

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

TRANSIÇÃO DE FASE NUM ANTIFERROMAGNETO COMPRESSÍVEL
COM ACOPLAMENTO BIQUADRÁTICO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

JAIR LÍBERO CADORIN

DEZEMBRO DE 1986

TRANSIÇÃO DE FASE NUM ANTIFERROMAGNETO COMPRESSÍVEL
COM ACOPLAMENTO BIQUADRÁTICO

JAIR LÍBERO CADORIN

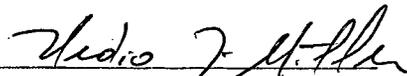
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTEN
ÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIENCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PE
LO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

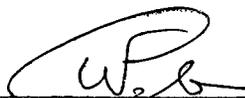


PROF. WAGNER FIGUEIREDO
ORIENTADOR

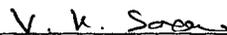


PROF. HÉDIO JOSÉ MÜLLER
COORDENADOR

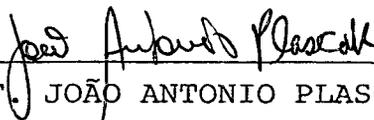
BANCA EXAMINADORA:



PROF. WAGNER FIGUEIREDO, Dr.
DEPTO DE FÍSICA - UFSC



PROF. VERENDRA KUMAR SAXENA, Dr.
DEPTO DE FÍSICA - UFSC



PROF. JOÃO ANTONIO PLASCAK, Dr.
DEPTO DE FÍSICA - UFMG

À minha esposa
Elzi, com amor
e carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Wagner Figueiredo, pela excelente orientação e pela incansável dedicação para comigo e com meus estudos.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A Universidade Federal de Santa Catarina.

A minha esposa, Elzi pela elaboração dos desenhos e ao Airton pela datilografia.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação e a todos que direta ou indiretamente deram seu apoio para que este trabalho fosse realizado.

R E S U M O

Neste trabalho, consideramos um modelo de Heisenberg com a inclusão de uma anisotropia uniaxial de íon único para estudar as transições de fase em antiferromagnetos compressíveis. Nosso Hamiltoniano contém interações de intercâmbio que dependem da distância interiônica, interações elásticas entre os íons, bem como leva em conta os efeitos da pressão e campo magnético externos. Estudamos em detalhes as propriedades termodinâmicas exatas de um sistema de dois spins. No modelo magneto-elástico são desprezadas as forças de cisalhamento e são aplicadas transformações unitárias para se obter o Hamiltoniano efetivo de spins. As interações de intercâmbio ficam agora dependentes da pressão externa, e há o surgimento de um parâmetro de acoplamento biquadrático. Utilizando o método variacional, através da desigualdade de Bogoliubov, determinamos o diagrama de fases, no plano campo versus temperatura, para vários valores da pressão externa e do parâmetro biquadrático. Fizemos uma análise detalhada acerca das transições de fase a temperatura nula, onde verificamos a ocorrência de transições de fase de primeira ordem entre as fases "spin-flop" e paramagnética, decorrentes da existência do parâmetro biquadrático. Mostramos que tal parâmetro influi decisivamente, assim como o parâmetro de anisotropia, na existência da fase "spin-flop". Por fim, estudamos a transição de fase "spin-flop"-paramagnética na região de baixas temperaturas. Empregamos a

teoria de ondas de spin e nossos resultados teóricos estão qualitativamente de acordo com os resultados experimentais encontrados na literatura.

A B S T R A C T

We consider in this work a Heisenberg model that includes single ion uniaxial anisotropy to study the phase transitions in compressible antiferromagnets systems. Our Hamiltonian includes exchange interactions which depend on interionic distances, elastic interactions between ions, external pressure and magnetic field effects. We consider in detail the exact thermodynamic properties of a two-spin system. In the magnetic-elastic model we ignore shear forces and unitary transformations are applied in order to get an effective spin Hamiltonian. The exchange interactions in this case depends on external pressure and appear naturally a biquadratic coupling between the spins. By using a variational approach, through, Bogoliubov's inequality we have determined, in the magnetic field versus temperature plane, the phase diagram for several values of external tension and the biquadratic parameter. We have studied the phase transition at zero temperature, where we have verified the first-order phase transition between the spin-flop and the paramagnetic phases, due to the presence of the biquadratic exchange parameter. We have shown that this parameter is essential, as well as the anisotropy parameter, for the existence of the spin-flop phase. Finally, we have considered the spin-flop - paramagnetic phase boundary in the low temperature region. We employed the spin wave formalism and our theoretical results are in qualitative agreement with experimental results found in the literatura.

