

Renan da Paixão Maciel

**Análise de frustração em sistemas
antiferromagnéticos**

Uberlândia

2017

Renan da Paixão Maciel

Análise de frustração em sistemas antiferromagnéticos

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Trabalho de conclusão de curso

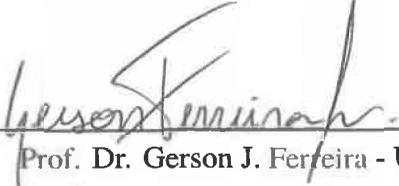
Orientador: Prof. Dr. Gerson J. Ferreira

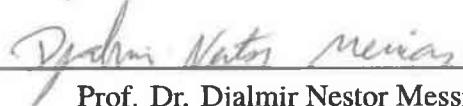
Uberlândia
2017

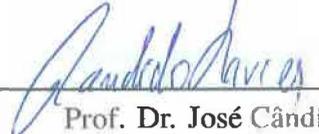
RENAN DA PAIXÃO MACIEL

Análise de frustração em sistemas antiferromagnéticos

Trabalho aprovado Uberlândia, 2017:


Prof. Dr. Gerson J. Ferreira - UFU


Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias


Prof. Dr. José Cândido Xavier

Uberlândia
2017

Aos familiares, amigos e noiva Leticia

Agradecimentos

A Deus por ter me dado forças, saúde, disposição ao longo desta etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Gerson J. Ferreira pela sua boa orientação, por seu incentivo e paciência em me ensinar a estudar e pesquisar; agradeço principalmente pelas chamadas de atenção, que aos meus olhos foram como degraus.

A minha noiva Letícia Alves, por além de ter tido paciência em ouvir, ter me ajudado a superar todas as dificuldades encontradas durante a graduação.

Aos meus familiares, em especial, minha mãe Cláudia, por todo amor, apoio e confiança em mim. À minha bisavó, pelo incentivo e esperança depositados em mim.

Aos meus amigos, em especial, Jackson Martins de Souza, que foi meu canal de entrada para a universidade.

Por fim, agradeço aos meus colegas de grupo de pesquisa: Joelson, Bruno e Maryzaura, por sempre estarem dispostos a tirar minhas dúvidas.

*"Limitações sempre são impostas, mas cabe a nós rejeitar.
Ninguém pode decidir o que você pode ou não sonhar.
Então, se esforce, dedique e apague de sua mente a desistência "*
(Autor Desconhecido)

Resumo

Neste trabalho estudamos a termodinâmica de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos descritos pelo modelo de Ising bidimensional isotrópico de spin $1/2$. Consideramos duas redes de spin (i.e triangular e quadrada) segundo o modelo de Ising com interação de primeiros vizinhos. Para a solução analítica, encontramos as propriedades termodinâmicas do sistema por meio da função de partição. Para soluções numéricas, aplicamos a teoria do campo médio juntamente com o método de Metrópolis e Monte Carlo. Observamos que para distintas topologias de rede, materiais ferromagnéticos apresentam as mesmas propriedades termodinâmicas em ambas as redes. Enquanto que para materiais antiferromagnéticos, os resultados para diferentes redes diferem devido ao fenômeno de frustração. Este fenômeno é característico de materiais antiferromagnéticos. Este efeito tem origem quando o spin não consegue minimizar a energia de interação com todos os seus vizinhos. Em geral, esse aspecto surge quando a conectividade da rede é ímpar (e.g. triangular). As propriedades termodinâmicas extraídas para cada uma das redes foram: energia total do sistema, calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética.

Palavras-Chave: Modelo de Heisenberg, Modelo de Ising, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, rede triangular, rede quadrada.

Abstract

In this work, we study the thermodynamics of ferromagnetic and antiferromagnetic materials described by the Hamiltonian of the two-dimensional isotropic spin Heisenberg model. We consider the Ising model with two spin lattices (i.e. triangular and square), assuming first neighbors interactions only. We solve both lattices analytically and numerically. For the analytical solution, we find the thermodynamic properties of the system identifying the partition function. For the numerical solutions, we apply the mean field theory with the Metropolis and Monte Carlo methods. We have observed that, for different topologies, ferromagnetic materials show the same behaviour of their thermodynamic properties in both lattices. Whereas antiferromagnetic materials are quite different, due to the frustration phenomenon. This phenomenon is characteristic of antiferromagnetic materials. It occurs when the spin can not be oriented to minimize the interaction energy with all neighbors. In general, this occurs when the lattice site connectivity is odd (e.g. triangular). The thermodynamic properties extracted for those lattices were: total system energy, specific heat, magnetization and magnetic susceptibility.

Keywords: Heisenberg model, Ising model, ferromagnetism, antiferromagnetism, triangular lattice, square lattice

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Breve história do magnetismo	10
1.2	Armazenamento de informação em materiais magnéticos	12
2	NOÇÕES BÁSICAS DE MAGNETISMO, TERMODINÂMICA E MECÂNICA ESTATÍSTICA	14
2.1	Momento magnético e magnetização	14
2.1.1	Orbitais e momentos de spin	15
2.1.2	Susceptibilidade e permeabilidade magnética	16
2.2	Conceitos de termodinâmica e mecânica estatística	17
2.2.1	Potenciais termodinâmicos magnéticos	17
2.2.2	Teoria estatística da termodinâmica	19
3	VISÃO GERAL DOS COMPORTAMENTOS DOS MATERIAIS MAGNÉTICOS	22
3.1	Diamagnetismo	22
3.2	Paramagnetismo	23
3.2.1	Derivando a expressão da susceptibilidade	23
3.2.2	A lei de Curie-Weiss	25
3.3	Ferromagnetismo	25
3.3.1	Teoria molecular de Weiss para o ferromagnetismo	26
3.3.2	Parâmetro de ordem	27
3.4	Antiferromagnetismo	27
3.4.1	Teoria de Weiss para o antiferromagnetismo	28
3.4.2	Parâmetro de ordem e magnetização escalonada	29
3.4.3	Efeito de frustração	29
3.4.4	Parâmetro de ordem frustrado	31
4	TRANSIÇÕES DE FASE E TEORIA DE LANDAU	32
4.1	Transições de fase	32
4.1.1	Transições de primeira ordem	32
4.1.2	Transições de segunda ordem	32
4.2	Teoria de Landau	32
4.2.1	Exponentes críticos e classe de universalidade	35
5	MODELOS QUE DESCREVEM SISTEMAS MAGNÉTICOS	37
5.1	O Hamiltoniano de Heisenberg	37

5.1.1	Modelo xy	41
5.1.2	Modelo de Ising	42
5.2	Soluções exatas de sistemas magnéticos	42
5.2.1	Modelo de Ising unidimensional (cadeia linear)	42
5.2.1.1	Solução exata unidimensional na ausência de campo externo	44
5.2.2	Modelo de Ising bidimensional (rede quadrada)	44
5.2.3	Modelo de Ising bidimensional (rede triangular)	46
5.3	Teoria do campo médio	49
6	MÉTODOS NUMÉRICOS APLICADOS E RESULTADOS OBTIDOS	52
6.1	Compreensão do método de Monte Carlo e de Metropolis	52
6.2	Solucionando o Modelo de Ising	52
6.3	Resultados numéricos	53
6.3.1	Cálculo dos observáveis	53
6.3.2	Rede quadrada ferromagnética	54
6.3.3	Rede quadrada antiferromagnética	58
6.3.4	Rede triangular antiferromagnética	59
6.3.4.1	Susceptibilidade	62
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
A	APÊNDICE	64
	REFERÊNCIAS	66

1 Introdução

Neste capítulo apresento uma breve história da origem do magnetismo. Aqui também abordo as diversas (e importantes) aplicações de materiais magnéticos como uma motivação para o estudo nesta área.

1.1 Breve história do magnetismo

O estudo do magnetismo desenvolveu-se a partir da descoberta de objetos que eram capazes de atrair ou repelir tanto pequenos pedaços de ferro, quanto a si mesmos. Este fenômeno foi primeiramente observado na Grécia antiga (século VI a.C.) por Tales de Mileto, que nomeou estes objetos como magnetita (pedras ricas em óxido de ferro - Fe_3O_4). Logo após esta descoberta, criou-se o primeiro dispositivo que apresentava propriedades magnéticas, o antecessor da bússola. Este dispositivo possuía uma colher feita de magnetita que quando apoiada sobre um ponto central, movia-se de maneira a se alinhar com o campo magnético da Terra. Devido a isto, essa invenção ficou conhecida na época como a "colher que aponta para o sul- Fig.(1).



Figura 1 – À esquerda: dispositivo antecessor da bússola. Sua colher era feita de magnetita. À direita: pedra de magnetita.

Anos depois, em 1064, o chinês Zheng Gongliang¹¹, percebeu que o ferro apresentava magnetização após ser resfriado. Com esta descoberta deu-se origem o primeiro ímã artificial permanente. Com o passar do tempo, as técnicas com ímãs aperfeiçoaram-se e logo inventaram a bússola de navegação (registrada por Shen Kua em torno de 1088). Mais tarde, em 1269, um estudioso francês chamado de Pierre Pelerin de Maricourt propôs uma variedade de experimentos sobre o magnetismo. Em sua série de experimentos, Pierre definiu que as extremidades de um ímã eram polos e as denominou como "Norte" e "Sul". Ele os identificou desta forma, pois notou que a bússola, já antes inventada, sempre alinhava-se ao norte geográfico da Terra.

Na tentativa de compreender o alinhamento do ímã em relação à Terra, William Gilbert em 1600, inferiu que este planeta era um grande magneto, um conceito diferente do abordado na época, pois acreditava-se que a influência magnética sobre a agulha era devido às estrelas. Assim os estudos sobre o magnetismo ganharam força e cada vez mais desenvolviam-se teoria para seu entendimento.

um material quando atingisse uma temperatura crítica. Ponto onde o fenômeno de (anti-)ferromagnetismo deixava de existir.

Por meio da teoria de Weiss, Werner Heisenberg, em 1929, estudou estes dois fenômenos e analisou suas interações por meio de considerações quânticas. Em seu argumento, levou em conta o princípio de Pauli e o spin do elétron. Com isso, propôs que as interações nestes materiais podem ser descritas pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \quad (1.5)$$

onde nesta equação ele afirmou que as interações devem ocorrer somente entre os primeiros vizinhos, e que \mathcal{J} determina o tipo de material estudado. Isto é, quando $\mathcal{J} < 0$ trata-se de um sistema antiferromagnético e quando $\mathcal{J} > 0$, ferromagnético. De forma geral, a diferença sistemática representada por este termo, caracteriza o alinhamento dos spins encontrado em cada tipo de sistema.

A tentativa de explicar materiais antiferromagnéticos veio de Louis Néel^[3, 1]. De maneira análoga a Weiss, Néel estudou o antiferromagnetismo e as suas transições de fase associadas. Ele afirmou que, semelhantemente aos materiais ferromagnéticos, o antiferromagnetismo era desfeito após ser aquecido até certa temperatura. Em sua homenagem, esta temperatura recebeu seu nome: temperatura de Néel.

Mesmo de longa data, o magnetismo teve muita importância num âmbito social: os primeiros ímãs criados, a bússola^[1] desenvolvida para navegação são as primeiras marcas disto. No entanto, até os dias de hoje o fenômeno de magnetismo apresenta grande destaque. Devido a isto, muitas teorias sobre esta área da física tem se desenvolvido. Mas antes de continuar e prosseguir para as teorias, na seção a seguir, abordarei uma das mais atuais aplicações deste tipo de material: o armazenamento de informação.

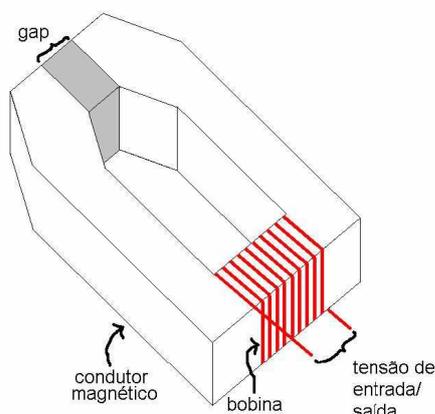
1.2 Armazenamento de informação em materiais magnéticos

Hoje o mundo usufrui de inovações tecnológicas que tem como princípio a teoria do magnetismo (e.g. gravações em mídia, leitores e sensores). Dessa forma, torna-se importante apresentar ao menos um breve conceito sobre uma das maiores aplicações vistas atualmente: o armazenamento de informação via materiais magnéticos.

Sabe-se que um dispositivo capaz de armazenar informações (dados), permite usuários consultar ou usar a gravação de seus dados a qualquer instante. Em particular, os dispositivos de armazenamento por meio magnético são os mais utilizados devido à grande densidade de informações que este artefato sustenta.

Nestes dispositivos, a gravação de dados deve-se a uma cabeça magnética, como ilustra a Fig.(3). Esta cabeça é composta de um solenoide, de um material ferromagnético e de um gap ("buraco") onde há outro material cuja permeabilidade magnética é extremamente baixa.

Figura 3 – Cabeça magnética utilizada em armazenamento de informações



Fonte: Wikipédia

A origem do funcionamento desta cabeça se dá quando esta recebe um sinal elétrico em seu solenoide. A corrente no solenoide [bobina indicada na Fig.(3)] gera um campo eletromagnético através do material ferromagnético (condutor magnético), que por sua vez, induz linhas de força magnética onde há o gap. Neste gap, estas linhas espalham-se por todo o espaço. Nisto, quando um outro elemento magnético está próximo a esta cabeça, seu momento magnético é reorientado permanentemente segundo as linhas de campo que foram geradas naquele local. Desse modo, estas novas orientações magnéticas constituirão a informação armazenada. Um exemplo de dispositivo que realiza este tipo de armazenamento é o Disco Rígido (Hard Disk - HD) encontrado em computadores.

Um outro exemplo de dispositivo também utilizado para armazenar informações, e que tem sido alvo de estudo atualmente é a válvula de spin. A válvula de spin consiste de duas camadas magnéticas separadas por uma não magnética. Uma das camadas magnéticas tem sua magnetização fixa enquanto a outra não. Esta que não tem magnetização fixa orienta-se de acordo com a aplicação de um campo magnético externo. O alinhamento relativo da magnetização entre as duas acamadas gera o fenômeno da magnetoresistência gigante (MRG)^[4, 5]. A descoberta deste fenômeno de MRG possibilitou a fabricação de cabeças leitoras de HD com altíssima sensibilidade.

Em geral, percebe-se que há uma vasta aplicação de materiais magnéticos no cotidiano. Destes materiais os ferromagnéticos tem maior aplicabilidade do que os antiferromagnéticos. No entanto, materiais antiferromagnéticos têm despertado interesse e atualmente mostra-se alvo de estudo devido suas possíveis aplicações em spintrônica^[6, 7]. Frente a isto, neste trabalho iremos investigar as propriedades de ambos materiais e exploraremos suas propriedades termodinâmicas.

2 Noções básicas de magnetismo, termodinâmica e mecânica estatística

Este capítulo aborda conceitos básicos de magnetostática, termodinâmica e mecânica estatística. A formulação desenvolvida aqui trata, primeiramente, da teoria clássica do magnetismo em sólidos. Basicamente retratada pelas equações de Maxwell. Em seguida, discutimos um pouco sobre orbitais e momentos de spin magnéticos, dando início à teoria quântica do magnetismo. Sequencialmente, tratamos da teoria de potenciais termodinâmicos e a função de partição. Todos os conceitos a seguir serão abordados de forma resumida.

Magnetostática

2.1 Momento magnético e magnetização

Ao longo da história muitos cientistas contribuíram para o entendimento do fenômeno do magnetismo. No entanto, por meio da teoria de Ampère, é possível compreender a definição de momento magnético. Em seu estudo, ele estabeleceu uma relação entre um ímã e uma espira circular eletricamente carregada. Afirmou que ambos apresentavam propriedades físicas semelhantes, pois geravam campos magnéticos de forma equivalente, como ilustra a Fig.(4).

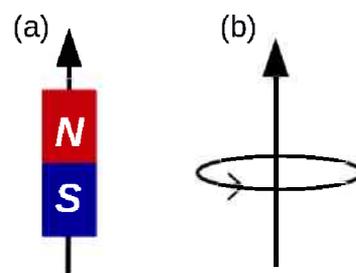


Figura 4 – (a) Representa um ímã com campo magnético apontando do pólo sul para o pólo norte. (b) Espira produzindo vetor campo magnético. Essa imagem faz uma analogia entre o vetor campo magnético produzido pelo ímã e pela espira.

O campo magnético produzido é devido aos momentos magnéticos, que por sua vez estão associados à magnetização do sistema. Esta magnetização representa, em materiais magnéticos, o ordenamento dos momentos magnéticos distribuídos ao longo da matéria. Dessa maneira, o campo é gerado caso haja alinhamento dos momentos, por outro lado, se a disposição dos momentos for aleatória, a magnetização (em média) é nula e conseqüentemente o campo também será.

Para controlar a orientação dos momentos de dipolo magnético na matéria, usa-se um campo magnético externo. Quando este campo é aplicado, os momentos de dipolo tendem a uma

direção preferencial. No entanto, a maneira como ocorrerá o alinhamento desses momentos, dependerá do material magnético considerado (e.g. material paramagnético, diamagnético, ferrimagnético). Além disto, em resposta ao campo externo, há materiais que apresentam o fenômeno da magnetização espontânea. Este evento garante o ordenamento dos dipolos magnéticos mesmo se o campo externo for removido. Outra característica importante do vetor momento magnético é que este é invariante por inversão temporal ($t \rightarrow -t$).

2.1.1 Orbitais e momentos de spin

Em 1921, os físicos alemães Otto Stern e Walther Gerlach suporam que o elétron apresentava dois movimentos de rotação. Para comprovar tal evidência, eles desenvolveram diversos experimentos que consistiam em atravessar feixes de átomos metálicos numa região de campo magnético não uniforme. Em suas análises, observaram que dentre os metais utilizados os que apresentavam elétrons completamente emparelhados não desviavam-se, enquanto os desemparelhados mudavam de direção. Ambos tentaram, inicialmente, explicar este fenômeno de forma clássica; afirmaram que o elétron possuía rotação em torno do seu próprio eixo, isto é, spin [Fig.(5)]^[1].

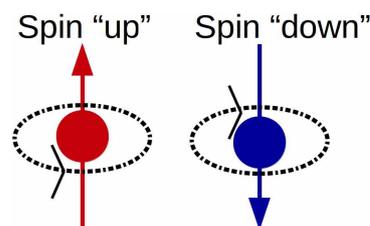


Figura 5 – Possíveis orientações para o spin do elétron.

Em mecânica quântica o termo spin define uma das propriedades intrínsecas (e.g. massa, carga) que as partículas fundamentais possuem^[1]. Esta propriedade relaciona-se com a quantização do momento angular, que por sua vez está intimamente ligada ao fenômeno de magnetismo. Destas partículas fundamentais, o elétron é a principal fonte do momento magnético gerado pelos átomos num sólido. Seu momento angular está associado ao movimento orbital em torno do núcleo e o momento de spin.

Convencionalmente, o spin assume valores $S = \pm\hbar/2$ para indicar em que direção está orientado. Isto é, “up” ou “down”. A teoria do spin é muito usada para descrever estatísticas relacionadas as diversas partículas físicas já identificadas. Por exemplo, estatística de Fermi-Dirac (partículas com spin semi-inteiro ou férmions), estatística de Bose-Einstein para bósons (partículas com spin inteiro ou bosônicas). Estuda-se também como as interações entre os spins ocorrem em sistemas magnéticos, pois estas explicam diversos fenômenos que são observados macroscopicamente. O modelo teórico que simula estas interações é o modelo de Heisenberg. Casos particulares desta abordagem teórica são os modelos de Ising, “XY”, “XYZ”, sendo Ising o modelo mais simples de todos.

