos uma breve discussão sobre a frustração e efeito magnetocalórico em cadeias de spin.

No capítulo III, apresentaremos os resultados por nós obtidos no estudo das propriedades termodinâmicas de uma cadeia tipo diamante, ou AB_2 , com interações competitivas. Mostraremos também a transformação decoração-iteração, técnica utilizada na obtenção da função de partição e, conseqüentemente, de toda a termodinâmica do sistema, incluindo uma análise da taxa magnetocalórica.

No capítulo IV, apresentamos nossas conclusões e perspectivas de possíveis desdobramentos.

Capítulo 2

Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade

2.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior, sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade têm a vantagem de permitir a comparação entre os resultados teóricos e experimentais. Apesar de não apresentar transição de fase em sistemas unidimensionais em temperaturas finitas, efeitos importantes podem ser investigados de forma analítica, o que contribui para compreensão mais aprofundada dos fenômenos magnéticos.

Nas últimas décadas, modelos de spins quânticos com interações competitivas (frustrações) têm atraído muita atenção, especialmente devido ao comportamento extraordinário do seu estado fundamental. A frustração em cadeias de spins induz o surgimento de novos fenômenos como platôs na magnetização.

Além disso, antiferromagnetismo quântico em baixas dimensões é um dos mais fascinantes temas da física da matéria condensada. Em particular, nas cadeias quânticas antiferromagnéticas com pequenos spins, o clássico estado de Néel não é mais um auto-estado do Hamiltoniano, devido às fortes flutuações quânticas. Assim outras fases quânticas são esperadas para ocorrer no estado fundamental.

Nesse capítulo apresentaremos os conhecidos modelos de sistemas magnéticos de Ising e Heisenberg, dando ênfase ao caso unidimensional. Além disso, faremos uma discussão sobre as propriedades magnéticas das cadeias trimerizadas antiferromagnéticas e das cadeias tipo diamante. Por fim, apresentaremos uma discussão sobre o efeito magnetocalórico em cadeias de spin.

2.2 Modelo de Ising

Nesse modelo, os spins estão localizados em sítios equidistantes numa cadeia linear, interagindo somente com seus vizinhos mais próximos de forma que a energia potencial é mínima quando os dipolos interagentes apontam na mesma direção e máxima, quando apontam em sentidos opostos.

Os resultados obtidos por Ising [2] mostravam que essa cadeia linear não apresentava transição de fase em qualquer temperatura diferente do zero absoluto. Por causa disso o modelo de Ising ficou por um tempo esquecido. Nesse período o modelo proposto, quase simultaneamente, por Heisenberg [9] e Dirac [38], o modelo de Heisenberg, foi intensamente estudado.

Em 1936, Peierls [39] publicou um artigo no qual apresentava um argumento fenomenológico que sustentava que, ao contrário do caso unidimensional, o modelo de Ising em duas e três dimensões deveria exibir magnetização espontânea em baixas temperaturas. Cinco anos depois, Kramers e Wannier [40], conseguiram encontrar uma temperatura de transição T_C para o modelo de Ising numa rede quadrada.

Em fevereiro de 1942, Lars Onsager anunciou que havia conseguido solucionar o modelo de Ising bidimensional na ausência de campo externo. A publicação ocorreu dois anos depois [41].

Existem várias formulações para a resolução do modelo de Ising unidimensional, em presença de um campo magnético externo. A formulação que vamos utilizar foi introduzida por Montroll [42] e considera uma cadeia fechada, ou seja, com condições periódicas de contorno, além de utilizar a técnica de matriz transferência.

Seja uma cadeia na qual em cada um dos N sítios está um spin σ que pode assumir dois valores, $+1$ (spin up) e -1 (spin down). Esses spins estão sujeitos a uma condição de contorno periódica,

$$\sigma_{i+N} = \sigma_i \quad (2.1)$$

O Hamiltoniano desse modelo é:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.2)$$

onde a soma deve percorrer todos os sítios, J é a interação de troca e o segundo termo é o conhecido termo de Zeeman, que representa a interação do momento de dipolo magnético com o campo magnético externo H . Além disso, para $J > 0$, o sistema se comporta como ferromagnético. Para $J < 0$, o sistema será antiferromagnético.

A função canônica de partição é dada por:

$$Z = \sum_{(\sigma_i)} e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{(\sigma_i)} \exp \left[K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \quad (2.3)$$

onde $K = \beta J$, $L = \beta H$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo k_B constante de Boltzmann e T a temperatura.

Para montarmos a matriz transferência, vamos definir o seguinte elemento de matriz,

$$\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp \left[K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \quad (2.4)$$

Assim, a função de partição pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Z = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_n} \prod_{i=1}^N T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \quad (2.5)$$

Por outro lado, se considerarmos a propriedade da completeza dos operadores de projeção $|\sigma\rangle\langle\sigma|$, isto é,

$$\sum_{\sigma} |\sigma\rangle\langle\sigma| = 1 \quad (2.6)$$

sendo 1 a matriz unidade, teremos:

$$Z = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \langle \sigma_i | T^N | \sigma_i \rangle = \text{Tr} T^N \quad (2.7)$$

Para calcular o traço da matriz de transferência, T^N , é conveniente escrever a matriz numa base que seja diagonal, uma vez que o traço é invariante sob mudança de base. Assim $Z = \text{Tr} T^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N$, onde λ_1 e λ_2 são os autovalores da matriz T .

Usando a definição 2.4, podemos construir a matriz de transferência como:

$$T = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+L} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-L} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

e seus autovalores são:

$$\lambda_{1,2} = e^k [\cosh L \pm (\sinh^2 L + e^{-4k})^{1/2}] \quad (2.9)$$

Relembrando a função de partição,

$$Z = \lambda_1^N = \lambda_2^N = \lambda_1^N \left(1 + \frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \right) \quad (2.10)$$

e considerando que no limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, $\lambda_1 > \lambda_2$, então nesse limite,

$$Z = \left\{ e^k \cosh L + [e^{2k} \cosh^2 L - 2 \sinh 2k]^{\frac{1}{2}} \right\}^N \quad (2.11)$$

onde $k = \beta J$, $L = \beta H$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Usando essa função de partição temos que as propriedades termodinâmicas usuais são:

Energia Livre

$$g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Z \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1 \quad (2.12)$$

Calor Específico

$$C = \frac{d}{dT} \left[-\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \beta} \right) \right] \quad (2.13)$$

No caso do campo nulo, o calor específico é:

$$C_{H \rightarrow 0} = \frac{J^2}{k_B T^2} \left[\operatorname{sech} \left(\frac{J}{k_B T} \right) \right]^2 \quad (2.14)$$

Essa é uma função bem comportada, que exhibe apenas um máximo arredondado, conhecido na literatura como máximo do tipo Schottky .

Magnetização

A magnetização é definida como:

$$M = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \quad (2.15)$$

e assim

$$M(T, H) = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.16)$$

Observe que para campo nulo, $H = 0$, a magnetização é nula para todas as temperaturas diferentes de zero. Na figura 2.1 temos a curva da magnetização do modelo de Ising unidimensional. Note que não há magnetização espontânea.

Existe um argumento que mostra que não existe um estado ordenado e, portanto, uma transição de fase num sistema unidimensional com interação de curto alcance. Para

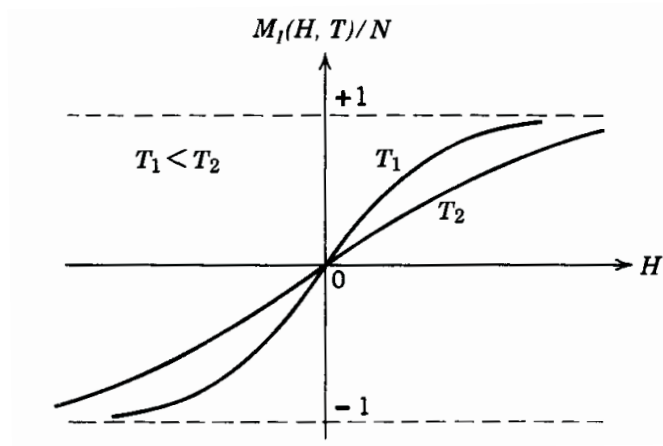


Figura 2.1: Magnetização do Modelo de Ising unidimensional.

tanto, consideremos uma cadeia de spins alinhados, como na figura 2.2(a). Para criar domínios diferentes basta inverter todos os spins a partir de um certo sítio (Fig. 2.2(b)).

A energia inicialmente era $E_i = -NJ$. Com a inversão dos spins, a energia passa então a ser $E_f = -(N-1)J + J$. Assim a variação de energia $\Delta E = E_f - E_i = 2J$ é maior do que zero e, conseqüentemente, em $T = 0$ o sistema prefere ficar todo alinhado. Essa inversão dos spins pode se dá em qualquer uma das $N-1$ ligações entre os spins. Isso resulta numa variação de entropia muito grande, $\Delta S = k_B T \ln(N-1)$. Assim para temperatura finita, a energia livre associada com a criação do domínio sofre uma variação de,

$$\Delta g = 2J - k_B T \ln(N-1) \quad (2.17)$$

que pode se tornar negativa para valores grandes de N (com $T \neq 0$). Como a energia livre diminui há uma tendência de criação de domínios o que impediria a estabilidade de qualquer fase ordenada para $T \neq 0$.

Para duas ou mais dimensões, Peierls [39], mostrou que esse argumento não diminui a energia livre a não ser acima de uma temperatura crítica $T_C \neq 0$ e, portanto, nesses casos é possível haver uma fase ordenada para $T \neq 0$.

No modelo antiferromagnético, no qual os spins vizinhos são alternadamente ± 1 , também não existe magnetização espontânea das sub-redes. Podemos explicar isso imaginando a cadeia antiferromagnética como sendo duas subcadeias, uma delas constituída somente dos spins “up” e a outra dos spins “down”. Para cada subcadeia não é possível ter magnetização espontânea pelo motivo acima explicado, logo não é possível o modelo antiferromagnético possuir magnetização espontânea para $T > 0$.

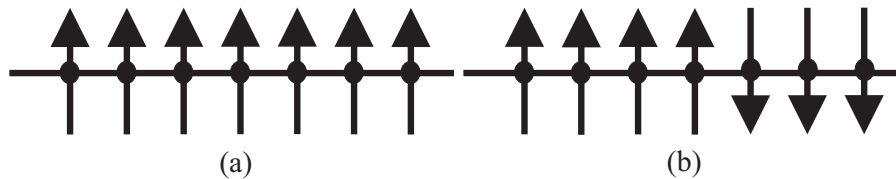


Figura 2.2: (a) Cadeia linear de spins $S_i = \pm 1$ ordenados. Cada spin interage com seus dois vizinhos através de um termo de troca J . (b) O custo energético para virar parte da cadeia como ilustrado é $2J$, que corresponde à energia para quebrar uma ligação $\uparrow\uparrow$ e formar uma ligação $\uparrow\downarrow$.

Essa discussão é válida somente para $T > 0$, pois transições de fase em sistemas 1-D podem ocorrer no zero absoluto.

Na próxima seção falaremos sobre um outro modelo de sistemas magnéticos também muito estudado, o modelo de Heisenberg.

2.3 Modelo de Heisenberg

Da seção anterior vimos que o modelo de Ising unidimensional não apresenta uma fase ordenada em qualquer temperatura T diferente de zero. Em 1928, Heisenberg propôs um modelo semelhante ao de Ising, porém com os momentos magnéticos S_i substituídos por operadores de spin S_i . Assim o caráter quântico dos momentos magnéticos passou a ser importante. Esse modelo foi introduzido quase que simultaneamente por Dirac e foi primeiramente usado na teoria do magnetismo por Van Vleck (1932). Esse modelo ainda hoje é um dos mais estudados.

O modelo de Heisenberg é definido pelo Hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j \quad (2.18)$$

onde J é a constante de exchange, para $J > 0$ temos um acoplamento ferromagnético e caso contrário, $J < 0$, esse acoplamento é antiferromagnético. A soma deve ser feita sobre pares de vizinhos mais próximos, pois o termo de troca envolve justaposições de funções de onda que apenas se tornam apreciáveis entre sítios vizinhos.

Podemos introduzir nesse modelo um termo para levar em consideração a presença de anisotropia (existência de uma direção preferencial para os spins apontarem). Nesse caso, o Hamiltoniano anterior pode ser escrito da seguinte forma,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \{ S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \lambda S_i^z S_j^z \} \quad (2.19)$$

de onde teremos os seguintes modelos:

- se $\lambda = 1$, teremos o modelo de Heisenberg isotrópico, caracterizado por não haver nenhuma direção preferencial para os spins apontarem;
- se $0 < \lambda < 1$, então temos o modelo de Heisenberg de Plano Fácil;
- $\lambda = 0$, temos o modelo XY;
- $\lambda > 1$, temos o modelo de Heisenberg de eixo fácil, que é caracterizado pela preferência dos spins em se alinharem perpendicularmente ao plano xy;

Considerando agora a interação dos spins com um campo magnético externo, o Hamiltoniano passa a ser escrito como:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j - g\mu_B \sum_{j=1}^N H S_j \quad (2.20)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e g o “fator g ”. Os operadores de spin estão em unidades de \hbar e obedecem as usuais relações,

$$[S^i, S^j] = i\epsilon_{ijk} S^k \quad e \quad S^z = s(s+1) \quad (2.21)$$

Para $J > 0$, $H > 0$ e usando,

$$S^\pm = S^x \pm iS^y \quad (2.22)$$

podemos reescrever o Hamiltoniano de Heisenberg na forma:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \left\{ \frac{1}{2} S_i^+ S_j^- + \frac{1}{2} S_i^- S_j^+ + S_i^z S_j^z \right\} - g\mu_B \sum_{j=1}^N H S_j^z \quad (2.23)$$

O estado fundamental é dado pela função de onda,

$$\Psi_0 = \prod_j |S\rangle_j \quad (2.24)$$

onde cada íon está num estado com $S^z = +S$. Assim

$$\mathcal{H}\Psi_0 = (-JdNS^2 - g\mu_B HNS) \Psi_0 \quad (2.25)$$

sendo d a dimensão de uma rede hipercúbica, e N o número total de spins.

Assim, a Equação de Schrödinger é satisfeita e a energia do estado fundamental é $(-JdNS^2 - g\mu_B HNS)$. O estado perfeitamente alinhado, o ferromagnetismo saturado é, portanto, o estado fundamental para o Modelo de Heisenberg ferromagnético ($J > 0$). De fato, se S_i fossem spins clássicos, o estado fundamental do Hamiltoniano de Heisenberg deveria ser todos os spins paralelos para o caso ferromagnético e todos os spins antiparalelos para o caso antiferromagnético. Para o caso ferromagnético o modelo descrito tem realmente estado fundamental ferromagnético saturado. Contudo, esse clássico estado fundamental antiferromagnético, conhecido como estado de Néll, não é um auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg. Assim o estado fundamental com $J < 0$ é antiferromagnético não-saturado.

Ao contrário do Modelo de Ising bidimensional, resolvido exatamente por Onsager, que estabelece a existência de um comportamento ferromagnético, o modelo de Heisenberg bidimensional não pode exibir magnetização espontânea em temperaturas finitas, conforme predito pelo Teorema de Mermin-Wagner [43] (1966). Esse teorema assegura que para um modelo interagente definido com um parâmetro de interação de curto alcance, não pode haver quebra espontânea de simetria contínua em nenhuma temperatura finita do sistema nem em uma nem em duas dimensões espaciais. Isso significa que a temperatura de transição nesses sistemas sempre ocorreria, estritamente falando, em $T = 0$.

Resultados obtidos por Griffiths [44] (1964), para uma cadeia de Heisenberg anti-ferromagnética de spin $1/2$ em $T = 0$, mostram que a curva da magnetização versus campo permanece sem gap do campo zero até um campo de saturação, onde o estado fundamental é totalmente polarizado. Como conseqüência, o sistema responde continuamente ao campo externo até um valor forte o suficiente para promover a magnetização de saturação, conforme a figura 2.3.

Entretanto, em 1983 Haldane [45], propôs que para cadeias de Heisenberg anti-ferromagnéticas com spins inteiros existe um gap no espectro de excitação. Esse gap, conhecido como gap de Haldane, persiste até um campo crítico. Nessa região o sistema não responde às variações do campo externo e a curva da magnetização apresenta um platô na magnetização zero até um valor crítico do campo, acima do qual o gap é fechado e o sistema começa a se magnetizar. Num segundo campo crítico ele se torna completamente polarizado.

Vários estudos teóricos e experimentais têm confirmado a suposição do gap de Haldane. Esse gap, definido por Δ , é o gap de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Logo, $\Delta = \lim_{N \rightarrow \infty} [E(N, 1) - E(N, 0)]$, e o estado fundamental do Hamiltoniano 2.20 varia de um sistema de N sítios não magnetizados para um sistema magnetizado.

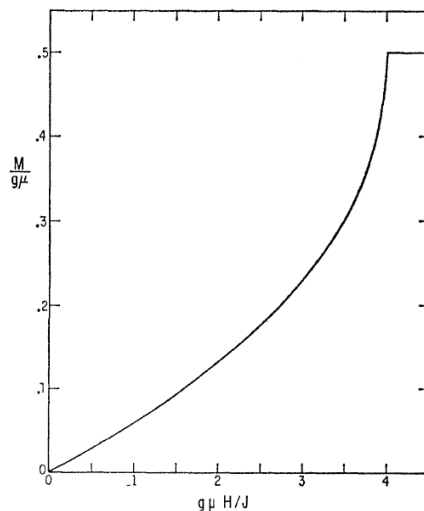


Figura 2.3: Magnetização em função do campo magnético para a cadeia antiferromagnética na temperatura zero.

Sakai e Takahashi [46], estudaram um antiferromagneto de Heisenberg com $S = 1$ em um campo H e em $T = 0$ usando diagonalização numérica até $N = 16$. A curva da magnetização no limite termodinâmico mostra um comportamento anômalo em dois valores de campo. Até o primeiro campo crítico H_{c1} a magnetização é nula. O outro campo crítico é o H_{c2} , acima do qual a magnetização se torna saturada. Eles estimaram um gap de $\Delta = 0.411 \pm 0.001$ para $S = 1$, demonstrando acordo com os resultados obtidos via simulação de Monte Carlo, 0.41.

Em alguns resultados experimentais também há evidência do gap de Haldane para o composto $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$, cuja abreviação é NENP, que é um antiferromagneto quase unidimensional com $S = 1$.

Meisner et al [47], apresentaram um estudo numérico do processo de magnetização em cadeias quânticas frustradas de spins S com $S = 1, \frac{3}{2}$ e 2. Essas frustrações, que serão discutidas com mais detalhes posteriormente, podem ser induzidas pela presença de interações competitivas entre os spins. Nesse trabalho, eles consideram interações antiferromagnéticas entre primeiros e segundos vizinhos. As curvas da magnetização exibem o gap de Haldane apenas para as cadeias de spin $S = 1$ e $S = 2$, sendo ausente para cadeia de spin $S = \frac{3}{2}$. Como proposto por Haldane, esse gap na magnetização zero só ocorre para spins inteiros.

Em 1996, Granroth et al [48] encontraram evidências experimentais do gap de Haldane no cristal $\text{MnCl}_3(\text{bipy})$, que pode ser considerado com uma cadeia antiferromagnética de Heisenberg quase unidimensional com $S = 2$. Para esse cristal o gap estimado foi de

$\Delta = 0.07 \pm 0.02$.

A seguir discutiremos as propriedades magnéticas de cadeias antiferromagnéticas trimerizadas e o fenômeno dos platôs na magnetização.

2.4 Cadeias Antiferromagnéticas Trimerizadas e Platôs na Magnetização

Recentemente, um novo fenômeno, os platôs intermediários no processo da magnetização, tem enriquecido a família dos conhecidos efeitos quânticos não triviais na física da matéria condensada. Nessas regiões o sistema para de responder às variações do campo magnético externo. Como conseqüência, para alguns valores intermediários do campo $H(H_1 < H < H_2)$ forma-se uma região horizontal na curva da magnetização versus campo magnético externo.

Numerosos estudos teóricos indicam a presença de platôs na magnetização para sistemas de baixa dimensionalidade com interações competitivas e cadeias trimerizadas de spins inteiros. Além disso, tais platôs ainda estão presentes em cadeias frustradas com spins semi-inteiros, em que o estado fundamental sofre uma transição de um estado sem gap para um estado dimerizado com o acréscimo do campo magnético externo. A ocorrência de platôs na magnetização ainda é prevista em modelos que incorporam spins tipo Ising, incluindo cadeias trimerizadas [49], tetramerizadas [50] e cadeias tipo diamante [51, 52, 53].

Esses platôs também têm sido experimentalmente observados em uma série de compostos como, por exemplo, nos antiferromagnetos triangulares (C_6Eu [54], $CsCuCl_3$ [55] e $RbFe(MoO_4)_2$ [56]), compostos de Ni quase unidimensionais [57], composto conhecido como azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ [58], que tem uma topologia tipo diamante, entre outros. Na próxima seção trataremos com mais detalhes os estudos teóricos e experimentais dos platôs em cadeias tipo diamante.

O surgimento do platô na magnetização em cadeias de spins $S = 1/2$ trimerizadas foi primeiro descoberto por Hida [59]. Nesse artigo, Hida estudou numericamente uma cadeia Heisenberg onde a interação entre os spins vizinhos é do tipo ferromagnética-ferromagnética-antiferromagnética (F-F-AF). Esse tipo de cadeia não é totalmente artificial, pois pode ser aplicada como modelo para o composto $3CuCl_2 \cdot 2$ dioxano, que consiste de trímeros ferromagnéticos acoplados antiferromagneticamente, conforme a figura 2.4(a).

O Hamiltoniano considerado por Hida tem a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_i (\mathcal{H}_i^{trmero} + \mathcal{H}_i^{int}) + \mathcal{H}_z \quad (2.26)$$

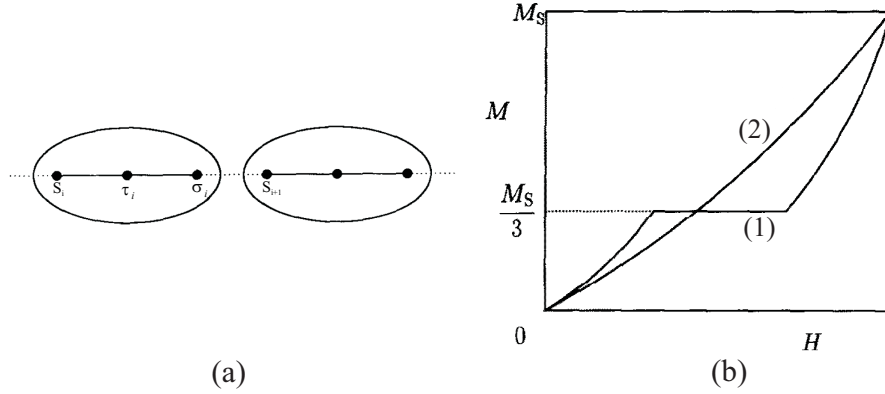


Figura 2.4: (a) Cadeia de spins F-F-AF. As linhas sólidas e tracejadas representam acoplamentos ferromagnéticos J_F e antiferromagnéticos J_{AF} , respectivamente. Em (b) Esboço do resultado numérico, obtido por Hida, para curva da magnetização para (1) pequenos valores de $\gamma = \frac{J_F}{J_{AF}}$ e (2) grandes valores $\gamma = \frac{J_F}{J_{AF}}$.

onde

$$\mathcal{H}_i^{trmero} = -2J_F(S_i \cdot \tau_i + \tau_i \cdot \sigma_i) \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}_i^{int} = 2J_{AF}(\sigma_i \cdot S_{i+1}) \quad (2.28)$$

$$\mathcal{H}_z = -g\mu_B H \sum_i (S_i^z + \sigma_i^z + \tau_i^z) \quad (2.29)$$

aqui J_{AF} e J_F são as constantes de acoplamento antiferro e ferromagnético, respectivamente, S_i , τ_i e σ_i são os operadores de spin $S = 1/2$ e \mathcal{H}_z é o conhecido Hamiltoniano de Zeeman.

Hida investigou esse modelo usando o método de diagonalização numérica para sistemas finitos (até 24 spins) e obteve a curva da magnetização versus campo externo. Para valores pequenos do parâmetro $\gamma = \frac{J_F}{J_{AF}}$, surge um platô localizado na magnetização igual a $1/3$ do valor de saturação, ou seja, $m = \frac{1}{3}m_s$. A largura do platô diminui a medida que o parâmetro γ aumenta, como pode ser observado na figura 2.4(b). Entretanto, ele não obteve uma conclusão definitiva sobre a existência do platô para grandes valores de γ .

Oshikawa, Yamanaka e Affleck (OYA) [60], estudando o comportamento de cadeias quânticas de spin, em um campo uniforme, incluindo cadeias com estruturas periódicas, concluíram que nessas cadeias há um fenômeno, análogo ao Efeito Hall Quântico de quantização topológica de uma quantidade física de acordo com a variação do campo magnético. Usando uma extensão do teorema de Lieb-Schultz-Mattis (LMS) para o caso com campo magnético, eles mostraram que a magnetização média por sítio no platô $\langle m \rangle$, pode ser

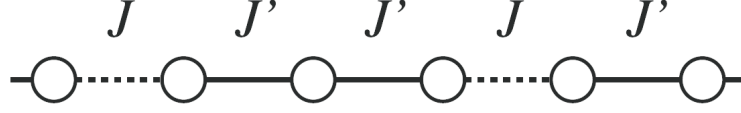


Figura 2.5: Cadeia Antiferromagnética com trimerização.

topologicamente quantizada se:

$$n(S - \langle m \rangle) = \text{inteiro} \quad (2.30)$$

onde n é a periodicidade da função de onda do estado de platô e S é a magnitude do spin. Contudo, essa condição representa a condição necessária para formação do estado de platô, porém não prova diretamente a sua existência. Quantização fracionária também pode ocorrer se acompanhada por quebra de simetria translacional, entretanto o platô $1/3$ pode ser formado sem qualquer quebra espontânea de simetria translacional, o que é consistente com a condição proposta por Oshikawa e colaboradores.

Em 2003, Okamoto et al [61], propuseram dois mecanismos para a formação do platô em $m = \frac{1}{3}m_s$, onde m_s é a magnetização de saturação, para cadeias trimerizadas de spin $S = 1/2$. Seja a cadeia trimerizada mostrada na figura 2.5.

Quando $0 < J \ll J'$, os três spins conectados por J' formam um trímero efetivo, onde a componente z do spins total é $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$ (ou $-\frac{1}{2}$). As funções de onda do estado fundamental do j -ésimo grupo de trímeros são:

$$\phi_{1,j} = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\uparrow_{3j-1}\uparrow_{3j}\downarrow_{3j+1}\rangle - 2|\uparrow_{3j-1}\downarrow_{3j}\uparrow_{3j+1}\rangle + |\downarrow_{3j-1}\uparrow_{3j}\uparrow_{3j+1}\rangle) \quad (2.31)$$

$$\phi_{2,j} = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\downarrow_{3j-1}\downarrow_{3j}\uparrow_{3j+1}\rangle - 2|\downarrow_{3j-1}\uparrow_{3j}\downarrow_{3j+1}\rangle + |\uparrow_{3j-1}\downarrow_{3j}\downarrow_{3j+1}\rangle) \quad (2.32)$$

para $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente. Aqui nós representamos os estados $S_l^z = \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}$ de um único spin por \uparrow_l e \downarrow_l .

Assim, quando o campo magnético é aplicado, todos os trímeros pertencem ao estado $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$, o qual conduz a $m = \frac{1}{3}m_s$, como mostra a figura 2.6(a). O platô devido a esse mecanismo foi chamado por Okamoto et al de “PLATÔ A”.

Por outro lado, quando $J \gg J' > 0$, o par de spins conectados por J forma um singleto efetivo, ficando o restante dos spins quase livres. Quando o campo magnético é aplicado, os spins que estão quase livres alinham-se na direção do campo, resultando

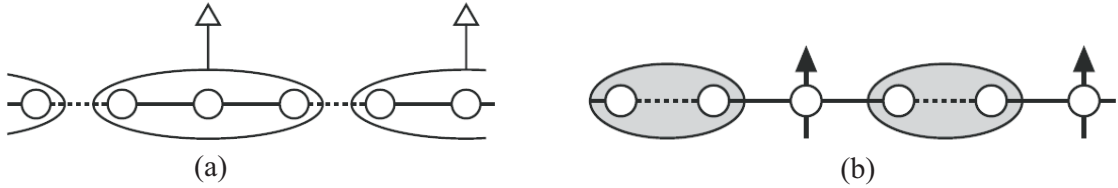


Figura 2.6: Dois mecanismos para formação do platô na curva da magnetização versus campo magnético, em $m = \frac{1}{3}m_s$ para cadeias trimerizadas (a) Platô A e em (b) Platô B. Elipses claras indicam os trimeros com $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$ e as elipses escuras indicam os singletos.

também numa magnetização igual a $1/3$ do valor de saturação (ver figura 2.6(b)). O platô formado por esse processo é chamado “PLATÔ B”.