S U M Á R I O

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - O MODELO DE HEISENBERG EM UMA DIMENSÃO. SOLUÇÃO EXATA PARA DOIS SPINS $S=1/2$ e $S=1$.....	10
2.1 - Introdução	11
2.2 - Transformação unitária do Hamiltoniano.....	15
2.3 - Funções de Green. Solução exata para dois spins $S = 1/2$	18
2.4 - Técnica da função de partição. Solução exata para dois spins $S = 1$	25
2.5 - Análises gráficas.....	28
CAPÍTULO 3 - O MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL. CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE VARIACIONAL.....	45
3.1 - Descrição do modelo	46
3.2 - O Hamiltoniano efetivo de spins.....	52
3.3 - Determinação da energia livre através do método do variacional.....	55
CAPÍTULO 4 - DIAGRAMAS DE FASES DO ANTIFERROMAGNETO COMPRESSÍVEL.....	67
4.1 - Transição de fase a temperatura nula.....	68
4.2 - Transição de fase para temperaturas finitas....	82
4.3 - Diagrama de fases	86
4.4 - Comentários	91

CAPÍTULO 5 - TRANSIÇÃO DE FASE SPIN-FLOP-PARAMAGNÉTICA DE UM ANTIFERROMAGNETO ATRAVÉS DE ONDAS DE SPIN.....	94
5.1 - Transformação dos operadores de spins em opera <u>dores</u> de bosons.....	95
5.2 - Equação de movimento para os operadores de bo <u>sons</u>	100
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	106

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1-	Diagrama de fases típico de um antiferromagneto.	5
FIGURA 2.1-	Magnetização em função da temperatura $S = 1/2$ e $J > 0$	30
FIGURA 2.2-	Magnetização em função de temperatura para $S=1/2$ e $J < 0$	31
FIGURA 2.3-	Magnetização em função da temperatura para $S=1$ e $J < 0$	32
FIGURA 2.4-	Magnetização em função da temperatura para $S=1$ e $J > 0$	33, 34, 35
FIGURA 2.5-	Correlação longitudinal versus temperatura.....	37
FIGURA 2.6-	Correlação transversal versus temperatura	38
FIGURA 2.7-	Entropia em função da temperatura	39, 40
FIGURA 2.8-	Calor específico em função da temperatura	41, 42
FIGURA 3.1-	Modelo simplificado de um antiferromagneto com duas sub-redes interpenetrantes.....	47
FIGURA 4.1-	Configuração dos spins na fase "spin-flop" de um antiferromagneto	69
FIGURA 4.2-	Energia livre da fase "spin-flop" versus campo magnético	72
FIGURA 4.3-	Parâmetro de acoplamento biquadrático A versus parâmetro de acoplamento bilinear J	74
FIGURA 4.4-	Energias livres das três fases de um antiferromagneto versus campo magnético	76, 77

FIGURA 4.5 - Diagrama tridimensional, mostrando o campo magnético em função dos parâmetros de acoplamento.....	80
FIGURA 4.6 - Diagrama de fases de um antiferromagneto particular, a temperatura nula, no plano H X A.....	81
FIGURA 4.7 - Diagrama de fases de um antiferromagneto com pequena anisotropia, no plano H X T.....	86
FIGURA 4.8 - Diagrama de fases de um antiferromagneto no plano H X T exibindo o efeito da pressão hidrostática externa	88
FIGURA 4.9 - Evolução do ponto bicrítico em função do parâmetro biquadrático.....	89
FIGURA 4.10- Evolução do ponto bicrítico em função do parâmetro de anisotropia.....	90
FIGURA 4.11- Gráfico comparando as aproximações para $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$ com $\alpha = x, y$ e z	92