Parâmetro de ordem magnética

Para descrever o ordenamento dos momentos magnéticos (ou spins) no interior de uma rede cristalina¹, como mostra a Fig.(6), define-se um parâmetro de ordem. Esse parâmetro mede o grau de ordenamento dos spins bem como a simetria apresentada por ele num sistema. Em geral, este conceito é muito bem aplicado a estudos que envolvem transições de fase.

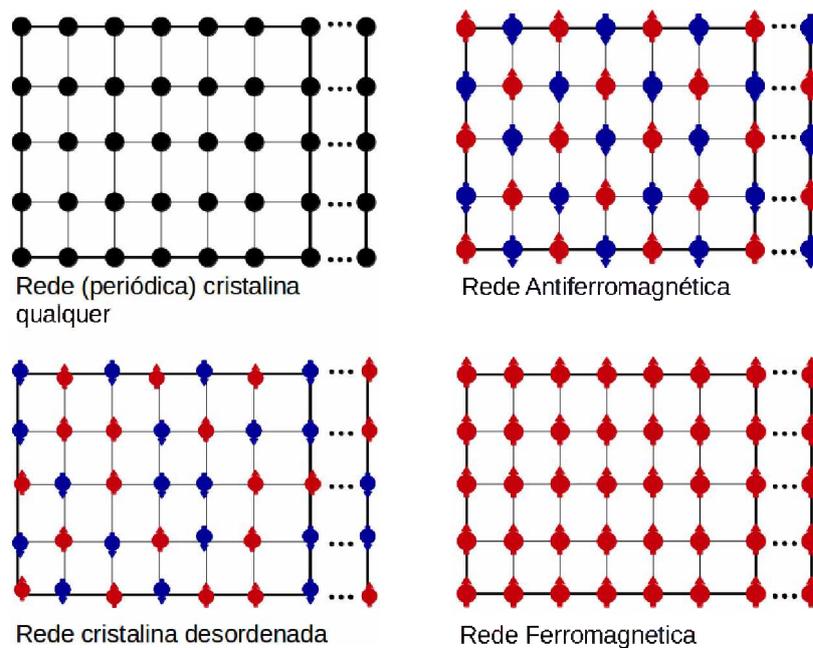


Figura 6 – As imagens acima mostram diversos tipos de rede. Duas destas representam redes ferromagnéticas e antiferromagnética. Em ambas redes há o ordenamento de spins; spins alinhados para ferromagnética e anti-alinhados para antiferromagnética.

Exemplos de parâmetro de ordem que envolvem sistemas magnéticos são: a magnetização, em sistemas ferromagnéticos, e a magnetização escalonada, em antiferromagnéticos. Esse parâmetro indica a direção escolhida espontaneamente pelos spins que levam o sistema a ficar ordenado quando abaixo de uma certa temperatura crítica. No caso de ferromagnéticos, essa temperatura é denominada temperatura de Curie (T_C). Em antiferromagnéticos, temperatura de Néel (T_N).

2.1.2 Susceptibilidade e permeabilidade magnética

A melhor forma de distinguir os diferentes tipos de materiais magnéticos existentes é por meio da temperatura^[1]. No entanto, para facilitar os critérios desta classificação é necessário introduzir duas novas variáveis: a susceptibilidade χ e a permeabilidade magnética μ . A susceptibilidade magnética indica a taxa com que um material é atraído ou repelido quando em presença de um campo magnético. Além disto, sua medida promove compreensão das ligações,

¹ Uma rede cristalina é caracterizada pelo ordenamento periódico de átomos nos sólidos, caracterizando uma geometria específica no espaço

dos níveis de energia e da estrutura relacionadas ao material. Em geral, a susceptibilidade é definida em termos da magnetização \mathcal{M} e o campo externo B por meio da relação,

$$\chi = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right)_{B \rightarrow 0}. \quad (2.1)$$

A permeabilidade magnética indica a relação entre o campo magnético gerado pelo próprio material e o campo magnetizante^[8, 2]. Este mensura o grau de magnetização que o material obtém em resposta de um campo magnético externo. A permeabilidade magnética (no caso de materiais lineares) é definida pela seguinte expressão

$$\mu = \frac{B}{\mathcal{M}}. \quad (2.2)$$

Em geral, μ e χ não são constantes e variam de acordo com a temperatura e a intensidade do campo externo aplicado. Dessa maneira, analisando-se tais grandezas em materiais magnéticos, determina-se quatro classes distintas: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Os detalhes de cada uma destas classes e as propriedades que envolvem estes materiais, são discutidas nos capítulos seguinte.

2.2 Conceitos de termodinâmica e mecânica estatística

A partir daqui iremos abordar conceitos básicos de termodinâmica e mecânica estatística aplicados ao fenômeno de magnetismo.

2.2.1 Potenciais termodinâmicos magnéticos

Potenciais termodinâmicos representam quantitativamente as energias disponíveis (ou energias livres) em um determinado sistema. Quando este sistema estiver em equilíbrio, tal potencial corresponderá a um mínimo global². Estes potenciais são determinados por meio das variáveis que descrevem o estado de um sistema. Os exemplos mais comuns de potenciais são: a energia interna $U(S, \mathcal{M})$, a energia livre de Gibbs $G(T, B)$, a energia livre de Helmholtz $F(T, \mathcal{M})$. Onde o termo S representa a entropia, B o campo magnético externo, \mathcal{M} a magnetização e T a temperatura do sistema. Cabe ressaltar que S e \mathcal{M} são chamadas de grandezas extensivas, enquanto que T e B são intensivas. A diferença entre estas grandezas é que a extensiva depende do tamanho do sistema, enquanto que a intensiva não.

As propriedades fundamentais dos potenciais termodinâmicos são: continuidade, extensividade e convexidade. A primeira propriedade afirma que o potencial é uma função contínua de suas variáveis de estado e portanto, é diferenciável. A segunda estabelece que o potencial é uma função extensiva de suas variáveis termodinâmicas. A última propriedade refere-se ao princípio

² Para compreender esta definição, considere uma função $f(x)$ definida num intervalo finito fechado $[a, b]$. O valor mínimo global é o valor em c tal que $f(c)$ corresponde o menor valor da função $f(x)$ nesse intervalo.

de mínima energia, que é o critério de estabilidade do sistema. Para encontrar esta estabilidade, basta minimizar a energia em relação às suas variáveis extensivas, enquanto que maximizar em relação às intensivas.

Para compreender estes conceitos citados acima, considere uma variação infinitesimal na energia interna $U(S, \mathcal{M})$ definida para um sistema magnético. Em função de suas variáveis extensivas S e \mathcal{M} temos,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{\mathcal{M}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right|_{T,S} d\mathcal{M}. \quad (2.3)$$

Como a primeira lei da termodinâmica afirma que dU é descrito pela relação,

$$dU = dQ - dW = TdS + Bd\mathcal{M}, \quad (2.4)$$

onde B é o campo magnético externo, $Q = TdS$ representa o calor introduzido, e $dW = -Bd\mathcal{M}$, o trabalho magnético realizado sobre o sistema. Percebemos por comparação das Eqs. (2.3) e (2.4), que a temperatura T e o campo B também são descritas como

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{\mathcal{M}}, \quad B = \left. \frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right|_T, \quad (2.5)$$

onde estas equações [Eqs. (2.5)] representam coeficientes termodinâmicos segundo a representação da energia interna $U(S, \mathcal{M})$.

Note que por meio da Eq. (2.3) encontramos o entropia infinitesimal dS de um sistema como

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{B}{T}d\mathcal{M}, \quad (2.6)$$

onde dS , assim como dU na Eq. (2.4), é uma equação fundamental que se refere ao comportamento termodinâmico segundo à representação da entropia.

Existem diversas formas de representar a termodinâmica de um sistema. Para encontrá-las, basta aplicar a ferramenta matemática conhecida como transformada de Legendre nas Eqs. (2.4) e (2.6). Em particular, para as representações termodinâmicas segundo as energias livres de Helmholtz $F(T, \mathcal{M})$ e Gibbs $G(T, B)$ temos as seguintes expressões:

$$dF = -SdT + Bd\mathcal{M}, \quad (2.7)$$

$$dG = -SdT - \mathcal{M}dB. \quad (2.8)$$

A partir destas Eqs. na (2.8), obtemos os seguintes coeficientes à temperatura constante:

$$\mathcal{M} = \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_T, \quad B = -\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}} \right|_T. \quad (2.9)$$

Como já mencionado, as grandezas T, B são intensivas. Por isto, ao que se refere à estabilidade do sistema magnético, o princípio de mínima energia exige que das Eqs na (2.9), a relação $\partial G/\partial B$ seja maximizada em relação ao campo externo B . Enquanto que $\partial F/\partial \mathcal{M}$ seja minimizada em relação à magnetização \mathcal{M} .

Outros coeficientes termodinâmicos importantes que são obtidos das relações apresentadas acima, são a susceptibilidade magnética χ_m e capacidade térmica à magnetização constante C_m .

Reescrevendo a Eq. (2.1) como $\chi^{-1} = \partial B / \partial \mathcal{M}$ e relacionando com a (2.9), temos

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial B}{\partial \mathcal{M}} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{M}} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2}. \quad (2.10)$$

Para a capacidade térmica, quando a magnetização \mathcal{M} é constante, reescrevemos as Eqs. (2.3) e (2.8) como sendo $dU = TdS$ e $S = -\partial F / \partial T$. Assim, sabendo que C_m é a relação entre a quantidade de calor fornecido e a variação de temperatura do sistema, temos que

$$C_m = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU - Bd\mathcal{M}}{dT} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{\mathcal{M}}, \quad (2.11)$$

logo, em termo do potencial termodinâmico de Helmholtz temos que

$$C_m = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{\mathcal{M}} = \left. \frac{1}{T} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\mathcal{M}} = - \left. \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right|_{\mathcal{M}} = - \left. \frac{1}{T} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{\mathcal{M}} \quad (2.12)$$

2.2.2 Teoria estatística da termodinâmica

Microestados e macroestados

A termodinâmica descreve sistemas macroscópicos por meio de variáveis como temperatura, magnetização, pressão, etc. Tais sistemas são compostos de átomos que estabelecem o microestado (i.e. arranjo microscópico) do sistema; e conseqüentemente determinam o fenômeno macroscópico que é observado. Esse fato sugere que o comportamento macroscópico observado é devido à média sobre seus microestados correspondentes.

Caso o sistema esteja isolado de qualquer interação, (e.g. mantém seu número de partículas, energia e volume constantes) considera-se que todos os microestados apresentam a mesma probabilidade para existir. Então, se Ω define o número de microestados, a probabilidade do sistema se encontrar em algum destes estados é

$$p_i = \frac{1}{\Omega}, \quad \text{onde} \quad \sum_i p_i = 1. \quad (2.13)$$

Portanto, a conexão entre as propriedades microscópicas e as macroscópicas fica determinada pela média dos ensembles da seguinte maneira:

$$\langle X \rangle = \sum_i p_i X_i, \quad (2.14)$$

onde X representa o valor médio para microestado na configuração X_i , e p_i a probabilidade de encontrar o sistema neste microestado.

O fator de Boltzmann

O fator da Boltzmann é uma expressão que descreve a probabilidade de se encontrar um microestado, com energia \mathcal{H} , quando banhado por um reservatório térmico a uma temperatura T . Matematicamente este termo é expresso pela relação,

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_i}{k_B T}\right), \quad (2.15)$$

onde \mathcal{Z} é a constante de normalização e k_B a constante de Boltzmann. Esta constante é determinada se considerarmos que a probabilidade de um sistema estar em algum microestado é um, i.e. $\sum_i p_i = 1$. Dessa maneira, temos que

$$\mathcal{Z} = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_i}{k_B T}\right). \quad (2.16)$$

Função de partição

As propriedades de um sistema termodinâmico em equilíbrio, são descritas pela função de partição. Esta função, por definição, contém toda informação relevante que são consideradas sobre um sistema. A forma geral desta função para um sistema clássico é

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\text{todos os estados}\}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}}, \quad (2.17)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano (energia total) do sistema, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. Nota-se que, por meio do Hamiltoniano, a função de partição depende do tamanho do sistema e do número de graus de liberdade para cada partícula. Além disso, nesta equação, o somatório da Eq.(2.17) indica a soma sobre todos os possíveis estados que o sistema assume. Vale ressaltar que a maioria das propriedades termodinâmicas associada ao sistema (e.g. energia livre de Helmholtz F , energia total U , entropia S), são obtidas por meio função de partição. A conexão entre a função de partição e alguns destes potenciais termodinâmicos são conhecidos matematicamente pelas relações:

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z}, \quad (2.18)$$

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \quad (2.19)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.20)$$

Valores médios

Suponha que desejamos saber o valor médio da energia de um átomo que possui três estados de energia ϵ_i distintos: $\epsilon_0 = 0eV$, $\epsilon_1 = 2eV$, $\epsilon_2 = 4eV$. Considere 8 átomos dos quais somente dois correspondem à energia ϵ_0 , cinco a ϵ_1 e somente um a ϵ_2 . O valor médio da energia $\langle \epsilon \rangle$

deste átomo é calculado da seguinte maneira,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{2 \cdot (0eV) + 5 \cdot (2eV) + 1 \cdot (4eV)}{8} = 0eV \cdot \left(\frac{2}{8}\right) + 2eV \cdot \left(\frac{5}{8}\right) + 4eV \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1.75eV. \quad (2.21)$$

Nesta Eq.(2.21) cada estado de energia é multiplicada por sua probabilidade de ocorrência. As probabilidades que correspondem aos estados ϵ_0 , ϵ_1 e ϵ_2 são respectivamente $2/8$, $5/8$ e $1/8$. O valor médio de qualquer outra grandeza de interesse pode ser calculada de maneira similar à Eq.(2.21). Particularmente em mecânica estatística, o valor médio de alguma grandeza é calculado considerando-se a probabilidade indicada na Eq.(2.15). Dessa maneira, a expressão geral para o cálculo do valor médio torna-se

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i X_i \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_i}{k_B T}\right), \quad (2.22)$$

onde X representa qualquer grandeza termodinâmica, tal como a magnetização \mathcal{M} .

Os conceitos abordados neste capítulo são necessário para a compreensão do fenômeno de magnetismo gerado pelos diversos tipos de materiais, os quais serão abordados no capítulo a seguir. Além disso, as definições realizadas neste capítulo, bem como as grandezas termodinâmicas, fator de Boltzmann e cálculo do valor médio, serão empregados nos cálculos numéricos realizados para cada tipo de rede avaliada neste trabalho.

Neste trabalho, a importância dos conceitos abordados neste capítulo, bem como as grandezas termodinâmicas, fator de Boltzmann e cálculo do valor médio, são justificadas nos métodos numéricos implementados introduzidos no capítulo 6.

Os capítulos a seguir tratam brevemente das propriedades associadas à materiais magnéticos.

3 Visão geral dos comportamentos dos materiais magnéticos

Estudamos até aqui o conceito de momento magnético, bem como sua relação com o movimento orbital e o spin do elétron. Neste capítulo, vamos investigar o momento magnético em presença da aplicação de um campo magnético externo. Observaremos que a alteração do movimento orbital do elétron, devido a presença do campo externo, dá origem aos efeitos de diamagnetismo e paramagnetismo. Além destes fenômenos, também estudaremos os casos em que ocorrem ferromagnetismo e antiferromagnetismo.

Em síntese, neste capítulo abordamos conceitos gerais sobre os comportamentos dos diversos tipos de materiais magnéticos. No entanto, com um maior enfoque em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

3.1 Diamagnetismo

O fenômeno do diamagnetismo ocorre em átomos, ou em compostos, cujas camadas eletrônicas estão completamente preenchidas (e.g. gases nobres, sólidos iônicos, semicondutores com fortes ligações covalentes) e portanto, não há momento magnético efetivo^[2, 1]. O diamagnetismo é um fenômeno em que não há predominância do magnetismo.

Um exemplo prático para a observação deste efeito pode ser realizado com um cilindro de bismuto (Bi) imerso num campo magnético^[1]. Por ser um material diamagnético, o fluxo do campo magnético externo é repellido e o cilindro tende a fugir para região onde o campo for menos intenso. Embora o bismuto represente o material que mais destaca o efeito do diamagnetismo, o desvio realizado por ele neste experimento é pequeno, pois como dito anteriormente o efeito causado por este fenômeno é muito fraco.

A física por trás deste evento é a lei da indução eletromagnética. Mais precisamente, a lei de Lenz. Esta lei diz que, em resposta a um campo magnético externo, uma corrente elétrica é criada de maneira a gerar um campo magnético contrário ao externo. Isto é, ao longo do material diamagnético são induzidos momentos de dipolos magnéticos que se dispõem opostamente ao campo aplicado. E ainda que a direção do campo externo seja alterada, os momentos magnéticos alteram-se novamente a fim estarem opostos a esta nova direção. Além disso, nestes materiais a carga elétrica tende a blindar o átomo do campo magnético levando a sua susceptibilidade a ser pequena e negativa no sinal.

3.2 Paramagnetismo

No fenômeno de paramagnetismo a interação entre os momentos magnéticos é fraca e pode ser ignorada. Estes momentos apontam em direções arbitrárias e a temperatura ambiente já é suficiente para garantir sua aleatoriedade^[3]. Com isto, tem-se nestes materiais a magnetização \mathcal{M} (em média) nula,

$$\mathcal{M} = 0. \quad (3.1)$$

Entretanto, quando um campo magnético externo é aplicado, alguns poucos momentos magnéticos se alinham com sua direção, e a medida que sua intensidade aumenta maior é o número desses que se alinham.

Normalmente, sistemas paramagnéticos são compostos por sais de transição, sais de metais de transição e sais de terras-raras. Em particular, sais de metais de transição apresentam momentos magnéticos resultantes devido à sua camada eletrônica “d” ser parcialmente preenchida. Por outro lado, os de terras-raras apresentam este fenômeno devido aos elétrons que estão localizados na camada “f” de sua estrutura.

3.2.1 Derivando a expressão da susceptibilidade

Ao aplicarmos um campo magnético externo \vec{B} num material paramagnético, os momentos m dos átomos tendem a se alinharem. Isto gera a energia U destes momentos magnéticos, que é definida como

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos(\theta), \quad (3.2)$$

onde a contribuição média de cada momento de dipolo é $m \cos(\theta)$. Assim, a magnetização total do sistema torna-se

$$\mathcal{M} = Nm \langle \cos(\theta) \rangle. \quad (3.3)$$

Neste tipo de sistema, a probabilidade $\mathcal{P}(\theta)$ do momento magnético estar num ângulo θ é definida por meio da estatística de Boltzman, que é conhecida pela relação

$$\exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{mB \cos(\theta)}{k_B T}\right), \quad (3.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura em que se encontra o sistema.

Sendo assim, a probabilidade do momento magnético estar entre os intervalos θ e $\theta + d\theta$ é

$$\mathcal{P}(\theta) = \frac{\exp\left(\frac{mB \cos(\theta)}{k_B T}\right) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{mB \cos(\theta)}{k_B T}\right) \sin(\theta) d\theta}. \quad (3.5)$$

Com isso, reescrevemos a magnetização - Eq.(3.3)- de forma que a magnetização total torna-se

$$\mathcal{M} = Nm \int_0^\pi \cos \theta P(\theta) d\theta \quad (3.6)$$

$$= Nm \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\vec{m}\vec{B}\cos(\theta)}{k_B T}\right) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\vec{m}\vec{B}\cos(\theta)}{k_B T}\right) \sin(\theta) d\theta} \quad (3.7)$$

$$= Nm \left[\cot g \left(\frac{mB}{k_B T} - \frac{k_B T}{mB} \right) \right] = Nm \mathcal{L}(\alpha) \quad (3.8)$$

onde $\mathcal{L}(\alpha)$ é a função de Langevin, e $\alpha = \frac{mB}{k_B T}$.