Portanto, há dois mecanismos de formação do platô $1/3$. A mudança de um tipo de platô para outro ocorre em $J = J'$, onde a cadeia trimerizada é reduzida a uma cadeia uniforme sem gap, isto é, sem platô no espectro de excitação.

A formação de platôs em cadeias tipo diamante é similar à descrita acima, como veremos na próxima seção.

Ainda em 2003, Ohanyan e Ananikian [49], propuseram o estudo da cadeia trimerizada onde as constantes de acoplamento são do tipo ferromagnéticas-ferromagnéticas-antiferromagnéticas (F-F-AF), porém ao contrário do modelo proposto por Hida [59], eles usaram spins tipo Ising ao invés de operadores de Heisenberg.

Substituindo todos os operadores de Heisenberg na equação 2.26 por variáveis do tipo Ising, o Hamiltoniano que descreve esse modelo era da seguinte forma:

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_i [J_F (S_i \cdot t_i + t_i \cdot u_i) - J_{AF} u_i S_{i+1} + h (S_i + t_i + u_i)] \quad (2.33)$$

onde $J_F = \beta\tilde{J}_F$ e $J_{AF} = \beta\tilde{J}_{AF}$ são as constantes adimensionais de acoplamento ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente, $h = \beta H$ é o campo magnético adimensional. Todas as variáveis de spin S_i , t_i e u_i possuem valores iguais a ± 1 .

Usando o formalismo de matriz transferência, Ohanyan et al [49], obtiveram a expressão analítica da função de partição e, conseqüentemente, da magnetização para temperaturas finitas e constantes de troca arbitrárias.

O estado fundamental desse sistema em $T = 0$ e $H = 0$ é uma estrutura antiferromagnética, espacialmente modulada, na qual trimeros de spins apontados pra cima alternam com trimeros de spins apontados para baixo (ver figura 2.7(a)). Essa fase é válida para todos os valores de J_F e J_{AF} na ausência do campo externo e é representada

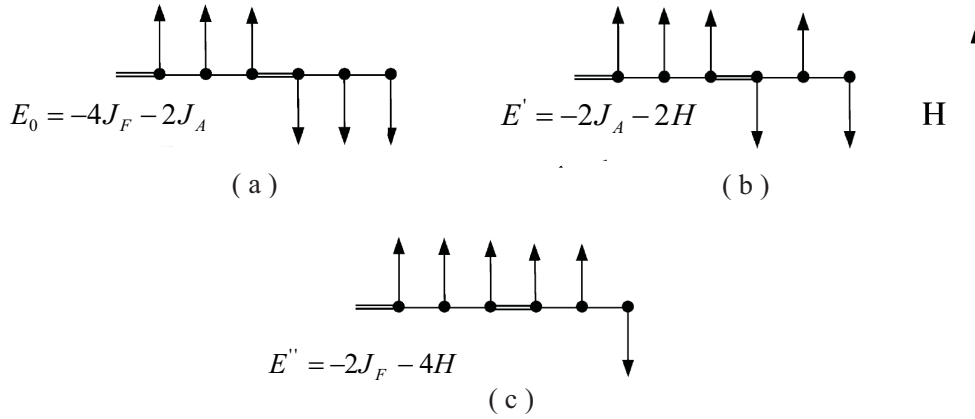


Figura 2.7: Sequência periódica de spin e as correspondentes energias para (a) estado fundamental em $T = 0$ e $H = 0$, $\langle 3 \rangle$; (b) estado de platô $\langle 3 1 1 1 \rangle$; (c) uma das possíveis configurações que se formam após o platô. A linha dupla entre os sítios indica acoplamento antiferromagnético J_{AF} .

por $\langle 3 \rangle$.

O perfil da curva da magnetização versus campo depende muito da razão entre as constantes de acoplamento $\kappa = \frac{J_{AF}}{J_F}$. No limite de $J_{AF} = 0$, o sistema se reduz a conhecida cadeia de Ising ferromagnética. Entretanto, quando J_{AF} é finito o comportamento em baixas temperaturas é bastante alterado.

Como foi dito acima, em $T = 0$ e $H = 0$ a cadeia está num estado ordenado com uma complexa ordem antiferromagnética de longo alcance. Em temperaturas finitas, mas suficientemente baixas essa ordem é quebrada. O campo externo causará então pequenos efeitos na magnetização até alcançar um valor crítico h_c , onde um spin pode ser flipado (inverter de sentido) sem custo energético (ver figura 2.7(b)). Essa fase é representada por $\langle 3 1 1 1 \rangle$. Aqui o aparecimento do platô é esperado.

Usando o princípio da minimização da energia, Ohanyan et al [49], conseguiram expressar o valor do campo crítico, onde o platô começa, $h_{c,1}$, em função das constantes J_F e J_{AF} , assim:

$$h_{c,1} = \begin{cases} 2J_F & \text{Se } J_{AF} \geq 3J_F, \text{ ou seja, forte acoplamento antiferromagnético} \\ \frac{2}{3}J_{AF} & \text{Se } J_{AF} < 3J_F, \text{ ou seja, fraco acoplamento antiferromagnético} \end{cases} \quad (2.34)$$

O platô 1/3 só ocorre para fortes acoplamentos antiferromagnéticos. Nesse caso um segundo valor crítico, $h_{c,2}$, define a largura do platô. Quando o campo alcança esse

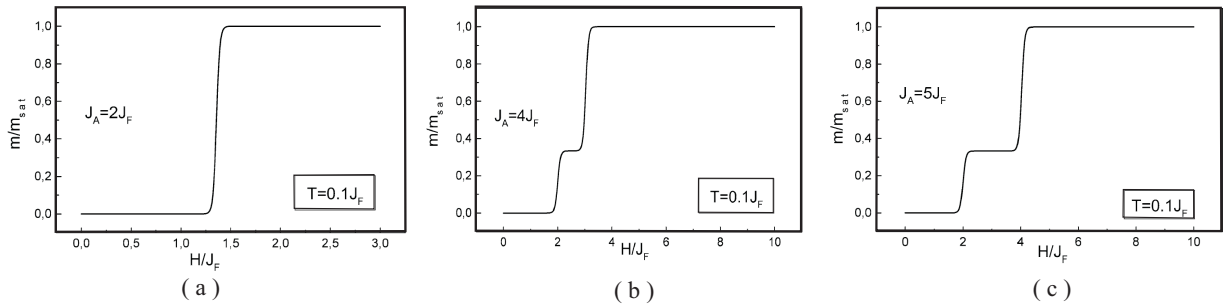


Figura 2.8: Curva da magnetização nos regimes: (a) de fraco acoplamento antiferromagnético e (b) e (c) de forte acoplamento AF. Nesse último regime surge o platô em $m = \frac{1}{3}m_s$. A largura desse platô aumenta com o acréscimo da razão $\kappa = \frac{J_{AF}}{J_F}$.

segundo valor o estado $\langle 3 \ 1 \ 1 \ 1 \rangle$ é destruído devido à inversão de outros spins que ainda estavam apontando para baixo. De maneira análoga ao que foi feito para encontrar $h_{c,1}$, temos que:

$$h_{c,2} = J_{AF} - J_F \quad (2.35)$$

Deste modo, eles concluíram que cadeias de spins tipo Ising trimerizadas F-F-AF, na região de forte acoplamento antiferromagnético, apresentam um platô na magnetização cuja largura, no limite de $T = 0$, é igual a $h_{c,2} - h_{c,1} = J_{AF} - 3J_F$ (ver figura 2.8).

Essas cadeias com constantes de acoplamentos entre spins vizinhos ferromagnética e antiferromagnética alternadas, têm sido bastante estudadas, pois exibem propriedades interessantes provocadas pela competição entre as interações F-AF. É bom lembrar que em altas temperaturas o platô tende a desaparecer devido as fortes flutuações térmicas.

Gu e colaboradores [62], estudaram tanto a cadeia de Heisenberg quântica trimerizada F-F-AF (modelo proposto por Hida), como também a cadeia trimerizada do tipo AF-AF-F, usando técnica de matriz transferência e grupo de renormalização.

A cadeia AF-AF-F é um ferrimagneto e pode ser usada como modelo para alguns compostos como por exemplo $[\text{Mn}(\text{L}_2)(\text{N}_3)_2]_n$, onde $L = 3$ -metilpirina com spin $\frac{5}{2}$ e $[\text{M}(4,4'\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$, onde $\text{M} = \text{Co}(S = \frac{3}{2})$ ou $\text{Ni}(S = 1)$ e bipy=bipiridina.

Nos seus resultados, Gu e colaboradores [62], confirmaram que da mesma forma que nas cadeias trimerizadas F-F-AF, as cadeias AF-AF-F também exibem um platô em $1/3$ da magnetização de saturação se a razão $\kappa = \frac{J_{AF}}{J_F}$ for grande, isto é, no regime de forte acoplamento antiferromagnético. Ainda nesse artigo, as curvas do calor específico e susceptibilidade versus temperaturas foram analisadas. Nessas curvas há uma estrutura

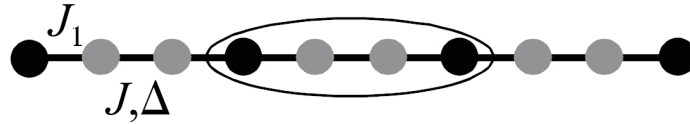


Figura 2.9: Cadeia Ising-Heisenberg. Os círculos pretos indicam átomos de Ising com $S = 1/2$ e os círculos cinza indicam átomos de Heisenberg com spin $S = 1/2$ ou 1).

de picos duplos o que evidencia a competição entre as interações AF e F.

Strecka e Jascur [50], também em 2003, pesquisaram a existência de platôs na magnetização de uma classe de cadeias com interações de troca tipo Ising e Heisenberg alternadas. O modelo por eles estudado consiste de uma cadeia Ising-Heisenberg de spins $S = 1/2$ misturados com spins S que podem ser $1/2$ ou 1, na presença de um campo magnético externo.

A estrutura da cadeia de spins misturados é mostrada na figura 2.9, onde os círculos pretos representam os átomos de spins $S = 1/2$ e os círculos cinza representam os átomos de spin $S = \frac{1}{2}$ ou 1. Entre os átomos de spin S (cinza) a interação de troca J é do tipo Heisenberg, enquanto a interação entre os átomos de spins $S = \frac{1}{2}$ (pretos) e os de spins S (cinza) é do tipo Ising, J_1 . Δ é o parâmetro que permite controlar a anisotropia XXZ entre o regime de eixo-fácil ($\Delta < 1$) e o regime de plano-fácil ($\Delta > 1$).

Logo, como todos os pares de primeiros vizinhos de Heisenberg são cercados por átomos tipo Ising, o modelo pode ser encarado como um modelo de Ising duplamente decorado por átomos de Heisenberg.

Usando a transformação decoração-iteração (descrita em detalhes no capítulo 3), determinaram a função de partição para a cadeia e, a partir dela, encontraram a magnetização em função do campo e da temperatura. Seus estudos foram restritos ao caso das interações antiferromagnéticas.

Platôs na curva da magnetização foram confirmados tanto para o caso em que os spins S eram iguais a $1/2$, quanto ao caso em que esses eram iguais a 1. Ficou evidente que o processo de magnetização depende essencialmente da razão entre as interações do tipo Ising e Heisenberg.

O termo $J\Delta$ é responsável pelo aparecimento de flutuações quânticas locais que modificam o comportamento usual tipo Ising. Por exemplo, no caso da cadeia com spins $S = 1$, ao invés de platôs simples na magnetização, originados de sistemas puramente do tipo Ising ($\Delta = 0$), pode-se encontrar platôs duplos, triplos e até mesmo quádruplos na curva da magnetização de cadeias Ising-Heisenberg com $\Delta \neq 0$. Esses resultados indicam

que um rico diagrama de fase se forma como resultado da competição entre interações de eixo fácil J_1 , J e a interação de plano fácil $J\Delta$.

Em 2005, Jascur e colaboradores [63], investigaram as propriedades termodinâmicas de uma cadeia Ising-Heisenberg tetramerizada como modelo para o composto $\text{Cu}(\text{3-Clpy})(\text{N}_3)_2$, (CCPA), onde Clpy é cloropiridina. Há fortes evidências que esse composto pode ser considerado como uma cadeia tetramerizada de spins $1/2$ com interações do tipo F-F-AF-AF. O caráter unidimensional do CCPA é atribuído a grande separação entre as cadeias adjacentes.

Usando a transformação decoração-iteração, Jascur e colaboradores encontraram a função de partição do sistema e assim todas as suas propriedades termodinâmicas. A curva da magnetização exhibe platô em $m = \frac{1}{3}m_s$, a curva do calor específico é marcada pela estrutura de duplo pico e a curva da susceptibilidade mostra grande dependência com o campo magnético. Todos esses resultados estão em acordo com os trabalhos experimentais, bem como com aqueles obtidos via diagonalização exata e via técnica de matriz transferência e grupo de renormalização.

Além das cadeias trimerizadas e tetramerizadas, os platôs na magnetização também aparecem em cadeias com topologia tipo diamante. Essas cadeias são melhor estudadas na próxima seção.

2.5 Cadeias Tipo Diamantes. Exemplo: Azurite

Um sistema físico é dito frustrado se não há uma configuração na qual todas as interações estejam no estado de energia mínima, o que resulta num estado fundamental degenerado. A frustração desempenha papel importante em diversas áreas da física tais como magnetismo, supercondutividade e até mesmo no ramo das redes neurais.

A frustração é usualmente introduzida em modelos com célula unitária contendo spins localizados, considerando a competição entre as interações de spins vizinhos. A interação entre essas frustrações geométricas e as flutuações quânticas dá origem a vários fenômenos incluindo a já citada degenerescência do estado fundamental, efeitos de ordem e desordem, transições de fase quânticas, platôs quantizados na curva da magnetização, picos duplos na curva do calor específico, efeito magnetocalórico ampliado, etc.

Sistemas quânticos unidimensionais frustrados têm a vantagem de permitir a comparação direta entre resultados experimentais e teóricos. Um dos mais simples sistemas quânticos frustrados 1-D é o modelo da cadeia tipo diamante, na qual a célula unitária tem o formato de um losango. O nome diamante é uma referência ao formato semelhante ao naipe da carta do baralho \diamond (figura 2.10(a)).

Esse modelo é chamado simplesmente cadeia diamante no caso em que as interações

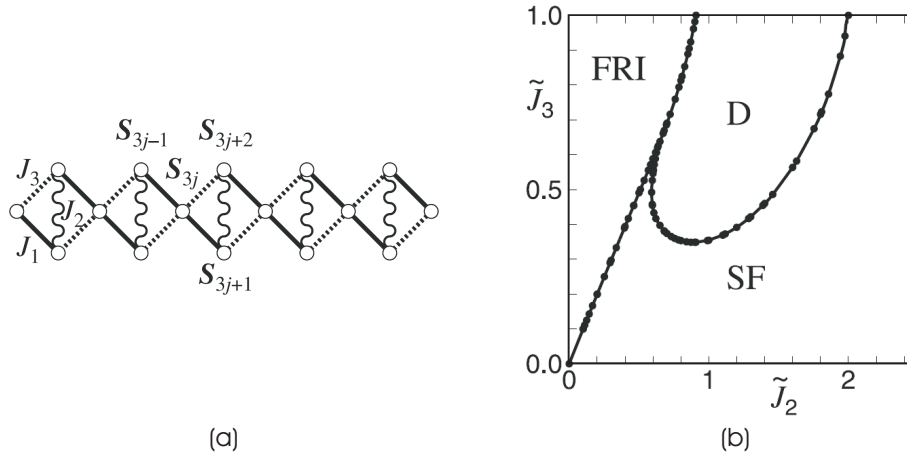


Figura 2.10: Em (a) temos a estrutura de uma cadeia tipo diamante (CD) e em (b) Diagrama de fase do estado fundamental a campo nulo do modelo da cadeia diamante distorcida de spin $S = 1/2$. Aqui $\tilde{J}_2 = \frac{J_2}{J_1}$ e $\tilde{J}_3 = \frac{J_3}{J_1}$.

J_1 e J_3 são iguais. Essas cadeias diamante simétricas foram primeiramente estudadas por Takano, Kubo e Sakamoto [64]. Por outro lado, se $J_1 \neq J_3$, essas cadeias recebem o nome de cadeias diamantes distorcidas (CDD).

As propriedades do estado fundamental de uma cadeia diamante distorcida de spin $1/2$ foram estudadas por Tonegawa et al [65, 66]. O Hamiltoniano desse modelo é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_z \quad (2.36)$$

onde

$$\mathcal{H}_o = J_1 \sum_{j=1}^{N/3} (S_{3j-1} \cdot S_{3j} + S_{3j} \cdot S_{3j+1}) + J_2 \sum_{j=1}^{N/3} S_{3j+1} \cdot S_{3j+2} + J_3 \sum_{j=1}^{N/3} (S_{3j-2} \cdot S_{3j} + S_{3j} \cdot S_{3j+2}) \quad (2.37)$$

$$\mathcal{H}_z = -H \sum_{j=1}^N S_j^z \quad (2.38)$$

aqui S_j é o operador de spin $S = 1/2$ do j -ésimo sítio, N é o número total de spins do sistema e \mathcal{H}_z é Hamiltoniano de Zeeman. Todas as constantes de acoplamento J_1 , J_2 e J_3 são positivas (antiferromagnéticas).

Para o caso de campo externo nulo, $H = 0$, Tonegawa et al, determinaram o

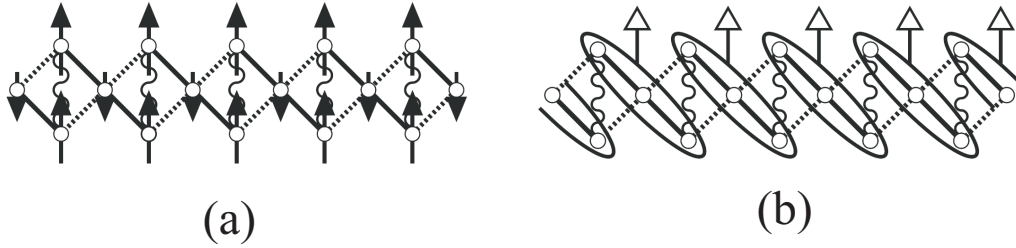


Figura 2.11: Estrutura do estado fundamental FRI para uma cadeia diamante distorcida de spin 1/2 em (a) $J_1 \sim J_3$ e em (b) $J_1 \gg J_2, J_3$.

diagrama de fase do estado fundamental (figura 2.10(b)). Existem três fases nesse diagrama: uma fase ferrimagnética (FRI), uma fase dimerizada (D) e uma fase de spin-fluido (SF).

A magnitude S_{tot} do spin total \vec{S}_{tot} , definido como $\vec{S}_{tot} = \sum_{l=1}^N S_l$ e $\vec{S}_{tot}^2 = S_{tot}(S_{tot} + 1)$, é $S_{tot} = n/6$ para a fase FRI e zero para as fases D e SF. Na fase D há um gap de energia finito entre o estado fundamental duplamente degenerado e o primeiro estado excitado, enquanto na fase de spin-fluido SF não há gap.

Quando $J_2 = 0$, o estado fundamental é o estado FRI. A figura 2.11 mostra o aspecto dessa fase, onde em (a) temos o caso em que $J_1 \sim J_3$, enquanto que em (b) temos $J_1 \gg J_2, J_3$. Observe que nesse último caso um trímero efetivo é formado por um mecanismo semelhante ao mecanismo de formação do “Platô A”, anteriormente explicado.

Para $J_3 = 0$, a cadeia diamante distorcida é reduzida à cadeia antiferromagnética trimerizada $J_1 - J_1 - J_2$, cujo estado fundamental é spin fluído SF. Em particular, se $J_1 = J_2$ a cadeia passa a ser uma cadeia antiferromagnética uniforme.

A fase dímero D é causada por frustração e é duplamente degenerada devido à quebra espontânea de simetria translacional. Note que não há frustração para $J_2 = 0$ ou $J_3 = 0$. A transição entre as fases FRI e SF, bem como entre as fases FRI e D é de primeira ordem. Enquanto a transição entre as fases SF e D é do tipo Berezinkii-Kosterlitz-Thouless.

No caso da cadeia diamante simétrica ($J_1 = J_3$), investigada por Takano et al [64], o estado fundamental pode ser um dos seguintes estados: estado ferrimagnético FRI, estado tetra - dímero TD ou dímero-monômero DM, dependendo se $J_2 < 0.909$, $0.09 < J_2 < 2$ ou $J_2 > 2$, respectivamente.

Na seção anterior mencionamos dois mecanismos de formação de platôres em 1/3 da magnetização em cadeias trimerizadas, o Platô A e o Platô B. Observe que uma situação similar é esperada para o modelo da cadeia diamante distorcida de spin 1/2. Ou seja, se $J_1 \gg J_2, J_3$, forma-se um trímero. Quando um campo externo é aplicado todos os trímeros possuem $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$, o que leva a uma $m = \frac{1}{3}m_s$. Esse é o mecanismo do Platô A. Por outro lado, se $J_2 \gg J_1, J_3$, então forma-se um singleto efetivo, permanecendo os outros

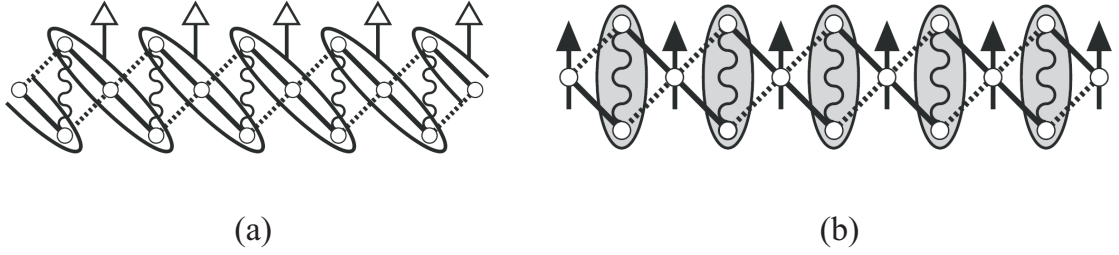


Figura 2.12: Dois mecanismos para formação do platô em $m = \frac{1}{3}m_s$ para cadeias diamantes distorcidas de spin 1/2. Em (a) temos o Platô A e em (b) o Platô B. As elipses escuras indicam os singletos, enquanto as elipses claras denotam os trimeros com $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$.

spins quase livres. Quando o campo externo é aplicado esses spins quase livres alinham-se na direção do campo, resultando também numa $m = \frac{1}{3}m_s$. Esse é o mecanismo do Platô B. Os aspectos desses dois platôs para cadeias diamante são mostrados nas figuras 2.12 (a) e (b).

Tonegawa e colaboradores [67] também investigaram o efeito do campo magnético H sobre o estado fundamental da cadeia diamante distorcida de spin 1/2. Eles encontraram na curva da magnetização versus campo dois platôs, um deles em $m = \frac{1}{3}m_s$ e outro em $m = \frac{2}{3}m_s$ (ver figura 2.13).

Como vimos para o platô 1/3 em cadeias diamantes distorcidas a condição necessária para sua formação, proposta por Oshikawa et al [60], é satisfeita para $n = 3$, $S = 1/2$ e $\langle m \rangle = 1/6$. Já para o platô 2/3 temos que $n = 6$, $S = 1/2$ e $\langle m \rangle = 1/3$. Esse valor de n é duas vezes maior do que o período de simetria translacional do Hamiltoniano \mathcal{H}_0 (equação 2.37). Assim, o platô em $m = \frac{2}{3}m_s$ é um estado no qual a simetria translacional do Hamiltoniano é espontaneamente quebrada. Deste modo, sendo a célula unitária do modelo da cadeia diamante distorcida composta por três spins 1/2, a condição OYA [60] estabelece que, se a quebra de simetria translacional não ocorrer, o único platô possível na magnetização surge em $m = \frac{1}{3}m_s$.

Tonegawa e colaboradores ainda estabeleceram que esse platô 2/3 é observado se $\frac{5}{32} < \frac{J_3}{J_2} < \frac{7}{16}$. Na figura 2.13 a seguir mostramos dois exemplos onde o valor dessa razão determina a existência ou não do platô em $m = \frac{2}{3}m_s$. Em (a) $\frac{J_3}{J_2} = 0.3375$ e em (b) $\frac{J_3}{J_2} = 0.6875$.

No estado de magnetização $\frac{2}{3}m_s$, metade dos trimeros estão no estado de $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$ e a outra metade permanece no estado $S_{tot}^{(3)z} = \frac{3}{2}$, conforme pode ser visto na figura 2.13(c).

O mecanismo para o aparecimento dessa classe de platos com quebra de simetria espontânea foi estudado por Totsuka [68]. De acordo com esse estudo, a transição entre a região com platô e a região sem o platô é do tipo Berezinskii-Kosterlitz-Thouless.

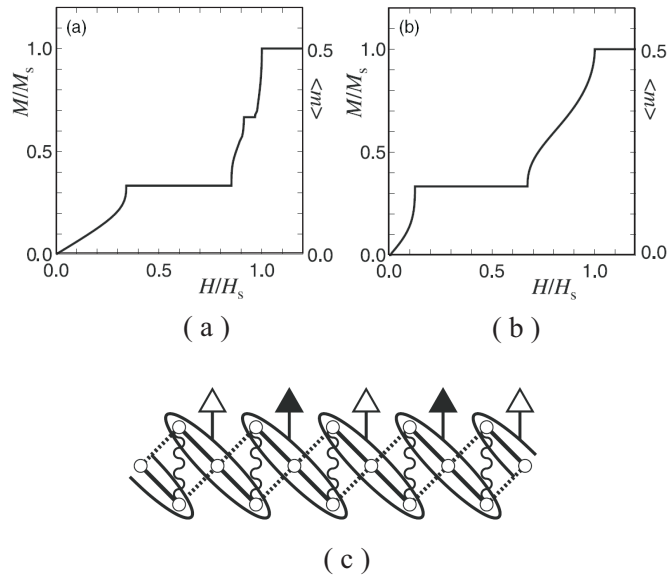


Figura 2.13: Curva da magnetização no limite de $N \rightarrow \infty$ para (a) $(\tilde{J}_2 = \frac{J_2}{J_1}, \tilde{J}_3 = \frac{J_3}{J_1}) = (0.80, 0.27)$ e para (b) $(\tilde{J}_2 = \frac{J_2}{J_1}, \tilde{J}_3 = \frac{J_3}{J_1}) = (0.80, 0.55)$. Observe que o platô 1/3 está presente em ambos os casos, enquanto que o platô 2/3 obedece a condição de surgimento determinada por Tonegawa e colaboradores, isto é, esse platô surge somente para valores de $\frac{5}{32} < \frac{J_3}{J_2} < \frac{7}{16}$. Em (c) Estrutura física do estado de platô 2/3 para o modelo de cadeia diamante distorcida. As elipses com setas claras indicam trimeros com $S_{tot}^{(3)z} = \frac{1}{2}$ e as elipses com setas escuras indicam trimeros com $S_{tot}^{(3)z} = \frac{3}{2}$.

Ao contrário dos estudos teóricos, trabalhos experimentais sobre cadeias diamante distorcidas (DD) ainda não haviam progredido muito devido à falta de uma substância apropriada para tal modelo. Foi então, que, em 2005, Kikuchi et al [58], encontraram o composto $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, que pode ser considerado como substância modelo para cadeia diamante distorcida (CDD).

A estrutura do $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, mineral conhecido como azurite, é mostrada na figura 2.14. Monômeros e dímeros feitos de íons Cu^{2+} com spins 1/2 localizados, estão dispostos ao longo do eixo cristalográfico b para formar uma cadeia infinita. A configuração formada pela constante de exchange entre íons adjacentes Cu^{2+} via íons O^{2-} , correspondem a CDD.

Kikuchi e colaboradores [58], usando uma única amostra do azurite sem impurezas, determinaram a dependência da magnetização com o campo magnético, tanto paralelo ao eixo b quanto perpendicular a ele. Em ambos os casos o platô em 1/3 da magnetização de saturação foi encontrado (ver fig.2.15(a) e (b)). Essa foi a primeira evidência experimental do platô 1/3 em cadeias diamante distorcida já previsto por estudos teórico.