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos acerca do antiferromagnetismo foram feitos principalmente por Néel, por volta de 1930, e por Landau, que estudou mais exaustivamente as transições de fase de um antiferromagneto. Desde então, até os presentes dias, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos objetivando determinar as propriedades magnéticas dos antiferromagnetos. Os antiferromagnetos só puderam ser mais detalhadamente estudados, muito tempo após já se terem sido feitos estudos em materiais ferromagnéticos por estes apresentarem uma magnetização total apreciável, mesmo na ausência de campos magnéticos externos. Num antiferromagneto, o estado ordenado corresponde a uma magnetização total nula, isto é, para campo nulo e temperaturas suficientemente baixas, este sistema, caracterizado por duas sub-redes, apresenta cada uma dessas sub-redes com magnetizações iguais e antiparalelas entre si. Quando a temperatura aumenta, a partir do zero absoluto, as magnetizações espontâneas das duas sub-redes, que são iguais e contrárias, decrescem até atingirem o valor zero a uma temperatura crítica, chamada temperatura de Néel. A temperatura de Néel (T_N) é definida, portanto, como sendo a temperatura acima da qual o antiferromagneto se desordena completamente tornando cada uma de suas sub-redes com magnetização total nula.

A ação de um campo magnético num antiferromagneto pode levá-lo a apresentar novas fases, além da antiferromagnética,

no plano campo magnético versus temperatura. É muito comum considerar a orientação do campo magnético externo como sendo a mesma do eixo fácil da magnetização. Naturalmente, isto é facilitado tendo em vista que um antiferromagneto apresenta quase sempre uma anisotropia uniaxial apreciável. A presença de uma anisotropia faz com que o sistema apresente três fases distintas de alinhamento dos spins. Para temperaturas menores que T_N e campos magnéticos suficientemente pequenos, os spins das duas sub-redes se alinham antiparalelamente entre si, sendo que a magnetização total da sub-rede na qual os spins estão paralelos ao campo é maior do que aquela da sub-rede com spins antiparalelos ao campo. Naturalmente, nestas circunstâncias, a magnetização total do sistema não é mais nula. Esta é a chamada fase antiferromagnética, a qual, doravante, chamaremos simplesmente de AF. Um aumento no campo magnético, para temperaturas menores que T_B (temperatura do ponto bicrítico), faz com que, para determinado valor do campo, denominado campo crítico, o sistema sofra uma transição de fase, na qual os spins de ambas as sub-redes que se ordenavam antiparalelamente entre si, mudam descontinuamente de direção, formando ângulos de aproximadamente 90° ou menores, dependendo do valor da anisotropia. Por ser esta uma mudança com uma abrupta variação de magnetização, tal transição é caracterizada como sendo de primeira ordem e recebe o nome de "spin-flop". Nesta fase o sistema apresenta os spins de ambas as sub-redes com o mesmo ângulo em relação ao campo magnético. Chamaremos, por simplicidade, esta fase de SF. Na fase SF, cada uma das sub-redes apresenta magnetização com componentes paralela e perpendicular ao

campo magnético. As componentes que são perpendiculares ao campo são opostas para as duas sub-redes. À medida que o campo magnético aumenta, o ângulo entre os spins das sub-redes e o campo magnético diminui, chegando a um valor tal que os spins se alinham completamente com o campo magnético, ocorrendo, então, outra transição de fase. O sistema passa da fase SF para outra onde as magnetizações das sub-redes são iguais e paralelas ao campo. Esta é a chamada fase paramagnética, que representaremos simplesmente por P. A transição SF-P pode ser de segunda ou de primeira ordem, dependendo da magnitude dos parâmetros do Hamiltoniano do sistema. Em geral, tal transição é de segunda ordem, ou seja, os spins de ambas as sub-redes se alinham paralelamente ao campo magnético de uma forma suave, à medida que o ângulo tende para zero. Porém, conforme mostraremos neste trabalho, há um ângulo crítico, diferente de zero, no qual é possível que haja uma coexistência de duas fases com magnetizações diferentes de zero. No capítulo 4, veremos que uma transição de fase de primeira ordem entre as fases SF e P pode ser induzida por um parâmetro de intercâmbio biquadrático. Em nosso trabalho mostraremos que este parâmetro surge naturalmente quando desacoplamos o Hamiltoniano magneto-elástico e ficamos apenas com um Hamiltoniano efetivo de spins. Para temperaturas maiores que T_B e menores que T_N ocorre a transição direta entre as fases AF e P, a qual é uma transição de segunda ordem. Na transição de fase as energias livres correspondentes às diferentes fases tornam-se iguais; em geral tal condição é utilizada na determinação dos campos críticos de transição.