Se a função de Langevin for expandida em série de Taylor em termos de α considerarmos somente a aproximação de primeira ordem, obteremos que

$$M = Nm \mathcal{L}(\alpha) = Nm \left(\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \right) = \frac{Nm\alpha}{3} = \left(\frac{Nm^2}{3k_B} \right) \frac{B}{T}. \quad (3.9)$$

O termo em parênteses na Eq.(3.9) é a constante de Curie ($C = Nm^2\alpha/3k_B$). Desta mesma equação, temos então que

$$M = C \frac{B}{T}, \quad (3.10)$$

onde a equação indicada na (3.10) é a Lei de Curie. Esta lei afirma que materiais paramagnéticos tornam-se cada vez mais magnéticos a medida que o campo magnético externo é intensificado enquanto apresentam-se menos magnéticos ao passo que temperatura aumenta.

Substituindo a Eq.(3.10) no termo da susceptibilidade, definida pela relação $\frac{M}{B}$, encontramos que

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.11)$$

Se na expressão da magnetização total adicionarmos a quantização¹, obtemos

$$\mathcal{M} = m_0 \left[\frac{2J+1}{J} \coth \left(\frac{2J+1}{J} \right) \alpha - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right] = m_0 \mathcal{B}_J(\alpha), \quad \alpha = Jg\mu_B B_{ext}/k_B T, \quad (3.12)$$

onde $\mathcal{B}_J(\alpha)$ é a função de Brillouin, J é o momento angular total², $m_0 = NgJ\mu_B$. Note que essa função é igual a de Langevin^[1] no limite termodinâmico, i.e. $J \rightarrow \infty$. Se também expandirmos essa função, obtemos

$$\mathcal{B}_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 + \dots \quad (3.13)$$

Pegando somente o primeiro termo, podemos reescrever a susceptibilidade de maneira que

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T}. \quad (3.14)$$

¹ Para dedução completa da função de Brillouin, ver apêndice.

² Em mecânica quântica o momento angular total J é a soma do momento angular orbital L e do momento de spin S da partícula. Em outras palavras, $J = L + S$

3.2.2 A lei de Curie-Weiss

Em geral, materiais paramagnéticos não obedecem a lei de Curie [Eq.(3.10)], mas seguem uma mais geral, a lei de Curie-Weiss^[2, 3].

Diferentemente das considerações feitas para a dedução da lei de Curie (que assumia que os momentos magnéticos eram localizados e não interagem entre si e somente se reorientavam de acordo com um campo magnético externo), Weiss considerou a interação entre os momentos magnéticos localizados e os chamou de "campo molecular".

Weiss assume que a intensidade do campo magnético molecular (B^i) é diretamente proporcional à magnetização, onde n_w é a constante de Weiss, isto é

$$B^i = n_w \mathcal{M}. \quad (3.15)$$

Dessa forma, o campo total torna-se $B_{total} = B^i + B$, onde B representa o campo externo aplicado. Com estas considerações, reescrevemos as expressões das equações (2.1) e (3.11). Assim, obtemos uma forma alternativa para a susceptibilidade

$$\frac{C}{T} = \chi = \frac{\mathcal{M}}{B_{total}} = \frac{\mathcal{M}}{B^i + B} = \frac{\mathcal{M}}{n_w \mathcal{M} + B}. \quad (3.16)$$

É fácil verificar que se a magnetização for isolada na equação (3.16), encontramos

$$\mathcal{M} = \frac{BC}{T - n_w C}. \quad (3.17)$$

Portanto, reordenando o termo B na Eq. (3.17) temos,

$$\frac{\mathcal{M}}{B} = \chi' = \frac{C}{T - \theta_c}, \quad \text{onde } \theta_c = n_w C. \quad (3.18)$$

A equação (3.18) representa a lei de Curie-Weiss^[2] e descreve o comportamento da susceptibilidade magnética em dependência da temperatura crítica θ_c . Além disso, diferentemente da lei de Curie, esta equação caracteriza a transição de fase do sistema paramagnético, que é a divergência que ocorre quando $T = \theta_c$.

3.3 Ferromagnetismo

Em materiais ferromagnéticos existem regiões onde seus momentos magnéticos (ou momentos de spins) estão dispostos uniformemente. Este fato é devido aos momentos magnéticos dos átomos vizinhos interagirem fortemente entre si, levando ao seu alinhamento espontâneo (paralelo) em todo material. Em geral, estas regiões, denominadas domínios magnéticos, estão aleatoriamente distribuídas no material e são responsáveis por designar a intensidade de sua magnetização.

Tratando-se de um material ferromagnético, quando um campo externo é aplicado, a aleatoriedade destes domínios é facilmente desfeita. Com isso, estas regiões reorientam-se de maneira

que todos os seus spins apontem na direção do campo aplicado, levando à forte magnetização do material. Nisto, um campo magnético extremamente forte é gerado e a única maneira de destruí-lo é submetendo o material à altas temperaturas.

Na presença de altas temperaturas, materiais ferromagnéticos desalinham gradualmente a orientação de todos os seus spins. À vista disto, quando são suficientemente aquecidos (até a temperatura de Curie - θ_c), ocorre uma transição de fase e tanto a magnetização quanto o campo magnético de todo sistema vão a zero. Essa transição decorre da competição existente entre o alinhamento dos spins e a desordem causada pela energia térmica. Dessa forma, acima da temperatura θ_c , é dito que materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos.

3.3.1 Teoria molecular de Weiss para o ferromagnetismo

Magnetização espontânea

De forma análoga ao estudo proposto em sistemas paramagnéticos, Weiss analisou materiais ferromagnéticos supondo a existência de um campo molecular interno. Dessa maneira, define-se o campo molecular (B^i) como

$$B^i = n_w \mathcal{M} + B, \quad \text{onde} \quad \mathcal{M} = \mathcal{M}_0 \mathcal{B}_J(\alpha), \quad (3.19)$$

sendo n_w a constante de proporcionalidade referente ao campo interno, \mathcal{M} a magnetização, B o campo externo, $\mathcal{M}_0 = nm_0$, sendo n o número de átomos magnetizados por unidade de volume, e $\mathcal{B}_J(\alpha)$ a função de Brillouin - Eq.(3.13).

Sabendo que $\alpha = \mu_0 m B^i / k_B T = \mu_0 m (n_w \mathcal{M} + B) / k_B T$ e que para um campo externo $B = 0$ tem-se a magnetização espontânea $\mathcal{M} = \mathcal{M}_s$ em termos da função de Brillouin é

$$\frac{\mathcal{M}_s}{\mathcal{M}_0} = \left(\frac{nk_B T}{\mu_0 n_w \mathcal{M}_0^2} \right) \alpha_0 = \mathcal{B}_J(\alpha_0), \quad (3.20)$$

onde $\alpha_0 = \alpha(B = 0)$.

Reescrevendo toda esta equação (3.20) em termos da constante de Curie, por meio da Eq. (3.14), obtemos

$$\frac{\mathcal{M}_s}{\mathcal{M}_0} = \left[\frac{T(J+1)}{3JCn_w} \right] \alpha_0 = \mathcal{B}_J(\alpha_0). \quad (3.21)$$

A Eq.(3.21) contempla a teoria de campo molecular de Weiss, que foi a primeira teoria de campo médio para transição de fase. Nesta equação, nota-se que para uma aproximação, onde α é pequeno, a função de Brillouin $\mathcal{B}_J \approx [(J+1)/3J]\alpha$ - eq. (3.13) - tem uma relação direta com a temperatura de Curie, como previsto na Eq.(3.18):

$$\theta_c = n_w C. \quad (3.22)$$

Transição de fase ferromagnética

A análise da transição de fase de sistemas ferromagnéticos é realizada por meio da equação (3.18). Quando sistemas ferromagnéticos encontram-se abaixo da temperatura de Curie o sistema está com seus momentos magnéticos completamente alinhados (fase ferromagnética). Quando $T = \theta_c$, o sistema indica uma divergência em sua susceptibilidade e é dito que ponto indica transição de fase do sistema. Quando a temperatura T supera a temperatura de Curie, seu alinhamento é completamente destruído (fase paramagnética)

3.3.2 Parâmetro de ordem

Quando materiais ferromagnéticos estão abaixo de uma certa temperatura crítica (denominada temperatura de Curie), estes apresentam magnetização. Essa magnetização é consequência do alinhamento dos spins no material. Dessa maneira, considera-se que sua magnetização fica definida pela relação,

$$M = \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \neq 0, \quad (3.23)$$

onde a soma contabiliza a contribuição magnética devido ao alinhamento de cada spin S_i no material. Este ordenamento é desfeito quando o sistema atinge temperaturas acima da temperatura de Curie. Conseqüentemente sua magnetização M torna-se nula,

$$M = 0. \quad (3.24)$$

Conclui-se portanto, que na fase ordenada de materiais ferromagnéticos o parâmetro de ordem que descreve o sistema é a magnetização.

3.4 Antiferromagnetismo

Materiais (cristais) antiferromagnéticos são compostos por átomos que possuem momentos de spins permanentes^[3]. Esses momentos são caracterizados por interagirem negativamente e fortemente entre si. Em outras palavras, os spins tendem a se alinharem antiparalelamente. Além disso, esses materiais consistem de duas redes que são transpostas uma a outra. Dessa maneira, há uma distribuição igual de spins “up” e “down” ao longo de todo cristal e conseqüentemente não há momento efetivo ou magnetização espontânea no sistema.

Estes cristais exibem um comportamento paramagnético quando submetidos à temperatura acima de sua temperatura crítica T_N (Temperatura de Néel)^[3, 2]. Nisto, sua susceptibilidade (que é pequena e positiva) também comporta-se como a de um sistema paramagnético. Entretanto, abaixo de T_N esse comportamento tende a dissipar-se. Além disso, a susceptibilidade nestes materiais é sinalizada por um pequeno pico, onde caracteriza a transição do ordenamento antiferromagnético para o paramagnético (ordenamento aleatório).

A primeira medida direta da magnetização destas redes neste material, foi por meio da técnica de espalhamento de neutrons^[2, 1]. Em sistemas antiferromagnéticos, o parâmetro de ordem é devida a magnetização de suas subredes^[1]. Portanto, como são opostas entre si o campo gerado é conhecido por ser um campo escalonado. Ou seja, cada átomo alterna sua direção em relação ao sítio do átomo vizinho [Fig.(7)].

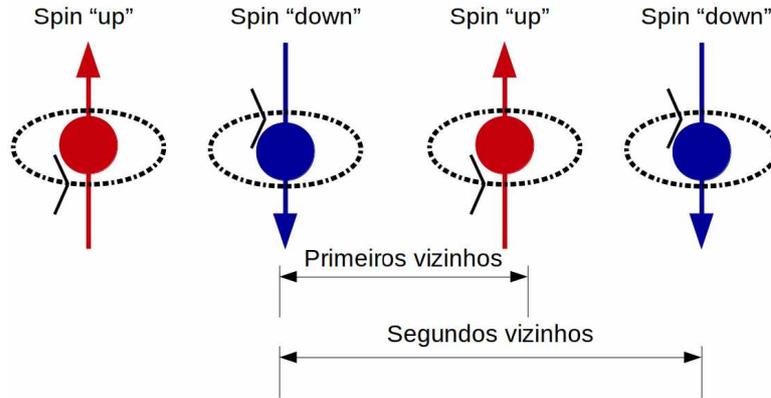


Figura 7 – Orientação antiparalela dos spins devido ao fenômeno de antiferromagnetismo. Note que contribuição da magnetização de cada spin, se anula com seu vizinho. Logo a magnetização total deste sistema é nula

Para melhor compreender o fenômeno do antiferromagnetismo, novamente iremos iniciar a seção com a teoria de Weiss.

3.4.1 Teoria de Weiss para o antiferromagnetismo

Como já foi dito, o fenômeno do antiferromagnetismo é caracterizado por duas redes iguais que possuem momentos com magnitudes opostas. Matematicamente, se definimos as subredes como A e B, então a magnetização de cada uma torna-se $\mathcal{M}_A = -\mathcal{M}_B$.

Na teoria de Weiss, consideram-se os seguintes coeficientes: n_{AA} , n_{AB} , n_{BB} . Os dois primeiros coeficientes representam, respectivamente, constantes dos campos moleculares pertencentes as redes “A” e “B”. O terceiro termo reflete o acoplamento entre os campos destas sub-redes^[1].

Dessa maneira, o campo atuando em cada subrede será dada pela expressão

$$B_A^i = n_{AA}\mathcal{M}_A + n_{AB}\mathcal{M}_B + B, \quad (3.25)$$

$$B_B^i = n_{BA}\mathcal{M}_A + n_{BB}\mathcal{M}_B + B, \quad (3.26)$$

onde B é a contribuição do campo magnético externo aplicado. Se este campo for zero, (i.e $B = 0$), a magnetização total do sistema também será $\mathcal{M} = \mathcal{M}_A + \mathcal{M}_B = 0$.

A magnetização de cada subrede tende a zero acima da temperatura de Néel e a magnetização espontânea de cada uma delas é dada pela função de Brillouin:

$$\mathcal{M}_{\alpha,\beta} = \mathcal{M}_\alpha \mathcal{B}_J(x_\alpha), \quad (3.27)$$

onde, o termo α definido na Eq.(3.12) deve representar ambas as redes, e portanto $\alpha = A, B$, $x_\alpha = \mu_0 m B_\alpha^i / k_B T$. Visto que a definição da magnetização já foi abordada anteriormente, é fácil compreender que aqui, $\mathcal{M}_{A0} = \mathcal{M}_{B0} = (n/2)g\mu_B J = (n/2)m$, sendo n o número de ions magnéticos por volume, com $n/2$ ions em cada subrede.

Na região paramagnética (i.e $T > T_N$) a magnetização é $\mathcal{M}_\alpha = \chi B_\alpha^i$, portanto ambas subredes são descritas como

$$\mathcal{M}_A = \left(\frac{C'}{T}\right) B_A^i = \left(\frac{C'}{T}\right) [n_{AA}\mathcal{M}_A + n_{AB}\mathcal{M}_B + B], \quad (3.28)$$

$$\mathcal{M}_B = \left(\frac{C'}{T}\right) B_B^i = \left(\frac{C'}{T}\right) [n_{BA}\mathcal{M}_A + n_{BB}\mathcal{M}_B + B], \quad (3.29)$$

onde $C' = C/2$ e C é conhecida pela expressão da equação (3.14).

A solução destas equações, para o campo externo nulo ($B = 0$), garante a magnetização espontânea de cada subrede. Para encontrá-la basta solucionar as Eqs lembrando que $\mathcal{M}_a = -\mathcal{M}_b$. Fazendo isto, obtem-se a expressão para a temperatura de Néel:

$$T_N = C'(n_{AA} - n_{AB}). \quad (3.30)$$

Com esta equação, podemos calcular a susceptibilidade acima da temperatura de Néel (T_N). Sendo a susceptibilidade de um sistema antiferromagnético como $\chi = (M_A + M_B)/B$, por meio da equação (3.4.1) e (3.30) temos que

$$\chi = \frac{C}{T + T_N}, \quad \text{onde} \quad C = 2C', \quad (3.31)$$

Portanto, por meio das equações acima, analisam-se os valores dos coeficientes n_{AA} e n_{AB} e da temperaturas T_N .

3.4.2 Parâmetro de ordem e magnetização escalonada

Em redes de sistemas antiferromagnéticos, o parâmetro de ordem é a magnetização escalonada; e este parâmetro é representado pela equação,

$$M_e = \sum_i (-1)^i S_i. \quad (3.32)$$

A Eq.(3.32) nos leva a concluir que, apesar dos spins estarem ordenados abaixo de uma certa temperatura crítica (denominada temperatura de Néel T_N), redes antiferromagnéticas tem magnetização nula.

3.4.3 Efeito de frustração

O fenômeno de frustração descreve situações onde numa rede cristalina os spins não encontram estabilidade entre as interações com seus vizinhos. Por exemplo, considere somente dois spins, S_i e S_j com interação de troca \mathcal{J} . Pela definição do Hamiltoniano na Eq.(1.5), se

$\mathcal{J} > 0$ (interação ferromagnética) o mínimo de energia é $\mathcal{H} = -\mathcal{J}$ e o alinhamento dos spins é paralelo. Se $\mathcal{J} < 0$ (interação antiferromagnética) o mínimo de energia é $\mathcal{H} = \mathcal{J}$ e o mínimo corresponde quando produto $S_i S_j$ é antiparalelo. Se numa rede cristalina de spins o estado fundamental corresponde à configuração paralela, a interação entre cada par $S_i S_j$ é satisfeita para qualquer tipo de rede (e.g triangular, quadrada, kagomé). Entretanto, se a configuração é antiparalela, o estado fundamental depende da estrutura da rede e em geral, a energia não corresponde ao mínimo (local) da interação entre cada par $S_i S_j$. Quando isto ocorre, é dito que a rede é um sistema frustrado.

Exemplos de redes cristalinas onde suas interações naturalmente apresentam efeitos de frustração, são redes antiferromagnéticas cujas estruturas possuem um número ímpar de sítios. Note na Fig.(8) que em redes como estas, as interações antiferromagnéticas não podem ser simultaneamente satisfeitas.

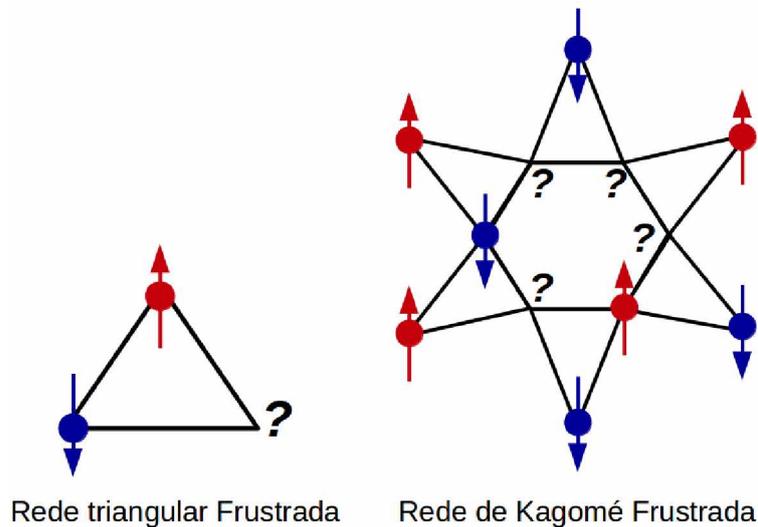


Figura 8 – Rede triangular e de Kagomé apresentando fenômeno de frustração. Estas ilustrações representam as configurações do estado fundamental para cada rede.

O fenômeno de frustração causa alguns efeitos na rede. Um destes é a alta (quase infinita) degenerescência do estado fundamental. Este fato é facilmente observado na Fig.(8). A rede triangular representada nesta figura ilustra somente uma das três possíveis degenerescências do sistema. Se, no entanto, considerarmos uma rede triangular infinita seu estado fundamental apresentará infinitas degenerescências. Outro fenômeno devido à frustração é a coexistência de ordenamento e desordenamento de spins mesmo para regiões abaixo da temperatura crítica. Este fenômeno gera um número grande de spins desordenados mesmo na fase ordenada do sistema.