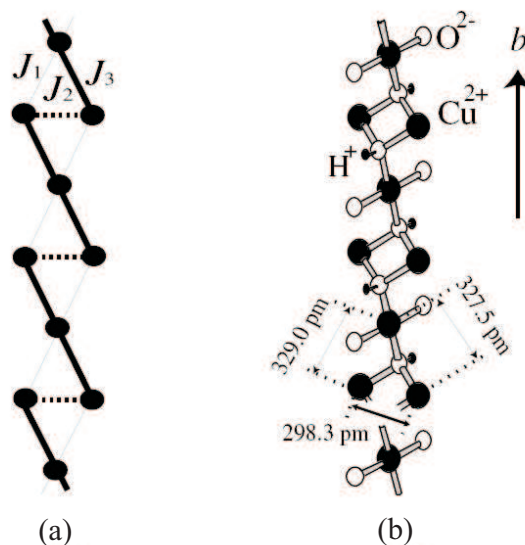


Figura 2.14: (a) A cadeia diamante distorcida. Círculos sólidos representam spins $1/2$ acoplados pelas interações de exchange J_1 , J_2 , e J_3 . Em (b) vista esquemática da estrutura do cristal do azurite ao longo do eixo b .

Nesse trabalho, eles também calcularam a magnetização em $T = 0$ usando método de grupo de renormalização e matriz densidade. O estado fundamental do azurite é a fase de spin-fluido.

O melhor ajuste com o resultado experimental foi obtido para o seguinte conjunto de constantes de exchange, $J_1 : J_2 : J_3 = 1 : 1.25 : 0.45$. O ponto correspondente a esses três valores das constantes de troca no diagrama de fase está próximo da linha que separa as fases dímero e spin-fluido (ver figura 2.10(b)). Observando o valor das constantes de acoplamento que melhor se ajustam aos resultados experimentais, percebemos que $J_2 > J_1, J_3$. Por isso, Okamoto e colaboradores [61], propõem que o platô em $m = \frac{1}{3}m_s$ observado no azurite é do tipo do Platô B.

A curva da susceptibilidade magnética versus temperatura (ver figura 2.15(c), para o azurite, mostra uma estrutura de picos duplos, que não é comum em magnetos unidimensionais sem efeito de frustração de spins. A origem dessa estrutura é explicada da seguinte maneira: quando a temperatura diminui, íons de Cu^{2+} acoplam-se por uma forte constante J_2 , formando primeiramente um estado singleto. A formação desse estado corresponde ao pico observado em altas temperaturas (ver figura 2.15(c)). Quando a temperatura reduz-se ainda mais, correlações magnéticas entre os íons Cu^{2+} , que estavam sozinhos entre os dímeros ligados por J_2 , desenvolvem uma interação efetiva J_{eff} mediada pelo dímero. As-

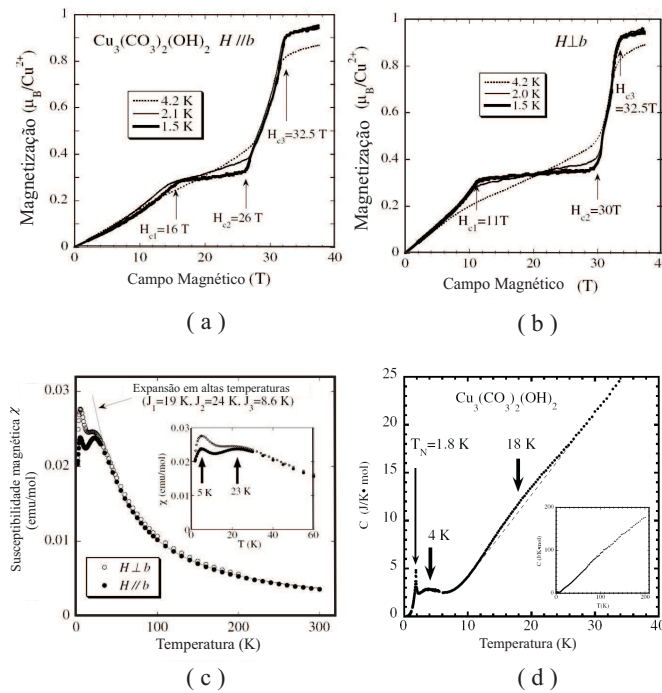


Figura 2.15: Em (a) e (b) temos a dependência da magnetização com o campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo b , respectivamente. Em (c) temos a susceptibilidade magnética com a temperatura para $H \parallel b$ e $H \perp b$. Em (d) a dependência do calor específico com a temperatura também para $H \parallel b$ e $H \perp b$.

sim, o pico em baixas temperaturas está associado com o ordenamento de spin de curto alcance desenvolvido abaixo da temperatura correspondente ao J_{eff} .

Na curva do calor específico um terceiro pico foi encontrado (ver figura 2.15(d)) Esse pico pontiagudo em baixas temperaturas reflete a ocorrência de uma ordem magnética de longo alcance. O valor da temperatura correspondente a esse pico é consistente com o valor conhecido da temperatura de Néll.

Fu e colaboradores [69], estudaram uma cadeia diamante frustrada AF-AF-AF como modelo para o azurite, $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, usando teoria de função de Green associada com a transformação de Jordan-Wigner. Eles comprovaram os resultados obtidos por Kikuchi e colaboradores. Além dessas cadeias, Fu e colaboradores investigaram a cadeia diamante ferrimagnética AF-AF-F como modelo para uma molécula orgânica ferrimagnética.

Nesse modelo as constantes de exchange J_1 e J_2 são todas iguais e antiferromagnéticas, $J_{AF} > 0$, e a constante J_3 , entre os spins $S_{i,b1}$ e $S_{i,b2}$, é ferromagnética, $J_F < 0$ (ver figura 2.16).

Os resultados de Fu e colaboradores mostram uma estrutura de duplos picos na

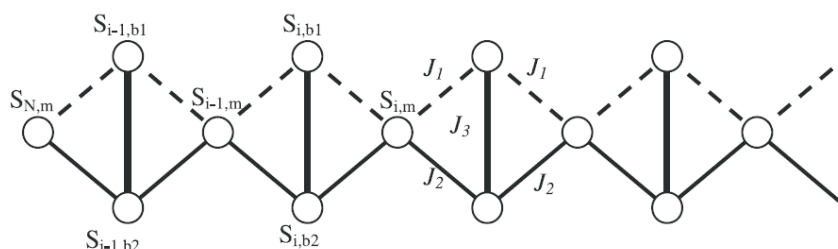


Figura 2.16: Esquema de uma cadeia diamante de spin $1/2$. Os círculos abertos representam spins $1/2$ acoplados por interações J_1 e J_2 antiferromagnéticas ($J_{AF} > 0$) e J_3 ferromagnética ($J_F < 0$). Esse modelo pode ser considerado como uma cadeia diamante AF-AF-F para uma molécula ferrimagnética.

curva do calor específico, determinada pela competição entre as excitações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. A curva da magnetização para essas cadeias ferrimagnéticas também exibem o platô em $1/3$ da magnetização de saturação.

A curva do produto susceptibilidade com temperatura, χT , para $J_{AF} < J_F = J_1$, exibe um máximo arredondado que pode ser entendido como sinal da interação ferromagnética entre os birradicais intramoleculares (spins $S_{i,b1}$ e $S_{i,b2}$). Para o caso em que a interação ferromagnética tem um valor intermediário entre as interações antiferromagnéticas J_1 e J_2 , além do máximo arredondado, surge também um mínimo com temperaturas baixas atribuído à transição de fase induzida pelo campo magnético externo.

Em 2006, esses mesmos autores [53] estudaram a cadeia diamante como modelo para uma molécula orgânica ferrimagnética, usando o método de matriz transferência. Resultados semelhantes foram encontrados: platô na magnetização e estrutura de picos duplos nas funções respostas, calor específico e susceptibilidade. O pico pontiagudo em baixas temperaturas no calor específico reflete a variação dos parâmetros de ordem e também fortes flutuações quânticas no sistema, enquanto o pico arredondado, tipo Schottky, resulta da correlação de curto alcance antiferromagnética.

Na próxima seção falaremos sobre um outro efeito que surge em cadeias de spins onde a frustração é introduzida pela competição entre interações de exchange entre spins vizinhos, o efeito magnetocalórico.

2.6 Efeito Magnetocalórico em Cadeias de Spin com Frustração

Como vimos no capítulo 1, o efeito magnetocalórico consiste no aquecimento ou resfriamento da matéria em resposta à variação do campo magnético externo. A técnica de desmagnetização adiabática, baseada no efeito magnetocalórico (EMC), tem sido utilizada com sucesso para atingir temperaturas da ordem de sub-Kelvin. Devido a sua simplicidade tecnológica, a refrigeração magnética surge como mecanismo alternativo aos atuais refrigeradores que utilizam gases poluentes.

Desde a descoberta do EMC no ferro, por Warburg [19], vários trabalhos de pesquisa foram feitos no intuito de conseguir materiais magnéticos onde esse efeito é ampliado.

Estudos experimentais e teóricos ao longo da última década têm estabelecido uma nova classe de materiais magnéticos chamados magnetos geometricamente frustrados. Sistemas de spins geometricamente frustrados constituem uma subclasse especial de modelos frustrados que pode ser distinguido pela incapacidade dos spins, inerentes a sua posição na rede, em minimizar simultaneamente a energia do estado fundamental de cada interação spin-spin. Segundo Zhitomirsky [70], apesar da interação entre spins vizinhos, magnetos fortemente frustrados permanecem em um estado paramagnético cooperativo desordenado com entropia finita em temperaturas muito abaixo da temperatura de Curie-Weiss. Essa propriedade sugere os magnetos frustrados como candidatos a substâncias magnético-ativas no processo de refrigeração magnética em baixas temperaturas.

Um dos aspectos de grande importância para magnetos com forte frustração é a grande degenerescência macroscópica do seu estado fundamental em campo magnético nulo. Na presença do campo externo, os spins vão se alinhando e para valores superiores a um campo de saturação, H_{sat} , todos os spins ficam alinhados na direção do campo. A transformação de um único estado fundamental, para $H > H_{sat}$, em um estado fundamental degenerado, para $H < H_{sat}$, é acompanhado pela condensação de um número macroscópico de modos de energia zero, isso aumenta a entropia magnética total nas proximidades do ponto de transição, o que produz um efeito magnetocalórico considerável. Ao contrário, para magnetos não frustrados ou fracamente frustrados, onde o estado antiferromagnético abaixo do H_{sat} é descrito por um certo vetor de onda e, por conseguinte, a transição de fase em $H = H_{sat}$, corresponde a condensação de poucos modos de baixa energia.

Como discutido anteriormente, as grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico são a variação da entropia magnética ΔS_{mag} , a variação da temperatura adiabática ΔT_{ad} e também a taxa de resfriamento dada por:

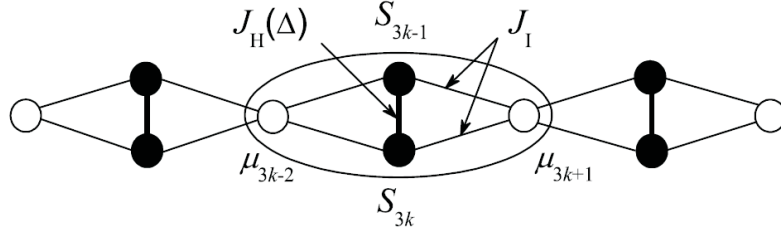


Figura 2.17: Representação esquemática da cadeia diamante de spins Ising e Heisenberg. Os círculos claros (escuros) denotam a posição dos spins Ising (Heisenberg).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} = -\frac{VT_H}{C_H} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \quad (2.39)$$

Por outro lado, também é comum caracterizar o EMC através da taxa magnetocalórica normalizada, definida como a razão entre a taxa do material e a taxa magnetocalórica do paramagneto, $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S^{PARA} = \frac{T}{H}$. Valores $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S^{norm} > 1$, significam que o magneto esfria mais rápido do que o paramagneto numa certa região de campo magnético e temperatura. A razão de resfriamento é aumentada para sistemas com grandes valores negativos de $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$.

Canová e colaboradores [52], usando a transformação decoração-iteração, estudaram o efeito da frustração geométrica em cadeias diamantes de spins Ising e Heisenberg. Essa frustração geométrica é gerada pela competição entre interações de exchange tipo Ising e Heisenberg. O modelo proposto por eles é mostrado na figura 2.17, onde os spins S são do tipo Heisenberg e os spins nodais μ , são do tipo Ising. A interação entre esses dois tipos de spins é representada por J_I e J_H é o parâmetro de interação entre os spins de Heisenberg. Esse é o parâmetro padrão para interação de anisotropia XXZ entre spins vizinhos de Heisenberg, onde Δ permite o controle da constante de troca J_H entre os regimes de eixo-fácil ($\Delta < 1$) e plano-fácil ($\Delta > 1$), anteriormente citados. Foi considerado o sistema na presença e na ausência de campo externo.

Canová e colaboradores estudaram cadeia Ising-Heisenberg somente com spins $S = 1/2$, bem como cadeia diamante Ising-Heisenberg com spins $S = 1/2$ e $S = 1$ misturados.

Para o primeiro caso, o diagrama de fase do estado fundamental na ausência de campo, apresenta duas fases: ferrimagnética (FRI) e uma fase frustrada (FRU). Quando um campo externo é aplicado surge, além dessas, uma terceira fase para altos valores do campo magnético, a fase paramagnética saturada (SPP).

Observe que no modelo de Takano e colaboradores [64] para cadeia diamante de

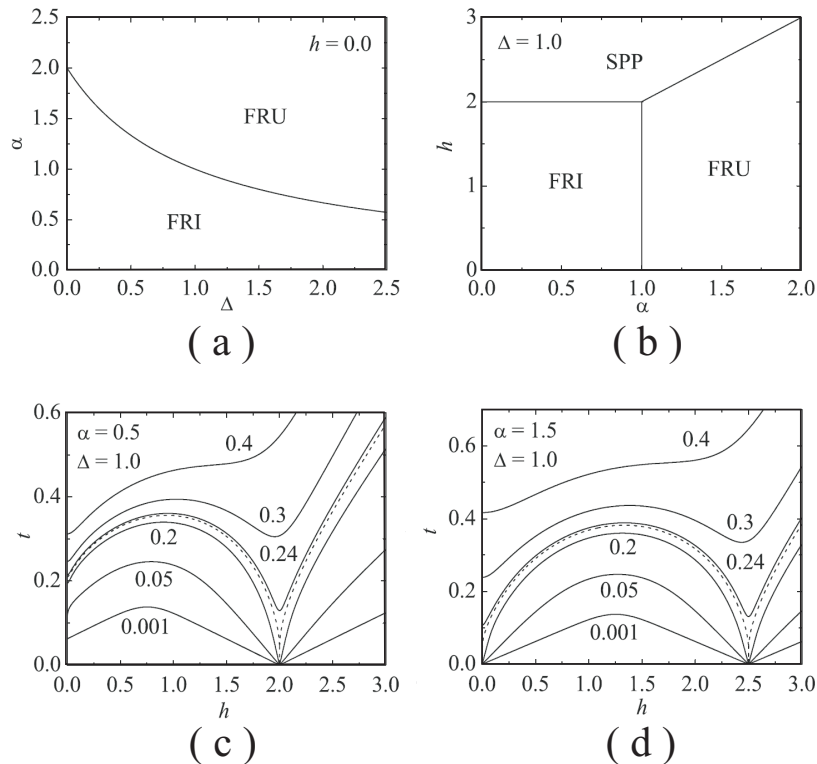


Figura 2.18: Diagrama de fase do estado fundamental de uma cadeia diamante Ising-Heisenberg na ausência (a) e na presença (b) do campo magnético. Em (c) e (d) curvada desmagnetização adiabática para os dois casos citados, respectivamente.

spin $S = 1/2$ Heisenberg puro, o estado fundamental para é constituído das fases ferrimagnética, tetra-dímero e dímero-monômero. Assim essa fase intermediária (tetra-dímero) não ocorre quando na cadeia há spins tipo Ising, misturados com os spins de Heisenberg. Isso ocorre porque os spins Ising localizados na posição nodal da cadeia diamante, representam uma barreira para as flutuações quânticas e assim não pode formar tetrâmero com spins Heisenberg.

Nesse sistema o platô em $m = \frac{1}{3}m_s$ está presente, assim como estrutura de picos duplos no calor específico. Entretanto, um resultado importante presente nesse trabalho é a discussão sobre a curva da desmagnetização adiabática em conexão com o efeito magnetocalórico.

A curva da desmagnetização adiabática é uma curva de temperatura versus campo magnético, onde as linhas representam valores de entropia constantes (ver figura 2.18). Note que a maior taxa de resfriamento ocorre nas vizinhanças dos campos críticos. A temperatura zero é, em princípio, atingida sempre que a entropia for igual ou menor do que a entropia residual $\frac{S_{res}}{3N} = \ln(2)^{1/3}$. Por outro lado, o rápido aquecimento ocorre

quando se reduz o campo a partir do valor crítico.

Devemos lembrar ainda, que esse efeito de resfriamento só se torna tecnologicamente relevante se a taxa de resfriamento do material for maior do que a taxa do paramagneto, o que só é obtido se a entropia escolhida for suficientemente próxima do valor da entropia residual. Essa limitação implica que temperaturas da ordem de sub-Kelvin só serão acessíveis se os compostos usados como material refrigerante tiverem constantes de troca da ordem de poucas dezenas de Kelvin, assim como o Azurite.

Para o caso de cadeia diamante Ising-Heisenberg com spins $S = 1/2$ e $S = 1$ misturados, os diagramas de fase tanto na presença, quanto na ausência do campo magnético apresentam fases adicionais, o que aumenta a quantidade de valores de campos críticos. Contudo, a maior variação na temperatura adiabática continua ocorrendo nas proximidades desses campos críticos. Há ainda uma estrutura de picos duplos na curva do calor específico e também platôs na magnetização.

Zhitomirsky [70], estudou antiferromagnetos geometricamente frustrados tanto bidimensional (rede Kagomé), quanto tridimensional (rede pyrochlore). Interações antiferromagnéticas competitivas nessas redes levam a uma degenerescência do estado fundamental clássico. Grandes variações na entropia total novamente ocorrem próximo ao campo de saturação, H_{sat} , onde ocorre a transição para o estado completamente polarizado e não-degenerado.

Vários estudos em outros sistemas magnéticos frustrados também mostram que a maior taxa magnetocalórica ocorre na vizinhança dos campos críticos, entre os quais podemos citar os recentes estudos das propriedades magnetocalóricas em um modelo $J_1 - J_2$ de rede quadrada [71], feito por Schimidt e colaboradores, e a análise do efeito magnetocalórico em moléculas magnéticas frustradas com simetria icosaedral [72], desenvolvido por Schnack e colaboradores.

Portanto, a frustração normalmente é investigada em modelos de spins localizados e é introduzida considerando interações competitivas entre spins vizinhos. Sistemas magnéticos frustrados apresentam estado fundamental degenerado, platôs na magnetização, estrutura de picos duplos nas curvas das funções respostas, além de apresentarem um efeito magnetocalórico ampliado, o que torna os compostos magnéticos frustrados grandes candidatos à substância magnético-ativa no processo de refrigeração magnética.

No próximo capítulo, introduziremos um modelo para uma cadeia do tipo diamante distorcida, onde a frustração é introduzida graças a um acoplamento antiferromagnético entre spins internos da cadeia, induzido pela possível mobilidade dos mesmos. A seguir, analisaremos algumas propriedades termodinâmicas desse sistema como, por exemplo, a magnetização, o calor específico e a susceptibilidade. Além da curva de desmagnetização adiabática em conexão com o efeito magnetocalórico.

Capítulo 3

Estudo das Propriedades Termodinâmicas em uma Cadeia Tipo Diamante com Spins Intersticiais Deslocalizados

3.1 Introdução

Nos capítulos anteriores vimos que o comportamento de sistemas de spins de baixa dimensionalidade acoplados antiferromagneticamente tem atraído muito a atenção devido à grande variedade de possíveis cenários que podem apresentar.

Demos especial atenção ao modelo de cadeia com topologia diamante ou cadeias AB_2 , que é um dos mais simples sistemas unidimensionais frustrados. Essa frustração é normalmente introduzida em sistemas de spins localizados por interações competitivas entre os spins. Isso induz o surgimento de novos fenômenos magnéticos como os platôs na curva da magnetização versus campo e um a estrutura de duplos picos nas curvas do calor específico e susceptibilidade.

A substância modelo para uma cadeia diamante distorcida é um cristal chamado azurite. Estudos com esse cristal, feitos por Kikuchi e colaboradores [58], mostraram a primeira evidência experimental do platô em $1/3$ da magnetização de saturação. Além disso, o azurite tem se mostrado um grande candidato à substância magnético-ativa na realização da refrigeração magnética, pois possui constantes de troca de poucos Kelvin, o que pode lhe proporcionar um considerável efeito magnetocalórico.

Nesse capítulo iremos apresentar a contribuição inédita dessa dissertação na qual nós estudamos várias propriedades termodinâmicas de cadeias tipo diamante com frus-

tação induzida cineticamente. Inicialmente descreveremos o nosso modelo, seguido do estudo do diagrama de fase do estado fundamental. A seguir explicaremos a transformação de decoração-iteração, técnica usada para determinar a função de partição do sistema e, conseqüentemente, toda sua termodinâmica. De posse da função de partição, analisaremos as principais propriedades termodinâmicas como magnetização, calor específico e susceptibilidade, além do comportamento dos parâmetros efetivos do sistema. Por fim, faremos um estudo da curva da desmagnetização adiabática e da taxa de resfriamento em conexão com o efeito magnetocalórico.

3.2 O Modelo de Cadeia Diamante Distorcida Cineticamente Frustrada

Nesse trabalho, estudamos uma cadeia tipo diamante ou AB_2 , na presença de um campo magnético externo H . No nosso modelo, os sítios nodais são ocupados por spins Ising localizados, σ . Os sítios intersticiais da cadeia podem ser considerados como um único orbital s com um elétron por sítio. Aos elétrons desses sítios é permitido o salto (hopping) entre os dois sítios intersticiais, porém é proibido o salto para os sítios nodais. O “hopping” é restringido pelo Princípio de Exclusão de Pauli, ou seja, só ocorre quando os dois elétrons móveis têm spins opostos. A energia cinética associada com a mobilidade dos elétrons é representada pela amplitude de hopping t . Nós restringimos nosso estudo ao caso em que a repulsão Coulombiana entre os spins intersticiais não está presente. A inclusão desse termo favorece a localização dos spins dos sítios intersticiais.

Como podemos observar da figura 3.1, os elétrons dos sítios nodais interagem com os elétrons dos sítios intersticiais através das constantes de troca J_1 e J_2 , com $J_1 \neq J_2$, ou seja, o modelo considera o caso geral de anisotropia nas constantes de acoplamento. Nota-se que, quando os spins intersticiais são antiparalelos o salto entre esses sítios é permitido, o que é evidenciado pela amplitude de hopping t . Caso contrário, quando eles são paralelos, o salto não é permitido (como mostrado na terceira célula da cadeia).

Há seis possíveis configurações distintas para o par de elétrons móveis. Em duas delas os spins estão paralelos e, devido ao Princípio de Exclusão de Pauli, os mesmos permanecem localizados. Assim a energia de interação entre os elétrons dos sítios intersticiais com os spins Ising nodais, nessa configuração é:

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \quad (3.1)$$

onde σ_i e σ_{i+1} representam os spins Ising dos sítios nodais dos lados direito e esquerdo da

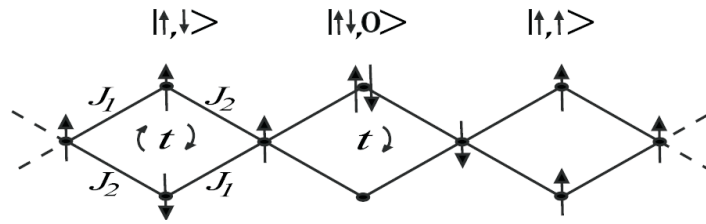


Figura 3.1: Representação do modelo da cadeia diamante com spins intersticiais móveis ou deslocalizados.

célula i , respectivamente.

Existem ainda quatro possibilidades nas quais os spins intersticiais estão antiparalelos uns com os outros. Se os elétrons intersticiais ocuparem o mesmo orbital, a energia de interação com os sítios nodais se cancela, ou seja,

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow\downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow\downarrow \rangle = 0 \quad (3.2)$$

e se os elétrons dos spins intersticiais forem antiparalelos, mas ocuparem sítios diferentes teremos:

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1}) \quad (3.3)$$

E por fim, os estados antiparalelos se misturam devido ao hopping entre os spins intersticiais. O Hamiltoniano de interação deve conter elementos fora da diagonal principal não nulos. Considerando o hopping de um único elétron, esses elementos são:

$$\langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle \uparrow\downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \quad (3.4)$$

$$\langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle 0, \uparrow\downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t \quad (3.5)$$

bem como seus complexos conjugados.

Podemos resumir os possíveis estados de energia dos spins intersticiais numa forma matricial. Note que acrescentamos o termo do campo externo atuando nesses spins e, assim:

| | $ \uparrow, \uparrow\rangle$ | $ \downarrow, \downarrow\rangle$ | $ \uparrow\downarrow, 0\rangle$ | $ \uparrow, \downarrow\rangle$ | $ 0, \uparrow\downarrow\rangle$ | $ \downarrow, \uparrow\rangle$ |
|----------------------------------|--|---|---------------------------------|---|---------------------------------|--|
| $\langle\uparrow, \uparrow $ | $-(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - 2H$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\langle\downarrow, \downarrow $ | 0 | $(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}) + 2H$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\langle\uparrow\downarrow, 0 $ | 0 | 0 | 0 | t | 0 | t |
| $\langle\uparrow, \downarrow $ | 0 | 0 | t | $-(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1})$ | t | 0 |
| $\langle 0, \uparrow\downarrow $ | 0 | 0 | 0 | t | 0 | t |
| $\langle\downarrow, \uparrow $ | 0 | 0 | t | 0 | t | $(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1})$ |

Na presença de um campo magnético externo H , o Hamiltoniano total pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{tot} = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2}H(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - H(S_{i,1} + S_{i,2}) \quad (3.6)$$

onde $S_i \pm 1$ e $S_{i+1} = \pm 1$, representam as orientações dos spins de cada elétron intersticial da célula i , H é o campo magnético externo e \mathcal{H}_i representa as interações entre os spins que formam a célula unitária. Como há termos fora da diagonal em \mathcal{H}_i , os estados estacionários são compostos pela superposição linear dos quatro estados com alinhamento antiparalelo dos spins intersticiais, em adição aos dois estados paralelos. No limite de grandes amplitudes de hopping, existe um favorecimento ao alinhamento antiparalelo entre os spins intersticiais.

3.3 Diagrama de Fases do Estado Fundamental.

Para obter os diagrama de fase do estado fundamental para o modelo descrito acima, nós diagonalizamos exatamente a matriz do Hamiltoniano total e obtivemos os autovalores e auto-estados como função do campo magnético externo H , das constantes de acoplamento J_1 e J_2 e da amplitude de hopping t .

Esses autovalores estão dispostos na tabela 3.1. Na primeira coluna estão os autovalores encontrados quando consideramos os spins nodais paralelos entre si e orientados na direção do campo H . Na coluna do meio os spins nodais são paralelos também, porém orientados na direção oposta ao campo H e na última coluna os spins nodais são antiparalelos.

Na tabela a seguir $\Delta J = J_1 - J_2$, ou seja, ΔJ é a diferença entre as constantes de acoplamento, onde assumimos, sem perda de generalidade que $J_1 > J_2$.

| | $\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$ | $\sigma_i = \sigma_{i+1} = -1$ | $\sigma_i = -\sigma_{i+1}$ |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| λ_1 | $4 J_1 - 2 \Delta J - 3H$ | $-4 J_1 + 2 \Delta J - H$ | $-2H$ |
| λ_2 | $-4 J_1 + 2 \Delta J + H$ | $4 J_1 - 2 \Delta J + 3H$ | $2H$ |
| λ_3 | $-H$ | H | 0 |
| λ_4 | $-H$ | H | 0 |
| λ_5 | $2t - H$ | $2t + H$ | $2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$ |
| λ_6 | $-2t - H$ | $-2t + H$ | $-2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$ |

Tabela 3.1: Autovalores da matriz do Hamiltoniano total dado na equação 3.6

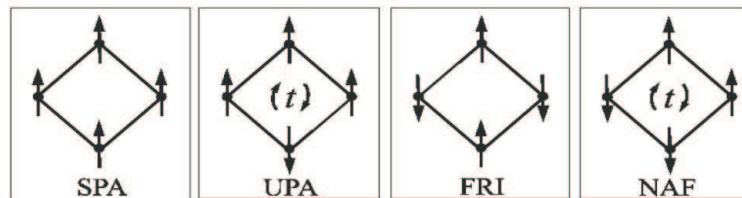


Figura 3.2: Configuração da célula unitária para os possíveis estados fundamentais.