A figura 1.1 exibe um diagrama de fases típico de um antiferromagneto com baixa anisotropia num campo magnético externo aplicado paralelamente à direção do eixo fácil de magnetização.

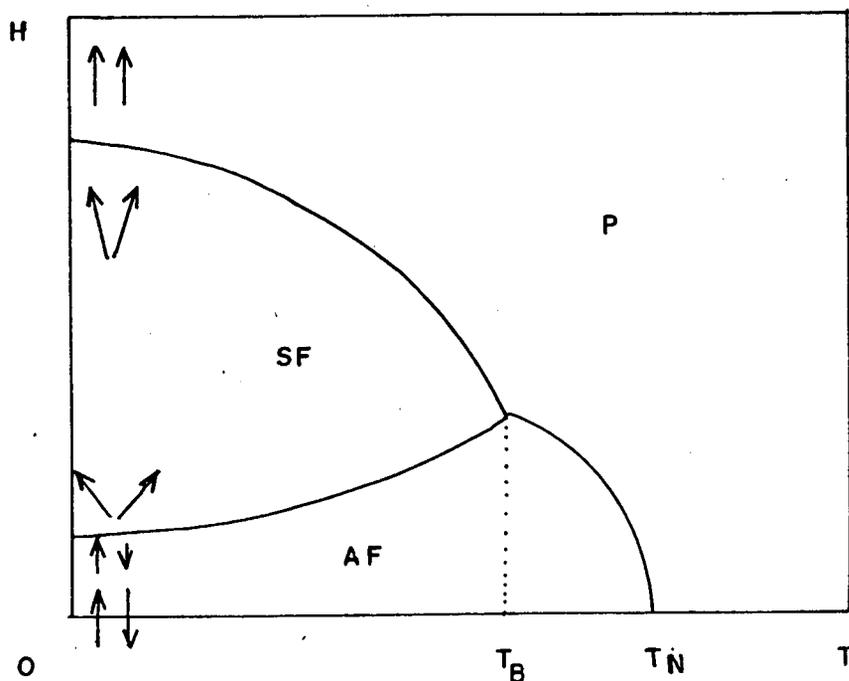


Figura 1.1. Diagrama de fases típico de um antiferromagneto de baixa anisotropia no plano campo magnético versus temperatura. O campo magnético é tomado na direção do eixo fácil e as temperaturas correspondentes aos pontos bicrítico e de Néel, estão representadas por T_B e T_N , respectivamente.

As propriedades magnéticas de um antiferromagneto podem ser teoricamente determinadas a partir da construção de um

Hamiltoniano que descreva o sistema na forma mais simples possível. Neste trabalho, onde estudamos o comportamento de um antiferromagneto sob o efeito de tensões externas, precisamos inicialmente encontrar métodos, exatos ou aproximados, onde os graus de liberdade de spin e elásticos possam ser desacoplados. Obtido o Hamiltoniano efetivo que depende somente das interações entre os spins, a função de partição pode, pelo menos em princípio ser calculada. Soluções exatas só existem para o modelo de Ising em uma e duas dimensões¹, e neste caso, na ausência do campo magnético externo. Assim, métodos aproximados devem ser empregados para resolver sistemas mais complicados sendo que o mais simples possível é a aproximação do campo médio.² Machado e Tsallis³ estudaram os efeitos da anisotropia uniaxial de intercâmbio, do campo magnético e da tensão externos nas transições de fase de um antiferromagneto de Heisenberg com spins $S=1/2$.

Neste trabalho, consideramos um sistema magneto-elástico no qual as interações elásticas são tomadas microscopicamente. Ao Hamiltoniano de Heisenberg, adicionamos os efeitos de uma anisotropia uniaxial de íon único que descrevem corretamente as fases observadas em antiferromagnetos com spins $S = 1$. Nossos resultados serão comparados com algumas medidas experimentais existentes na literatura^{4,5} e são salientadas as analogias e diferenças com o modelo proposto por Machado e Tsallis³.