Outros eventos observados causados pelo fenômeno de frustração, são: modelo de campo aleatório, transição de fase sucessiva, desordem parcial e reentrada. Para o estudo mais completo de cada um destes efeitos consulte a referência^[9].

3.4.4 Parâmetro de ordem frustrado

Num sistema antiferromagnético frustrado, existe competição entre as interações spin-spin do sistema. Essa competição leva o sistema a apresentar desordem mesmo em baixas temperaturas (temperaturas abaixo de T_N). Isto sugere que, mesmo que o sistema esteja abaixo da temperatura crítica, não há um parâmetro de ordem bem definido no caso frustrado.

4 Transições de fase e Teoria de Landau

4.1 Transições de fase

4.1.1 Transições de primeira ordem

Em geral, a transição de fase de primeira ordem é caracterizada pelo equilíbrio entre os potenciais termodinâmicos de suas fases^[10]. Além disso, sua principal característica é a existência do calor latente.

Para melhor compreensão desta definição, suponha que dois sistemas em contato entre si apresente duas fases distintas, por exemplo, água líquida e gelo. A cada uma destas fases (em equilíbrio) está associado um potencial em função de suas grandezas termodinâmicas, i.e. \mathcal{F}_l para a água líquida e \mathcal{F}_g para o gelo. Na região em que ambos os potenciais são iguais ($\mathcal{F}_l = \mathcal{F}_g$), o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem^[10]. Nesta etapa há a liberação de energia via calor latente de maneira que temperatura do sistema é mantida constante.

4.1.2 Transições de segunda ordem

As transições de fase de segunda ordem também são chamadas por transições de fase contínua. Esse nome se deve às primeiras derivadas, associadas aos seus potenciais termodinâmicos, serem contínuas^[10, 11]. Nessas transições não há presença de calor latente e o sistema apresenta uma mudança contínua em sua simetria ao longo da passagem pelo ponto de transição.

Sistemas caracterizados pela transições de segunda ordem exibem, ao menos, duas fases de diferentes simetrias; onde uma destas é maior que a outra. Por exemplo, sistemas ferromagnéticos apresentam alinhamento de seus spins quando abaixo do ponto de transição. Este fato gera uma fase de alta simetria (ou fase ordenada) no sistema. Entretanto, acima deste ponto, a orientação de seus spins é aleatória e conseqüentemente a sua fase torna-se completamente desordenada e sem simetria.

4.2 Teoria de Landau

A teoria de Landau é uma teoria que descreve fenômenos que ocorrem ao redor de um ponto crítico^[12]. Em particular esta teoria estuda transições de fase de segunda ordem, e sua definição é baseada em um parâmetro de ordem η que melhor descreve a simetria de um dado sistema. Para sistemas ferromagnéticos, por exemplo, este parâmetro é a magnetização (i.e. $\eta = \mathcal{M}$).

Para desenvolver a teoria de Landau para sistemas ferromagnéticos, definiremos genericamente o potencial termodinâmico $\mathcal{F} = \mathcal{F}(B, T, \eta)$, chamado de funcional de energia livre (ou energia livre de Landau)^[12]. As grandezas termodinâmicas B (campo magnético) e T (tempera-

tura) deste funcional, possuem valores arbitrários. Entretanto, os possíveis valores do parâmetro η só são determinados pela minimização deste funcional para um dado B e T .

Durante o processo de transição de fase de segunda ordem, η assume valores pequenos quando o sistema encontra-se próximo do ponto de transição. Por isto, expandimos $\mathcal{F}(B, T, \eta)$ em série de Taylor em potências de η em torno da vizinhança deste ponto:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \alpha\eta + \frac{a}{2}\eta^2 + \frac{c}{2}\eta^3 + \frac{b}{2}\eta^4 \quad (4.1)$$

onde α, a, b, c são funções de B e T . Considere que o funcional $\mathcal{F}(B, T, \eta)$ represente a energia livre de um material magnético. Sendo o campo externo $B = 0$, o parâmetro de ordem $\eta = \mathcal{M}$, seu Hamiltoniano é descrito pela expressão

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \quad (4.2)$$

em que \mathcal{J} é o termo de troca e $S_i S_j$ a interação entre spins (somente entre primeiros vizinhos). A simetria deste sistema, descrita no Hamiltoniano da Eq.(4.2), implica que a Eq. (4.1) seja invariável sob simetria de reversão temporal (i.e $\mathcal{M} \rightarrow -\mathcal{M}$). Conseqüentemente, todos os termos ímpares na expansão da equação Eq.(4.2) devem ser nulos e portanto $\alpha = 0$ e $c = 0$. Assim,

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{a}{2}\mathcal{M}^2 + \frac{b}{2}\mathcal{M}^4. \quad (4.3)$$

Para que este funcional represente uma transição de fase de segunda ordem, a constante a deve ser nula no ponto de transição (i.e. $a = 0$). Para que isto ocorra, é necessário que $a < 0$ na fase de mais alta simetria e que $a > 0$ na fase desordenada^[12]. Garantir isto é o mesmo que minimizar a energia e verificar que antes do ponto de transição $\mathcal{M} \neq 0$ e que depois $\mathcal{M} = 0$.

Além disto, para um bom condicionamento do funcional de energia, último termo da expansão deve sempre ser maior que zero (i.e $b > 0$). Com isto, a concavidade do funcional $\mathcal{F}(B, T, \mathcal{M})$ assegura a convergência do sistema para um valor finito num mínimo de energia. Portanto, minimizamos o funcional de energia representado na Eq. (4.3) encontramos que a magnetização é expressa por,

$$\mathcal{M} = \begin{cases} \pm \left(-\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ 0. \end{cases} \quad (4.4)$$

Como na teoria de Landau assume-se que o valor da constante a pode ser expandida próxima ao ponto de transição de fase por meio da relação,

$$a = a'(T - \theta_c). \quad (4.5)$$

Assim, a expressão para a magnetização em função da temperatura do sistema é

$$\mathcal{M} = \begin{cases} \pm \sqrt{\left(\frac{a'}{b}\right)}(\theta_c - T)^{\frac{1}{2}}, & (T < \theta_c) \\ 0. & (T > \theta_c) \end{cases} \quad (4.6)$$

Note que a Eq.(4.6) para ($T < \theta_c$) a magnetização $\mathcal{M} = \pm \mathcal{M}_s$, onde \mathcal{M}_s é a magnetização espontânea do sistema, faz com que $a' > 0$. No caso contrário, ($T > \theta_c$) onde $\mathcal{M} = 0$, faz com que $a' < 0$.

Considerando o campo magnético externo

Ao considerar a presença de um campo magnético externo, o funcional da Eq. (4.3) recebe a contribuição do termo de energia Zeeman, i.e. $H_z = \sum_i (g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_i)/2 = -B\mathcal{M}$. Note que este termo é linear em relação à magnetização e portanto, sua consideração implica na quebra de simetria de reversão temporal do sistema. Vale ressaltar que este termo não é devido a expansão de Taylor. Dessa maneira, reescrevemos a Eq.(4.3) como sendo

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{a'(T - \theta_c)}{2} \mathcal{M}^2 + \frac{b}{2} \mathcal{M}^4 - B\mathcal{M}. \quad (4.7)$$

Novamente, para analisar o ponto de transição de fase devemos minimizar a Eq. (4.7). Fazendo isto, encontramos a expressão,

$$B = a'(T - \theta_c)\mathcal{M} + 2b\mathcal{M}^3. \quad (4.8)$$

Note que esta expressão da Eq. (4.8) permite avaliar o sistema no ponto de transição. Quando $T = \theta_c$, tem-se que a magnetização do sistema devido ao campo magnético externo é

$$\mathcal{M} = \left(\frac{B}{2b} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.9)$$

Resumindo, os pontos onde $T < \theta_c$ e $T > \theta_c$ correspondem às fases do sistema, enquanto que $T = \theta_c$ é ponto de transição de fase. Esta análise é facilmente observada [Fig.(9)] quando plotamos o gráfico da energia livre em função da magnetização (que neste caso é o parâmetro de ordem).

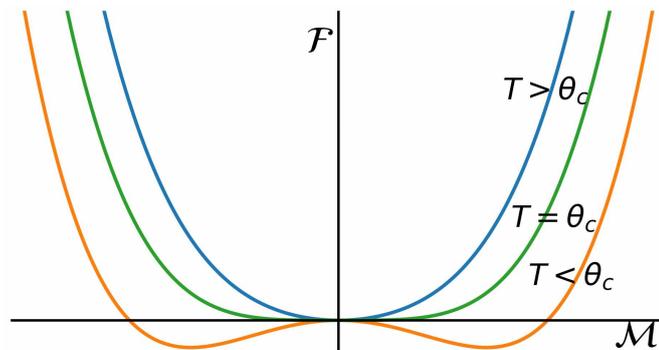


Figura 9 – Este gráfico representa a energia livre em função da magnetização. Note que em $T < \theta_c$ existem dois mínimos que correspondem à magnetização do sistema. Quando $T > \theta_c$, o único ponto de equilíbrio corresponde à magnetização nula. Para $T = \theta_c$ o sistema é instável e qualquer flutuação causa alteração na configuração do sistema.

Susceptibilidade magnética

Além da magnetização \mathcal{M} , a susceptibilidade χ também pode ser calculada utilizando a teoria de Landau por meio da expressão obtida na Eq. (2.10). Assim, quando $B = 0$ temos

$$\frac{1}{\chi}\Big|_{B=0} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathcal{M}^2}\Big|_{B=0} = \begin{cases} a'(T - \theta_c), & T > \theta_c \\ 2a'(\theta_c - T), & T < \theta_c. \end{cases} \quad (4.10)$$

Calor específico

Analogamente aos cálculos de magnetização e susceptibilidade, o calor específico magnético (C_m) é obtido via teoria de Landau por meio da Eq. (2.12), isto é,

$$C_m = -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}\Big|_{\mathcal{M}}. \quad (4.11)$$

Para encontrar os valores de C_m , basta substituir a Eq. (4.6) na expressão da Eq. (4.3) de maneira que o funcional \mathcal{F} seja reescrito como

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{a'}{2b}(\theta_c - T)[a + a'(\theta_c - T)] \quad (T < \theta_c) \quad (4.12)$$

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 = \text{constante} \quad (T > \theta_c) \quad (4.13)$$

Assim, o calor específico C_m assume dois valores distintos,

$$C_m = \begin{cases} (a')^2/b, & T < \theta_c \\ 0, & T > \theta_c. \end{cases} \quad (4.14)$$

Para a região em torno do ponto crítico, verifica-se que quando $T < \theta_c$, o valor $C_m = (a')^2/b$, está no limite $T \rightarrow \theta_c^-$. Para $T > \theta_c$, o calor específico está no limite $T \rightarrow \theta_c^+$ e assume valor $C_m^+ = 0$.

4.2.1 Expoentes críticos e classe de universalidade

Por meio da teoria de Landau, obtivemos os valores da magnetização, susceptibilidade e calor específico para sistemas ferromagnéticos que apresentam transição de fase de segunda ordem. Entretanto, independentemente da maneira como esses parâmetros se relacionam, a lei de potência que descreve suas variações em T (i.e. T^0 , $T^{1/2}$ e T^1 para calor específico, magnetização e susceptibilidade respectivamente) em torno de θ_c são exatamente as mesmas para quaisquer sistemas físicos que também sofrem transições de fase de segunda ordem^[12].

Os valores associados a estas potências, são denominadas expoentes críticos ($\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$), e não dependem dos detalhes físicos que envolvem o sistema. Estes expoentes, encontrados nos cálculos envolvendo o calor específico C_m , magnetização \mathcal{M} e susceptibilidade χ , estão sumarizadas de acordo com suas propriedades físicas na tabela a seguir^[11]:

1. Calor específico $C_m \propto |T - \theta_c|^\alpha$ $\alpha = 0$
2. Magnetização $\mathcal{M}_s \propto |T - \theta_c|^\beta$ $\beta = 1/2$
3. Susceptibilidade $\chi \propto |T - \theta_c|^\gamma$ $\gamma = 1$

Em mecânica estatística, estes expoentes definem uma classe de universalidade. Essa classe define um conjunto de sistemas que apresentam propriedades físicas similares durante o processo de transição de fase. Um exemplo prático que mostra essa similaridade é encontrado na teoria de Ginzburg-Landau para supercondutores^[13, 14].

5 Modelos que descrevem sistemas magnéticos

Para descrever as propriedades magnéticas de um sistema, é necessário compreender a origem das suas interações e de suas propriedades termodinâmicas. Em geral, esta origem deve-se aos constituintes da matéria que possuem momentos magnéticos que interagem entre si.

Para compreender quantitativamente os fenômenos magnéticos observados em metais, Heisenberg (em 1926), propôs um modelo onde tais efeitos dependiam da interação spin-spin dos elétrons^[1]. Em sua teoria, ele considera N spins que estão localizados individualmente sobre os sítios de uma rede cristalina onde a interação recorrente é de origem eletrostática^[15, 16]. Com isto, tratando o problema quanticamente via teoria de perturbação, Heisenberg descreveu a energia necessária para que os elétrons de cada sítio trocassem de lugar.

Neste capítulo iremos estudar modelos que serviram de base para o estudo neste trabalho. Será apresentado primeiramente o modelo de Heisenberg, em seguida, o modelo de Ising, e também será abordada a técnica de matriz de transferência em modelos exatamente solucionáveis.

5.1 O Hamiltoniano de Heisenberg

Considere um caso onde o sistema sólido com N spins nas posições $\{r_i\}$ e N núcleos, comumente centrados numa rede periódica nas posições $\{R_I\}$ são descritos pelo hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}(r)$,

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i,I} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}. \quad (5.1)$$

O primeiro termo deste Hamiltoniano descreve a energia cinética dos elétrons na rede; o segundo, a interação núcleo-elétron e o terceiro a interação elétron-elétron. Esta equação define a equação de Schrödinger $\mathcal{H}\Psi = \varepsilon\Psi$, onde $\Psi = \Psi(\{R_I\}, \{r_i\})$ é a função de onda total que descreve este sistema. Uma maneira simplificada de reescrever este Hamiltoniano é,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + U, \quad \text{onde } \mathcal{H}_0 = T + V, \quad (5.2)$$

onde os termos T , V correspondem a energia cinética e potencial elétron-núcleo, e U a interação somente entre os elétrons. Em geral, esta consideração é suficiente para descrever a ideia de interação entre os spins eletrônicos.

A construção da função de onda total Ψ para férmions, deve estar condicionada ao princípio de exclusão de Pauli. Este princípio afirma que esta função não pode representar o mesmo conjunto de números quânticos (e.g. orbital), e por isto é necessário que seja antissimétrica.

Esta anti-simetria é satisfeita quando utilizamos o determinante de Slater^[1], que é definida pela relação

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} \phi(r_1)_n & \phi(r_1)_l & \dots & \phi(r_1)_N \\ \phi(r_2)_n & \phi(r_2)_l & \dots & \phi(r_2)_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi(r_N)_n & \phi(r_N)_l & \dots & \phi(r_N)_N \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

onde os índices n, l, \dots, N indicam os orbitais atômico que estão relacionados às posições r_1, r_2, \dots, r_N dos elétrons.

Como o objetivo é entender como ocorre a interação eletrônica, consideramos por simplicidade, somente a interação entre dois elétrons. Dessa maneira, reescrevemos a Eq.(5.3) de forma que

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi(r_1)_n & \phi(r_1)_l \\ \phi(r_2)_n & \phi(r_2)_l \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1 - \psi_2], \quad (5.4)$$

sendo $\psi_1 = \phi(r_1)_n \phi(r_2)_l$ e $\psi_2 = \phi(r_2)_n \phi(r_1)_l$. Devido ao princípio de Pauli, também é necessário que $\Psi(r_1, r_2) = 0$ quando $\phi(r_1) = \phi(r_2)$, onde $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$. Sendo assim, ao considerarmos a presença de spin, temos que a função de onda total é escrita como

$$\Psi_I = \Phi_s(1, 2) \chi_a(1, 2), \quad \phi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (5.5)$$

$$\Psi_{II} = \Phi_a(1, 2) \chi_s(1, 2), \quad \phi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2). \quad (5.6)$$

As funções (spinors) $\chi_s(1, 2)$ e $\chi_a(1, 2)$, indicadas na Eq.(5.6), representam respectivamente os possíveis estados dos spins quando estão paralelamente ou antiparalelamente dispostos. Em particular, o spinor $\chi_s(1, 2)$ caracteriza o estado de tripleto (i.e. quando a soma do momento de spin total é $S = 1$); enquanto que $\chi_a(1, 2)$ representa o estado de singlete^[1, 15] ($S = 0$). Matematicamente estes spinors são representados como

$$\chi_a = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow), \quad \text{onde } m = 0 \right. \quad (5.7)$$

$$\chi_s = \begin{cases} \uparrow\uparrow, & \text{onde } m = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow), & \text{onde } m = 0 \\ \downarrow\downarrow, & \text{onde } m = -1 \end{cases}$$

onde o termo m representa o número quântico magnético. Este número associa a orientação espacial de certo momento magnético, gerado por um elétron.

Da Eq.(5.2), exclui-se o termo da energia potencial V elétron-núcleo, visto que consideramos somente interações entre elétrons^[16]. Devido a isto, o Hamiltoniano \mathcal{H}_0 torna-se somente o termo de energia cinética T . Com isso, o Hamiltoniano total \mathcal{H} passa a ter um termo perturbativo devido à interação $U = e^2/4\pi\epsilon_0|r_1 - r_2|$. Portanto, equação de autovalores,

$$\mathcal{H}\Psi_{I,II} = \varepsilon_{I,II}\Psi_{I,II}, \quad (5.8)$$

onde $\varepsilon_{I,II}$ corresponde, respectivamente, às energias dos estados de singlete e tripleto, tem sua solução é obtida por meio da teoria de perturbação. Assim, basta primeiramente solucionar $\det(\mathcal{H} - \varepsilon) = 0$. Considerando que $H^0\psi_{1,2} = \varepsilon_{1,2}^0\psi_{1,2}$, obtemos que,

$$\det \begin{pmatrix} \langle \mathcal{H} \rangle_{11} & \langle \mathcal{H} \rangle_{12} \\ \langle \mathcal{H} \rangle_{21} & \langle \mathcal{H} \rangle_{22} \end{pmatrix} = 0, \quad (5.9)$$

onde,

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{12} = \langle \mathcal{H} \rangle_{21} = \mathcal{J}_{a,s} = \int \phi(r_1)_1 \phi(r_2)_2 U \phi(r_1)_2 \phi(r_1)_1 dr_1 dr_2 \quad (5.10)$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{11} = \langle \mathcal{H} \rangle_{22} = K = \int |\phi(r_1)_1|^2 U |\phi(r_1)_2|^2 dr_1 dr_2. \quad (5.11)$$

Percebe-se que a integral $\mathcal{J}_{a,s}$ possui o termo U, que é a expressão do potencial de interação que relaciona ambos os elétrons. Isto significa que $\mathcal{J}_{a,s}$ representa a energia correspondente à região que as funções de onda de ambos os elétrons superpõem-se. Ao encontrar os autovalores da matriz Eq.(5.1), obtém-se dois distintos valores para a energia total do sistema. Isto é, $\varepsilon_I = \varepsilon^0 + K - \mathcal{J}_a$ para a parte antissimétrica (referente ao singlete), e $\varepsilon_{II} = \varepsilon^0 + K + \mathcal{J}_s$ para a simétrica (referente ao tripleto). Consequentemente, manipulando relações das energias $\varepsilon_{I,II}$, com a definição encontrada anteriormente para \mathcal{J} na Eq. (5.11), temos

$$\mathcal{J} = [\varepsilon_{II} - \varepsilon_I] = [\mathcal{J}_a + \mathcal{J}_s] \quad (5.12)$$

Quando a energia do estado de tripleto é maior que a de singlete, ou seja $\varepsilon_{II} > \varepsilon_I$, o termo de troca torna-se $\mathcal{J} = \mathcal{J}_s > 0$. Com isso, há formação do estado tripleto em toda rede e portanto o sistema torna-se ferromagnético^[17]. Se a energia $\varepsilon_I > \varepsilon_{II}$, então $\mathcal{J} = \mathcal{J}_a < 0$ e há formação do estado de singlete, consequentemente a rede torna-se antiferromagnética. Dessa forma, $\mathcal{J}_{a,s}$ é denominada como integral de troca (ou exchange).