Observa-se que o autovalor λ_6 corresponde ao auto-estado no qual o hopping do elétron entre os sítios intersticiais promove o menor nível de energia.

Então identificamos quatro possíveis estados fundamentais dependendo da relação entre os parâmetros do modelo (H, J_1, J_2 e t). Esses possíveis estados fundamentais estão mostrados na figura 3.2. Como podemos ver são eles: um estado paramagnético saturado (SPA), no qual todos os spins estão alinhados na direção do campo, um estado paramagnético não-saturado (UPA), com spins nodais alinhados com o campo e os spins intersticiais antiparalelos um com outro, um estado ferrimagnético (FRI), com spins intersticiais alinhados na direção do campo e os spins nodais alinhados na direção oposta, e por fim, um estado antiferromagnético nodal (NAF), com spins nodais numa seqüência antiparalela e os spins intersticiais antiparalelos entre si.

Da tabela 3.1, podemos ver que a energia de cada um desses possíveis estados é:

$$E_{SPA} = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H \quad (3.7)$$

$$E_{UPA} = -2t - H \quad (3.8)$$

$$E_{FRI} = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H \quad (3.9)$$

$$E_{NAF} = -2\sqrt{\Delta J^2 + t^2} \quad (3.10)$$

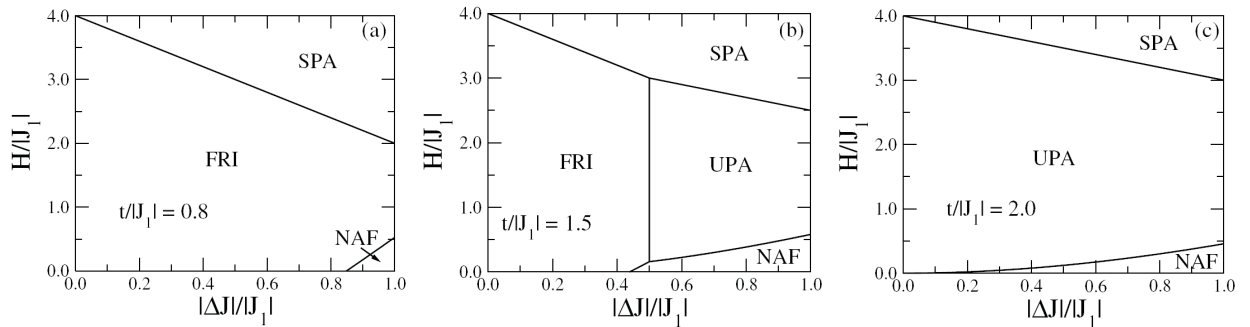


Figura 3.3: Diagrama de Fase, campo magnético H versus diferença entre constantes de troca, $\Delta J = J_1 - J_2$, para vários regimes. (a) $\frac{t}{|J_1|} \leq 1$; (b) $1 < \frac{t}{|J_1|} < 2$; (c) $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$

Por comparação entre esses possíveis valores de energia, plotamos o típico diagrama de fase no plano do campo magnético H versus diferença entre as constantes de acoplamento $|\Delta J|$, normalizados pela constante de troca $|J_1|$. Existem três regimes distintos a depender da razão entre a amplitude de hopping e a constante de troca J_1 , $\frac{t}{|J_1|}$ (ver figura 3.3).

Para $\frac{t}{|J_1|} \leq 1$ (ver figura 3.3(a)), o diagrama de fase exibe três fases. Na região de grandes campos magnéticos e baixa diferença entre constantes de troca, $|\Delta J|$, a fase paramagnética saturada (SPA) predomina, entretanto, à medida que o campo diminui há uma transição para a fase ferrimagnética (FRI). A linha de transição corresponde a $E_{SPA} = E_{FRI}$, isto é, $H = 4|J_1| - 2|\Delta J|$. Na região de pequenos campos e grandes $|\Delta J|$, o sistema passa para a fase antiferromagnética nodal, com a linha de transição dada pela condição $E_{FRI} = E_{NAF}$.

No regime em que $1 < \frac{t}{|J_1|} < 2$ (figura 3.3(b)), a fase ferrimagnética só é mais estável na região de pequeno ΔJ , ou melhor dizendo, se $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} < 2 - \frac{t}{|J_1|}$. Assim à medida que essa diferença entre as constantes de acoplamento aumenta, a fase paramagnética não saturada, UPA, torna-se predominante. Em baixos campos e grandes $|\Delta J|$, a fase NAF ainda permanece mais estável. Em campo zero, essa fase surge para $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} > 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{t}{|J_1|} \right)^2$, região na qual $E_{NAF} < E_{FRI}$.

A fase ferrimagnética, para $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$, já não é mais estável, independente do valor de ΔJ , como pode ser visto pela figura 3.3(c). Para campo nulo, o estado fundamental é sempre antiferromagnético nodal. À medida que o campo magnético aumenta, isto é, para $\frac{H}{|J_1|} > 2\sqrt{\left(\frac{|\Delta J|}{|J_1|}\right)^2 + \left(\frac{t}{|J_1|}\right)^2} - 2\frac{t}{|J_1|}$, o sistema passa para a fase paramagnética não-saturada. E para $\frac{H}{|J_1|} > 2 - \frac{|\Delta J|}{|J_1|} + \frac{t}{|J_1|}$, a fase paramagnética saturada torna-se a mais estável.

Na ausência da mobilidade dos spins intersticiais em cada célula da cadeia diamante, o sistema teria um único estado fundamental a campo magnético nulo. Tal estado seria o de ordenamento ferrimagnético (FRI). Entretanto, o hopping permitido aos spins intersticiais favorece um acoplamento antiferromagnético entre eles. Esse acoplamento antiferromagnético agindo com as constantes de troca dos spins nodais induz uma frustração, e como resultado um novo estado fundamental é possível, o estado antiferromagnético nodal (NAF). Por outro lado, em campos finitos, o hopping favorece ainda o surgimento de uma fase paramagnética não-saturada (UPA).

Um aspecto que merece ser destacado é o fato de que a fase antiferromagnética nodal tem magnetização por sítio nula, ao passo que as fases intermediárias, UPA e FRI, têm $1/3$ da magnetização por sítio. Isso favorece o surgimento de platôs em $1/3$ da magnetização de saturação, como veremos mais adiante.

Na próxima seção, apresentaremos a transformação Decoração-Iteração, técnica utilizada para determinar a função de partição do sistema e, conseqüentemente, toda a sua termodinâmica.

3.4 Transformação de Decoração-Iteração.

De um modo geral, um modelo decorado pode ser construído a partir de uma rede original qualquer, na qual um ou mais sítios são colocados sobre suas ligações. As funções de partição da rede original e da rede decorada são conectadas via uma transformação introduzida por Syosi [73]. Entretanto, a transformação proposta por Syosi não é a única. Existem várias transformações que conectam funções de partição dos modelos de Ising, como a transformação dual, transformação triângulo-estrela, etc.

A transformação dual foi introduzida por Kramers e Wannier (1941), para o modelo de Ising de uma rede quadrada, na qual as propriedades de simetria da função de partição são suficientes para localizar a temperatura crítica. Onsager deu uma visão topológica da transformação dual, o que possibilitou sua extensão para outras redes bi-dimensionais. Ele ainda introduziu a transformação triângulo-estrela que conecta a função de partição da rede triangular com a rede hexagonal (“honeycomb”), localizando o ponto crítico dessas redes com ajuda da transformação dual.

A transformação decoração-iteração foi introduzida por Syosi [73, 74], para encontrar a relação entre a função de partição da rede de Kagomé e da rede hexagonal. Através da transformação triângulo-estrela a rede hexagonal decorada era transformada numa rede Kagomé com interação efetiva entre os spins decoradores (ver figura 3.4). Porém, se ao invés da transformação triângulo-estrela, fosse feito o traço parcial sobre os spins decoradores, a rede hexagonal decorada era transformada numa rede hexagonal simples com

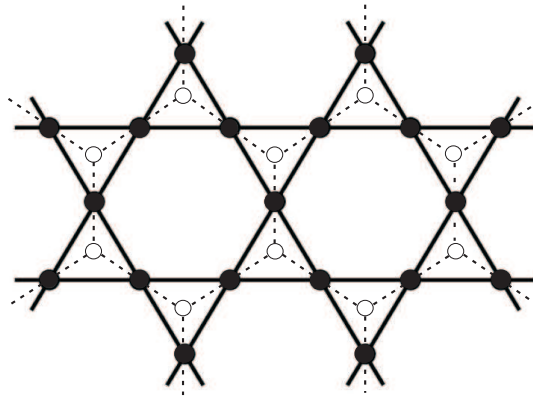


Figura 3.4: Rede de Kagomé (—, •) constituída a partir de uma rede hexagonal (○).

interação efetiva entre os spins localizados nos vértices. A essa transformação Syosi denominou *Transformação de Decoração-Iteração*.

Essa transformação foi generalizada para o caso de presença de campo magnético por Naya (1954) [75], conseguindo obter uma expressão para a magnetização espontânea da rede Kagomé. Fisher [76] generalizou a transformação de decoração-iteração para o caso em que o elemento decorador é um sistema físico qualquer. Esse método foi aplicado ao estudo de um sistema antiferromagnético para o qual a magnetização pode ser calculada exatamente, mesmo em presença de um campo magnético finito.

Desde então, os modelos decorados passaram a ser exaustivamente estudados para descrever vários tipos de sistemas magnéticos, incluindo sistemas com interações competitivas.

A transformação de decoração, que é freqüentemente utilizada nesses modelos, consiste na obtenção de parâmetros efetivos de interação (acoplamento e campo magnético efetivos) entre os spins da rede matriz, a partir do traço parcial sobre as variáveis decoradoras.

Considere um sistema qualquer, na presença de um campo magnético, e sobre cada ligação desse sistema vamos supor a existência de um sistema físico decorador, cuja configuração pode ser descrita por E_i (ver figura 3.5).

Sendo σ_1 e σ_2 os spins localizados nos vértices da ligação, então a energia desta configuração pode ser descrita por:

$$\mathcal{H}_i(\sigma_1, \sigma_2, H) = E_i(\sigma_1, \sigma_2, H) - H(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3.11)$$

Para obter a interação efetiva entre os spins σ_1 e σ_2 de maneira a ser independente do sistema físico decorador, impomos a igualdade entre os fatores de Boltzmann, ou seja,

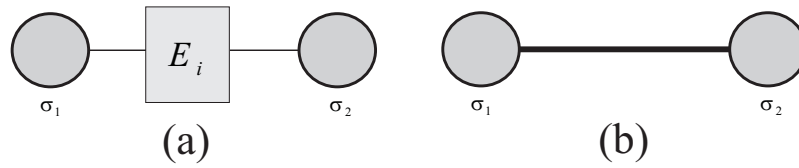


Figura 3.5: A esquerda uma ligação decorada e a direita uma ligação efetiva feita pela transformação de Decoração-Iteração.

$$A \exp [K_{eff} \sigma_1 \sigma_2 + L_1 \sigma_1 + L_2 \sigma_2] = \sum_i \exp \left[-\frac{H_i}{K_B T} \right] = F(\sigma_1, \sigma_2, H) \quad (3.12)$$

onde o somatório é feito sobre os graus de liberdade do sistema decorador, K_{eff} é o acoplamento efetivo e L_1 e L_2 são os campos efetivamente sentidos pelos spins localizados no vértice da ligação.

Combinando σ_1 e σ_2 de todas as maneiras possíveis, temos um sistema de equações a partir do qual podemos determinar o acoplamento efetivo entre os spins K_{eff} e os campos magnéticos L_1 e L_2 , efetivamente sentidos por σ_1 e σ_2 , respectivamente. Ou seja,

$$K_{eff} = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H) F(-1, -1, H)}{F(1, -1, H) F(-1, 1, H)} \right] \quad (3.13)$$

$$L_1 = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H) F(1, -1, H)}{F(-1, 1, H) F(-1, -1, H)} \right] \quad (3.14)$$

$$L_2 = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H) F(-1, 1, H)}{F(-1, -1, H) F(1, -1, H)} \right] \quad (3.15)$$

A é uma constante introduzida para manter a energia livre invariante e vale:

$$A = [F(1, 1, H) F(1, -1, H) F(-1, 1, H) F(-1, -1, H)]^{1/4} \quad (3.16)$$

No nosso modelo, também usamos a transformação decoração-iteração, onde a cadeia original é a cadeia de Ising e o elemento decorador são os spins intersticiais deslocados. A função de partição para o nosso modelo pode ser escrita como

$$Z(T, J_1, J_2, t, H) = A^N Z_{Ising}(T, J_{eff}, H_{eff}) \quad (3.17)$$

onde Z_{Ising} é a função de partição para o modelo de Ising unidimensional, N é o número de plaquetas da cadeia diamante e A , J_{eff} e H_{eff} são encontrados via traço parcial sobre

todos os possíveis estados dos spins intersticiais.

O traço parcial pode ser descrito da seguinte maneira:

$$\sum_k e^{-\beta\lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})} = A e^{\beta J_{eff} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \beta H_{eff} (\sigma_i + \sigma_{i+1})} \quad (3.18)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e $\lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ é o k -ésimo autovalor do Hamiltoniano com configuração dos spins nodais fixos. Esses autovalores são mostrados na tabela 3.1.

Resolvendo os sistema de equações, como estabelecido pela transformação de decoração, temos que o campo efetivo é dado por:

$$e^{2\beta H_{eff}} = \frac{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)}}{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)}} \quad (3.19)$$

Da tabela 3.1 percebe-se que se não houver campo externo, o campo efetivo será nulo devido a simetria entre os autovalores $\lambda_k(1,1)$ e $\lambda_k(-1,-1)$.

O acoplamento efetivo entre os spins nodais é:

$$e^{2\beta J_{eff}} = \frac{\left(\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)} \right)^{1/2}}{\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,-1)}} \quad (3.20)$$

A constante A , por sua vez é definida por:

$$A^2 = \left(\sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(-1,-1)} \right)^{1/2} \sum_k e^{-\beta\lambda_k(1,-1)} \quad (3.21)$$

Uma vez calculados os termos efetivos então podemos escrever a função de partição do nosso modelo como:

$$Z(T, J_1, J_2, t, H) = \left\{ A \left[e^{k_{eff}} \cosh h_{eff} + \left[e^{2k_{eff}} \cosh^2 h_{eff} - 2 \sinh(2k_{eff}) \right]^{1/2} \right] \right\}^N \quad (3.22)$$

onde a função de partição do Modelo de Ising 1-D (eq. 2.11), foi utilizada. $k_{eff} = \beta J_{eff}$ e $h_{eff} = \beta H_{eff}$.

De posse da função de partição, toda a termodinâmica do sistema pode então ser estudada. Nas próximas seções descreveremos as quantidades termodinâmicas encontradas e também alguns fenômenos que aparecem nesse sistema (cadeia tipo diamante com spins intersticiais deslocalizados), como platôs na magnetização e estrutura de picos duplos nas funções respostas.

3.5 Propriedades Termodinâmicas do Modelo.

Nessa seção, nós apresentaremos o comportamento das principais quantidades termodinâmicas, demonstrando assim a competição entre os possíveis estados fundamentais do modelo de cadeia diamante distorcida aqui apresentado. Consideramos ainda condições periódicas de contorno, e como usual, as funções termodinâmicas são definidas da seguinte forma:

Energia livre de Helmholtz

$$f(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{3N} \ln Z(T, H) \quad (3.23)$$

Magnetização

$$m = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T \quad (3.24)$$

Susceptibilidade Magnética

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T \quad (3.25)$$

Energia Interna

$$u = -\frac{1}{3N} \left(\frac{\partial \ln Z(T, H)}{\partial \beta} \right)_H \quad (3.26)$$

Calor Específico

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H \quad (3.27)$$

Entropia

$$S = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_H \quad (3.28)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta, $Z(T, H)$ é a função de partição do modelo (equação 3.22), encontrada via transformação de decoração-iteração. Todas as grandezas acima são definidas por spin. As derivadas necessárias para obtenção das funções termodinâmicas acima foram feitas utilizando o software Maple 7.

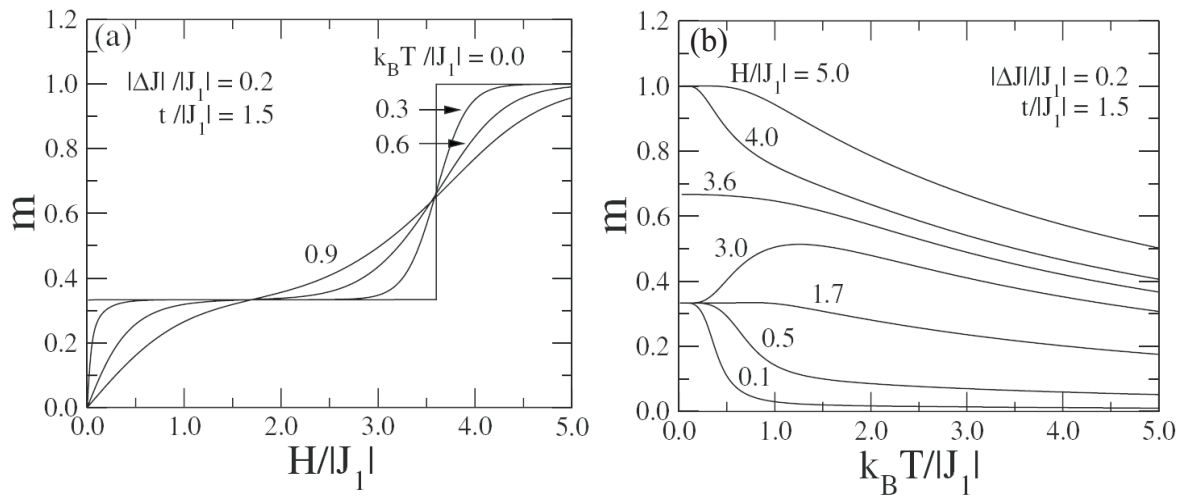


Figura 3.6: (a) Magnetização por spin versus campo magnético e (b) Magnetização por spin versus temperatura para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$.

3.5.1 Magnetização

A análise da curva da magnetização versus campo magnético para vários valores da amplitude de hopping t e da variação das constantes de troca, $|\Delta J| = |J_1 - J_2|$, mostrou a presença de um platô em $1/3$ da magnetização de saturação. Nessa secção vamos nos deter a duas situações ilustrativas. Em ambas as situações vamos considerar $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$, pois nessa situação o diagrama de fase (ver figura 3.3(b)) apresenta os quatro possíveis estados fundamentais, sendo, portanto, mais rico.

Na figura 3.6(a), mostramos a dependência da magnetização com o campo externo numa região onde o estado fundamental a campo nulo é ferrimagnético ($\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$) e cuja magnetização por sítio é igual a $1/3$ da magnetização de saturação. Por isso a magnetização a campo nulo é $m = \frac{1}{3}m_s$.

Quando um campo é aplicado, os spins nodais tendem a se alinhar no sentido do campo. O estado FRI ainda persiste até um campo crítico, H_c , acima do qual o estado paramagnético saturado passa a ser o estado mais estável.

O valor desse campo crítico é encontrado comparando as energias dos estados ferrimagnético e paramagnético saturado, dessa forma,

$$\frac{H_c}{|J_1|} = 4 - 2\frac{|\Delta J|}{|J_1|} \quad (3.29)$$

Para o conjunto de parâmetros dessa figura, temos que $\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$.

No zero absoluto $T = 0$, a curva da magnetização é descontínua na transição

sinalizando uma transição de fase de primeira ordem. Em temperaturas finitas, as flutuações térmicas arredondam essas descontinuidades, embora o platô ainda exista, apesar de diminuir a sua largura. Em altas temperaturas o platô gradualmente desaparece.

Na figura 3.6 (b) temos a dependência da magnetização com a temperatura para vários valores do campo magnético. Ao observar esse gráfico vemos claramente os dois regimes correspondentes as fases FRI ($H < H_c$), cuja magnetização é $1/3$ de m_s , e a fase saturada SPA ($H > H_c$). Vemos ainda que para $\frac{H}{|J_1|} < 1.7$, a magnetização, decresce rapidamente com o aumento da temperatura. Na região onde $1.7 < \frac{H}{|J_1|} < 3.6$, primeiro a magnetização aumenta e depois cai lentamente com a temperatura. Para $\frac{H}{|J_1|} > 3.6$, a magnetização decresce com o acréscimo da temperatura. Exatamente no campo crítico, isto é, $\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$, a magnetização na temperatura zero é igual a $2/3$, pois as fases SPA e FRI tornam-se degeneradas.

A figura 3.7 (a) mostra a dependência da magnetização com o campo magnético para um grupo de parâmetros no qual o estado fundamental a campo nulo é a fase antiferromagnética nodal, NAF (ver diagrama de fase, figura 3.3(b)). Nesse estado a magnetização por sítio é nula, por isso a curva começa com magnetização zero.

À medida que o campo aumenta os spins nodais tendem a se alinhar no sentido do campo e, assim, o estado fundamental exibe uma transição para a fase paramagnética não-saturada ,UPA, que apresenta magnetização $m = \frac{1}{3}m_s$. Essa transição ocorre num campo crítico, $H_{c,1}$.

Essa fase possui uma analogia com o mecanismo de formação do platô tipo *B*, discutido no capítulo anterior e proposto por Okamoto e colaboradores (2003) [61]. Devido à natureza Ising dos spins nodais do nosso modelo, o mecanismo de formação do platô tipo *A* de uma cadeia diamante distorcida de Heisenberg não pode ser realizado.

Uma segunda transição de fase ocorre num segundo campo crítico, $H_{c,2}$, acima do qual a fase paramagnética saturada SPA torna-se mais estável, pois agora o campo tende a alinhar também os spins dos sítios intersticiais. Portanto, o platô em $1/3$ da magnetização é restrito a região compreendida entre os campos críticos $H_{c,1}$ e $H_{c,2}$. Os valores desses campos, da mesma forma que fizemos anteriormente, podem ser determinados também pela comparação entre as energias dos possíveis estados fundamentais, o que nos fornece,

$$\frac{H_{c,1}}{|J_1|} = -2\frac{t}{|J_1|} + 2\sqrt{\left(\frac{\Delta J}{|J_1|}\right)^2 + \left(\frac{t}{|J_1|}\right)^2} \quad (3.30)$$

e

$$\frac{H_{c,2}}{|J_1|} = 2 - \frac{\Delta J}{|J_1|} + \frac{t}{|J_1|} \quad (3.31)$$

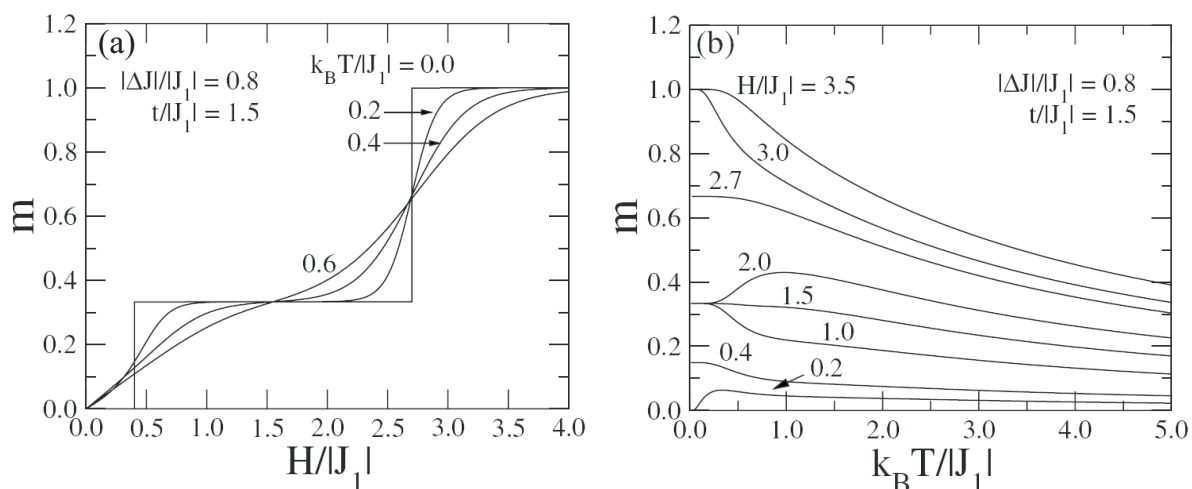


Figura 3.7: (a) Magnetização por spin versus campo magnético e (b) Magnetização por spin versus temperatura para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$.

Para o conjunto de parâmetro dessa figura ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$), temos que $\frac{H_{c,1}}{|J_1|} = 0.4$ e $\frac{H_{c,2}}{|J_1|} = 2.7$

Observe que há três regimes distintos: um com magnetização nula, $\frac{H}{|J_1|} < 0.4$, outro com $1/3$ da magnetização de saturação, $0.4 < \frac{H}{|J_1|} < 2.7$ e o último com magnetização saturada a temperatura zero, $\frac{H}{|J_1|} > 2.7$

Do mesmo modo, em $T = 0$, a curva da magnetização versus campo externo é descontínua e a medida que a temperatura aumenta essa descontinuidade vai sendo arredondada e, assim, o platô vai diminuindo gradativamente, devido as flutuações térmicas.

Na figura 3.7(b), temos magnetização por sítio versus temperatura. No campo crítico inferior, a magnetização a temperatura nula é $\frac{\sqrt{5}}{15}$, devido a degenerescência dos estados NAF e UPA. Esse valor está de acordo com a magnetização por célula de uma cadeia Ising antiferromagnética na presença de um campo magnético. Nesse ponto, o estado fundamental é macroscopicamente degenerado com todas configurações de spins nodais tendo mesma energia, exceto aquelas cujos spins vizinhos nodais apontam na direção oposta ao campo [77, 78]. Os cálculos realizados para obtenção deste valor estão melhor detalhados no apêndice A. No campo crítico superior, a magnetização na temperatura nula é igual a $2/3$, devido à degenerescência dos estados UPA e SPA.

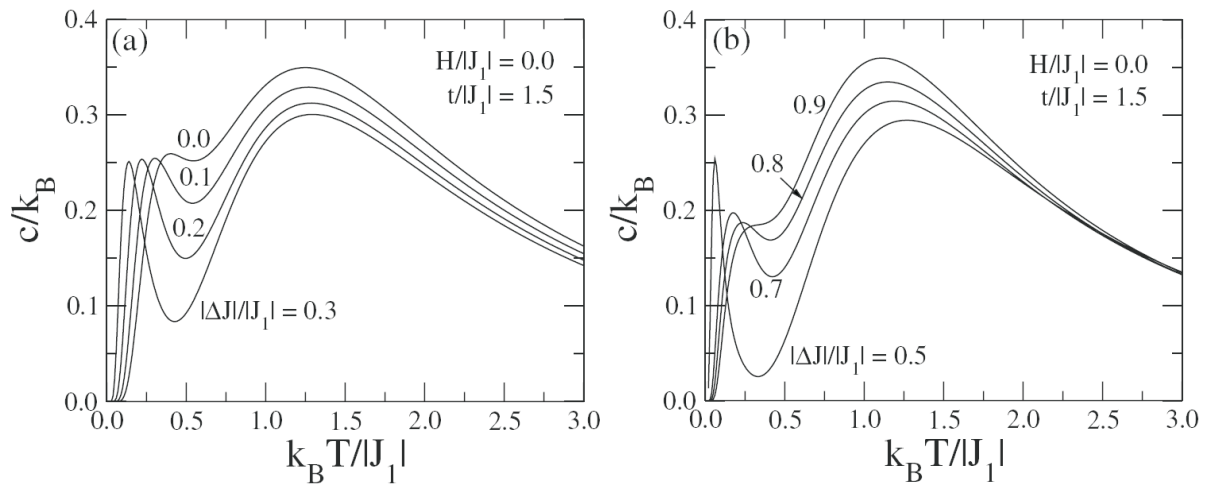


Figura 3.8: Calor específico versus temperatura para campo magnético nulo. (a) FRI é o estado fundamental. (b) NAF é o estado fundamental a campo nulo.

3.5.2 Calor Específico e Susceptibilidade Magnética.

Como vimos, na ausência de campo magnético, há dois possíveis estados fundamentais dependendo do valor da diferença entre as constantes de troca e da amplitude de hopping. Esses estados são NAF e UPA.