No capítulo 2 introduzimos o modelo de Heisenberg compressível que leva em conta uma anisotropia uniaxial de íon único, apenas em uma dimensão. Assumimos ainda uma aproximação har

mônica para o termo elástico e que a interação de intercâmbio depende linearmente da distância entre os spins vizinhos. Derivamos o Hamiltoniano efetivo de spins, em cuja expressão aparece naturalmente o termo de acoplamento biquadrático. Tendo em vista a impossibilidade de se efetuar o cálculo exato da função de partição, mesmo em uma dimensão, particularizamos nossa análise para um sistema de dois spins compressível. Usando os métodos das funções de Green e da função de partição, determinamos algumas grandezas termodinâmicas exatas para o sistema de dois spins $S = 1/2$ e $S = 1$. Mostramos a importância do termo de acoplamento biquadrático na descrição do estado fundamental de sistemas ferro e antiferromagnéticos.

No capítulo 3 introduzimos o modelo antiferromagnético compressível, considerando uma rede cúbica simples com spins $S = 1$ e formada por duas sub-redes interpenetrantes. Adotamos o modelo magneto-elástico mais simples possível, devido a Baker e Essam⁶. Neste modelo as forças de cisalhamento são desprezadas. Derivamos um Hamiltoniano efetivo de spins a partir da aplicação de transformações unitárias no Hamiltoniano magneto-elástico semelhantes àsquelas do trabalho de Barma.⁷

No capítulo 4 determinamos os diagramas de fases, em função dos parâmetros de interesse, a partir do conhecimento da energia livre calculada no capítulo 3. Tendo em vista que nossa energia livre foi obtida através de métodos variacionais, obtemos sistemas de equações demasiadamente complicados, para descrever as diferentes transições de fase observadas nos antiferromag

netos. Dessa forma, por apresentar dificuldades matemáticas muito menores, fizemos um estudo detalhado acerca das transições de fase a temperatura nula. Pudemos apresentar, pela primeira vez, pelo nosso conhecimento, a ocorrência de transições de fase de primeira ordem, que dependem da magnitude do parâmetro biquadrático, entre as fases SF e P. Fizemos ainda análises acerca da evolução do ponto bicrítico em diagramas de fases do tipo campo magnético versus temperatura, para vários valores de pressão e anisotropias. Por fim, mostramos que a aproximação que propusemos para calcular $\langle S^\alpha^2 \rangle$ onde $\alpha = x, y, z$ descreve as transições de fase de um antiferromagneto, para temperatura não muito baixas, melhor que a aproximação usualmente encontrada na literatura.⁸

Finalmente, no capítulo 5 determinamos a fronteira de fase SF-P a partir do Hamiltoniano efetivo de spins derivado nos capítulos anteriores em termos dos operadores de criação a^+ e destruição a de bosons, segundo as transformações de Holstein-Primakoff.⁹ Entretanto, tais transformações não levam a uma boa representação dos operadores de spins em termos dos operadores de bosons para temperaturas não muito baixas. Por este motivo, estes cálculos complementam os anteriores, haja visto que a aproximação por nós utilizada no capítulo 4 não é boa, apenas na região de baixas temperaturas. Desta forma, estudando as equações de movimento para os operadores de criação e destruição de ondas de spin na representação de Heisenberg, determinamos as excitações elementares do sistema na fase paramagnética. O cam

po magnético da transição SF-P é calculado quando ocorre uma instabilidade na energia de excitação das ondas de spin na fase paramagnética, ou seja, quando a frequência do magnon de vetor de onda igual ao do vértice da Zona de Brillouin vai a zero.

CAPÍTULO II

2. O MODELO DE HEISENBERG EM UMA DIMENSÃO. SOLUÇÃO EXATA PARA DOIS SPINS $S = 1/2$ E $S = 1$.

2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo introduziremos o modelo de Heisenberg compressível, considerando uma cadeia linear de N spins, os quais se acoplam tanto elasticamente quanto por intercâmbio. Consideramos ainda uma anisotropia uniaxial de íon único e a aplicação de uma força e de um campo magnético externos. Por simplicidade, tomamos a direção do campo como sendo paralela ao eixo fácil de magnetização o qual, por sua vez, possui a mesma direção do eixo z . Restringindo as interações entre os spins somente aos primeiros vizinhos, podemos escrever o Hamiltoniano de Heisenberg que descreve o sistema acima especificado:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N-1} \phi_i(x_{i+1} - x_i) + \lambda \sum_{i=1}^{N-1} (x_{i+1} - x_i) \\
 & - \sum_{i=1}^{N-1} J_i (x_{i+1} - x_i) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - D \sum_{i=1}^N S_{iz}^2 - g\mu_0 H \sum_{i=1}^N S_{iz} \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

O primeiro termo representa a energia cinética dos íons; o segundo, a interação elástica; o terceiro, o trabalho da força λ sobre a cadeia na direção da mesma; o quarto, a interação de intercâmbio; o quinto, a anisotropia e, por fim, o

último, a interação dos spins com o campo magnético.