Além disto, nota-se que ao encontrar os autovalores da matriz Eq.(5.1), obtém-se dois distintos valores para a energia total do sistema^[17]. Isto é, $\varepsilon_I = \varepsilon^0 + K + \mathcal{J}_s$ para a parte simétrica e $\varepsilon_{II} = \varepsilon^0 + K - \mathcal{J}_a$ para a antissimétrica. Consequentemente, nota-se que além da definição da Eq. (5.11) encontrada para \mathcal{J} este também é definido como

$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} [\varepsilon_I - \varepsilon_{II}] = \frac{1}{2} [\mathcal{J}_a - \mathcal{J}_s] \quad (5.13)$$

Ainda considerando o sistema formado por dois elétrons, cuja autofunção esta representada na Eq. (5.6), temos que o spin total é dado por $S = S_1 + S_2$, onde o operador S^2 satisfaz a relação,

$$S^2 \Psi_{I,II} = S(S+1) \hbar^2 \Psi_{I,II}, \quad (5.14)$$

e assim segue que,

$$S^2 \Psi_{I,II} = (S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 S_2) \Psi_{I,II} \quad (5.15)$$

$$= [S_1(S_1+1) + S_1(S_1+1)] \hbar^2 \Psi_{I,II} + 2S_1 S_2 \Psi_{I,II}. \quad (5.16)$$

Portanto, isolando o termo de interação entre os spins, sabendo que $S_1 = S_2 = 1/2$ e que $\hbar = 1$, obtemos

$$S_1 S_2 = \frac{1}{2} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] = 1/2 \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right]. \quad (5.17)$$

Na Eq. (5.17), quando $S = 0$ (estado de singleto), $S_1 S_2 = -3/4$, porém quando $S = 1$ (estado de tripleto), $S_1 S_2 = 1/4$. Ao multiplicar \mathcal{J} em ambos os casos, encontramos a dependência direta entre o termo de troca e a interação entre os spins, isto é,

$$\mathcal{J}_a = \frac{1}{4} \mathcal{J} - \mathcal{J} S_1 S_2, \quad \text{para } S = 0 \quad (5.18)$$

$$\mathcal{J}_s = \frac{3}{4} \mathcal{J} + \mathcal{J} S_1 S_2, \quad \text{para } S = 1. \quad (5.19)$$

Ao unir estes resultados - Eq. (5.18) e (5.19) - à energia total referente ao Hamiltoniano do sistema, temos

$$\mathcal{H} = \varepsilon_I + \varepsilon_I = 2 \left(\varepsilon^0 + K \right) + (\mathcal{J}_s - \mathcal{J}_a) \quad (5.20)$$

$$= 2 \left(\varepsilon^0 + K \right) + \left[\frac{3}{4} \mathcal{J} + \mathcal{J} S_1 S_2 \right] - \left[\frac{1}{4} \mathcal{J} - \mathcal{J} S_1 S_2 \right] \quad (5.21)$$

$$= \left[2\varepsilon^0 + \left(K + \frac{1}{2} \mathcal{J} \right) \right] + 2\mathcal{J} S_1 S_2 \quad (5.22)$$

Como o termo entre colchetes é constante, pode ser redefinido para o seu ponto zero de energia^[17, 15]. Além disso, devido as definições consideradas neste trabalho, onde $\mathcal{J} < 0$ indica o fenômeno de antiferromagnetismo e $\mathcal{J} > 0$ o ferromagnetismo, define-se que $\mathcal{J} = -\mathcal{J}/2$. Portanto a Eq.(5.22) torna-se

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} S_1 S_2. \quad (5.23)$$

Toda dedução do Hamiltoniano realizada anteriormente considerou somente a interação entre dois elétrons. Além disso, deve-se ter em vista que o termo de spin S_i indicado na Eq. (5.23) é um vetor tridimensional. Portanto,

$$\vec{S}_i = S_i^x \hat{x} + S_i^y \hat{y} + S_i^z \hat{z}. \quad (5.24)$$

Logo, para a generalização expressão da Eq.(5.23), que considera a interação entre spin-spin numa rede cristalina de N spins localizados é

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j}^N \mathcal{J}_{ij} S_i S_j = - \sum_{i,j}^N \mathcal{J}_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z), \quad (5.25)$$

onde o somatório desta equação indica a interação entre os pares de spin i,j (i.e. primeiro, segundo, terceiro,...vizinhos). Este Hamiltoniano é conhecido na literatura como modelo de Dirac-Heisenberg. Neste modelo, quando $\mathcal{J}_{ij} > 0$ o Hamiltoniano é dito ferromagnético, enquanto que se $\mathcal{J}_{ij} < 0$ é chamado de antiferromagnético.

Quando o sistema é ferromagnético, seu estado fundamental indicado pelo Hamiltoniano da Eq. (5.25), corresponde ao alinhamento de todos os spins. Por outro lado, quando trata-se de antiferromagnético, o estado fundamental do Hamiltoniano corresponde à disposição antiparalela dos spins (estado de Néel).

Quando o sistema é ferromagnético (FE), seu estado fundamental indicado pelo Hamiltoniano da Eq. (5.25) corresponde ao alinhamento de todos os spins. Por outro lado, quando trata-se de antiferromagnético (AF), o estado fundamental do Hamiltoniano corresponde à disposição antiparalela dos spins. Particularmente, para este caso, o estado fundamental não representa um auto-estado da Eq. (5.25). Isto ocorre pois é necessário que todos os spins de sua rede combinem-se a fim de resultar num spin efetivo nulo. Na verdade, estabelecer este estado é uma das maiores dificuldades no estudo de materiais antiferromagnéticos por meio do modelo de Heisenberg.

O problema unidimensional de um sistema AF foi solucionado por Beth Ansatz^[18, 19, 20] para o Hamiltoniano da Eq.(5.25). Ele mostrou que o estado fundamental desse sistema AF é não-degenerado, desordenado e apresenta somente interações de curto-alcance. No caso em que o spin seja semi-inteiro (e.g. $S = 1/2$), a diferença entre a energia do primeiro estado excitado e o estado fundamental é nula. Por outro lado, para spins inteiros (e.g. $S = 1$) existe um gap entre essas energias.

A existência (ou ausência) deste gap na energia, influencia diretamente as propriedades termodinâmicas do sistema (seja FE ou AF). Por exemplo, em ambos os sistemas, para spin semi-inteiro no limite de baixas temperaturas, as grandezas termodinâmicas como calor específico e susceptibilidade comportam-se segundo a lei de potências. No entanto, em sistemas AF para spins inteiros, essas propriedades termodinâmicas são qualitativamente diferentes, conforme foi proposto pela conjectura de Haldane^[21, 22]

Dependendo das intensidades das interações apresentada pelo termo de troca \mathcal{J} , obtemos dois casos particulares para o Hamiltoniano de Heisenberg. São estes, o modelo xy e o modelo de Ising.

5.1.1 Modelo xy

O modelo XY corresponde à redes onde as interações num único eixo é muito menor do que nos demais. Em outras palavras, este modelo representa sistemas onde $\mathcal{J}_{i,j}^z \ll (\mathcal{J}_{i,j}^x, \mathcal{J}_{i,j}^y)$ e, portanto, o Hamiltoniano fica

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j}^N \mathcal{J}_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y). \quad (5.26)$$

Os pioneiros no estudo deste modelo foram Matsubara e Matsuda^[23, 24]. Eles solucionaram, de forma exata, o caso unidimensional deste Hamiltoniano para spin 1/2. No caso bidimensional (2d), o sistema sofre uma transição do tipo Berezinsky-Kosterlitz-Thouless (criação de

vórtices)^[25, 26], que não está envolvido com quebra espontânea de simetria, mas ainda assim separa o sistema em fases ordenadas e desordenadas.

5.1.2 Modelo de Ising

O modelo de Ising corresponde fisicamente ao limite no qual $\mathcal{J}_{ij}^z \gg (\mathcal{J}_{ij}^x, \mathcal{J}_{ij}^y)$ e, portanto, temos o seguinte Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j}^N \mathcal{J}_{ij} (S_i^z S_j^z). \quad (5.27)$$

Para este modelo, existem soluções exatas para os casos unidimensionais (1d) e bidimensionais (2d) sem campo magnético externo. O caso 1d na presença de campo externo também apresenta solução analítica exata. Entretanto, as soluções para os modelos 2d e 3d que consideram campo magnético externo, ainda estão em aberto. Somente por meio de técnicas computacionais (e.g. expansão em série, simulação de Monte Carlo) tais modelos são solucionáveis.

Na seção a seguir, abordaremos a teoria do magnetismo segundo o modelo de Ising, bem como os casos que são analiticamente solucionáveis.

5.2 Soluções exatas de sistemas magnéticos

Para encontrar a solução exata de algumas redes magnéticas, consideraremos o modelo proposto por Ernst Ising (introduzido na seção anterior). Neste modelo, considera-se uma rede (ou cadeia) linear contendo N sítios equidistantes ocupados por um único spin. Cada spin pode representar somente dois valores distintos, sendo estes $+1$ (up - \uparrow) ou -1 (down - \downarrow). O Hamiltoniano é definido em termos do conjunto $\{S_i = \pm 1\}$ que determina a configuração do microestado de todo sistema, onde $i = 1, 2, 3 \dots N$ representa a ocupação deste spin na rede.

Durante todo o tratamento analítico a seguir, consideraremos o termo de troca $\mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J}$ constante, pois em todo nosso estudo consideramos somente redes com ligações isotrópicas.

5.2.1 Modelo de Ising unidimensional (cadeia linear)

Na presença de um campo magnético externo B , o Hamiltoniano que descreve o modelo de Ising unidimensional é

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N S_i, \quad (5.28)$$

onde $S_{N+1} = S_1$ é a condição periódica de contorno necessária para solucionar o problema^[27]. Além disto, devemos encontrar a função de partição \mathcal{Z} para podermos determinar as relações termodinâmicas que este modelo descreve. Sendo assim, considerando somente a interação

entre primeiros vizinhos, i.e. $\{S_i\} = \{s_1 s_2, s_2 s_3, s_3 s_4, \dots, s_{N-1} s_N, s_N s_1\}$, obtemos que

$$\mathcal{Z} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_N} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (5.29)$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_N} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(-\mathcal{J} \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N S_i\right)\right] \quad (5.30)$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_N} \exp\left\{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left[\mathcal{J} S_i S_{i+1} + \frac{B}{2} (S_i + S_{i+1})\right]\right\}. \quad (5.31)$$

Visto que o sistema é infinito, entre as equações (5.30) e (5.31) usamos que $2S_i = (S_i + S_{i+1})$, para que o Hamiltoniano H seja escrito em termos de elementos de matrizes. Com isso, devido às possibilidades de configuração de spin, definimos uma matriz 2×2 chamada T , tal que seus elementos são definidos pela relação $\langle S_i | T | S_{i+1} \rangle$. Assim,

$$T = \begin{pmatrix} \langle +1 | T | +1 \rangle & \langle +1 | T | -1 \rangle \\ \langle -1 | T | +1 \rangle & \langle -1 | T | -1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{w+h} & e^{-w} \\ e^{-w} & e^{w-h} \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

onde $w = \mathcal{J}/k_B T$ e $h = B/k_B T$. Esta matriz T também é conhecida como matriz de transferência^[27, 16] e podemos calcular o seu autovalor associado solucionando a equação característica $\det(T - \lambda I) = 0$, onde I é a matriz identidade. Por meio desta equação, obtemos o polinômio característico e os seus autovalores λ_{\pm} respectivamente,

$$\lambda^2 - 2\lambda e^w \cosh h + 2 \sinh(2w) = 0, \quad \text{onde} \quad \lambda_{\pm} = e^w \left[\cosh(h) \pm \left(\sinh^2(h) + e^{-4w} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (5.33)$$

Utilizando uma matriz A tal que $A^{-1} = A^t$, realizamos a operação de transformação de similaridade ATA^{-1} de forma que T torne-se uma matriz diagonal. Como esta transformação não elimina a característica do traço (Tr) da matriz diagonal T , dizemos que o traço da matriz T diagonalizada é,

$$Tr(T) = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (5.34)$$

Após todas estas definições, reescrevemos a função de partição de maneira à representar o traço encontrado na Eq. (5.34). Assim,

$$\mathcal{Z} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_N} \langle S_1 | T(|S_2\rangle\langle S_2|) T | S_3 \rangle \dots \langle S_N | T | S_1 \rangle. \quad (5.35)$$

Utilizando a relação de completeza $\sum_{S_i} |S_i\rangle\langle S_i| = 1$ temos,

$$\mathcal{Z} = \sum_{s_1} \langle S_1 | T^N | S_1 \rangle = Tr(T^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (5.36)$$

Note que devido à definição da Eq. (5.33), $\lambda_+ > \lambda_-$. Com isto, por meio de manipulações algébricas o logaritmo¹ da função de partição (por spin) torna-se

$$\frac{1}{N} \log \mathcal{Z} = \log(\lambda_+) + \frac{1}{N} \log \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right]. \quad (5.37)$$

Para um conjunto de spins extremamente grande (i.e. $N \rightarrow \infty$), a Eq.(5.37) assume valor λ_+ no limite termodinâmico. Assim, usando a identidade $e^{-2w} = [\cosh(2w) - \sinh(2w)]/2$ na Eq. (5.33), temos

$$\log \mathcal{Z} = w + N \left\{ \cosh(h) + [\cosh^2(h) - 2 \sinh(2k)]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (5.38)$$

A partir desta Eq. (5.38) a função de partição, obtém-se as diversas propriedades termodinâmicas associadas ao sistema, tais como energia interna U , calor específico magnético C_m , magnetização \mathcal{M} e susceptibilidade magnética χ .

5.2.1.1 Solução exata unidimensional na ausência de campo externo

Na ausência de campo magnético externo ($B = 0$), a Eq.(5.31) é reescrita como

$$\mathcal{Z} = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \dots \sum_{S_N} \exp [w(S_1 S_2 + S_2 S_3 + \dots + S_{N-1} S_N + S_N S_1)]. \quad (5.39)$$

Por simplicidade, nesta dedução consideramos que o spin no sítio N seja oposto ao seus adjacentes $N - 1$ e $N + 1$. Assim, por meio da condição de contorno $S_N = S_{N+1} = \pm 1$, a última somatória torna-se

$$\sum_{S_N} e^{w S_N S_1} = e^{-w} + e^w = 2 \cosh w. \quad (5.40)$$

Feito isto, entende-se que as interações entre os spins nos sítios $(N, N - 1), (N - 1, N - 2) \dots$ apresentam a mesma mecânica de resolução. Sendo assim, substituindo os valores da Eq.(5.40) na Eq.(5.39), quando $N \rightarrow \infty$, temos que a função de partição é

$$\mathcal{Z} = 2^N (\cosh w)^N, \quad (5.41)$$

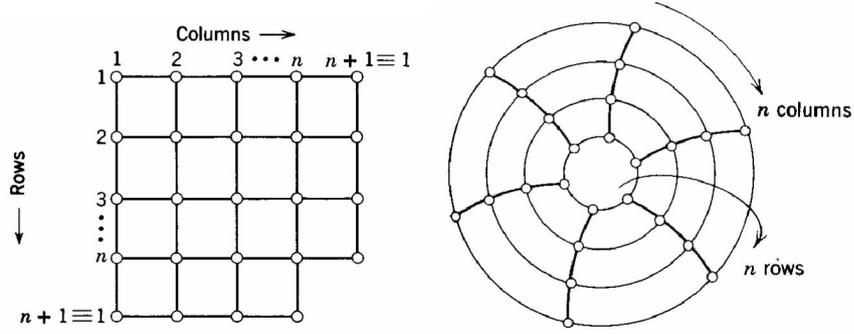
onde o termo 2^N refere-se às o número de possíveis configurações (dada pelos spin up ou down) que cada sítio apresenta.

5.2.2 Modelo de Ising bidimensional (rede quadrada)

A análise do modelo de Ising em 2d é bastante similar ao 1d. No entanto, para este caso, consideramos uma rede quadrada (ou plano) de $N = n^2$ spins constituídas de n linhas e n colunas^[27]. A condição de contorno nesta geometria exige que a $(n + 1)$ -ésima linha e coluna sejam idênticas à primeira linha e coluna respectivamente. Feito isto, a topologia do sistema altera-se, como ilustra a Fig.(10).

¹ Como na maioria dos problemas em mecânica estatística, tanto os potenciais quanto as grandezas termodinâmicas estão definidas por meio do logaritmo, decidimos calcular explicitamente esta expressão para função de partição.

Figura 10 – Topologias para a solução da rede bidimensional de Ising



Fonte: HUANG, K. Introduction to statistical physics

Neste sistema, define-se μ_α como o conjunto da coleção de spins na α -ésima linha, ou seja, $\mu_\alpha = \{S_1, S_2, S_3, \dots, S_N\}$ α -ésima linha. Assume-se também que a interação existente entre os conjuntos $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}$ é de primeiros vizinhos e por isto, esta deve ocorrer somente entre as linhas $(\alpha - 1)$ e $(\alpha + 1)$. Com estas definições, a condição de contorno citada anteriormente requer que

$$\mu_{n+1} \equiv \mu_1, \quad \text{o que implica em,} \quad S_{i+1} = S_i. \quad (5.42)$$

Assim, podemos escrever o hamiltoniano deste sistema bidimensional da seguinte maneira

$$\mathcal{H}\{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n\} = \sum_{\alpha=1}^n [\mathcal{E}(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + \mathcal{E}(\mu_\alpha)], \quad \text{onde} \quad (5.43)$$

$$\mathcal{E}(\mu, \mu') = -\mathcal{J} \sum_{i=1}^n S_i S'_i \quad \mathcal{E}(\mu) = \sum_{i=1}^n [-\mathcal{J} S_i S_{i+1} - B S_i]. \quad (5.44)$$

O termo $\mathcal{E}(\mu, \mu')$ indicado na Eq.(5.44) representa a energia entre as linhas das redes dos conjuntos $\mu = \mu_\alpha$ e $\mu' = \mu_{\alpha+1}$ devido à interação spin-spin; O termo $\mathcal{E}(\mu)$ representa a energia do conjunto μ_α devido ao campo externo B em cada linha da rede. Com o Hamiltoniano da Eq.(5.43), a função de partição do sistema fica,

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \dots \sum_{\mu_n} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha=1}^n [\mathcal{E}(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + \mathcal{E}(\mu_\alpha)] \right\}. \quad (5.45)$$

A matriz de transferência T definida para este caso será de tamanho $2^n \times 2^n$. Seus elementos são obtidos por meio da equação

$$\langle \mu | T | \mu' \rangle \equiv \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha=1}^n [\mathcal{E}(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + \mathcal{E}(\mu_\alpha)] \right\} \quad (5.46)$$

dessa maneira, aplicando conceitos análogos aos definidos na seção anterior, a Eq.(5.45) é reescrita como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \dots \sum_{\mu_n} \langle \mu_1 | T | \mu'_2 \rangle \langle \mu_2 | T | \mu'_3 \rangle \dots \langle \mu_n | T | \mu'_1 \rangle = \langle \mu_1 | T^n | \mu'_1 \rangle = \text{Tr}(T^n), \quad (5.47)$$

onde T é a matriz

$$T = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \lambda_{2^n} \\ \vdots & & & & \end{pmatrix} \quad (5.48)$$

Por fim, a função de partição torna-se

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha=1}^{2^n} \lambda_{\alpha}^n. \quad (5.49)$$

Note que ao encontrar a expressão para a função de partição, basta solucionar as Eqs. na (2.20) para encontrar a energia livre de Helmholtz F , a energia total U e a entropia S . Isto é,

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z}, \quad U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (5.50)$$

Feito isto, torna-se um processo fácil encontrar os valores de calor específico C_m , magnetização \mathcal{M} e a susceptibilidade χ para o sistema por meio das Eqs (2.9), (2.10), (2.11) e (2.22).