Na figura 3.8, apresentamos a dependência do calor específico com a temperatura na ausência do campo magnético, para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$. Em (a), o estado fundamental é ferrimagnético, enquanto em (b) o estado fundamental é antiferromagnético nodal. Note que a curva do calor específico desenvolve uma estrutura de duplo pico, que reflete a competição entre os possíveis estados fundamentais. O pico principal está relacionado com a correlação, tipo dímero, entre os spins dos sítios nodais com os spins intersticiais, satisfazendo o maior acoplamento J_1 . Essas correlações são comuns em ambos os estados fundamentais. Entretanto, quando a temperatura diminui os dímeros tornam-se correlacionados e essa correlação é de natureza distinta nas fases NAF e FRI. A temperatura típica para o desenvolvimento dessa correlação adicional é da ordem da diferença de energia destes estados, isto é, $E_{FRI} - E_{NAF}$. Nessa temperatura, um segundo pico no calor específico aparece sinalizando um último ordenamento de spin.

Ainda observando a figura 3.8, percebemos que na região em que o estado fundamental é o ferrimagnético, $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} < 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{t}{|J_1|} \right)^2 = 0.4375$ (figura 3.8 (a)), a altura do pico em baixas temperaturas permanece praticamente inalterada com o acréscimo de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$

Por outro lado na região em que o estado fundamental é antiferromagnético nodal, $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} > 0.4375$ (figura 3.8 (b)), a medida que a diferença entre as constantes de acopla-

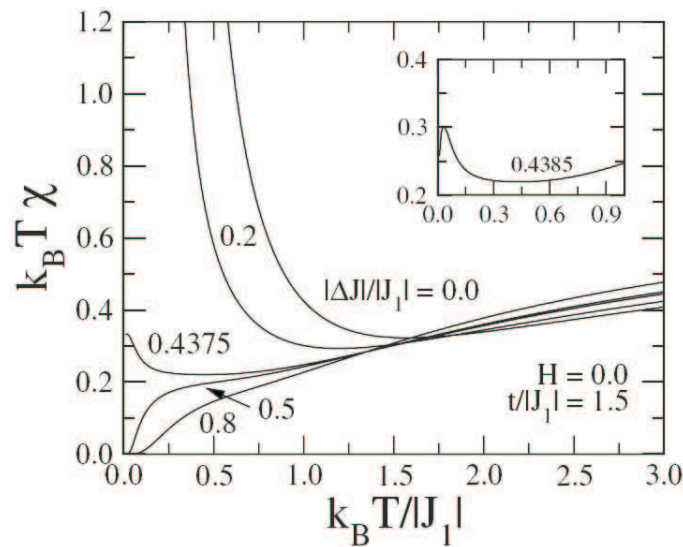


Figura 3.9: Dependência da $k_B T \chi$ com a temperatura, na ausência de campo magnético para diferentes valores de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$.

mento diminui o pico secundário torna-se mais estreito, deslocando-se para regiões de temperaturas ainda menores.

A susceptibilidade do modelo também foi analisada. No gráfico 3.9 temos a dependência de $k_B T \chi$ com a temperatura, onde também constatamos a sinais de competição entre as fases FRI e NAF.

Para pequenos valores de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$, mínimos são observados na curva $k_B T \chi$, característico de regiões ferrimagnéticas.

Quando a diferença entre as constantes de acoplamento atingir o valor crítico, $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.4375$, que separa as fases FRI e NAF em $T = 0$, então a $k_B T \chi$ alcança $1/3$ do valor assintótico em altas temperaturas, devido a degenerescência.

Abaixo desse ponto crítico, $k_B T \chi$ anula-se quando $T \rightarrow 0$, o que demonstra um caráter antiferromagnético presente nessa região. O fato da dependência de $k_B T \chi$ com a temperatura não ser monotônica indica que há competição entre os possíveis estados fundamentais.

No detalhe temos um valor de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$ bem próximo do valor crítico, para o qual o caráter antiferromagnético é evidente.

Na próxima seção apresentaremos uma breve análise da dependência da constante de acoplamento efetiva e do campo magnético efetivo com o campo externo.

3.6 Estudo da dependência de J_{eff} e H_{eff} com o campo magnético externo H

Definimos a constante de acoplamento efetiva, J_{eff} , como a interação entre os spins nodais mediada pelos spins intersticiais, nos quais é permitido o hopping entre os sítios internos.

Da transformação decoração-iteração, anteriormente explicada, temos que o campo magnético efetivo e o acoplamento efetivo podem ser descritos pelas equações abaixo.

$$H_{eff} = H + \frac{1}{2\beta} \ln A - \frac{1}{2\beta} \ln B \quad (3.32)$$

$$J_{eff} = \frac{1}{4\beta} \ln A + \frac{1}{4\beta} \ln B - \frac{1}{2\beta} \ln C \quad (3.33)$$

onde,

$$A = e^{-\beta(4|J_1|-2|\Delta J|-2H)} + e^{-\beta(-4|J_1|+2|\Delta J|+2H)} + 2 + 2 \cosh(2\beta t) \quad (3.34)$$

$$B = e^{-\beta(-4|J_1|+2|\Delta J|-2H)} + e^{-\beta(4|J_1|-2|\Delta J|+2H)} + 2 + 2 \cosh(2\beta t) \quad (3.35)$$

$$C = 2 + 2 \cosh(2\beta H) + 2 \cosh(2\beta \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}) \quad (3.36)$$

Nota-se a partir das equações acima que tanto a constante de acoplamento efetiva quanto o campo efetivo possuem complexa dependência com os parâmetros ΔJ , J_1 , e t . No intuito de facilitar a análise dessas grandezas, mostramos na figura 3.10 um diagrama de fase (campo versus diferença entre as constantes de troca), no qual o comportamento da constante de exchange efetiva é descrito.

Como pode ser observado na figura 3.10, na região de pequenos campos magnéticos e para valores baixos e altos de $|\Delta J|$, a constante de acoplamento efetiva permanece constante. Para valores intermediários de campo, inicialmente o J_{eff} aumenta linearmente com o campo externo até atingir um valor limite, que varia a depender do valor de $|\Delta J|$, quando então o J_{eff} começa a diminuir com o campo indo a zero no limite paramagnético saturado.

A tabela 3.2 resume o comportamento de J_{eff} e também de H_{eff} em $T = 0$ para cada região dentro da fase FRI. A obtenção dessas equações está detalhada no apêndice B.

Nas figuras 3.11(a) e (b), temos a dependência de H_{eff} e J_{eff} com o campo magnético externo, para um conjunto de parâmetros no qual o estado fundamental é o FRI.

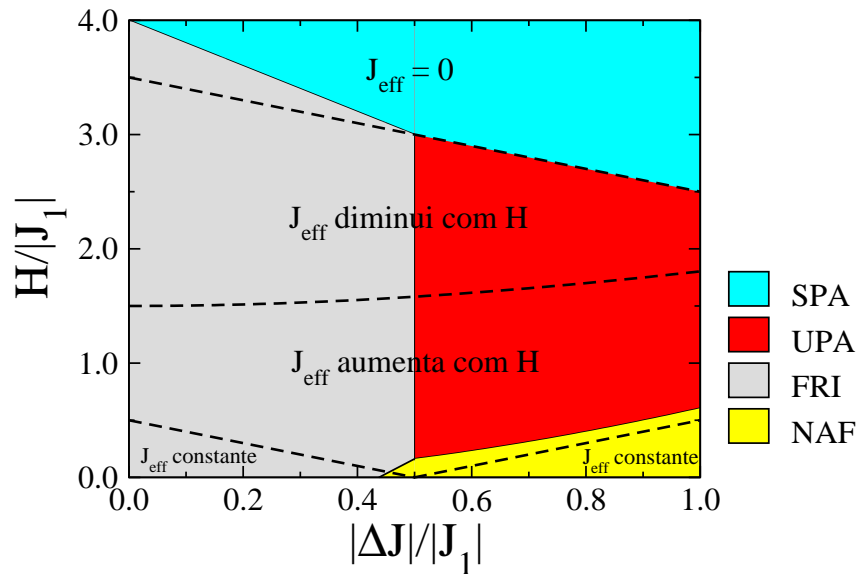


Figura 3.10: Diagrama de fase para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$. Nesse diagrama mostramos o comportamento da constante de acoplamento efetiva dentro dos possíveis estados de menor energia.

| Limite do campo externo | Constante de acoplamento efetiva | Campo efetivo |
|---|--|---------------------------------------|
| $H < 2 J_1 - \Delta J - t$ | $J_{eff} = 2 J_1 - \Delta J - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$ | $H_{eff} = -H$ |
| $2 J_1 - \Delta J - t < H < \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$ | $J_{eff} = J_1 + \frac{t}{2} - \frac{ \Delta J }{2} - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} + \frac{H}{2}$ | $H_{eff} = t - 2 J_1 + \Delta J $ |
| $\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} < H < 2 J_1 - \Delta J + t$ | $J_{eff} = J_1 + \frac{t}{2} - \frac{ \Delta J }{2} - \frac{H}{2}$ | $H_{eff} = t - 2 J_1 + \Delta J $ |
| $H > 2 J_1 - \Delta J + t$ | $J_{eff} = 0$ | $H_{eff} = -4 J_1 + 2 \Delta J + H$ |

Tabela 3.2: Comportamento da constante de acoplamento efetiva e campo magnético efetivo para o regime em que o estado fundamental é o FRI.

A análise que faremos em seguida é válida para $T = 0$.

Na primeira região temos que a diferença de energia necessária para alinhar os spins nodais com o campo, leva a um campo efetivo linearmente dependente do campo externo. Assim para campos $\frac{H}{|J_1|} < 0.3$, o campo efetivo H_{eff} tem valores negativos, o que mostra que os spins nodais estão alinhados no sentido oposto ao do campo externo, conforme o estado fundamental FRI.

Ainda nessa região observamos que J_{eff} é independente do campo externo e igual a $J_{eff} = 0.286$. Isso porque a medida que o campo externo aumenta, a contribuição do

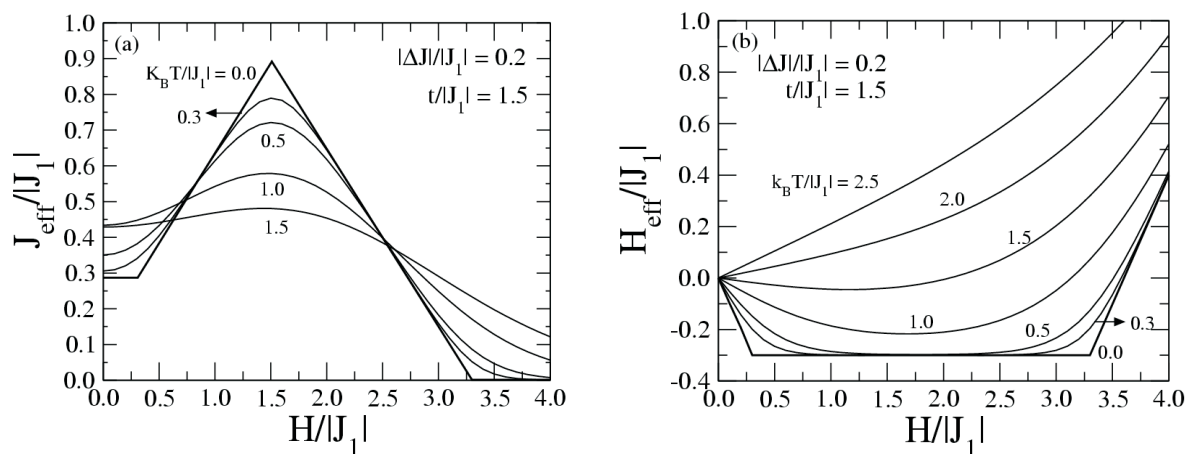


Figura 3.11: Em (a) Constante de acoplamento efetivo J_{eff} e em (b) campo magnético efetivo H_{eff} em função do campo magnético numa região onde o estado fundamental é FRI $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$ e $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$.

campo externo para a energia das configurações dos spins nodais está concentrada apenas na diferença de energia dos estados com spins nodais paralelos e assim J_{eff} permanece constante.

Para $0.3 < \frac{H}{|J_1|} < 3.3$, o campo efetivo é independente do campo externo, pois as configurações nas quais os spins são paralelos têm a mesma dependência com H . Nessa região, $H_{eff} = -0.3$, o valor negativo indica que o estado fundamental ainda é o FRI. Por outro lado, a J_{eff} possui uma grande dependência com o campo externo. Para $0.3 < \frac{H}{|J_1|} < 1.51$, J_{eff} aumenta linearmente com o campo até atingir um valor máximo de aproximadamente 0.89, quando então começa a diminuir linearmente com o campo.

Para $H > 2|J_1| - |\Delta J| + t > 3.3$, o campo efetivo aumenta linearmente com o campo, mudando de sinal no campo crítico $\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$, onde ocorre a transição para o estado SPA. O campo efetivo passa a ter valores positivos já que os spins nodais agora estão alinhados paralelamente com o campo externo. Na transição H_{eff} e J_{eff} se anulam.

A constante de acoplamento efetivo se anula para campos superiores a 3.3, pois nessa região os spins intersticiais possuem sempre a mesma orientação simulando apenas um efeito de campo local que será sentido pelos spins nodais.

Em temperaturas finitas os efeitos descritos acima são menos dramáticos. Por exemplo, a largura do platô que se forma da curva do H_{eff} diminui e somente em temperaturas menores do que $\frac{K_B T}{|J_1|} \approx 2$, este se torna negativo, ou seja, H_{eff} aponta no sentido contrário a H .

No limite em que a diferença entre as constantes de acoplamento torna-se maior,

| Limite do campo externo | Constante de acoplamento efetiva | Campo efetivo |
|---|--|---------------------------------------|
| $H < t + \Delta J - 2 J_1 $ | $J_{eff} = t - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$ | $H_{eff} = H$ |
| $t + \Delta J - 2 J_1 < H < \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$ | $J_{eff} = J_1 + \frac{t}{2} - \frac{ \Delta J }{2} - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} + \frac{H}{2}$ | $H_{eff} = t - 2 J_1 + \Delta J $ |
| $\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} < H < 2 J_1 - \Delta J + t$ | $J_{eff} = J_1 + \frac{t}{2} - \frac{ \Delta J }{2} - \frac{H}{2}$ | $H_{eff} = t - 2 J_1 + \Delta J $ |
| $H > t + 2 J_1 - \Delta J $ | $J_{eff} = 0$ | $H_{eff} = -4 J_1 + 2 \Delta J + H$ |

Tabela 3.3: Comportamento da constante de acoplamento efetiva e campo magnético efetivo para o regime em que o estado fundamental é o NAF.

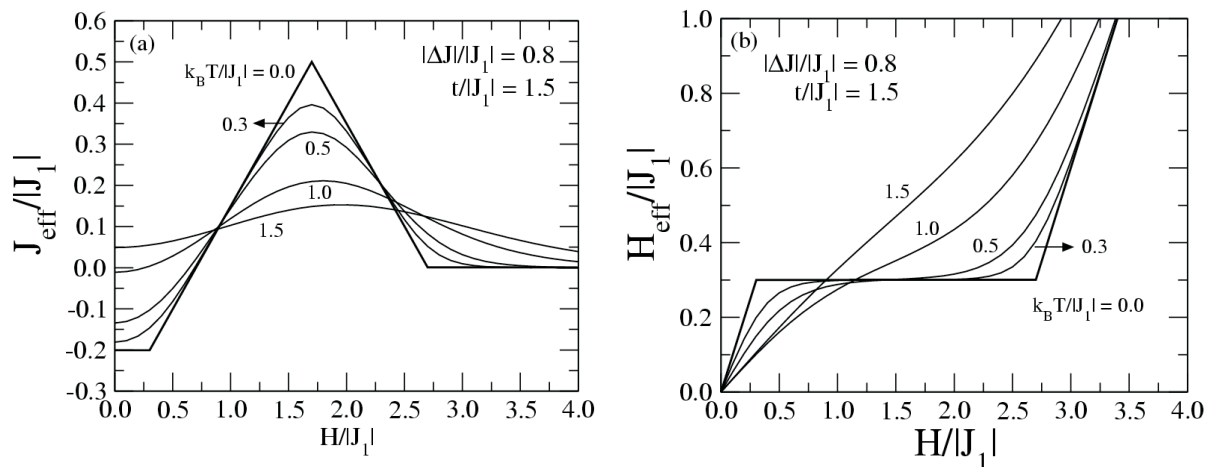


Figura 3.12: Em (a) Constante de acoplamento efetivo J_{eff} e em (b) campo magnético efetivo H_{eff} em função do campo magnético numa região onde o estado fundamental é NAF $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$ e $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$.

o estado fundamental é o NAF. Para essa fase o comportamento do J_{eff} e do H_{eff} são resumidos na tabela 3.3.

Nas figuras 3.12(a) e (b), temos a dependência de H_{eff} e J_{eff} com o campo magnético externo, para um conjunto de parâmetros no qual o estado fundamental é o NAF ($|\Delta J|/|J_1| = 0.8$ e $t/|J_1| = 1.5$). A análise que faremos em seguida é válida para $T = 0$.

Nesse estado, para $\frac{H}{|J_1|} < 0.3$ a constante de acoplamento efetivo possui um valor constante e negativo, $J_{eff} = -0.20$, visto que os spins nodais estão antiparalelos entre si. Nessa região a energia necessária para inverter um dos spins nodais leva a um campo efetivo linearmente dependente do campo externo.

Para $0.3 < \frac{H}{|J_1|} < 2.7$, o campo efetivo tem um valor constante e positivo, $H_{eff} = 0.3$. Esse valor constante é explicado pelo fato de que nessa região as energias das configurações com spins nodais paralelos entre si, alinhados ou não com o campo, possuem a mesma dependência com H . Ou seja, invertendo os spins nodais, o acoplamento antiferromagnético entre esses e os spins intersticiais faz com que um dos spins internos também seja invertido, o que acaba contrabalanceando o efeito de inversão dos spins nodais e assim o H_{eff} fica constante.

Nesse regime de H , a constante de troca efetiva pode ter dois comportamentos distintos. Para $0.3 < \frac{H}{|J_1|} < 1.7$, J_{eff} aumenta linearmente com o campo. No campo crítico $\frac{H_{c,1}}{|J_1|} = 0.4$, correspondente à transição entre os estados NAF e UPA, $J_{eff} = -0.15$, ou seja, somente quando a constante de acoplamento efetiva atinge esse valor é que os spins nodais conseguem se alinhar no sentido do campo externo. J_{eff} continua aumentando até atingir o valor máximo de 0.5 quando então começa a diminuir com o campo, também linearmente, indo a zero no segundo campo crítico, $\frac{H_{c,2}}{|J_1|} = 2.7$, onde ocorre a transição para o estado paramagnético saturado.

Da mesma forma que no caso anterior, em temperaturas finitas esses efeitos são menos dramáticos.

Na próxima seção discutiremos a curva da desmagnetização adiabática em conexão com o efeito magnetocalórico e também a dependência da taxa de resfriamento com o campo e a temperatura. Veremos que é possível atrelar essa taxa aos diferentes regimes de comportamento de H_{eff} e J_{eff} .

3.7 Efeito Magnetocalórico

Como vimos anteriormente, os magnetos frustrados são grandes candidatos a materiais magnético-ativos a serem utilizados no processo de refrigeração magnética. As razões para isso já foram discutidas no capítulo anterior, sendo a principal delas o aumento da entropia magnética nas proximidades do ponto de transição entre os possíveis estados fundamentais que esses materiais apresentam.

Nessa seção apresentaremos a curva da desmagnetização adiabática, bem como a taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento. Para essa última grandeza mostraremos sua dependência com o campo magnético externo e também com a temperatura. Como foi feito nas últimas seções escolhemos parâmetros nos quais o estado fundamental pode ser ferrimagnético (FRI) ou antiferromagnético nodal (NAF).

Na figura 3.13, analisamos o fenômeno da desmagnetização adiabática através do gráfico da temperatura versus campo externo, onde as linhas são curvas de entropia constante. Em (a), o estado fundamental é o FRI, por isso só há um campo crítico em

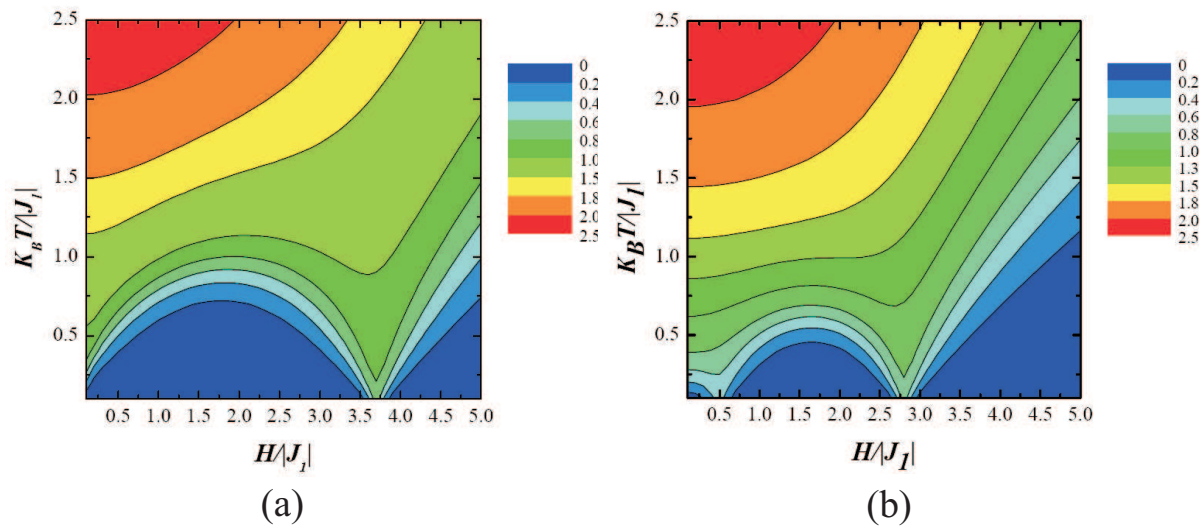


Figura 3.13: Curva da desmagnetização adiabática na qual o estado fundamental é FRI em (a) e NAF em (b).

$\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$. Ao contrário, em (b) o estado fundamental a campo nulo é o NAF, motivo pelo qual há dois campos críticos que se referem à transição para o estado UPA, seguida de uma outra transição para o estado paramagnético saturado, SPA.

Observe que em ambos os casos a maior variação na temperatura adiabática ocorre nas vizinhanças dos campos crítico, como já previsto pela literatura [52, 79]. Ou seja, a maior taxa de resfriamento é obtida no limite superior do campo crítico ao passo que se diminuirmos o campo a partir do valor crítico teremos o maior aquecimento. É esse duplo comportamento nas vizinhanças do campo crítico que favorece o uso desses materiais como substâncias magnético-ativas. Além disso, nota-se que a temperatura zero só é atingida, nas proximidades do campo crítico e para valores de entropia menores ou iguais ao da entropia residual, isto é, $S_{res} = \ln 2 \approx 0.69$.

Na figura 3.13 (a), cujo estado fundamental é o FRI, observamos ao escolher umas das linhas adiabáticas (entropia constante) que inicialmente o aumento do campo faz com que a temperatura se eleve, contudo na vizinhança de $H \approx 1.5$ esse comportamento muda, isto é, a partir daí o aumento do campo faz a temperatura cair até as proximidades do campo crítico. Note que esse valor onde o comportamento da linha adiabática muda é equivalente ao valor no qual o comportamento de J_{eff} também se altera (ver figura 3.11(a)).

Quando o estado fundamental é NAF (figura 3.13(b)), vemos que para pequenos campos a temperatura varia muito pouco até o primeiro campo crítico. A partir de então há um aumento da temperatura com o campo até $H = 1.7$, quando a temperatura começa

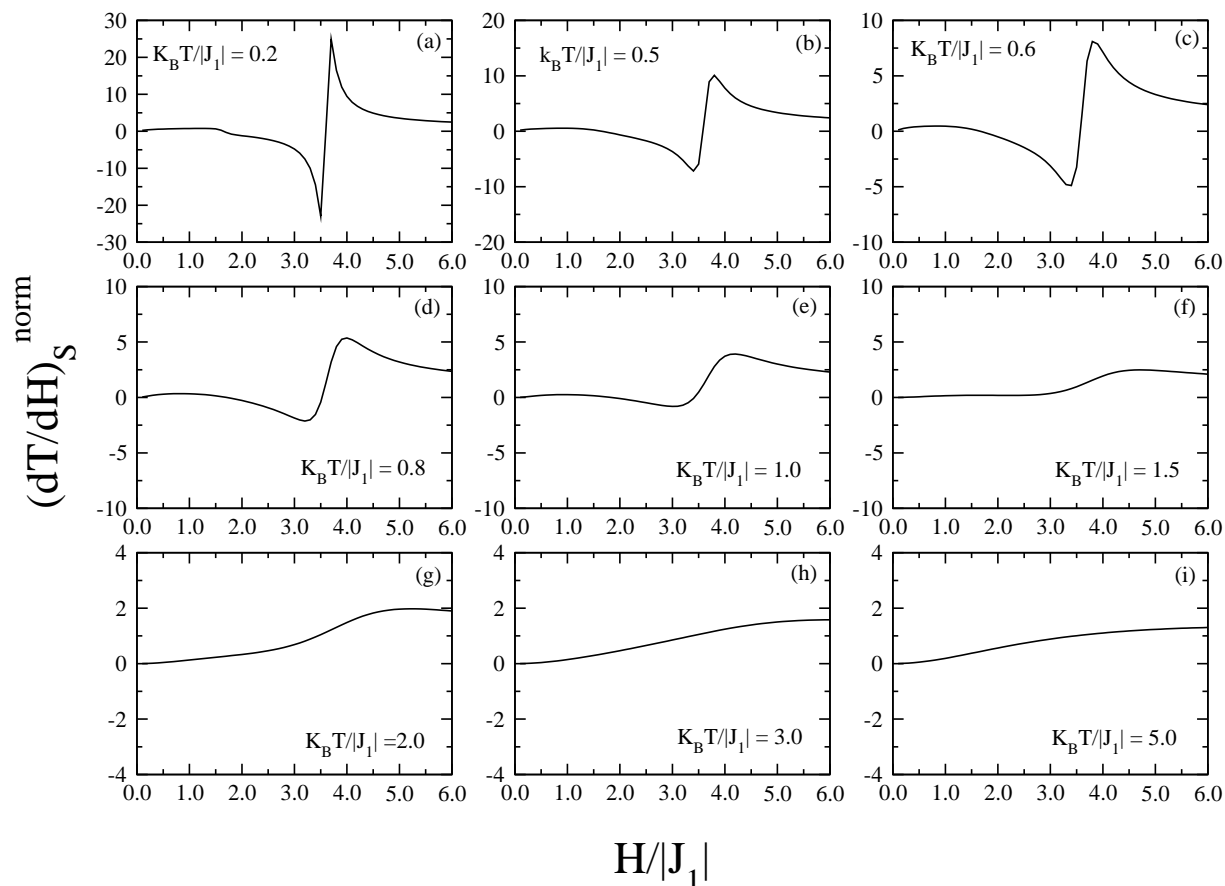


Figura 3.14: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é FRI ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$).

a diminuir até o segundo valor crítico. Após esse valor o aumento no campo aumenta a temperatura. Mais um vez observamos que a mudança no comportamento da variação da temperatura adiabática ocorre aproximadamente no mesmo valor de campo que ocorre a mudança do comportamento de J_{eff} (ver figura 3.12 (a))

Em seguida temos os gráficos da taxa magnetocalórica normalizada para o mesmo conjunto de parâmetros anteriores. Na figura 3.14 o estado fundamental é FRI e na figura 3.15 é NAF.