Assumindo agora pequenas oscilações, o termo elástico pode ser expandido e retidos apenas os termos quadráticos (aproximação harmônica), ou seja,

$$\phi_i = \phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (\chi_{i+1} - \chi_i - a_0)^2, \quad (2.2a)$$

enquanto que para o termo de intercâmbio, a aproximação linear é suficiente:

$$J_i = J_0 + J_1 (\chi_{i+1} - \chi_i - a_0), \quad (2.2b)$$

onde χ_i e χ_{i+1} são as posições dos íons localizados nos pontos i e $i+1$ da cadeia, respectivamente e a_0 é a distância média entre os íons à temperatura T_0 . Sendo $\chi_{i+1} - \chi_i$ e a as distâncias instântanea e média, respectivamente, entre os íons à temperatura T , podemos escrever $\chi_{i+1} - \chi_i = a + \mu_{i,i+1} - \mu_i = a + \mu_{i,i+1}$, onde μ_i e $\mu_{i,i+1}$ são agora os deslocamentos dos íons em relação à nova posição de equilíbrio. Nas equações (2.2a) e (2.2b) α , J_0 e J_1 são constantes, sendo que $\alpha > 0$.

Assim,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \left[\phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (a - a_0)^2 + \lambda a \right] (N-1) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^{N-1} (\mu_{i,i+1})^2 \\ & + \left[\alpha (a - a_0) + \lambda \right] \sum_{i=1}^{N-1} \mu_{i,i+1} - \left[J_0 + J_1 (a - a_0) \right] \sum_{i=1}^{N-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \\ & - J_1 \sum_{i=1}^{N-1} \mu_{i,i+1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - D \sum_{i=1}^N S_{iz}^2 - g \mu_B H \sum_{i=1}^N S_{iz} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Supondo que a força λ seja aplicada com a mesma intensidade em ambos os sentidos da cadeia, então o centro de massa deve permanecer fixo numa posição equidistante dos extremos. Essa condição reduz de N para $N-1$ os graus de liberdade da cadeia. Assim sendo, a função de partição

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0} = \sum_{\{\text{spins}\}} \int \prod_{i=1}^{N-1} d\mu_{i,i+1} \prod_{i=1}^N dp_i e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad \beta = 1/k_B T, \quad (2.4)$$

(k_B = Constante de Boltzmann) pode ser escrita como uma expressão envolvendo $\mu_{i,i+1}$, \vec{S}_i e \vec{S}_{i+1} . No entanto, como \vec{S}_i e \vec{S}_{i+1} são operadores de spin quânticos, as relações de comutação se aplicam e a expressão não pode ser separada em graus de liberdade dinâmicos e de spin. Como estamos interessados numa solução exata, podemos, por simplicidade, tratar as variáveis dinâmicas classicamente e a contribuição devida aos momentos é imediatamente fatorada e integrada, fornecendo $(2m\pi/\beta)^{N/2}$. Para que a parte restante da expressão possa ser fatorada, precisamos fazer restrições: ou consideramos uma cadeia estática ($\mu_{i,i+1} = 0$) ou a simplificamos, tomando apenas dois spins, sem o termo de anisotropia. Obviamente, a primeira restrição não interessa, restando-nos somente a segunda.

No cálculo da função de partição para o sistema de dois spins compressível, podemos efetuar a soma sobre os estados de spin primeiramente e, em seguida, fazer a integração sobre as coordenadas elásticas, ou vice-versa. Há uma outra maneira, a qual consiste em fazer uma mudança de variáveis do tipo

$$\mu_{i,i+1} \rightarrow \mu_{i,i+1} - \frac{J_2}{\alpha} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (10 \text{ neste caso } i = 1). \text{ Todavia será mostrada}$$