5.2.3 Modelo de Ising bidimensional (rede triangular)

Considere uma rede triangular com N spins que interagem com seus primeiros vizinhos (note que cada sítio apresenta interação com 6 primeiros vizinhos - Fig.(11)). Essa configuração é composta por n linhas horizontais e m colunas inclinadas ($N = n \times m$), onde interação spin-spin e spin-campo magnético é semelhante à aquela considerada na solução do Ising unidimensional (i.e $B \sum_{i=1}^N S_i$). Iremos supor que nesta rede os spins assumam valores $+1$ (spin "up") ou -1 (spin "down").

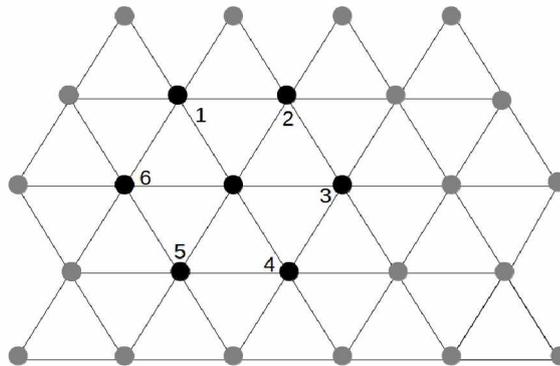
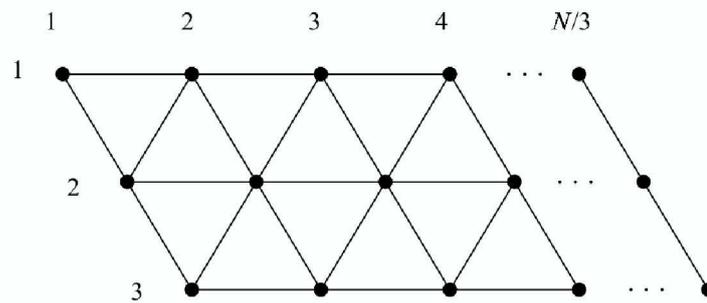


Figura 11 – Rede triangular de Ising com interação com 6 primeiros vizinhos

Assim como nas soluções para as redes anteriores, o objetivo aqui é encontrar a função de partição \mathcal{Z} que descreve a configuração do sistema. Para isto, iniciaremos escolhendo $n = 3$ linhas e $m = N/3$ colunas, pois a função de partição para $n, m \rightarrow \infty$ é complicada^[28].

Figura 12 – Esta rede é uma aproximação para o modelo triangular considerado



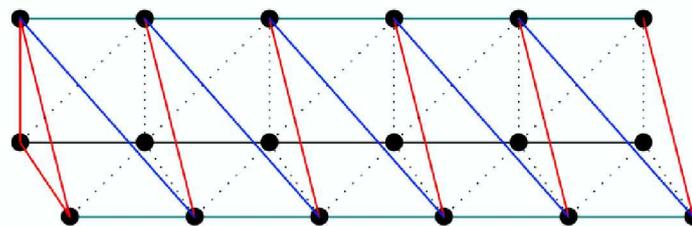
Fonte: Investigation of two-dimensional triangular Ising lattice in the absence and presence of a magnetic field, Chinese Journal of Physics **41**, 383-398 (2003).

Essa escolha baseia-se na seguinte explicação. Note que da relação $N = n \times m$, o valor de N representa o número de spins presente na rede [Fig.(12)], portanto,

1. Se $N = 9$, $m = 3$, pois $9 = N = 3 \times 3$,
2. Se $N = 6$, $m = 2$, pois $6 = N = 3 \times 2$,
3. Se $N = 3$, $m = 1$, pois $3 = N = 3 \times 1$.

Assim, torna-se conveniente definir $n = 3$ e $m = N/3$. Perceba que esta escolha faz com que cada spin não tenha seis primeiros vizinhos, como ilustra a Fig.(11). É necessária uma condição de contorno que resgate esta configuração. Para isto, basta considerar que cada spin da primeira linha da i -ésima coluna (inclinada) seja conectada com o spin da terceira na linha $i+1$ da j -ésima coluna [Fig.(13)].

Figura 13 – Esta rede é uma aproximação para o modelo triangular considerado



Fonte: Investigation of two-dimensional triangular Ising lattice in the absence and presence of a magnetic field, Chinese Journal of Physics **41**, 383-398 (2003).

Como cada spin só assume dois valores distintos, temos 8 diferentes configurações de estado para a rede triangular, como mostra a Fig.(14).

Dessa maneira, a função de partição do modelo considerado (na presença de campo magnético B) é,

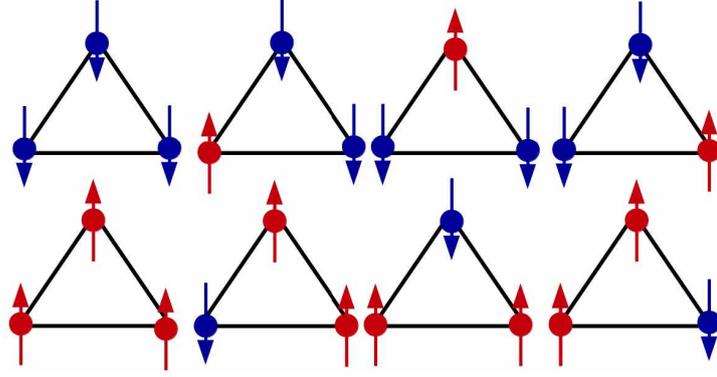


Figura 14 – Todas as possíveis configurações para uma única camada da rede triangular.

$$\mathcal{Z}_{\frac{N}{3}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_{\frac{N}{3}}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (5.51)$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_{\frac{N}{3}}} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(-\mathcal{J} \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N S_i\right)\right] \quad (5.52)$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \dots \sum_{s_{\frac{N}{3}}} \exp\left\{\frac{\mathcal{J}}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left[S_i S_{i+1} + \frac{B}{2} (S_i + S_{i+1})\right]\right\}. \quad (5.53)$$

Note que a soma é sobre as configurações das redes na Fig.(14) que compõem o conjunto $\{s_1, s_2, s_3\}$. Entre as equações (5.52) e (5.53) usamos novamente a transformação $S_i + S_{i+1} = 2S_i$ para que o Hamiltoniano \mathcal{H} seja escrito em termos de elementos de matrizes. Com isso, devido às possibilidades de configuração de spin ("up" ou "down"), definimos uma matriz 8×8 chamada T_Δ , tal que seus elementos são definidos pela relação $\langle S_i | T_\Delta | S_{i+1} \rangle$. Após solucionar esta matriz^[29], a função de partição torna-se,

$$\mathcal{Z}_{\frac{N}{3}} = \sum_{S_1} \langle S_1 | T_\Delta^{\frac{N}{3}} | S_1 \rangle = \text{Tr}(T_\Delta^{\frac{N}{3}}) = \lambda_{\frac{N}{3}}. \quad (5.54)$$

Assim como a matriz na Eq. (5.32), T_Δ é a matriz de transferência. Portanto, similarmente ao cálculo já realizado na Eq.(5.33), por meio da equação $\det(T_\Delta - \lambda I) = 0$, encontramos que

$$\mathcal{Z}_{\frac{N}{3}} = \lambda_{\frac{N}{3}} = 2f_3(x)e^w \cosh(2w), \quad \text{onde} \quad f_3(x) = \left[\frac{1 - 3x + \sqrt{1 - 6x - 3x^2}}{2} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (5.55)$$

$$x = \frac{m^4 - 1}{(m^4 + 1)^2}. \quad (5.56)$$

A Eq. (5.56) representa a função de partição para o modelo $n = 3$ e $m = N/3$. Por meio desta equação, obtém-se as propriedades termodinâmicas utilizando as Eqs (5.50),(2.11), (2.10) e (2.9). Se acrescentarmos mais linhas ao modelo considerado, i.e. $n = 4, 5, 6, \dots, N$, a condição

de contorno do sistema muda e a solução da função de partição torna-se cada vez mais difícil, visto que a dimensão da matriz T_Δ aumenta. Para as demais soluções ver referência 28.

5.3 Teoria do campo médio

A teoria do campo médio é uma técnica de aproximação para solucionar o modelo Ising em qualquer dimensão^[30]. Esta aproximação não é muito precisa e depende da dimensionalidade do sistema considerado, i.e. se é Ising unidimensional (1d), bidimensional (2d), tridimensional (3d) e assim por diante.

Para compreender o conceito por trás da teoria do campo médio, considere o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j. \quad (5.57)$$

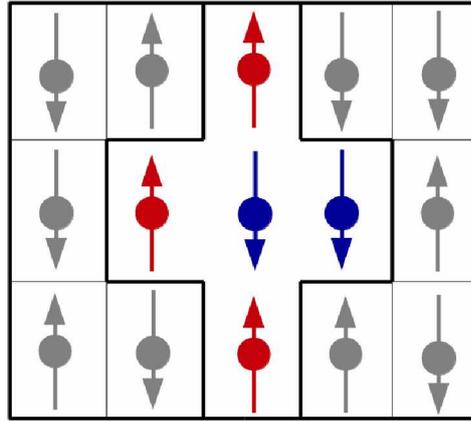


Figura 15 – Nesta figura somente o spin central é capaz de mover-se; os demais spins estão fixos

Seja S_i um spin qualquer na rede de spins de Ising. Assuma n como o número de primeiros vizinhos ao redor deste spin. Considere que por um dado instante, os spins ao redor de S_i estão congelados (ou estáticos), enquanto que o próprio spin S_i é livre para apontar para cima (spin "up") ou para baixo (spin "down") [Fig.(15)]. Se S_i for "up", então a energia de interação H_+ entre os spins vizinhos é

$$H_+ = -\mathcal{J} \sum_{\text{vizinhos}} S_{\text{vizinhos}} = -\mathcal{J} n \langle S_{\text{vizinhos}} \rangle = -\mathcal{J} n \mathcal{M}, \quad (5.58)$$

onde $\langle S_{\text{vizinhos}} \rangle = \mathcal{M}$ é a magnetização devido a média dos alinhamento dos spins vizinhos à S_i . Entretanto, Se S_i for "down", então a energia de interação H_+ será

$$H_- = -\mathcal{J} \sum_{\text{vizinhos}} S_{\text{vizinhos}} = -\mathcal{J} n \langle S_{\text{vizinhos}} \rangle = +\mathcal{J} n \mathcal{M}. \quad (5.59)$$

A função de partição para este spin S_i será, portanto

$$\mathcal{Z}_i = \exp \left[\frac{\mathcal{J} n \mathcal{M}}{k_B T} \right] + \exp \left[-\frac{\mathcal{J} n \mathcal{M}}{k_B T} \right] = 2 \cosh \left(\frac{\mathcal{J} n \mathcal{M}}{k_B T} \right). \quad (5.60)$$

Pela aproximação do campo médio, a magnetização \mathcal{M}_i do spin de S_i deve corresponder ao valor médio das somas dos spins ao seu redor, portanto, pela definição da Eq.(2.22), temos que

$$\mathcal{M}_i \equiv \langle S_{vizinhos} \rangle = \frac{(1)\exp\left[\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right] + (-1)\exp\left[-\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right]}{\exp\left[\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right]} = \frac{\sinh\left(\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right)}{\cosh\left(\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right)} = \tanh\left(\frac{\mathcal{J}n\mathcal{M}}{k_B T}\right) \equiv \mathcal{M}. \quad (5.61)$$

Note que a ideia central proposta pela teoria do campo médio, é afirmar que

$$\mathcal{M}_i \equiv \langle S_{vizinhos} \rangle = \mathcal{M}. \quad (5.62)$$

Como consequência desta teoria, a Eq. (5.61) torna-se uma equação transcendente, isto é, em ambos os lados da Eq.(5.61) aparece o fator magnetização \mathcal{M} . Uma maneira conveniente de solucionar este tipo de equação é plotando ambos os lados da equação [Fig.(16)].

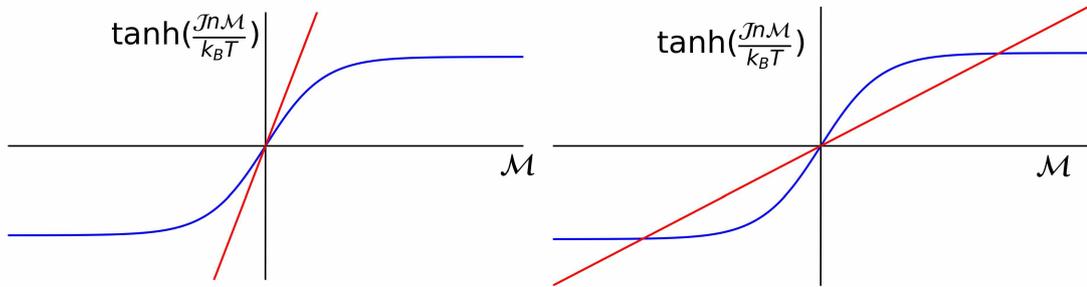


Figura 16 – Os gráficos acima representam a solução da Eq.(5.61). O primeiro gráfico (à esquerda) representa o comportamento da magnetização quando $\mathcal{J}n\mathcal{M}/k_B T < 1$. Enquanto que o segundo gráfico trata o caso onde $\mathcal{J}n\mathcal{M}/k_B T > 1$.

Perceba que há dois comportamentos distintos no gráficos da Fig.(16). Quando $\mathcal{J}n\mathcal{M}/k_B T < 1$ (ou $k_B T > n\mathcal{J}$) a única solução é em $\mathcal{M} = 0$. Isto significa que a temperatura é alta o suficiente para causar desordem em todo o sistema, e que conseqüentemente a magnetização deve ser nula. Usualmente afirma-se que, esta temperatura está acima da temperatura crítica θ_c . Por outro lado, quando a temperatura do sistema está abaixo de θ_c , tem-se que $\mathcal{J}n\mathcal{M}/k_B T > 1$ (ou $k_B T < n\mathcal{J}$), e a Eq. (5.61) apresenta três soluções, as quais são: $\mathcal{M} = 0$ (região instável) e $\mathcal{M} \neq 0$ (duas regiões simetricamente localizadas acima e abaixo do eixo de magnetização).

Na região instável [Gráfico à esquerda na Fig.(16)], qualquer flutuação na magnetização leva o sistema a escolher alguma região onde $\mathcal{M} \neq 0$. Em particular, essa região onde $\mathcal{M} \neq 0$ é simétrica devido o sistema não apresentar preferência à algum tipo de magnetização. Assim, quando houver uma magnetização não nula, este sistema apresentará a mesma probabilidade de ter $\mathcal{M} = +\mathcal{M}$ ou $\mathcal{M} = -\mathcal{M}$.

O ponto onde ocorre a transição de fase é $T = \theta_c$, à vista disso, temos que

$$k_B T = k_B \theta_c = n\mathcal{J}. \quad (5.63)$$

A Eq.(5.63) mostra que a temperatura crítica θ_c do sistema é proporcional ao número de vizinhos que o spin S_i apresenta. Note que desta proporcionalidade, quando o número de

vizinhos é $n = 2$ (caso unidimensional), a equação sugere que o sistema apresente magnetização abaixo de $\theta_c = 2\mathcal{J}/k_B$. Entretanto, para Ising 1d não há magnetização espontânea. Isso nos faz inferir que a teoria do campo médio é falho para sistemas com baixa dimensionalidade. No entanto, quando $n > 1$, esta teoria tem maior eficácia e nos conduz à uma boa aproximação para o cálculo da magnetização espontânea do sistema.

6 Métodos numéricos aplicados e resultados obtidos

6.1 Compreensão do método de Monte Carlo e de Metropolis

O método de Monte Carlo é um algoritmo que permite realizar aproximações. Este método é uma boa ferramenta numérica para realizar simulações. Em particular, estas simulações estão intimamente ligadas análises de situações em que a mudança de um determinado sistema, ocorre de maneira estocástica. Isto é, de maneira aleatória. Esta aleatoriedade recorre de diferentes sequências numéricas aleatórias que são geradas no momento da simulação.

Uma ampla categoria de distintos problemas são resolvidos por meio do método de Monte Carlo (e.g. percolação¹, Agregação por difusão limitada²). Considerando problemas em mecânica estatística, o método de Monte Carlo também mostra-se muito eficiente. Neste âmbito, esta técnica é muito usada para solucionar médias térmicas de sistemas com muitas partículas interagentes.

6.2 Solucionando o Modelo de Ising

Para compreender a técnica de Monte Carlo aplicada ao modelo de Ising, considere uma rede quadrada com N spins. O método consiste, primeiramente, em gerar redes aleatórias que simulam os possíveis estados do sistema, e em seguida, calcula o fator de Boltzmann $\exp(-\mathcal{H}/k_B T)$ para cada um destes estados. Com este fator garante-se que o estado fundamental do sistema é o que tem menor energia. Feito isto, extrai-se informações dessas redes aleatórias para calcular a média da energia, da magnetização, e outras grandezas termodinâmicas.

Método de Metrópolis

Considere uma rede aleatória de spins $S_i = \pm 1$, onde $i = 1, 2, \dots, N$. Escolha qualquer spin desta rede (por exemplo, $i = 43$, onde $S_{43} = +1$) e leve em conta sua probabilidade de girar, isto é, passar de $+1$ para -1 . Calcule a diferença de energia ΔE como se este spin de fato girasse. Se $\Delta E < 0$ então a energia do sistema permanece igual ou diminui, caso contrário $\Delta E > 0$ e a energia do sistema aumenta. Na ocorrência deste segundo caso, deve-se escolher um outro valor

¹ A percolação é um fenômeno que estuda a extração de componentes solúveis quando estes atravessam solventes por meio de materiais porosos. Um exemplo simples deste fenômeno é a percolação do café. Neste caso, a água quente é o solvente, e a borra de café é o "composto poroso". Quando a água atravessa este café, os compostos químicos na borra desprende-se, dando aroma, sabor e cor à água. Para mais detalhes, ver Ref. 31.

² DLA, do inglês Diffusion-limited aggregation. Neste fenômeno, partículas estão submetidas a um processo pelo qual, por meio de passeios aleatórios no espaço, geram aglomerados. Um exemplo simples deste processo é a deposição de metal num eletrodo por meio do processo de redução. Para mais detalhes, ver Ref. 32.

aleatório x que determine, por meio da probabilidade $\exp(-\mathcal{H}/k_B T)$, se o spin deve girar ou não. Se ele não girar, o estado a ser analisado continua sendo o mesmo da sequência anterior; e novamente um spin qualquer será selecionado para a análise. Este processo deve ser realizado tantas vezes quanto necessária para que todos os spins tenham muitas chances de serem girados.