Na figura 3.14 temos apenas um campo crítico correspondente à transição entre as fases FRI e SPA. Nas proximidades desse campo ocorre a maior variação na taxa de resfriamento. Para temperaturas pequenas, se diminuirmos o campo externo a partir do valor crítico temos que a taxa é inicialmente negativa, o que indica que o magneto aquece durante a desmagnetização. A medida que a temperatura aumenta essa variação da taxa

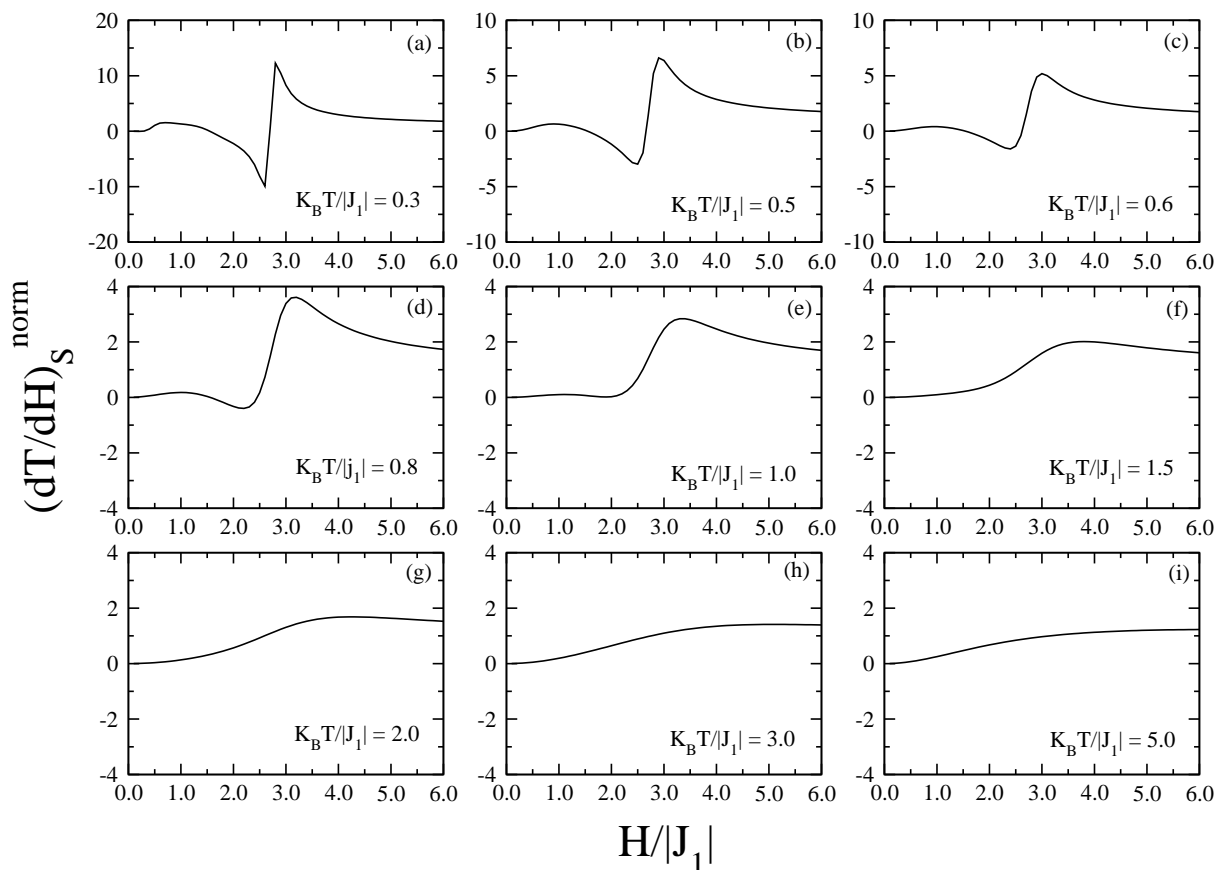


Figura 3.15: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é NAF ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$).

de resfriamento nas vizinhanças do campo crítico vai diminuindo tornando-se da ordem da taxa magnetocalórica do paramagneto, $(\frac{\partial T}{\partial H})_S^T = \frac{T}{H}$. Em altas temperaturas, a taxa magnetocalórica tende ao limite paramagnético para campos intensos. Por outro lado, em campos fracos, o acoplamento efetivo ferromagnético entre os spins nodais reduz a entropia e, portanto, a taxa de resfriamento diminui.

Na figura 3.15, observamos comportamento análogo, ressaltando apenas que nesse caso há dois campos críticos em virtude das transições entre os estados NAF para UPA e de UPA para SPA. No entanto, em temperaturas baixas, a taxa magnetocalórica normalizada é muito pequena na região do campo crítico menor. Isso indica que materiais que são descritos por esse modelo não são bons materiais magnético-ativos para aquela faixa de campo.

Em princípio qualquer material que apresente grande variação na entropia magnética (e temperatura) tem potencial para ser uma substância magnético-ativa, porém

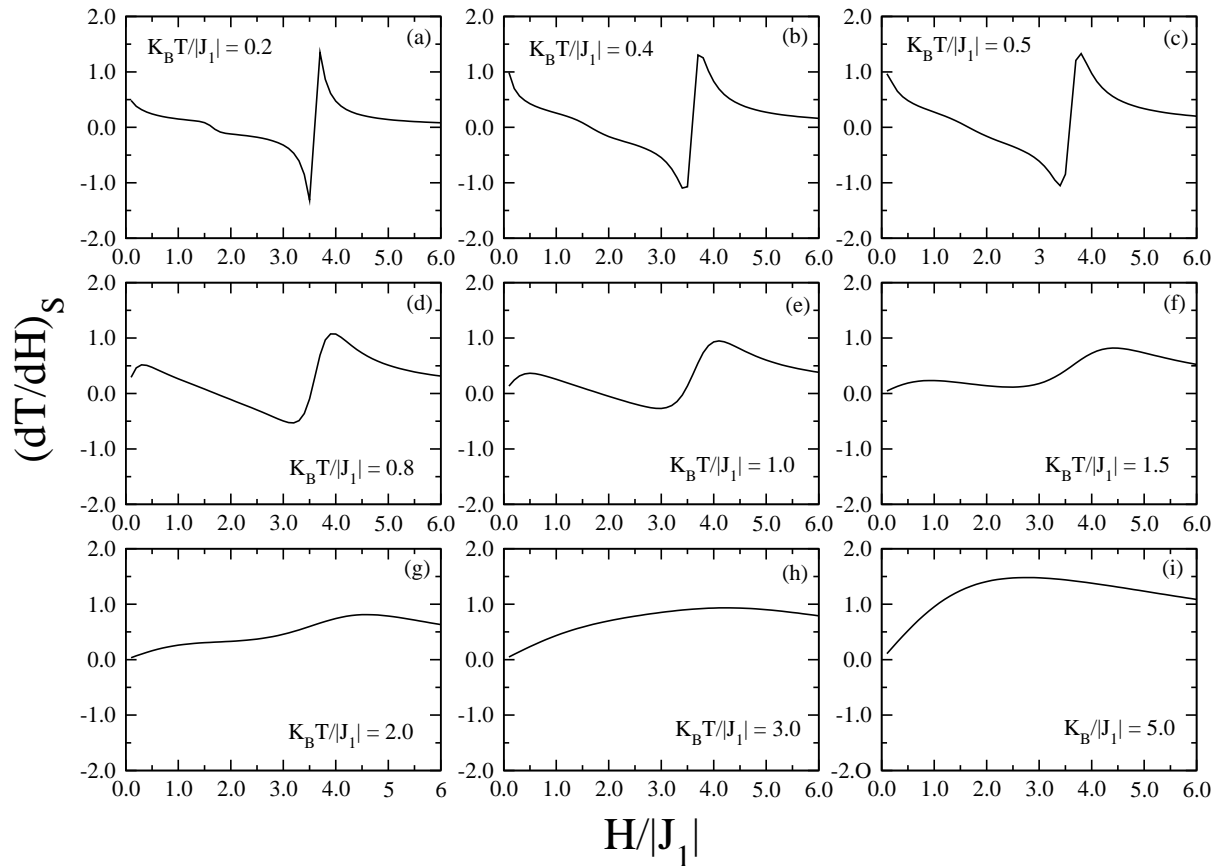


Figura 3.16: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento não-normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é FRI ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$)

esse material só permite o resfriamento em uma faixa de temperatura bem definida. Assim, um refrigerador magnético só funcionará na faixa de temperatura dos refrigeradores convencionais se o material apresentar uma grande variação de entropia magnética (e de temperatura) na faixa próxima de zero grau Celsius (273 K)[80].

As figuras 3.16 e 3.17 mostram a taxa magnetocalórica não-normalizada para o mesmo conjunto de parâmetros. Note que, como já era de se esperar, as maiores variações na taxa magnetocalórica surgem nas vizinhanças dos campos críticos.

Na figura 3.17, observamos que a taxa magnetocalórica para o primeiro campo crítico está mais evidente, embora esse valor seja muito pequeno comparado ao do paramagneto, razão pela qual ele não se torna evidente no gráfico normalizado. À medida que a temperatura aumenta, as flutuações térmicas acabam reduzindo drasticamente esse efeito.

Analisamos ainda a dependência da taxa magnetocalórica normalizada com a temperatura. Nas figuras 3.18 e 3.19 temos uma série de gráficos que mostram o comporta-

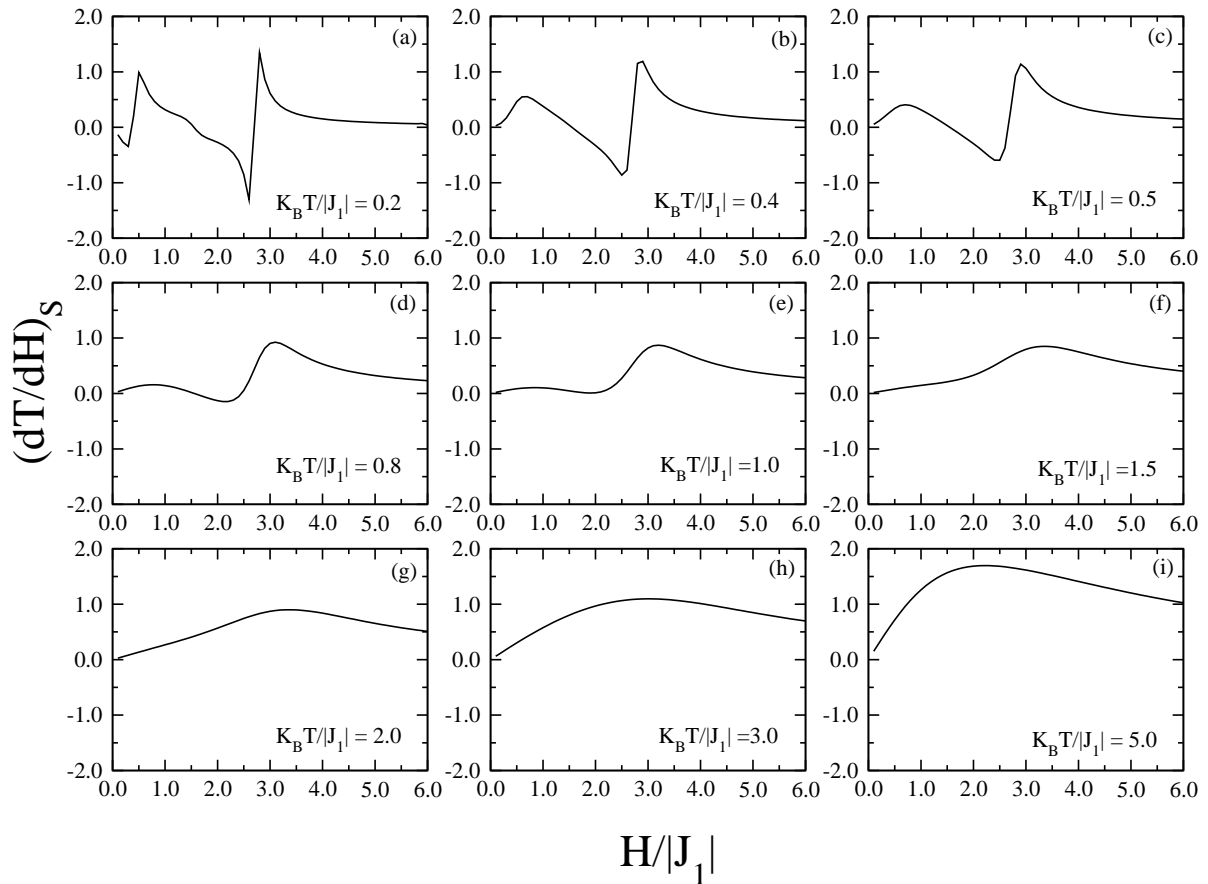


Figura 3.17: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento não-normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é NAF ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$).

mento de $(\frac{\partial T}{\partial H})_S^{norm}$ com a temperatura para vários campos. Mais uma vez, lembremo-nos que na figura 3.18 o estado fundamental a campo nulo é o FRI enquanto que na figura 3.19 o estado é o NAF.

Na figura 3.18, vemos que para baixos campos a taxa de resfriamento diminui com o aumento da temperatura, pois, como se observa na figura 3.11(a), o acoplamento efetivo cresce com a temperatura o que reduz a entropia residual. Esta dependência do acoplamento efetivo com a temperatura é invertida em torno do meio do platô ($H/|J_1| \simeq 1.5$), o que se reflete na inversão da dependência da taxa magnetocalórica com a temperatura. Para um campo ligeiramente abaixo do campo crítico $\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$, temos uma grande taxa de aquecimento (taxa magnetocalórica negativa), enquanto ligeiramente acima do campo crítico temos uma alta taxa de resfriamento para temperaturas menores ou da ordem de $k_B T/|J_1| = 1$. Isso possibilita a aplicação de materiais com essas características no

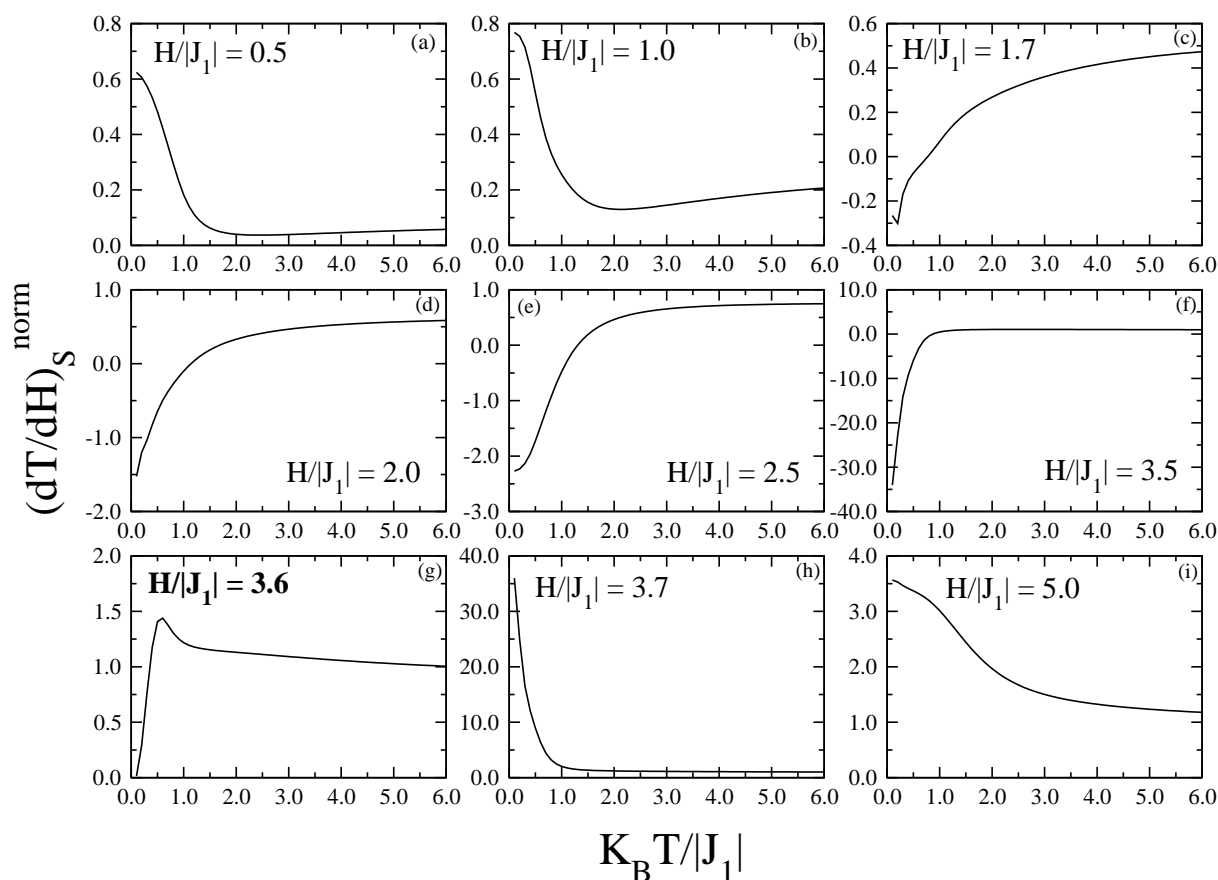


Figura 3.18: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função da temperatura. O estado fundamental a campo nulo é FRI ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$).

processo de resfriamento magnético, onde o ciclo descrito no capítulo I deve ser realizado.

Para o caso em que o estado fundamental é o NAF, figura 3.19, temos um comportamento análogo. Para campos pequenos a taxa de resfriamento também é pequena. Para campos intensos, a taxa magnetocalórica aproxima-se daquela dos paramagnetos. Taxas relativamente altas são observadas nas vizinhanças dos campos críticos, especialmente em baixas temperaturas. Este efeito é mais pronunciado no segundo campo crítico. Isso explica porque a variação da taxa magnetocalórica para o primeiro campo crítico ser tão pouco evidente na curva 3.15. Para campos intensos a taxa de resfriamento aproxima-se novamente daquela de materiais paramagnéticos, particularmente em altas temperaturas.

Vale ressaltar novamente que o material escolhido como substância magnética só permite o resfriamento eficiente em torno dos campos críticos e temperaturas da ordem de $|J_1|/k_B$. Pecharsky et al [24] realizaram um estudo experimental e determinaram as temperaturas nas quais alguns compostos exibem um maior EMC como por exemplo,

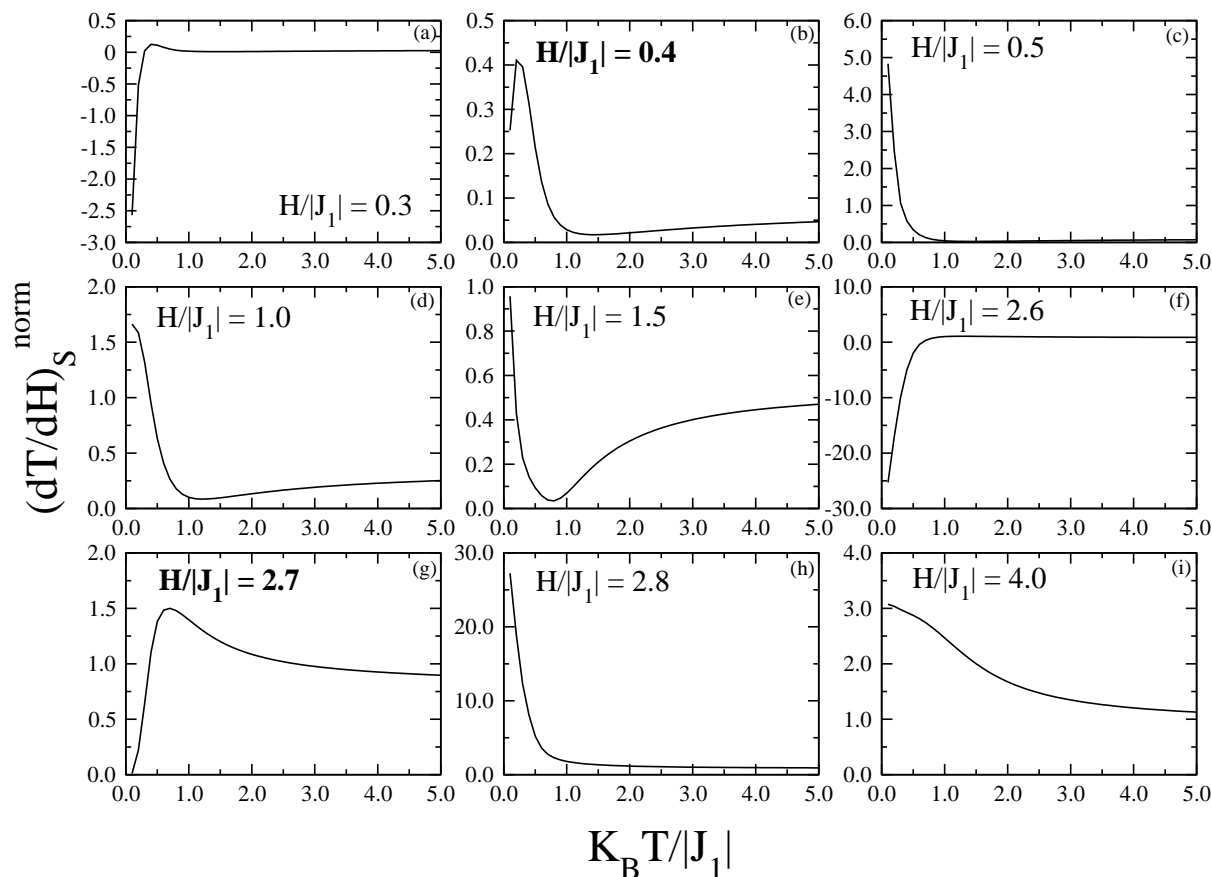


Figura 3.19: Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função da temperatura. O estado fundamental a campo nulo é NAF ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$).

para o ErAgGa essa temperatura é em torno de 7K, para DyAl₂ é 60K. Para o composto GD₅(Si₂Ge₂), a equipe do laboratório de Ames da Universidade Estadual de Iowa nos Estados Unidos, encontraram um efeito magnetocalórico gigante numa temperatura de 276K(3°C).

Assim, finalizamos nosso estudo sobre uma cadeia com topologia diamante, na qual os spins nodais são localizados e do tipo Ising, enquanto os spins intersticiais são deslocalizados. Esse grau de liberdade permitida entre os sítios internos, associado ao acoplamento dos spins intersticiais com os spins nodais produz uma frustração que induz o aparecimento de fenômenos interessantes, como os platôs na magnetização e elevadas taxas de resfriamento adiabático. Alguns dos resultados mostrados para este modelo são apresentados num artigo recentemente publicado [81]. Tal artigo está em anexo.

No próximo capítulo faremos um resumo geral sobre os principais resultados obtidos, bem como algumas perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, introduzimos um modelo de cadeia de spin contendo spins localizados e deslocalizados. Nosso modelo consiste de uma seqüência de células unitárias, cujo formato é um losango. Esse tipo de cadeia é conhecido na literatura como cadeia diamante. Os vértices da célula unitária são ocupados por spins tipo Ising localizados, enquanto que nos sítios internos estão dois spins deslocalizados. Para esses spins dos sítios intersticiais é permitido o “hopping” de um sítio para outro, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Consideramos ainda o caso anisotrópico das constantes de exchange e nos restringimos aqui ao caso em que a repulsão Coulombiana nos sítios intersticiais não é considerada.

Se a mobilidade dos spins intersticiais não estivesse presente teríamos um sistema sem frustração, onde um único estado fundamental possível seria o estado ferrimagnético. Entretanto, o “hopping” induz uma ordenação local de energia, favorecendo um acoplamento antiferromagnético entre os spins intersticiais. Esse “hopping” associado com as constantes de exchange com os spins nodais induz uma frustração. Como resultado, na ausência de campo magnético externo, temos um novo estado fundamental possível, chamado estado antiferromagnético nodal que possui magnetização nula. Em campos finitos, o termo cinético favorece ainda o surgimento de uma fase paramagnética não-saturada que, assim como a fase ferrimagnética, possui magnetização igual a $1/3$ do valor de saturação.

O procedimento que usamos no estudo de tal modelo foi a diagonalização exata do Hamiltoniano que descreve o sistema para obter os auto-estados de energia e assim detalhar o diagrama de fase. Constatamos que para pequenos valores da amplitude de “hopping” t o diagrama de fase apresenta as fases ferrimagnética (FRI), antiferromagnética nodal (NAF) e paramagnética saturada (SSP). À medida que o hopping aumenta a fase paramagnética saturada vai se tornando mais estável em campos finitos e para valores $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$ a fase FRI é então totalmente suprimida, enquanto que a campo nulo a fase NAF se torna a única

estável.

Usando a transformação Decoração-Iteração determinamos a função de partição do modelo e, portanto, toda a termodinâmica do sistema. Em particular, mostramos que um hopping finito favorece o aparecimento de um platô em $1/3$ da magnetização de saturação na curva da magnetização versus campo. Esse aspecto reflete a competição existente entre os possíveis estados fundamentais introduzidos pela frustração. Em temperaturas finitas a largura do platô vai diminuindo, devido às flutuações térmicas. Além disso, a curva da magnetização para diferentes temperaturas cruza num único ponto em baixas temperaturas, o que sinaliza a mudança de ordem magnética.

A dependência da magnetização com a temperatura para diferentes campos externos mostra regimes de magnetização nula, $1/3$ e magnetização de saturação. Para valores de campos magnéticos correspondentes às extremidades do platô, a magnetização em $T \rightarrow 0$ mostra valores intermediários por causa da natureza degenerada dos estados fundamentais.

Nas curvas do calor específico versus temperatura na ausência do campo externo, nota-se uma estrutura de duplos picos, o que reflete a competição entre dos dois possíveis estados fundamentais. Nós analisamos ainda a dependência da susceptibilidade com a temperatura, onde sinais de competição entre esses estados também são evidentes.

O estudo da constante de acoplamento efetiva J_{eff} e do campo efetivo, H_{eff} entre os spins nodais revela a natureza competitiva entre os estados fundamentais. Isso é mostrado pela complexa dependência dessas grandezas com os parâmetros do Hamiltoniano.

Por fim, fizemos um estudo do efeito magnetocalórico do modelo por meio da análise da curva da temperatura versus campo, para linhas de entropia constante (linhas adiabáticas), e da taxa de resfriamento ou taxa magnetocalórica, normalizada e não-normalizada. Pudemos observar que a maior taxa de resfriamento ocorre quando diminuimos o campo nas proximidades dos valores críticos (valores de campo que representam a transição entre os possíveis estados fundamentais). Por outro lado, se o campo externo for reduzido a partir do valor crítico teremos então a maior taxa de aquecimento. Assim, próximo a esses campos temos um duplo comportamento do sistema. Materiais que apresentam tal comportamento, como o Azurite, são candidatos a serem utilizados em processos de refrigeração magnética.

Frustrações cineticamente induzidas são esperadas em modelos com geometrias mais complexas. Para uma extensão do modelo atual pode-se incluir o hopping quântico entre os spins de células vizinhas. Entretanto uma solução exata para quantidades termodinâmicas não seria possível. Além disso, uma extensão para o caso em que os spins nodais localizados fossem do tipo Heisenberg não poderia ser resolvida pelo mapeamento exato via transformação decoração-iteração. Nesses casos, deve-se recorrer a métodos numéri-

cos para estudo de sistemas finitos ou técnicas de Grupo de Renormalização de Matriz Densidade. Não podemos deixar de mencionar como possível desdobramento futuro desse trabalho os efeitos causados pela inclusão do termo de repulsão Coulombiana, que favorece a localização dos spins intersticiais.

Assim, esperamos que o presente trabalho estimule o estudo da ocorrência de fenômenos magnéticos interessantes como platô na magnetização e efeito magnetocalórico em outros sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade com potenciais aplicações tecnológicas.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Weiss, J. Phys. **6**, 661 (1907).
- [2] E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).
- [3] L. Néel, Ann. Phys (Paris) **3**, 137 (1948).
- [4] L. Néel, Ann. Phys (Paris) **17**, 5 (1932); J. Phys. Radium **3**, 160 (1932); Ann. Phys (Paris) **5**, 232 (1936).
- [5] L. Néel, Proc. Roy. Soc. **65**, 869 (1952).
- [6] M. N. Baibichi, J. M. Broto, A. Fert., F. Nguyen Van Dau e F. Pitroff, Phys. Rev. Lett. **21**, 2472 (1988).
- [7] G. Bisnasc, P. Grünberg, F. Saurenbach e W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [8] R. A. de Grott, F. M. Mueller, P. G. van Engen e K. H. J. Buschou, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [9] W. Heisenberg, Z. Physik **38**, 411(1926); Z. Physik **49**, 619 (1928).
- [10] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A123**,714 (1929).
- [11] W. Pauli, Z. Physik **41**, 81 (1927).
- [12] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, 2ª ed., Edusp: São Paulo (2005).
- [13] L. Néel, C. R. Acad. Sci.(Paris) **203**,304 (1936).
- [14] J.H.Van Vleck, J.Chem. Phys. **9**, 85 (1941).
- [15] P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 705 (1950).
- [16] C.G. Shull, W. A. Strauser e E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).

-
- [17] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Editora Guanabara Dois S. A.: Rio de Janeiro (1978).
- [18] H. Koinuma, Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, Xiao-Juan Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki e Shin-Ya Koshihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1204 (2001).
- [19] E. Warburg, *Ann. Phys.* **13**, 141 (1881).
- [20] P. Debye, *Ann. Phys.* **81**, 1154 (1926).
- [21] W. F. Giaque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1864 (1927).
- [22] W. F. Giaque e D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [23] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47**, 3673 (1976).
- [24] V.K. Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. A. O. Perharsky e A. M. Tishin, *Phys. Rev. B* **64**, 144406 (2001).
- [25] V.K. Pecharsky e K.A.Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997); *Appl. Phys.* **70**, 3299 (1997).
- [26] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikhgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin e L. A. Tyurin, *Cryogenics* **32**,867 (1992).
- [27] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, S. A. Nikitin, L. A. Tyurin e A. K. Dovletov, *J. Appl. Phys.* **79**, 1689 (1996).
- [28] V.K. Perharsky e K.A.Gschneidner Jr. *J. Magn. Magn. Matter* **200**, 44 (1999).
- [29] S. Gama, A. A. Coelho, A. dos Camos, A. M. G. Carvalho e F. C. G. Gandra, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [30] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. M. G. Carvalho e S. Gama, *Phys. Rev. B* **71**, 054410 (2005).
- [31] J. Stephenson, *Canadian J. of Phys.* **48**, 1724 (1970).
- [32] S. Redner, *J. of Stat. Phys* 25, n° 1, 15 (1981).
- [33] H. Falk, *Phys. A* **100**, 625 (1980).

-
- [34] R. J. V. dos Santos, S. Coutinho e J. R. L. de Almeida, J. Appl. Phys. A. Math Gen. **19**, 3049 (1986).
- [35] D. Beltran, E. Escrivá e M. Drillon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **78**, 1773 (1982).
- [36] M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran e R. Georges, Chemical Phys **79**, 449 (1983).
- [37] J. Seiden, J. Phys. Lett. **44**, 947 (1983).
- [38] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **A117**, 610 (1928).
- [39] R. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 447 (1936).
- [40] H. A. Kramers e G. H. Wannier, Phys. Rev. **60**, 252 (1941).
- [41] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 261 (1944).
- [42] G. F. Newell e E. W. Montroll, Rev. Mod. Phys **25**, 353 (1953).
- [43] N. D. Mermin e H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [44] R. B. Griffiths, Phys. Rev. **133**, A768 (1964).
- [45] F.D.M. Haldane, Phys. Lett. **93 A**, 466 (1983); Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- [46] T. Sakai e M. Takahashi, Phys. Rev. B **43**, 13383 (1991).
- [47] F. H. Meisner, I. A. Sergienko, A. E. Feiguin e E. R. Dagotto, Phys. Ver. B **75**, 064413 (2007).
- [48] G. E. Granroth, M. W. Meisel, M. Chaparala, Th. Jolicoeur, B. H. Ward e D. R. Talhan, Phys. Rev. Lett. **77**, 1616 (1996).
- [49] V. R. Ohanyan e N. S. Ananikian, Phys. Lett. A **307**, 76 (2003).
- [50] J. Strecka e M. Jascur, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 4519 (2003).
- [51] C. Vitoriano, M. D. Coutinho-Filho e E. P. Raposo, J. Phys.: Condens. Matter **35**, 9049 (2002).
- [52] L. Canová, J. Strecka e M. Jascur, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 4967 (2006).
- [53] H. H. Fu, K. L. Yao e Z. L. Liu, J. Magn. Magn. Matter **305**, 253 (2006).

-
- [54] H. Sakamatsu, K. Ohamatsu, K. Sugiyama, T. Sakaribara, M. Motokawa e M. Date, *Solid State Comum* **40**, 241 (1981).
- [55] H. Nojiri, Y. Tokunaga e M. Motokawa, *J. Phys. (Paris)* **49** Suppl. C8, 1459 (1988).
- [56] T. Inami, Y. Ajiro e T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn* **65**, 2374 (1996).
- [57] Y. Narumi, M. Hagiwara, R. Sato, K. Kindo, H. Nakano e M. Takahashi, *Physical B* **246-247**, 509 (1998).
- [58] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai e H. Otha, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005).
- [59] K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 2359 (1994).
- [60] M. Oshikawa, M. Yamanaka e I. Affleck, *Phys. Rev. Lett* **78**, 1984 (1996)
- [61] K. Okamoto, T. Tonegawa e M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5979 (2003).
- [62] B. Gu, G. Su e S. Gao, *Phys. Rev. B* **73**, 134427 (2006).
- [63] M. Jascur, J. Strecka, M. Hagiwara, K. Minani, Y. Narumi e K. Kindo, *Phys. Rev. B* **72** 024459 (2005).
- [64] K. Takano, K. Kubo e H. Sakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6405 (1996).
- [65] K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi e M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10485 (1999).
- [66] T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi e M. Kaburagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 332 (2000).
- [67] T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi e M. Kaburagi, *J. Phys. Chem. Solids.* **62**, 125 (2001).
- [68] K. Totsuka, *Phys. Rev. B* **57**, 3454 (1998).
- [69] H. H. Fu, K. L. Yao e Z. L. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 104454 (2006).
- [70] M. E. Zhitomirsky, *Phys. Rev. B* **67**, 104421 (2003).
- [71] B. Schnaidt, P. Thalmeier e N. Shannon, *Phys. Rev. B* **76**, 125113 (2007).
- [72] J. Schnack, R. Schmidt e J. Richter, *Phys. Rev. B* **76**, 054413 (2007).

-
- [73] I. Syozi, Prog. Theor. Phys. **6**, 306 (1951).
- [74] I. Syozi, *Phase Transition and Critical Phenomena*, editado por C. Domb e M. S. Green (Academic, New York, 1972), Vol. 1.
- [75] S. Naya, Prog. Theor. Phys. **11**, 53 (1954).
- [76] M. E. Fischer, Phys. Rev. **113** n°4, 969 (1959).
- [77] C. Domb, Adv. Phys. **9**, 149 (1960).
- [78] A. A. Ovchinnikov, D. V. Dmitriev, V. Y. Krivnov e V. O. Cheranovski, Phys. Rev. B **68**, 214406 (2003).
- [79] M. E. Zhitomirsky e A. Honecker, J. Stat. Math.: Theor. Exp., P07012 (2004).
- [80] P. J. von Ranke, Ciência Hoje 26 n° 155, 34 (1999).
- [81] M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura e M. L. Lyra, Phys. Rev. B 77, 024402 (2008).

Apêndice A

A.1 Magnetização do Modelo de Ising Antiferromagnético 1-D em $T = 0$

Seja o modelo de uma cadeia de Ising antiferromagnética dada pelo hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = \sum S_n^z S_{n+1}^z - h_z \sum S_n^z \quad (\text{A.1})$$

Para $h_z < 1$, estado fundamental é antiferromagnético. Em $h_z = 1$ uma transição para o estado fundamental ferromagnético ocorre. Esse é o também chamado ponto multicrítico [78]. Nesse ponto o estado fundamental do hamiltoniano acima é macroscopicamente degenerado com todas as configurações de spins, exceto aquelas em que dois spins vizinhos apontam na direção oposta ao campo, possuem a mesma energia.

Assim para o cálculo da magnetização no antiferro degenerado em $T = 0$, devemos considerar uma cadeia onde qualquer configuração é possível, desde que se um spin apontar no sentido oposto ao campo (down), o seu vizinho necessariamente apontará no sentido do campo (up). Deste modo, teremos uma estrutura de spins up misturados com dímeros conforme figura A.1.

Seja N o número total de spins, m o número de spins up livres e $\frac{N-m}{2}$ o número de dímeros. Então o número de estados acessíveis do sistema é dado por:

$$\Omega(m) = \frac{\left(m + \frac{N-m}{2}\right)!}{m! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \quad (\text{A.2})$$

tomando o $\ln \Omega(m)$, isto é,

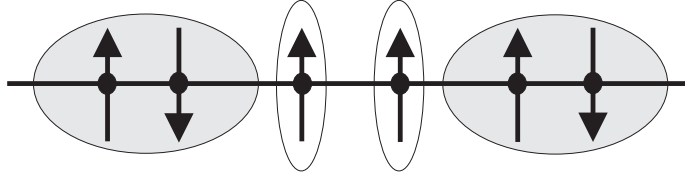


Figura A.1: Cadeia antiferromagnética degenerada. Note que toda vez que surge um spin down, o seu vizinho será up. As elipses escuras mostram os dímeros com magnetização nula, enquanto que as elipses claras mostram os spins up. Esses spins up tem uma magnetização m^*

$$\ln \Omega(m) = \ln \left[\frac{\left(m + \frac{N-m}{2}\right)!}{m! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \right] = \ln \left(m + \frac{N-m}{2}\right)! - \ln m! - \ln \left(\frac{N-m}{2}\right)! \quad (\text{A.3})$$

Usando a série assintótica de Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n + O(\ln n) \quad (\text{A.4})$$

onde os termos da ordem de $\ln n$ desaparecem no limite termodinâmico. No equilíbrio o valor da magnetização, que é proporcional ao número de spins “up”, implica num máximo em $\Omega(m)$. Assim derivando a equação anterior em relação a m , temos

$$\left. \frac{d \ln \Omega(m)}{dm} \right|_{m^*} = \frac{d \ln \left(m + \frac{N-m}{2}\right)!}{dm} - \frac{d \ln m!}{dm} - \frac{d \ln \left(\frac{N-m}{2}\right)!}{dm} \quad (\text{A.5})$$

$$\left. \frac{d \ln \Omega(m)}{dm} \right|_{m^*} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N+m}{2}\right) - \ln m + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N-m}{2}\right) \quad (\text{A.6})$$

Por fim da condição de máximo

$$\left. \frac{d \ln \Omega(m)}{dm} \right|_{m^*} = 0 \quad (\text{A.7})$$

temos que a magnetização para o antiferro degenerado em $T = 0$ é:

$$m^* = \frac{\sqrt{5}}{5} N \quad (\text{A.8})$$

Por outro lado, para o modelo de uma cadeia diamante que estudamos, também

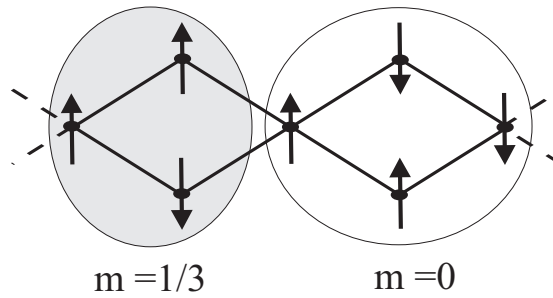


Figura A.2: Cadeia diamante. As elipses escuras mostram spins desemparelhados que possuem magnetização igual a $1/3$. As elipses claras mostram spins nodais formando um dímero.

há uma transição entre os estados antiferromagnético nodal (NAF) e paramagnético não saturado (UPA) ocorrendo num campo crítico, como vimos no capítulo III. Nesse campo crítico esses estados são degenerados.

Entretanto, para o nosso modelo cada spin up desemparelhado tem magnetização por sítio de $1/3$ do valor da cadeia antiferro (veja figura A.2), e assim

$$m_D^* = \frac{m^*}{3} = \frac{\sqrt{5}}{15} N \quad (\text{A.9})$$

ou

$$\frac{m_D^*}{N} = \frac{\sqrt{5}}{15} \quad (\text{A.10})$$

que foi justamente o valor que encontramos para magnetização de uma cadeia diamante decorada com dímeros móveis, para $T = 0$, no campo crítico.

Apêndice B

B.1 Cálculo da Dependência do H_{eff} e do J_{eff} com o Campo Externo.

Na seção 3.6 mostramos o comportamento da constante de acoplamento efetiva e do campo efetivo entre os spins nodais da cadeia diamante em estudo. Na ocasião apenas apresentamos nas tabelas II e III as equações que mostravam como essas grandezas variavam com o campo externo em $T = 0$. Aqui explicaremos como aquelas equações foram obtidas.

Analisando os autovalores de energia, contidos na tabela 3.1, vemos que os possíveis autovalores de menor energia são:

- Para $\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$ (spins nodais paralelos apontando no sentido do campo).

$$\lambda_1 = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H, \lambda_2 = -4|J_1| + 2|\Delta H| + H \quad \text{ou} \quad \lambda_6 = -2t - H \quad (\text{B.1})$$

- Para $-\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$ (spins nodais paralelos e apontando no sentido oposto ao campo).

$$\lambda_1 = -4|J_1| - 2|\Delta J| - H \quad \text{ou} \quad \lambda_6 = -2t + H \quad (\text{B.2})$$

- Para $\sigma_i = -\sigma_{i+1} = 1$ (spins nodais antiparalelos).

$$\lambda_1 = -2H \quad \text{ou} \quad \lambda_6 = -2\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} \quad (\text{B.3})$$

Comparando esses autovalores entre si, chegamos às linhas que delimitam as regiões onde o comportamento de J_{eff} muda, conforme mostrado na figura 3.10. Essas linhas, na

região onde o estado fundamental é o FRI, são:

$$H = 2|J_1| - |\Delta J| - t, \quad H = \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} \quad \text{e} \quad H = 2|J_1| - |\Delta J| + t \quad (\text{B.4})$$

Para a região onde o estado fundamental é o NAF, temos que as linhas que delimitam o comportamento de J_{eff} são:

$$H = t - 2|J_1| + |\Delta J| \quad \text{e} \quad H = \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} \quad (\text{B.5})$$

que a divide em três regiões distintas até atingir SSP.

Agora que já sabemos quantos comportamentos diferentes J_{eff} tem antes de alcançar a fase paramagnética saturada, resta-nos saber como são esses comportamentos. Para tanto, o procedimento é comparar os estados de menor energia para os três possíveis acoplamentos dos spins nodais: paralelos e no sentido do campo externo, paralelos, mas no sentido contrário ao campo externo e quando eles são antiparalelos, ou seja, vamos comparar os seguintes estados:

$$E_{\uparrow\uparrow} = -J_{eff} - H_{eff} + C \quad \uparrow \overset{J_{eff}}{\rightleftharpoons} \uparrow \quad (\text{B.6})$$

$$E_{\downarrow\downarrow} = -J_{eff} + H_{eff} + C \quad \downarrow \overset{J_{eff}}{\rightleftharpoons} \downarrow \quad (\text{B.7})$$

$$E_{\uparrow\downarrow} = J_{eff} + C \quad \uparrow \overset{J_{eff}}{\rightleftharpoons} \downarrow \quad (\text{B.8})$$

Por questões didáticas vamos dividir nosso estudo nas duas regiões acima citadas, a que possui estado fundamental a campo nulo ferrimagnético e a que possui estado fundamental a campo nulo antiferromagnético nodal.

1. Para região onde o estado fundamental é FRI.

- Para $H < 2|J_1| - |\Delta J| - t$

$$\begin{array}{rcc} -J_{eff} - H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| + H & \uparrow & \downarrow \\ & \uparrow & \uparrow \\ & & \downarrow \\ -J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H & \downarrow & \uparrow \\ & \downarrow & \downarrow \\ & & \uparrow \end{array}$$

$$J_{eff} + C = -2\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$$

↑
↑ ↓
↓

Resolvendo esse sistema temos que J_{eff} independe do campo externo ao contrário de H_{eff} que varia linearmente com H , ou seja,

$$J_{eff} = 2|J_1| - |\Delta J| - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = -H \quad (\text{B.9})$$

- Para $2|J_1| - |\Delta J| - t < H < \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$

$$-J_{eff} - H_{eff} + C = -2t - H$$

↑
↑ ↑
↓

$$-J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H$$

↑
↓ ↓
↑

$$J_{eff} + C = -2\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$$

↑
↑ ↓
↓

de onde temos

$$J_{eff} = |J_1| + \frac{t}{2} - \frac{|\Delta J|}{2} - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} + \frac{H}{2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = t - 2|J_1| + |\Delta J| \quad (\text{B.10})$$

observe que J_{eff} passa a depender linearmente do campo ao passo que H_{eff} independe do mesmo.

- Para $\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} < H < 2|J_1| - |\Delta J| + t$

$$-J_{eff} - H_{eff} + C = -2t - H$$

↑
↑ ↑
↓

$$-J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H$$

↑
↓ ↓
↑

$$J_{eff} + C = -2H \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \quad \downarrow \\ \uparrow \end{array}$$

Deste sistema temos que

$$J_{eff} = |J_1| + \frac{t}{2} - \frac{|\Delta J|}{2} - \frac{H}{2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = t - 2|J_1| + |\Delta J| \quad (\text{B.11})$$

onde H_{eff} permanece independente de H , enquanto o J_{eff} continua dependendo, porém agora diminuindo com o acréscimo do campo externo.

- Para $H > 2|J_1| - |\Delta J| + t$

$$-J_{eff} - H_{eff} + C = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \end{array}$$

$$-J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \uparrow \end{array}$$

$$J_{eff} + C = -2H \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \quad \downarrow \\ \uparrow \end{array}$$

Por fim, vemos que J_{eff} torna-se nulo, mesmo um pouco antes de atingir o estado paramagnético saturado, enquanto que o H_{eff} passa a ser linearmente dependente do campo.

$$J_{eff} = 0 \quad \text{e} \quad H_{eff} = -4|J_1| + 2|\Delta J| + H \quad (\text{B.12})$$

2. Para região onde o estado fundamental é NAF.

Nessa fase há três regiões de comportamentos distintos de J_{eff} antes de atingir a fase SPA, então:

- Para $H < t + |\Delta J| - 2|J_1|$

$$-J_{eff} - H_{eff} + C = -2t - H \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \downarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 -J_{eff} + H_{eff} + C = -2t + H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \end{array} \\
 J_{eff} + C = -2\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \end{array}
 \end{array}$$

de onde temos que

$$J_{eff} = t - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = H \quad (\text{B.13})$$

ou seja, um J_{eff} independente de H , porém um campo efetivo linearmente dependente.

- Para $t + |\Delta J| - 2|J_1| < H < \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2}$

$$\begin{array}{rcl}
 -J_{eff} - H_{eff} + C = -2t - H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \\
 -J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \downarrow \\ \uparrow \end{array} \\
 J_{eff} + C = -2\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array}
 \end{array}$$

Da resolução do sistema acima temos que:

$$J_{eff} = |J_1| + \frac{t}{2} - \frac{|\Delta J|}{2} - \sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} + \frac{H}{2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = t - 2|J_1| + |\Delta J| \quad (\text{B.14})$$

o comportamento das grandezas efetivas J_{eff} e H_{eff} se invertem

- Para $\sqrt{(\Delta J)^2 + t^2} < H < t + 2|J_1| - |\Delta J|$

$$\begin{array}{rcl}
 -J_{eff} - H_{eff} + C = -2t - H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 -J_{eff} + H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \uparrow \end{array} & \\
 J_{eff} + C = -2H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \quad \uparrow \\ \uparrow \end{array} &
 \end{array}$$

Logo,

$$J_{eff} = |J_1| + \frac{t}{2} - \frac{|\Delta J|}{2} - \frac{H}{2} \quad \text{e} \quad H_{eff} = t - 2|J_1| + |\Delta J| \quad (\text{B.15})$$

- Para $H > t + 2|J_1| - |\Delta J|$

$$\begin{array}{rcl}
 -J_{eff} - H_{eff} + C = 4|J_1| + 2|\Delta J| - 3H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \end{array} & \\
 -J_{eff} - H_{eff} + C = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \uparrow \end{array} & \\
 J_{eff} + C = -2H & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \quad \uparrow \\ \uparrow \end{array} &
 \end{array}$$

Logo,

$$J_{eff} = 0 \quad \text{e} \quad H_{eff} = -4|J_1| + 2|\Delta J| + H \quad (\text{B.16})$$

Essa é a região onde a fase paramagnética saturada foi alcançada. Esses resultados estão resumidos nas tabelas 3.2 e 3.3.

Anexo

.1 Trabalhos aceitos em revistas internacionais

PHYSICAL REVIEW B 77, 024402 (2008)

Magnetization plateau in diamond chains with delocalized interstitial spins

M. S. S. Pereira, F. A. B. F. de Moura, and M. L. Lyra

Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, Alagoas, Brazil

(Received 26 September 2007; revised manuscript received 19 November 2007; published 2 January 2008)

Several low-dimensional magnetic compounds exhibit magnetization plateaus as a result of the interplay between frustration and quantum fluctuations. Here, we investigate the thermodynamic properties of diamond chains on which competing interactions emerge from the local quantum hopping of interstitial $S=1/2$ spins which are intercalated between nodal Ising spins. Using an exact diagonalization and the decoration-iteration transformation, we compute the temperature and external field dependences of the magnetization, specific heat, susceptibility, and the full ground state phase diagram. Magnetization plateaus of $1/3$ are observed and related to field-driven transitions among four possible ground states: saturated paramagnetic, unsaturated paramagnetic, ferrimagnetic, and nodal antiferromagnetic. There is a range of hopping amplitudes and exchange mismatches for which the $1/3$ magnetization plateau occurs between finite values of the external field. The specific heat and magnetic susceptibility also show signatures of the competition between the possible ground states.

DOI: [10.1103/PhysRevB.77.024402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024402)

PACS number(s): 75.10.Pq, 75.40.Cx, 75.50.Gg, 75.10.Jm

I. INTRODUCTION

The collective behavior of antiferromagnetically coupled spins in low-dimensional systems has been a subject of long-standing interest in condensed matter physics due to the wide variety of possible scenarios these systems can display.¹ One of the most remarkable features is that the ground state of a quantum antiferromagnetic chain does not exhibit a saturated antiferromagnetic order, in contrast with its classical counterpart. Further, the energy spectrum of quantum antiferromagnetic chains with half-integer spins is gapless. As a consequence, the system responds continuously to an external magnetic field up to a field value strong enough to promote a saturated magnetization. On the other hand, the spectrum of chains with integer spins exhibits a finite spin gap between the ground and excited states, known as the Haldane gap.^{2,3} In the presence of an external field, the gap persists up to a critical field value. In this regime, the system does not respond to the external field. The magnetization curve displays a plateau of zero magnetization up to this critical field value, above which the gap is closed and the system starts to become magnetized until a second characteristic field value signaling complete polarization.

The phenomenon of magnetization plateau has attracted much attention during the past decade. The emergence of the magnetization plateau in trimerized $S=1/2$ spin chains was first numerically found by Hida⁴ and first analytically explained by Okamoto.⁵ It has been demonstrated that plateaus at finite magnetizations can emerge also in trimerized integer spin chains⁶ as well as in low-dimensional systems with competing interactions⁷⁻¹¹ and itinerant electrons.¹² Such plateaus are present even in frustrated chains with half-integer spins on which the ground state can undergo a transition between a gapless state to a dimerized one upon increasing the external magnetic field.¹³⁻¹⁶ Among the several models with frustrated magnetic interactions, the spin-1/2 quantum Heisenberg model in a chain with diamond topology has been used as a simple prototype model to study the interplay of frustration and quantum fluctuations¹⁷⁻¹⁹ as well

as the emergence of magnetization plateaus at finite magnetic fields.²⁰⁻²² This model presents a plateau at $1/3$ of the saturation magnetization, which occurs between two critical field values. In this regime, the ground state corresponds to a dimerized state separated from the excited states by a spin gap. At the upper critical field, the gap closes and the system restarts to respond to the external field. A second plateau at $2/3$ of the saturation magnetization develops in a region of the parameter space before reaching the fully saturated state.²² The thermodynamic behavior usually shows signatures of the presence of the underlying competing interactions such as double peak structures in the specific heat and susceptibility.²³ A $1/3$ magnetization plateau was experimentally observed in the diamond chain compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, known as azurite.²⁴ The experimental observations, which included also two peak structures in the specific heat and magnetic susceptibility, were found to agree well with the theoretical analysis based on exact diagonalization and density matrix renormalization group techniques.

Recently, the occurrence of magnetization plateaus was reported in model systems incorporating Ising-like spins, including trimetized,²⁵ tetramerized,²⁶ and diamond chains.²⁷⁻³⁰ In these models, a decoration-iteration mapping associated with a transfer matrix technique allows for an exact analytical calculation of thermodynamical quantities. The main qualitative difference to the behavior of the fully quantum Heisenberg models is the fact that the zero-temperature magnetization plateaus are connected by discontinuous jumps, an aspect related to the localized nature of the magnetic excitations.^{15,31} The access to the analytically exact solution for the thermodynamics of this class of models has allowed a close investigation of the interplay between geometric frustration, quantum fluctuations, and anisotropy effects for a wide range of values of the relevant physical parameters. In particular, an enhanced magnetocaloric effect has been reported when frustration comes into play.²⁹

Frustration is usually introduced in spin models by considering competing two-spin interactions acting within unit cells having localized spins. However, the spin-spin interac-

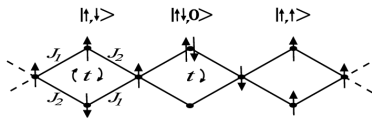


FIG. 1. Diagrammatic representation of the present diamond chain model. The corner (nodal) spins are Ising-like and localized. The exchange antiferromagnetic couplings are distinct along the nonparallel arms of the diamond units. Interstitial spins with antiparallel spins are allowed to hop within the inner sites of each diamond unit with hopping probability amplitude t . When they have parallel spins (as shown in the third cell), they are not allowed to hop due to Pauli's exclusion rule. The state vectors illustrate the notation used in the text.

tion is ultimately an effective coupling resulting from a process of electron exchange between neighboring sites. Very few rigorous analytical results are available for models that explicitly consider electron exchange processes. Here, we will introduce an exactly solvable model containing localized Ising-like spins and exchanging electrons in a diamond chain topology. We will show that the kinetic term produces antiferromagnetic correlations between the exchanging electrons leading to frustrated interactions. We will report the ground state phase diagram as a function of the external magnetic field and the mismatch of the Ising-like exchange couplings. The model exhibits ferrimagnetic and unsaturated paramagnetic phases with the occurrence of $1/3$ magnetization plateaus. We will compute the lower and upper fields delimiting the plateau regime as a function of the Ising-like couplings and the hopping amplitude of the delocalized electrons. Finally, we will compute the temperature dependence of the magnetization, specific heat, and magnetic susceptibilities, analyzing their main prominent features on the basis of the relevant energy scales involved in the model and the role played by thermal fluctuations.

II. MODEL: DIAMOND CHAIN WITH MOBILE INTERSTITIAL SPINS

In this work, we study a model with mixed localized Ising spins and mobile $S=1/2$ spins in the presence of an external magnetic field H . The sites belong to a diamond-like chain with localized Ising spins σ occupying the nodal sites. The interstitial sites of such diamond chain will be considered as having a single s orbital with one electron per site. The electrons of the interstitial sites are allowed to hop between the two interstitial sites forming a diamond loop, but are forbidden to hop to the nodal sites. The hopping process is restricted by Pauli's exclusion rule to occur only when the two mobile electrons have opposite spins. In such a case, a hopping amplitude t accounts for the kinetic energy associated with the electron mobility. The nodal electrons interact with the mobile electrons through exchange couplings J_1 and J_2 along each bond orientation, respectively, as illustrated in Fig. 1. In what follows, we will be particularly interested in the case of antiferromagnetic couplings.

The pair of mobile electrons within a diamond loop can assume six distinct configurations. Two of them correspond

to parallel spins. In these configurations, the mobility is suppressed due to Pauli's principle and the electrons remain localized, one in each interstitial site. In these configurations, the interaction energy of the pair of interstitial electrons of the i th cell with the nodal Ising spins can be written as

$$\langle \uparrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \uparrow \rangle = -\langle \downarrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \downarrow \rangle = -(J_1 + J_2)(\sigma_i + \sigma_{i+1}), \quad (1)$$

where σ_i and σ_{i+1} stand for the left and right nodal sites of cell i , respectively.

There are also four possible configurations with interstitial spins aligned antiparallel to each other. If both electrons occupy the same orbital, the exchange interaction with the nodal sites cancel out. Therefore,

$$\langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow \downarrow, 0 \rangle = \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | 0, \uparrow \downarrow \rangle = 0. \quad (2)$$

On the other hand, when antiparallel interstitial spins occupy distinct sites, there is a residual interaction energy due to the coupling mismatch given by

$$\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = -\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = -(J_1 - J_2)(\sigma_i - \sigma_{i+1}). \quad (3)$$

Finally, the antiparallel states are mixed by the electron hopping between the interstitial sites. To take into account the hopping process, the interaction Hamiltonian must contain off-diagonal elements. Considering only single electron hopping, these non-null off-diagonal elements are

$$\langle \uparrow \downarrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle \uparrow, 0 | \mathcal{H}_i | \uparrow \downarrow, 0 \rangle = t, \quad (4)$$

$$\langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | \uparrow, \downarrow \rangle = \langle 0, \uparrow \downarrow | \mathcal{H}_i | \downarrow, \uparrow \rangle = t, \quad (5)$$

as well as their complex conjugates. In the presence of an external magnetic field H , the total Hamiltonian matrix can be written as

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2} H(\sigma_i + \sigma_{i+1}) - H(S_{i,1} + S_{i,2}), \quad (6)$$

where $S_{i,1} = \pm 1$ and $S_{i,2} = \pm 1$ represent the spin orientation of each interstitial electron of the cell i . Due to the presence of off-diagonal terms, the stationary states of the cell Hamiltonian are composed of linear superpositions of the four states with antiparallel interstitial spins, in addition to the two parallel states. The possibility of electron hopping lowers one of the energy eigenvalues with respect to the exchange mismatch contribution, thus favoring the antiparallel alignment of interstitial spins in the limit of large hopping amplitudes.