O esquema a seguir sumariza o algoritmo de Metrópolis.

1. Escolha um estado inicial
2. Escolha um sítio i
3. Calcule ΔE caso o spin do sítio i gire
4. Gere um número x aleatório tal que $0 < x < 1$
5. Se $x < \exp(-\mathcal{H}/k_B T)$, gire o spin do sítio i
6. Escolha outro sítio e retorne em 3.

As propriedades termodinâmicas do sistema são determinadas por médias estatísticas [realizadas por meio da Eq.(2.22)] após um número excessivo de spins passarem por este processo.

6.3 Resultados numéricos

Os resultados a seguir referem-se ao modelo de Ising aplicado às redes ferromagnéticas e antiferromagnéticas, onde cada spin desta rede assume somente dois valores: ± 1 . Abaixo também estão definidas a maneira com que foi implementado no código o cálculo das grandezas termodinâmicas envolvidas neste sistema.

6.3.1 Cálculo dos observáveis

Neste trabalho, as grandezas termodinâmicas de interesse são a energia $\langle E \rangle$ e a magnetização $\langle \mathcal{M} \rangle$. Para calculá-los iremos utilizar a média, por spin, de cada uma das propriedades. Para isto, basta utilizar as seguintes relações,

$$\langle E \rangle = \langle -\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \rangle, \quad \text{e} \quad \langle \mathcal{M} \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i S_i \rangle, \quad (6.1)$$

onde a escolha do Hamiltoniano indicado na Eq.(6.1) já foi justificado diversas vezes ao longo deste trabalho. Como próximo à temperatura de transição existem flutuações que perturbam o estado de equilíbrio do sistema, todos os cálculos realizados levarão em conta a equação de variância

$$(\Delta X)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (6.2)$$

Portanto, da Eq.(2.11) e da Eq.(2.1) temos que

$$C_m = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T}, \quad (6.3)$$

$$\chi = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} = \frac{\langle \mathcal{M}^2 \rangle - \langle \mathcal{M} \rangle^2}{k_B T}. \quad (6.4)$$

6.3.2 Rede quadrada ferromagnética

A seguir são discutidos os resultados encontrados neste trabalho para a energia total, calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética para uma rede quadrada ferromagnética de tamanhos distintos.

Energia Total

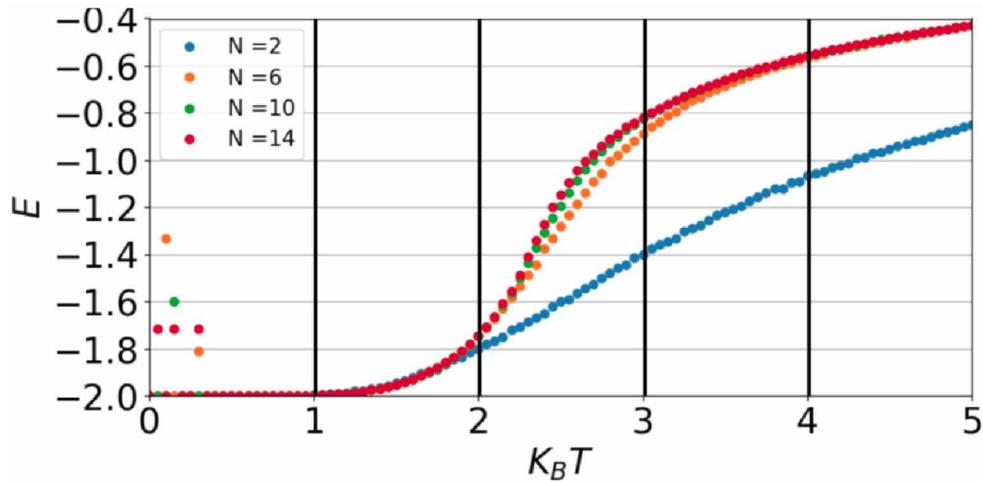


Figura 17 – Este gráfico refere-se à energia total da rede quadrada ferromagnética analisada para o modelo de Ising.

O gráfico da Fig. 17 mostra a energia total, por spin, de distintas redes $N \times N$ (i.e. $N=2,6,10,14$). Para cada tamanho de rede, o código implementado considerou $n = 100000$ passos para o método de Monte Carlo. Esse valor n considerado apresentou bons resultados para o cálculo da energia apesar das pequenas flutuações encontradas na região próximas à $T=0$ (pontos flutuantes nas regiões de baixas temperaturas). Em geral, essas flutuações indicam que o número de passos de Monte Carlo é insuficiente (ou pequeno) se comparado ao tamanho da rede.

Neste gráfico da Fig. 17 observa-se que a medida que a temperatura aumenta, a energia por spin se intensifica; enquanto que em regimes de baixas temperaturas essa energia é menor. Esse comportamento já era esperado pois em altas temperaturas há maior grau de liberdade e os spins estão desordenados. Em baixas temperaturas a energia é mínima devido ao ordenamento (paralelo) dos spins. Estes resultados são esperados e compatíveis com a literatura ^[33, 34, 35].

Calor específico

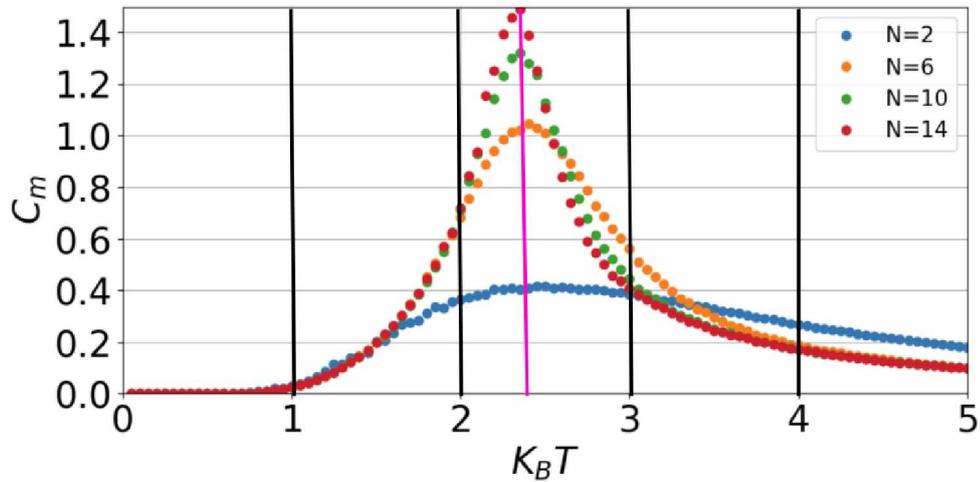


Figura 18 – Este gráfico refere-se ao calor específico da rede quadrada ferromagnética analisada para o modelo de Ising.

O gráfico da Fig.18 indica o calor específico como função da temperatura para quatro valores distintos de rede. Note que em baixas temperaturas, o calor específico para as redes $N = 2, 6, 10, 14$ é constante (como o previsto na teoria de Landau para sistemas físicos cuja transição é de segunda ordem). O fato do calor específico ser nulo nestas regiões de baixas temperaturas, deriva da forte interação entre os spins que desejam manterem-se alinhados paralelamente. No entanto, a medida que a temperatura aumenta, surge um pico no gráfico. Perceba que este pico característico do calor específico, se acentua entre as regiões $T = 2K_B T$ e $T = 3K_B T$ a medida que o tamanho da rede aumenta. O ponto em que há um máximo global é o ponto crítico do sistema^[34], que caracteriza o momento em que ocorre a transição de fase do sistema. Este ponto, que está destacado pela reta rosa no gráfico, marca a temperatura crítica desse sistema. Note que para valores acima da temperatura crítica, o calor específico tende a zero, como previsto pela teoria de Landau.

Cabe ressaltar que o máximo global representa uma divergência no calor específico do sistema, quando este se encontra na transição de fase. Esse resultado nos leva a compreender que devido às limitações impostas pelo tamanho finito do Modelo de Ising implementado, não é possível observar perfeitamente (pelo gráfico) o comportamento não analítico desta grandeza.

Magnetização

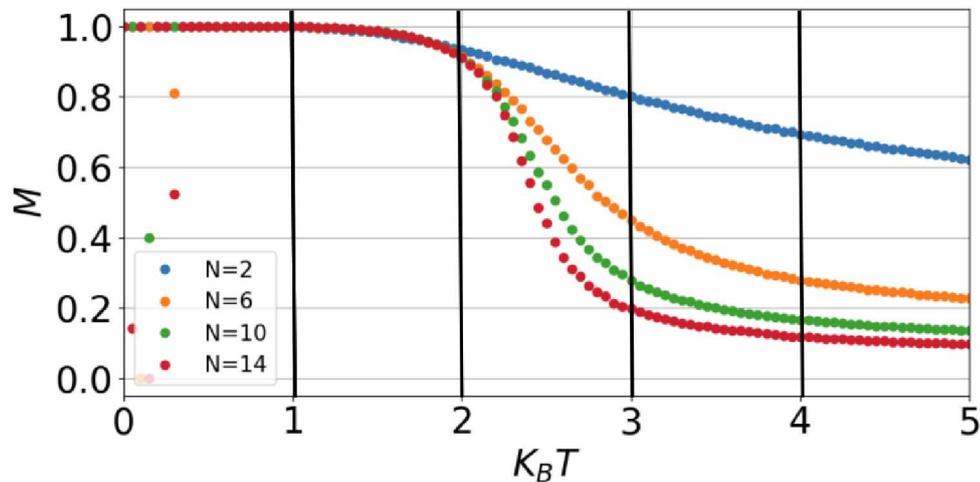


Figura 19 – Este gráfico refere-se à magnetização da rede quadrada ferromagnética analisada para o modelo de Ising.

Por meio do gráfico da Fig.19 observa-se que o material ferromagnético apresenta magnetização em regiões de baixas temperaturas. Este comportamento é esperado e deve-se ao alinhamento paralelo de todos os spins da rede. As flutuações encontradas região de baixa temperatura ($T < 1$) para os tamanhos de rede $N = 6, 10, 14$ nos faz inferir que é necessário um maior número de passos para o cálculo de Monte Carlo.

Também observa-se neste gráfico que a magnetização é destruída ao passo que a temperatura aumenta (início da desmagnetização: entre $T = 1K_B T$ e $T = 2K_B T$). Isto ocorre pois, devido a energia térmica aumentar os graus de liberdade dos spins, o ordenamento do sistema é gradualmente desfeito. Quando todo o sistema atravessar a temperatura crítica^[33] (neste caso chamado de temperatura de Curie), a magnetização média, que é obtida por meio da soma da contribuição de cada spin, torna-se nula.

Como o esperado, gráfico da magnetização não é caracterizado por uma divergência - ou pico - ao passo que a temperatura aumenta^[36]. Isto ocorre devido à sistemas ferromagnéticos apresentarem transição de fase de segunda ordem.

Susceptibilidade

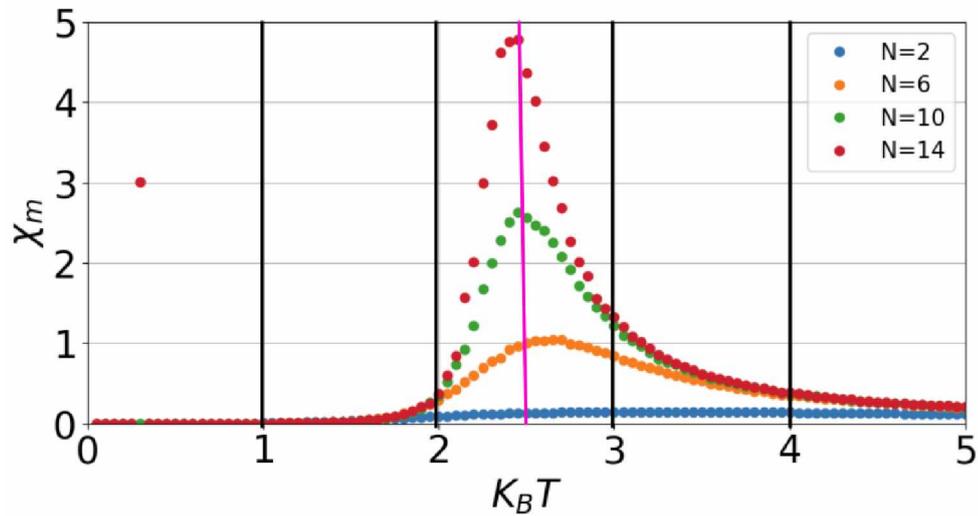


Figura 20 – Este gráfico refere-se à susceptibilidade da rede quadrada ferromagnética analisada para o modelo de Ising.

A susceptibilidade magnética é uma propriedade que denota o quanto o sistema está sensível à magnetização quando exposto a um campo magnético externo. Note que no gráfico da Fig.20, a susceptibilidade é nula em regiões à baixas e altas temperaturas. Isto nos faz inferir que na região abaixo da temperatura crítica, a interação entre os spins é tão intensa, que impede o sistema de ser facilmente magnetizado em qualquer outra direção que seja diferente daquela disposta inicialmente^[36]. Note também, que assim como o calor específico, a susceptibilidade é caracterizada por uma função que possui um máximo global (marcada no gráfico por um traço rosa). Este é o ponto de transição de fase e diverge quando o tamanho do sistema tende a infinito.

6.3.3 Rede quadrada antiferromagnética

A Fig.21 mostra os resultados da energia total, calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética para uma rede quadrada antiferromagnética de tamanhos distintos.

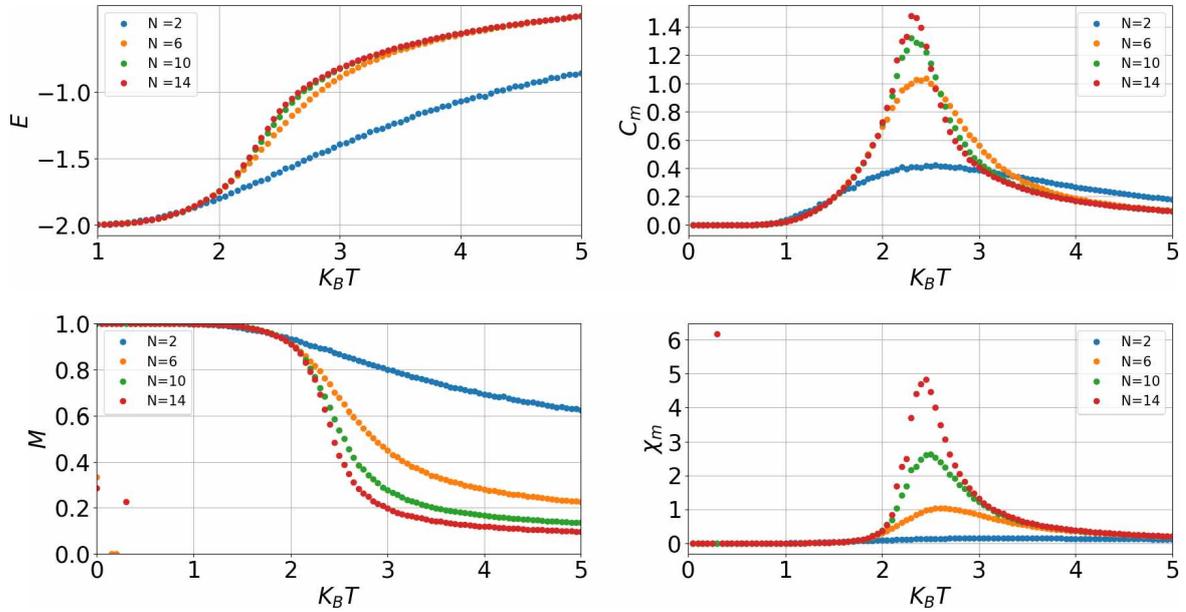


Figura 21 – Estes gráficos obtidos refere-se à rede quadrada antiferromagnética analisada para o modelo de Ising. Estas imagens mostram a energia total E , calor específico magnético C_m , magnetização M e susceptibilidade χ para diferentes tamanhos de rede $N \times N$

Os resultados analisados por meio da Fig.21, mostram que a rede quadrada antiferromagnética é idêntica à rede quadrada ferromagnética. Isto acontece pois a rede quadrada apresenta um número par de ligações entre spins e mesmo que a interação entre os spins seja antiferromagnética (i.e. ligação antiparalela), todas as interações entre spins vizinhos são satisfeitas (ver Sec.5.1). Para que haja alguma divergência entre os resultados apontados pelas redes quadrada ferromagnética e quadrada antiferromagnética é necessário que as interações de troca $\mathcal{J} = \mathcal{J}_{i,j}$ entre cada spin seja diferente (i.e $\mathcal{J}_1 \neq \mathcal{J}_2$). Em particular, o Hamiltoniano da Eq.(5.27) para o caso onde $\mathcal{J}_1 \neq \mathcal{J}_2$ é:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J}_1 \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^z S_j^z) - \mathcal{J}_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (S_i^z S_j^z), \quad (6.5)$$

onde $\langle i,j \rangle$ representa a soma entre primeiros vizinhos e $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ a de segundo vizinhos. Feita esta consideração, a rede quadrada antiferromagnética apresentará efeito de frustração^[37].

6.3.4 Rede triangular antiferromagnética

A seguir são discutidos os resultados encontrados neste trabalho para a energia total, calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética para uma rede triangular antiferromagnética de tamanhos distintos..

Energia Total

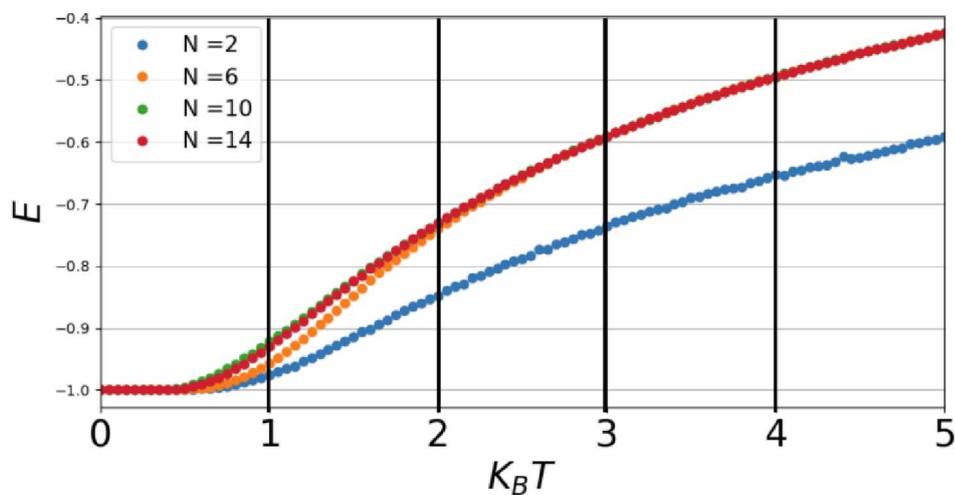


Figura 22 – Este gráfico refere-se à energia total da rede triangular antiferromagnética analisada para o modelo de Ising.

A rede triangular antiferromagnética apresenta o fenômeno de frustração[ver sec.22]. Este efeito leva o estado fundamental a ser instável e possuir alta degenerescência^[38, 39]. Devido a isto, observa-se que energia total do sistema em função da temperatura sofre um rápido e crescente aumento da energia. Como no estado fundamental já existe instabilidade devido à frustração, este rápido crescimento é favorecido pela aumento da temperatura no sistema^[40].