III. GROUND STATE PHASE DIAGRAM

The above Hamiltonian model was exactly diagonalized, and the eigenstates and eigenenergies were obtained as a function of the external field H , coupling constants J_1 and J_2 , and the hopping amplitude t . We identified that there are four possible ground states depending on the set of model parameters: a saturated paramagnetic state (SPA) with all spins

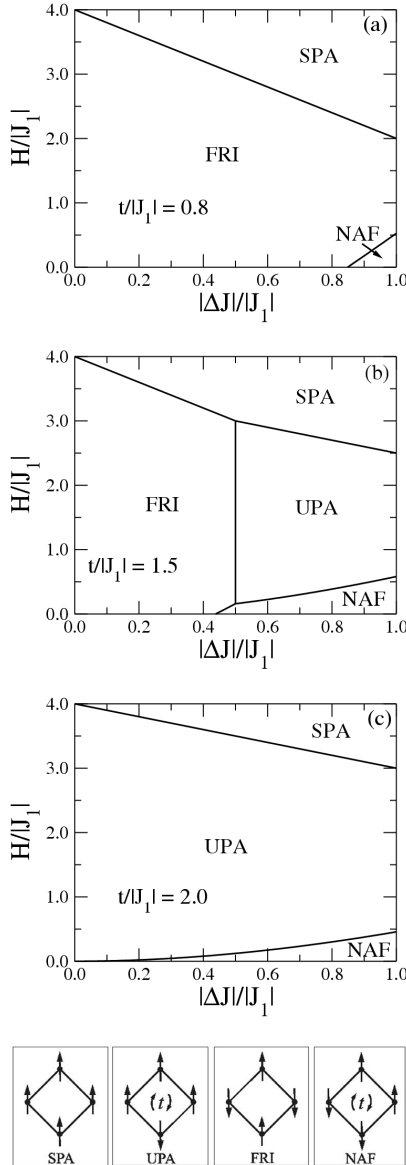


FIG. 2. Representative phase diagrams in the magnetic field H versus exchange mismatch ΔJ plane for distinct regimes of the hopping amplitude. (a) $t/|J_1| \leq 1$ for which the phase diagram exhibits three possible phases: SPA, FRI, and NAF. (b) $1 < t/|J_1| < 2$ for which the phase diagram also presents a region at which the UPA phase is stable. (c) $t/|J_1| \geq 2$ for which the only possible ground states are the SPA, UPA, and NAF. The NAF state has null magnetization per site, while the FRI and UPA have $1/3$ magnetization. The coexistence lines can be obtained by comparing the energies per unit cell of each phase as given by Eqs. (7)–(10). The ground state becomes degenerated with the first-order phase transitions occurring on these lines. (d) At the bottom, we sketch the unit cell configuration for the four possible ground states.

aligned in the field direction; an unsaturated paramagnetic state (UPA) with the nodal spins aligned in the field direction and the interstitial spins aligned antiparallel to each other; a ferrimagnetic state (FRI) with interstitial spins aligned parallel to the field and the nodal spins aligned in the opposite direction; and a nodal antiferromagnetic state (NAF) with the nodal spins obeying an antiferromagnetic sequence and the interstitial spins aligned antiparallel to each other. The energies per unit cell for these possible ground states are given by

$$E_{\text{SPA}} = 4|J_1| - 2|\Delta J| - 3H, \quad (7)$$

$$E_{\text{UPA}} = -2t - H, \quad (8)$$

$$E_{\text{FRI}} = -4|J_1| + 2|\Delta J| - H, \quad (9)$$

$$E_{\text{NAF}} = -2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}, \quad (10)$$

where we have introduced the exchange mismatch $\Delta J = J_1 - J_2$ and assumed $|J_1| > |J_2|$ without any loss of generality.

In Fig. 2, we plot typical ground state phase diagrams in the magnetic field H versus exchange mismatch ΔJ plane. There are three distinct regimes depending on the ratio $t/|J_1|$. For $t/|J_1| \leq 1$ [Fig. 2(a)], the phase diagram exhibits three phases. For large magnetic fields, the SPA phase predominates. As the field is lowered, the system undergoes a transition to the FRI phase. The transition line corresponds to $E_{\text{SPA}} = E_{\text{FRI}}$. At very low fields, the NAF phase sets up in the regime of large exchange mismatches, with the transition line given by the condition $E_{\text{FRI}} = E_{\text{NAF}}$.

For $1 < t/|J_1| < 2$, the phase diagram presents all four possible ground states [Fig. 2(b)]. Below the SPA phase, the ferrimagnetic state is the most stable only in the regime of exchange mismatches $|\Delta J|/|J_1| < 2 - t/|J_1|$. Otherwise, the UPA phase takes place. At low fields, the NAF phase remains stable for large mismatches. At zero field, the NAF phase emerges for $|\Delta J|/|J_1| > 1 - (1/4)(t/|J_1|)^2$.

For $t/|J_1| \geq 2$, the ferrimagnetic state is no more stable for any exchange mismatch. The typical phase diagram is shown in Fig. 2(c). Notice that the zero-field ground state is always the nodal antiferromagnetic. As the field is increased, the system goes to the unsaturated paramagnetic phase and, finally, to the saturated paramagnetic phase. It is important to stress here that the antiferromagnetic phase has zero magnetization per site, while the intermediate ferrimagnetic and unsaturated paramagnetic phases have $1/3$ magnetization per site. This scenario favors the occurrence of $1/3$ magnetization plateaus, as we will discuss in the following section.

IV. EXACT DECORATION-ITERATION TRANSFORMATION

The thermodynamic properties of the present diamond chain model can be obtained through its exact mapping onto the one-dimensional Ising model with effective temperature dependent coupling J_{eff} and external field H_{eff} . Employing a decoration-iteration transformation,³² the partition function for the present model can be written as

PEREIRA, DE MOURA, AND LYRA

PHYSICAL REVIEW B 77, 024402 (2008)

$$Z(T, J_1, J_2, t, H) = A^N Z_{\text{Ising}}(T, J_{\text{eff}}, H_{\text{eff}}), \quad (11)$$

where Z_{Ising} is the partition function of the one-dimensional Ising model, N is the number of plaquettes of the diamond chain, and A , J_{eff} , and H_{eff} are derived after performing the partial trace over the possible states of the interstitial spins. The decoration-iteration mapping is based on the fact that the expression resulting from the partial trace can be put in an Ising-like form given by

$$\sum_k e^{-\beta \lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})} = A e^{\beta J_{\text{eff}} \sigma_i \sigma_{i+1} + (1/2) \beta H_{\text{eff}} (\sigma_i + \sigma_{i+1})}, \quad (12)$$

where $\beta = 1/k_B T$, and $\lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ stands for the k th eigenvalue of the plaquette Hamiltonian with a fixed configuration of the nodal spins σ . The above transformation has been widely used to investigate the thermodynamic properties of decorated Ising models, such as the occurrence of reentrant transitions and compensation points^{33,34} as well as the effects played by a transverse field, anisotropy, disorder, competing interactions, quantum fluctuations, and free surfaces.^{25,26,29,35-40} In the present model, the partial trace extends over all six possible eigenvalues. The above relation holds for any configuration of the pair of nodal spins σ_i and σ_{i+1} . Therefore, the effective coupling, magnetic field, and normalization constant can be readily obtained. In particular, the effective field can be put in the form

$$e^{2\beta H_{\text{eff}}} = \frac{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)}}{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)}}. \quad (13)$$

Notice that in the absence of an external field acting on the plaquette spins, the effective field will be null due to the remaining up-down symmetry [$\lambda_k(1,1) = \lambda_k(-1,-1)$]. For the effective exchange coupling between the nodal spins, one obtains

$$e^{2\beta J_{\text{eff}}} = \frac{\left(\frac{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)}}{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,-1)}} \right)^{1/2}}, \quad (14)$$

while the normalization constant can be written as

$$A^2 = \left(\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)} \right)^{1/2} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,-1)}. \quad (15)$$

The eigenvalues of the Hamiltonian plaquette for each configuration of the nodal spins are summarized in Table I. The explicit expressions for the effective coupling and magnetic field are quite lengthy and do not bring any additional information to deserve being shown. From the above equations, and by exploiting the solution of the one-dimensional Ising model, the complete thermodynamical behavior of the present model can be analyzed.

V. 1/3 MAGNETIZATION PLATEAUS AND RESPONSE FUNCTIONS

In this section, we report on the behavior of some relevant thermodynamic quantities which are able to reveal the com-

TABLE I. Eigenvalues of the plaquette Hamiltonian for different configurations of the pair of nodal spins. The first two eigenvalues correspond to the states where the interstitial spins are parallel. The eigenvalue λ_6 corresponds to the eigenstate for which the electron hopping between the interstitial sites promotes a lowering of the energy level.

| | $\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$ | $\sigma_i = \sigma_{i+1} = -1$ | $\sigma_i = -\sigma_{i+1}$ |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| λ_1 | $-2(J_1 + J_2) - 3H$ | $2(J_1 + J_2) - H$ | $-2H$ |
| λ_2 | $2(J_1 + J_2) + H$ | $-2(J_1 + J_2) + 3H$ | $2H$ |
| λ_3 | $-H$ | H | 0 |
| λ_4 | $-H$ | H | 0 |
| λ_5 | $2t - H$ | $2t + H$ | $2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$ |
| λ_6 | $-2t - H$ | $-2t + H$ | $-2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$ |

petition between the possible ground states of the present diamond chain model. To this end, we will consider periodic boundary conditions. The Helmholtz free energy can be obtained from $f(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{3N} \ln Z(T, H)$. The magnetization $m = -(\partial f / \partial H)_T$, the magnetic susceptibility $\chi = (\partial m / \partial H)_T$, the internal energy $u = -\frac{1}{3N} (\partial \ln Z / \partial \beta)_H$, and the specific heat $c = (\partial u / \partial T)_H$ follow straightforwardly. All quantities are computed per spin.

In Fig. 3, we plot the field dependence of the magnetization per site for distinct temperatures in two representative situations. In Fig. 3(a), the zero-field ground state corresponds to a ferrimagnetic phase for which the magnetization per site is 1/3 of the saturation magnetization. This state is equivalent to the ferrimagnetic state reported to appear in distorted diamond chains with antiferromagnetically coupled localized Heisenberg $S=1/2$ spins.²² The zero-temperature curve exhibits a well defined 1/3 magnetization plateau up to the critical field, above which the saturated paramagnetic phase becomes the stable equilibrium state. The magnetization is discontinuous at the transition signaling the first-order zero-temperature phase transition. At finite temperatures, thermal fluctuations round off the discontinuity. However, the 1/3 magnetization plateau is still present in a wide range of magnetic field values at low temperatures. The magnetization curves for different temperatures cross roughly at a single point, which signals the critical field.

In Fig. 3(b), we show the magnetization curves for a set of parameters for which the zero-field ground state is the NAF phase. This state has zero magnetization per site. As the field strength is increased, the ground state exhibits a transition to the UPA phase, which has 1/3 magnetization per site. In this state, the nodal spins are aligned parallel to the external field, while the interstitial spins form dimers with zero spin. This state has a close analogy with the one leading to the magnetization plateau B discussed in Ref. 22. Due to the Ising nature of the nodal spins of the present model, the mechanism leading to the plateau A of Heisenberg distorted diamond chains cannot be realized. At larger magnetic fields, a second transition to the SPA phase sets up. The 1/3 magnetization plateau is restricted to a range of magnetic fields located between two finite values $H_{c,1}$ and $H_{c,2}$. The transitions at $H_{c,1}$ and $H_{c,2}$ are both discontinuous. Once again,

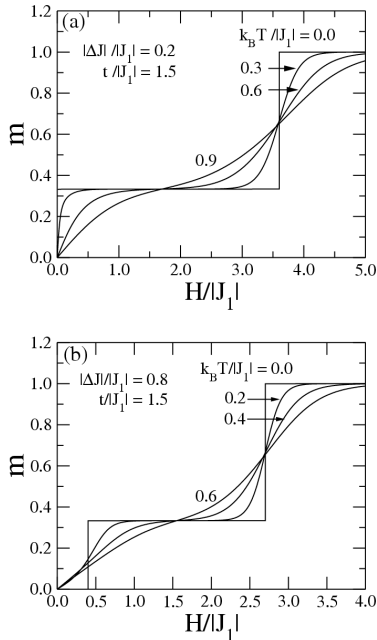


FIG. 3. Field dependence of the magnetization per spin for two representative cases. (a) FRI is the zero-field ground state. In this case, two distinct regimes are seen at zero temperature: a $1/3$ magnetization plateau below a critical field and the saturation plateau. For finite temperatures, thermal fluctuations round off the magnetization jump. (b) NAF is the zero-field ground state. Here, three regimes are seen: a zero magnetization plateau at low fields, a $1/3$ magnetization plateau at intermediate fields, and the saturation plateau. At finite temperatures, the curves cross roughly at a single point signaling the upper critical field. The low field crossing is somewhat spread.

thermal fluctuations smoothen the magnetization curves and just continuous crossovers are observed. The curves from different temperatures also cross roughly at a single point near the crossover from the $1/3$ magnetization plateau to the saturation plateau. However, the crossing points near the crossover from zero magnetization to $1/3$ magnetization are quite spread, which might make the identification of the critical field from finite temperature measurements difficult.

In Fig. 4, we show the temperature dependence of the magnetization per site for several field values. In Fig. 4(a), the Hamiltonian parameters were chosen in order to have a ferrimagnetic ground state at zero field. The results show clearly the two regimes corresponding to the ferrimagnetic ground state and the saturated paramagnetic ground state. Exactly at the critical field, the zero-temperature magnetization is $2/3$ as the SPA and FRI states become degenerated. In Fig. 4(b), the parameter set was chosen to provide a NAF zero-field ground state. In this case, there are three distinct magnetic field regimes corresponding to zero, $1/3$, and saturated zero-temperature magnetizations. At the lower critical field value, the zero-temperature magnetization is $\sqrt{5}/15$ due to the degeneracy of the NAF and UPA states. This value is

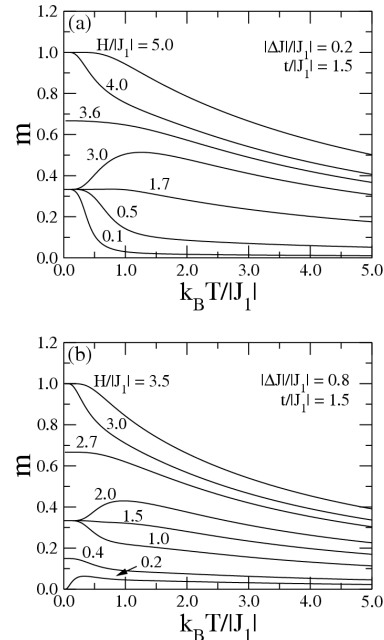


FIG. 4. Temperature dependence of the magnetization per site for two representative cases. (a) FRI is the zero-field ground state. In this case, two distinct regimes are seen, as in Fig. 3. At the critical field, the zero-temperature magnetization is $2/3$ of the saturation value due to the degeneracy of the SPA and FRI states. (b) NAF is the zero-field ground state. At the lower and upper critical fields, the zero-temperature magnetization per site is $\sqrt{5}/15$ and $2/3$, respectively. These values correspond, respectively, to the degeneracy between the NFA and UPA states, and between the UPA and SPA states.

in agreement with the magnetization per cell of antiferromagnetic Ising chains under the critical field. At this point, the ground state is actually macroscopically degenerate with all nodal spin configurations, except those which contain neighboring nodal spins pointing opposite to the field direction, having the same energy.^{41,42} At the upper critical field value, a $2/3$ zero-temperature magnetization reflects the degeneracy of the UPA and SPA states.

At zero magnetic field, the system presents two possible ground states depending on the exchange mismatch and hopping amplitude, namely, the FRI and the NAF states. The thermodynamic behavior of typical response functions can reveal the competition between these two states. In Fig. 5, we show the temperature dependence of the zero-field specific heat for $t/|J_1| = 1.5$ and different values of the exchange mismatch ΔJ . For $|\Delta J/|J_1|| < 1 - (1/2)(T/|J_1|)^2$, the ground state is the FRI one. The NAF state becomes the ground state in the opposite regime. In Fig. 5(a), we show results for the set of exchange couplings which leads to a FRI ground state, while in Fig. 5(b), the ground state is the NAF state. Notice that the specific-heat curves develop a two-peak structure. The main peak is related to the development of dimerlike correlations between the nodal sites and the interstitial spins

PEREIRA, DE MOURA, AND LYRA

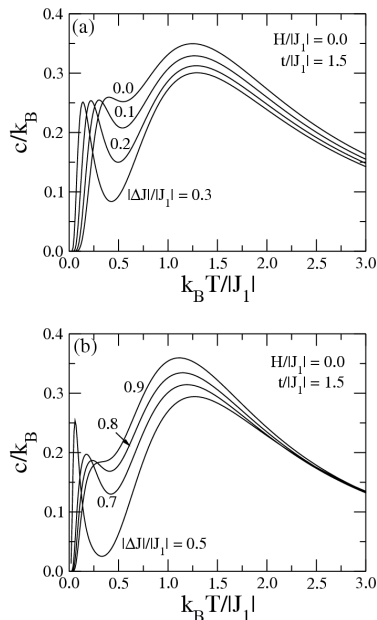


FIG. 5. Temperature dependence of the zero-field specific heat per site for two representative cases. (a) FRI is the ground state. (b) NAF is the zero-field ground state. A secondary peak appears in the vicinity of the critical mismatch separating these two possible ground states. Such peak appears at a temperature of the order of the difference between the energies of these competing ground states.

satisfying the largest exchange coupling J_1 . Such correlation is common to both ground states. As the temperature is lowered, the dimers become correlated. However, this additional correlation is of distinct natures in the FRI and NAF phases. The typical temperature for the development of this additional correlation is of the order of the energy difference between these states $E_{\text{FRI}} - E_{\text{NAF}}$. At this temperature, the specific heat presents a secondary peak signaling the ultimate spin ordering. The second peak occurs at very low temperatures when the exchange mismatch is close to the critical value at which the FRI and NAF states are degenerate.

The zero-field magnetic susceptibility χ also presents a signature of the competition between the FRI and NAF ground states. In Fig. 6, we report the temperature dependence of $k_B T \chi$ for several exchange mismatches. For small mismatches, $k_B T \chi$ diverges as $T \rightarrow 0$, as expected for a ferrimagnetic phase. Above the critical mismatch, $k_B T \chi$ vanishes as $T \rightarrow 0$, signaling the nodal antiferromagnetic ground state. At the critical mismatch, the $T=0$ limit of $k_B T \chi$ reaches $1/3$ of the asymptotic high temperature value due to the degeneracy. The presence of competing ground states is reflected by the observed nonmonotonic temperature dependence of $k_B T \chi$.^{23,43}

VI. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, we introduced an exactly solvable spin chain model containing localized and delocalized spins. The model

PHYSICAL REVIEW B 77, 024402 (2008)

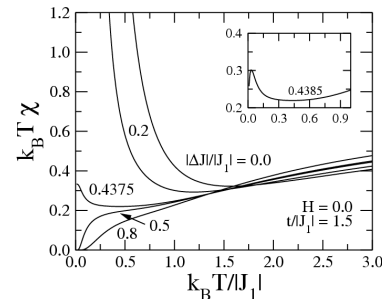


FIG. 6. Temperature dependence of the scaled zero-field susceptibility $k_B T \chi$ per site for distinct exchange mismatches. The divergence at low temperatures is typical of a ferrimagnetic ground state. It vanishes as $T \rightarrow 0$ in the regime of nodal antiferromagnetic ground state, while it goes to a constant value at the degenerating exchange mismatch. The nonmonotonic behavior is the main signature of the presence of competing ground states. The inset is an amplification of the nonmonotonic behavior slightly inside the NAF phase.

consists of a one-dimensional sequence of diamond-shaped units. The corner-sharing positions of the diamond units are occupied by localized Ising spins, while the two spins within the inner sites of each diamond unit are allowed to hop from one site to the other, although obeying Pauli's exclusion principle. These delocalized interstitial spins are coupled antiferromagnetically to the corner spins. The model considers the general case of anisotropic exchange couplings. We restricted our study to the case with no on-site Coulomb repulsion effects on the interstitial sites. While the inclusion of such term is straightforward, its main effect is to favor the localization of the interstitial spins.

In the absence of mobility of the internal spins within each diamond unit, the system has a single ground state in the absence of an external field. In this state, the internal spins are aligned antiparallel to the corner spins. This configuration represents a ferrimagnetic order whose magnetization per spin is $1/3$ of the saturation magnetization. In this case, the system presents no frustration. Whenever the interstitial spins are allowed to hop within the inner sites of each diamond unit with a probability amplitude t , there is a lowering of the local energy, thus favoring an antiferromagnetic correlation between the interstitial spins. This kinetically induced antiferromagnetic coupling, acting together with the exchange coupling to the corner spins, introduces frustration. As a result, a new ground state is possible, named a nodal antiferromagnetic state, where the corner spins follow an antiferromagnetic order and the interstitial spins are aligned antiparallel to each other. This state has null magnetization per site. At finite magnetic fields, the kinetic term also favors the emergence of an unsaturated paramagnetic phase with $1/3$ magnetization, in which the corner spins are aligned parallel to the external field while the interstitial spins are antiferromagnetically correlated. By performing an exact diagonalization of the plaquette Hamiltonian, we computed all energy eigenstates and reported a detailed phase diagram for different values of the magnetic field, exchange mismatch, and hopping amplitude.

024402-6

Using the decoration-iteration mapping, we computed the exact partition function of the present model to obtain its thermodynamic behavior. In particular, we showed that a finite hopping amplitude favors the emergence of a $1/3$ magnetization plateau within a range of finite magnetic field values. This feature reflects the competition between the possible ground states introduced by the kinetically induced frustration. At finite temperatures, the edges of the magnetization plateau are rounded off by thermal fluctuations, with the magnetization curves from distinct temperatures roughly crossing at a single point, signaling the change on the underlying magnetic ordering. The temperature dependence of the magnetization for distinct field values clearly shows the regimes of zero, $1/3$, and saturated magnetizations. At the magnetic field values corresponding to the edges of the $1/3$ magnetization plateau, the magnetization curves present intermediate values as $T \rightarrow 0$ due to the degenerated nature of the ground state. The temperature dependences of the zero-field specific heat present a two-peak structure which reflects the competition between the two possible ground states. We also reported the zero-field magnetic susceptibility, which also exhibits a competing trend.

In conclusion, we have shown that $1/3$ magnetization plateaus can emerge in a diamond chain model where frustration is induced by a hopping probability amplitude which

takes into account a delocalized nature of the spins. By restricting the quantum hopping to occur within each diamond unit, the model could be exactly solved and its thermodynamic properties fully investigated as a function of the Hamiltonian parameters. Such kinetically induced frustration is expected to take place in more complex geometries. For an extension of the present model to include the quantum hopping of spins between neighboring unit cells, an exact solution is unlikely to be attainable for the thermodynamic quantities. Also, an extension to the case of localized Heisenberg nodal spins would not allow the use of the exact decoration-iteration mapping. In such cases, one shall rely on numerical results based on the study of finite systems, such as the exact diagonalization of the full Hamiltonian and density matrix renormalization group techniques. We hope the present work will stimulate further studies of the occurrence of magnetization plateaus in systems with localized Ising-like spins coupled to itinerant electrons.^{44,45}

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank partial financial support from CAPES, CNPq, CNPq-Rede Nanobioestruturas, and FINEP-CTInfra (Brazilian research agencies) as well as from FAPEAL (Alagoas State research agency).

-
- ¹I. Bose, *Curr. Sci.* **88**, 62 (2005).
²F. D. M. Haldane, *Phys. Lett.* **93A**, 464 (1983).
³F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
⁴K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2359 (1994).
⁵K. Okamoto, *Solid State Commun.* **98**, 245 (1996).
⁶M. Oshikawa, M. Yamanaka, and I. Affleck, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1984 (1997).
⁷K. Totsuka, *Phys. Rev. B* **57**, 3454 (1998).
⁸D. C. Cabra, A. Honecker, and P. Pujol, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5126 (1997).
⁹A. Honecker, F. Mila, and M. Troyer, *Eur. Phys. J. B* **15**, 227 (2000).
¹⁰A. Koga, K. Okunishi, and N. Kawakami, *Phys. Rev. B* **62**, 5558 (2000).
¹¹J. Schulenburg and J. Richter, *Phys. Rev. B* **65**, 054420 (2002).
¹²R. R. Montenegro and M. D. Coutinho-Filho, *Physica A* **357**, 173 (2005).
¹³H. T. Diep, *Frustrated Spin Systems* (World Scientific, Singapore, 2005).
¹⁴F. Heidrich-Meisner, I. A. Sergienko, A. E. Feiguin, and E. R. Dagotto, *Phys. Rev. B* **75**, 064413 (2007).
¹⁵V. R. Chandra and N. Surendran, *Phys. Rev. B* **74**, 024421 (2006).
¹⁶K. Damle and T. Senthil, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067202 (2006).
¹⁷K. Takano, K. Kubo, and H. Sakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6405 (1996).
¹⁸K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi, and M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10485 (1999).
¹⁹H. T. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8033 (2002).
²⁰T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi, and M. Kaburagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 332 (2000).
²¹T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi, and M. Kaburagi, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 125 (2001).
²²K. Okamoto, T. Tonegawa, and M. Kaburagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5979 (2003).
²³H. H. Fu, K. L. Yao, and Z. L. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 104454 (2006).
²⁴H. 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).
²⁵V. R. Ohanyan and N. S. Ananikian, *Phys. Lett. A* **307**, 76 (2003).
²⁶J. Strecka and M. Jascur, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4519 (2003).
²⁷C. Vitoriano, F. B. de Brito, E. P. Raposo, and M. D. Coutinho-Filho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **374**, 185 (2002).
²⁸C. Vitoriano, M. D. Coutinho-Filho, and E. P. Raposo, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 9049 (2002).
²⁹L. Canová, J. Strecka, and M. Jascur, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4967 (2006).
³⁰H. H. Fu, K. L. Yao, and Z. L. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 253 (2006).
³¹J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter, and H.-J. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167207 (2002).
³²I. Syozi, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, New York, 1972), Vol. 1.
³³S. Matasovska and M. Jascur, *Physica A* **383**, 339 (2007).
³⁴J. Oitmaa and W. H. Zheng, *Physica A* **328**, 185 (2003).
³⁵M. L. Lyra and S. Coutinho, *Physica A* **155**, 232 (1989).

PEREIRA, DE MOURA, AND LYRA

PHYSICAL REVIEW B **77**, 024402 (2008)

- ³⁶M. L. Lyra and S. B. Cavalcanti, Phys. Rev. B **45**, 8021 (1992).
³⁷J. Strecka and M. Jascur, J. Magn. Magn. Mater. **260**, 415 (2003).
³⁸N. C. Eddeqaqi, M. Saber, A. El-Atri, and M. Kerouad, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5603 (1999).
³⁹T. Kaneyoshi, Phys. Rev. B **55**, 12497 (1997).
⁴⁰T. Kaneyoshi, S. Shin, and T. Maeno, Physica A **262**, 441 (1999).
⁴¹C. Domb, Adv. Phys. **9**, 149 (1960).
⁴²A. A. Ovchinnikov, D. V. Dmitriev, V. Y. Krivnov, and V. O. Cheranovskii, Phys. Rev. B **68**, 214406 (2003).
⁴³D. Shiomi, M. Nishizawa, K. Sato, T. Takui, K. Itoh, H. Sakurai, A. Izuoka, and T. Sugawara, J. Phys. Chem. B **101**, 3342 (1997).
⁴⁴S. Ishiwata, M. Lee, Y. Onose, N. P. Ong, M. Takano, and I. Terasaki, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1989 (2007).
⁴⁵S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, Phys. Rev. Lett. **98**, 217201 (2007).