Calor específico

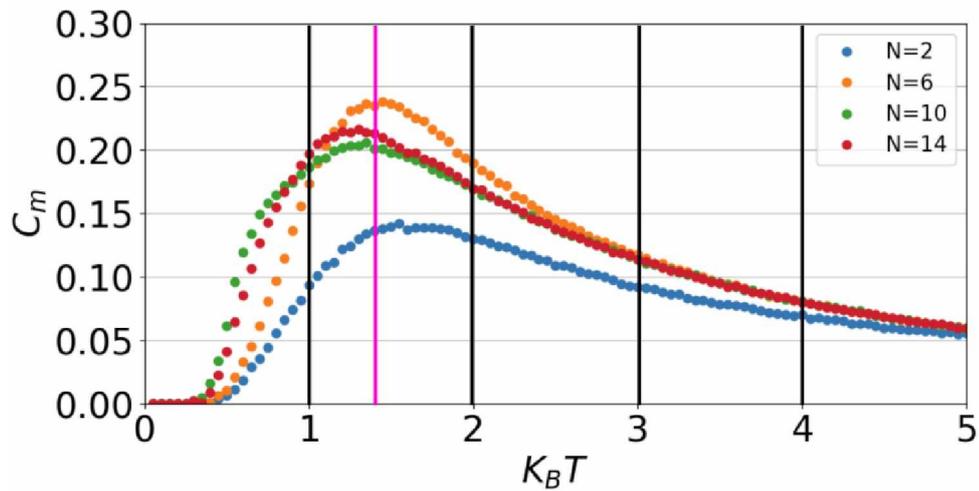


Figura 23 – Este gráfico refere-se ao calor específico da rede triangular antiferromagnética analisada para o modelo de Ising.

Diferentemente das duas redes analisadas anteriormente, i.e. rede quadrada ferromagnética e antiferromagnética, o gráfico do calor específico para a rede triangular antiferromagnética tem seu pico deslocado para a esquerda. Este deslocamento é devido ao grande número de estados degenerados no estado fundamental causado pelo efeito de frustração. Portanto, concluímos deste gráfico do calor específico, que a transição de fase na rede triangular antiferromagnética ocorre em temperaturas mais baixas do que nas demais redes analisadas. Note que no gráfico da Fig.23, a reta auxiliar de cor rosa indica um menor valor no eixo da temperatura, quando comparada a Fig.18, por exemplo.

Magnetização

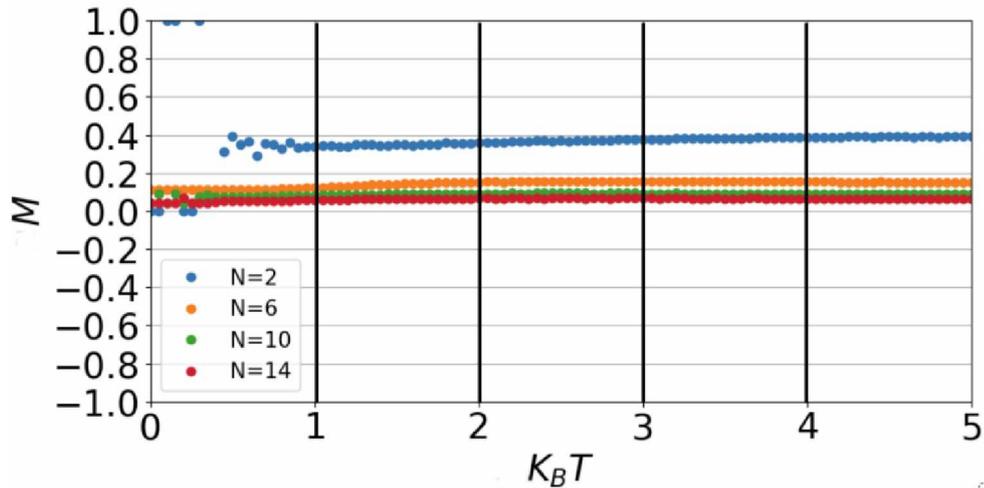


Figura 24 – Este gráfico refere-se à magnetização escalonada da rede triangular antiferromagnética analisada para o modelo de Ising. Este gráfico remete-se à Eq.(3.32) em relação à temperatura do sistema.

Em materiais antiferromagnéticos cuja interação é de primeiros vizinhos, é esperado que a contribuição magnética de cada spin anule-se para qualquer par $S_i S_j$ interagente, exceto quando considerado à magnetização escalonada ^[41] como mostra a Fig.24. Em geral, esta magnetização escalonada é finita e diferente de zero, como observou-se na análise para rede quadrada antiferromagnética (não frustrada) na Fig.21. Nesta rede triangular antiferromagnética analisada, sua magnetização quase nula deve-se ao efeito de frustração encontrado no sistema. A instabilidade gerada na rede devido a este fenômeno impossibilita a orientação dos spins em uma direção preferencial, e mesmo em baixas temperaturas, o impede de magnetizar-se espontânea e completamente. Note que o campo magnético escalonado gerado é fraco tanto para altas quanto para baixas temperaturas.

6.3.4.1 Susceptibilidade

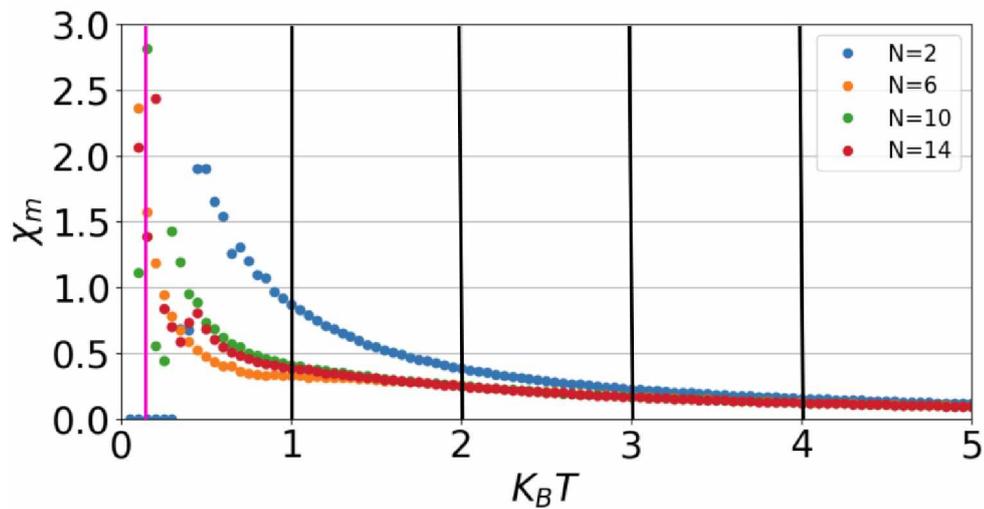


Figura 25 – Este gráfico refere-se à susceptibilidade magnética da rede triangular antiferromagnética analisada para o modelo de Ising.

A consequência da frustração também influencia a susceptibilidade do sistema. Note no gráfico da Fig.25, a susceptibilidade diminui ao passo que a temperatura do sistema aumenta. Isso significa dizer que a capacidade desta rede triangular antiferromagnética magnetizar-se, diminui rapidamente devido ao aumento da aleatoriedade do sistema causado pelo acréscimo da temperatura. Note que este efeito da aleatoriedade é agravado devido ao fenômeno de frustração presente na rede, que aumenta significativamente a desordem do sistema. Isto leva o sistema a tornar-se resistente à magnetização. Cabe ressaltar que, assim como no calor específico, este gráfico evidencia (reta rosa indicada na Fig.25) que a transição de fase do sistema ocorre nas regiões entre 0 e $1K_B T$, região de baixas temperaturas se comparadas com as redes quadradas (ferromagnética e antiferromagnética) anteriormente analisadas^[42].

7 Considerações finais

O principal objetivo desse trabalho foi estudar as transições de fases que ocorrem em materiais antiferromagnéticos e compará-las com ferromagnéticos. Para isso, consideramos uma rede de spin com interações isotrópicas entre primeiros vizinhos e compreendemos como as transições de segunda ordem ocorrem segundo formalismo de Landau. Além disso, utilizamos técnicas computacionais como Metrópolis e método de Monte Carlo para simular duas redes distintas, a triangular e a quadrada. Percebemos que a característica que se destaca nas propriedades termodinâmicas referente à rede triangular antiferromagnética é a frustração. A presença deste fenômeno faz com que a rede possua estado fundamental altamente degenerado, o que altera significativamente suas propriedades termodinâmicas quando comparadas à rede quadrada ferromagnética e antiferromagnética.

Durante a realização deste trabalho, houve algumas sugestões de futuros estudos:

1. Trabalhar com redes mais complexas, como a de kagomé, que no caso antiferromagnético também é frustrada.
2. Considerar a presença de campo magnético externo nas redes.
3. Aprimorar o código implementado e calcular valor da entropia, temperatura crítica e expoentes críticos associados à transição de fase de cada rede.

A Apêndice

Derivando a Função de Brillouin

Segundo o modelo de camadas, para descrever um elétron no interior de um átomo é necessário especificar o número quântico principal n , o número quântico magnético m e o número quântico orbital (momento angular quantizado) l . O valor n indica o número de camadas que o átomo possui. O momento l depende do valor n . Essa dependência exige que $0 < l < (n - 1)$. Já o número quântico magnético m_l relaciona-se com o momento angular l de maneira que $m_l = 2l + 1$ num intervalo entre $-l$ e l .

Quando o átomo tem mais do que um elétron, é necessário que o princípio de Pauli seja obedecido. Devido a isto, o estado quântico do elétron passa a ser descrito por mais um parâmetro: o número quântico magnético m_s devido ao spin. O momento angular orbital e o momento de spin são definidos da seguinte maneira

$$L = \sum m_l, \quad e \quad S = \sum_i m_s. \quad (\text{A.1})$$

A soma do momento angular total é definida portanto,

$$J = L + S. \quad (\text{A.2})$$

Após ter determinado momento angular total J , retornaremos a atenção para a atuação do campo magnético B em materiais paramagnéticos. Ao aplicarmos um campo magnético externo B num material paramagnético, os momentos m dos átomos tendem a se alinharem. Isto gera a energia \mathcal{H} destes momentos magnéticos em relação ao campo B . Além disso, levando em conta que a presença do campo magnético externo B gera o efeito Zeeman, temos que o Hamiltoniano referente aos spins é

$$\mathcal{H} = -\mu_0 m B, \quad (\text{A.3})$$

onde m é o momento magnético definido pela equação

$$m = -g(JLS)\mu_B J_z. \quad (\text{A.4})$$

O campo magnético na Eq.A.3 separa estados degenerados do sistema em $(2J + 1)$ estados. Sabendo disto, considere que esse sistema submetido a um campo magnético externo, esteja em presença de uma temperatura finita T . Sob estas condições os níveis energéticos deste sistema tornam-se populosos, e por isto torna-se conveniente analisar a energia livre do sistema por meio da mecânica estatística. Para obter a energia livre do sistema, basta primeiramente calcular a função de partição \mathcal{Z} ,

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\text{todos os estados}\}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}}. \quad (\text{A.5})$$

Para obter a energia livre (de Helmholtz) a partir da Eq.(A.5), devemos calcular a seguinte expressão

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a Eq.A.3 na Eq.A.5 temos,

$$Z = \sum_i \exp - \frac{\mathcal{H}_i}{k_B T} \quad (\text{A.7})$$

$$= \sum_{J_z=-J}^J \exp \left[- \frac{g(JLS)\mu_0\mu_B J_z}{k_B T} \right] = \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_{J_z=-J}^J \exp \left[\left(\frac{gJLS\mu_0\mu_B B}{k_B T} \right) J_z \right] = \quad (\text{A.9})$$

$$= \sum_{J_z=-J}^J \exp [-nJ_z] \quad [\text{onde } \alpha = (gJLS\mu_0\mu_B B/k_B T)] \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{e^{-\alpha J} - e^{\alpha(J+1)}}{1 - e^{-\alpha J}} \times \left(\frac{e^{-\frac{\alpha}{2}}}{e^{\frac{\alpha}{2}}} \right) \quad (\text{A.11})$$

$$= \frac{e^{-\alpha(J)} - e^{\alpha(J+1)}}{1 - e^{-\alpha J}} \times \left(\frac{e^{-\frac{\alpha}{2}}}{e^{\frac{\alpha}{2}}} \right) \quad (\text{A.12})$$

$$= \frac{e^{-\alpha(J+1/2)} - e^{\alpha(J+1/2)}}{e^{-\alpha J/2} - e^{\alpha J/2}} = \frac{\sinh[(J+1/2)\alpha]}{\sinh[\alpha/2]}. \quad (\text{A.13})$$

Com este resultado, podemos calcular a magnetização (por spin) do sistema utilizando a expressão,

$$\mathcal{M} = \frac{-1}{N\mu_0} \frac{\partial F}{\partial B} = m_0 \left[\frac{2J+1}{J} \coth \left(\frac{2J+1}{J} \right) \alpha - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right] = m_0 \mathcal{B}_J(\alpha) \quad (\text{A.14})$$

onde $m_0 = gJ\mu_B$, $\alpha = Jg\mu_B B/k_B T$ e $\mathcal{B}_J(\alpha)$ é a função de Brillouin,

$$\mathcal{B}_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 + \dots \quad (\text{A.15})$$

Referências

- 1 COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 2 SPALDIN, N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 3 KRISHNAN, K. M. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. [S.l.]: Oxford University Press, 2016.
- 4 GRÜNBERG, P. A. Nobel lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 80, n. 4, p. 1531, 2008.
- 5 FERT, A. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 80, n. 4, p. 1517, 2008.
- 6 GOMONAY, O.; JUNGWIRTH, T.; SINOVA, J. Concepts of antiferromagnetic spintronics. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, Wiley Online Library, v. 11, n. 4, 2017.
- 7 JUNGWIRTH, T. et al. Antiferromagnetic spintronics. *Nature nanotechnology*, Nature Research, v. 11, n. 3, p. 231–241, 2016.
- 8 ZHANG, S.; ZHAO, D. *Advances in Magnetic Materials: Processing, Properties, and Performance*. [S.l.]: CRC Press, 2017.
- 9 DIEP, H.; GIACOMINI, H. Frustration—exactly solved frustrated models. In: *Frustrated Spin Systems*. [S.l.]: World Scientific, 2013. p. 1–58.
- 10 TEIXEIRA, A. C. R. O modelo esférico e a hipótese topológica sobre transições de fase. 2004.
- 11 NUNES, W. A. d. S. et al. Comportamento multicrítico no modelo de heisenberg frustrado: transições de fases clássica e quântica. Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- 12 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical physics, part 1*. Butterworth-Heinemann, 1980.
- 13 KIOMETZIS, M.; KLEINERT, H.; SCHAKEL, A. M. J. Critical exponents of the superconducting phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 73, p. 1975–1977, Oct 1994.
- 14 ZADOROSNY, R. et al. Fenomenologia da supercondutividade e supercondutores mesoscópicos phenomenology of the superconductivity and mesoscopic superconductors. *arXiv preprint arXiv:1505.01150*, 2015.
- 15 SOUSA, G. M. A.; HORIZONTE, B. *Propriedades termodinâmicas de sistemas magnéticos frustrados*. 2013.
- 16 ALÉCIO, R. C. et al. Processos de magnetização e emaranhamento quântico no tubo triangular de spins-1/2 frustrados. Universidade Federal de Alagoas, 2017.

- 17 MABELINI, O. D. et al. Método variacional no estudo do modelo de heisenberg frustrado antiferromagnético numa rede quadrada anisotrópica. Universidade Federal do Amazonas, 2012.
- 18 TAKHTAJAN, L. Introduction to algebraic bethe ansatz. In: *Exactly solvable Problems in Condensed Matter and Relativistic Field Theory*. [S.l.]: Springer, 1985. p. 175–219.
- 19 TONGEREN, S. J. van. Introduction to the thermodynamic bethe ansatz. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, IOP Publishing, v. 49, n. 32, p. 323005, 2016.
- 20 BETHE, H. Zur theorie der metalle. i. eigenwerte und eigenfunktionen der lineare atomkette. *z. physik*, 71: 205–226, 1931. *Eng. trans. Frederick, V.(trans), Mattis, DC (ed), The Many-Body Problem, World Scientific*, 1993.
- 21 ALLÉS, B.; PAPA, A. Numerical evidence for the haldane conjecture. *arXiv preprint arXiv:0811.1528*, 2008.
- 22 PAN, L.-H.; GONG, C.-D. A note on haldane’s conjecture. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 21, p. 215232, 2008.
- 23 LIEB, E. H. Exact solution of the two-dimensional slater kdp model of a ferroelectric. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 19, p. 108–110, Jul 1967.
- 24 LIEB, E. H. Exact solution of the f model of an antiferroelectric. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 18, p. 1046–1048, Jun 1967.
- 25 KOSTERLITZ, J. M. Nobel lecture: Topological defects and phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 89, n. 4, p. 040501, 2017.
- 26 HALDANE, F. D. M. Nobel lecture: Topological quantum matter. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 89, n. 4, p. 040502, 2017.
- 27 HUANG, K. *Introduction to statistical physics*. [S.l.]: CRC press, 2009.
- 28 RANJBAR, S. Investigation of two-dimensional triangular ising lattice in the absence and presence of a magnetic field. *Chinese Journal of Physics*, v. 41, n. 4, p. 383–398, 2003.
- 29 KOTZE, J. Introduction to monte carlo methods for an ising model of a ferromagnet. *arXiv preprint arXiv:0803.0217*, 2008.
- 30 SCHROEDER, D. V. *An introduction to thermal physics*. [S.l.]: AAPT, 1999.
- 31 KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction. *Reviews of modern physics*, APS, v. 45, n. 4, p. 574, 1973.
- 32 WITTEN, T. A.; SANDER, L. M. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, APS, v. 27, n. 9, p. 5686, 1983.
- 33 YANG, C. N. The spontaneous magnetization of a two-dimensional ising model. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 85, p. 808–816, Mar 1952.
- 34 ONSAGER, L. A two-dimensional model with an order–disorder transition (crystal statistics i). *Phys. Rev.*, v. 65, p. 117–49, 1944.

- 35 BAXTER, R. J. Exactly solved models in statistical mechanics. In: *Integrable systems in statistical mechanics*. [S.l.]: World Scientific, 1985. p. 5–63.
- 36 LANDAU, D. Finite-size behavior of the ising square lattice. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 7, p. 2997, 1976.
- 37 DIEP, H. T. *Magnetic systems with competing interactions: frustrated spin systems*. [S.l.]: World Scientific, 1994.
- 38 COLLINS, M.; PETRENKO, O. Review/synthèse: Triangular antiferromagnets. *Canadian journal of physics*, NRC Research Press, v. 75, n. 9, p. 605–655, 1997.
- 39 BLÖTE, H. W.; NIGHTINGALE, M. P. Antiferromagnetic triangular ising model: Critical behavior of the ground state. *Physical Review B*, APS, v. 47, n. 22, p. 15046, 1993.
- 40 ANDERSON, P. W. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 102, p. 1008–1013, May 1956.
- 41 HUSE, D. A. Ground-state staggered magnetization of two-dimensional quantum heisenberg antiferromagnets. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 4, p. 2380, 1988.
- 42 TAKENGNY, F. S. et al. Frustration in 2d anti-ferromagnetic triangular ising spin lattice: a monte carlo study. *The African Review of Physics*, v. 7, 2012.