do posteriormente que esta transformação não tem utilidade a menos que as variáveis elásticas sejam tratadas quanticamente.⁷ Fazendo inicialmente a integral sobre $\mu_{1,2}$ e levando em conta que ela é do tipo gaussiana e, portanto, os limites de integração podem ser tão grandes quanto queiramos e de que o espectro de autovalores de $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ é finito e isso não altera os intervalos de integração de variável $\mu_{1,2}$, a função de partição é então obtida, a menos da soma sobre os estados de spin:

$$Z = A_0 \sum_{\text{spins}} e^{-\beta \left[\left(\frac{\lambda J_1}{\alpha} - J_0 \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \frac{J_1^2}{2\alpha} (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 - g\mu_0 H (S_{1z} + S_{2z}) \right]} \quad (2.5)$$

onde
$$A_0 = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta\alpha} \right)^{1/2} e^{-\beta(\phi_0 + \lambda a_0 - \lambda^2/2\alpha)}$$

Para um sistema formado por dois spins $S=1/2$, entretanto, o cálculo da soma anterior é imediato, pois tal sistema pode ser tomado como sendo formado por uma partícula com spin total 0 ou 1. É fácil ver, partindo de $\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$, que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \vec{S}^2/2 - 3/4$. Sendo $S^z = S_1^z + S_2^z$ a componente z do spin total \vec{S} , então $S(S+1)$ e M são os autovalores de \vec{S}^2 e S^z , respectivamente. Levando isso à expressão (2.5.), resulta:

$$Z = A_0 e^{-\frac{\beta}{4}(J - \frac{A}{4})} \left\{ 2 \cosh(\beta g\mu_0 H) + 1 + e^{\beta(J + A/2)} \right\} \quad (2.6)$$

onde
$$J = \frac{\lambda J_1}{\alpha} - J_0 \quad \text{e} \quad A = \frac{J_1^2}{2\alpha}$$

Todas as grandezas termodinâmicas de interesse podem agora ser obtidas, tais como o momento magnético médio ao longo do campo magnético:

$$\mu = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{2g\mu_B \sinh(\beta g\mu_B H)}{2 \cosh(\beta g\mu_B H) + 1 + e^{\beta(J+A/2)}} \quad (2.7)$$

Pela expressão acima, vemos que não pode haver magnetização espontânea para um sistema de dois spins.

2.2. TRANSFORMAÇÃO UNITÁRIA DO HAMILTONIANO

Voltando ao Hamiltoniano (2.3.) e lembrando que ele é um operador hermitiano e, como tal, permanece hermitiano se estiver sujeito a uma transformação unitária, é interessante apresentar aqui uma técnica de desacoplamento do Hamiltoniano desenvolvida por Barma⁷.

Sendo U uma matriz ou operador unitário, então $A' = UAU^{-1}$ é uma transformação unitária do operador A . É fácil mostrar que $\text{Tr} A' = \text{Tr} A$ e, conseqüentemente, se $A = e^{-\beta \mathcal{H}}$ e $A' = e^{-\beta \mathcal{H}'}$, então $\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'} = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$, mostrando que a interpretação física não é alterada.

Definindo

$$U = \prod_i e^{i \frac{J_1}{2} P_i \sum_{j \neq i} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1}} \quad (2.8)$$

e aplicando-o no Hamiltoniano (2.3.) com a ajuda da identidade $e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \dots$ e das relações de comutação $[x, p] = i$ e $[S^{\pm}, S^z] = \mp S^{\pm}$ ($\hbar = 1$), $S^{\pm} = S^x \pm i S^y$, resulta:

$$U M_{i, i+1} U^{-1} = M_{i, i+1} + \frac{J_1}{\alpha} \sum_{j=1}^{i-1} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1} \quad (2.9)$$

e, portanto,

$$U \mathcal{H}_0 U^{-1} = \mathcal{H}' \quad (2.10.)$$

Infelizmente, \mathcal{H}' apresenta um grau de complexidade muito maior que \mathcal{H}_0 e não fica desacoplado, não justificando, aparentemente, tal transformação. No caso especial de dois spins, sem anisotropia, entretanto, a operação é útil e absolutamente justificável. Outra possibilidade que leva \mathcal{H}_0 ao desacoplamento desejado é tomar spins clássicos. Na obtenção de \mathcal{H}' é necessário que as variáveis de posição e momento tenham comportamento quântico sob pena da transformação resultar numa identidade: $U \mathcal{H}_0 U^{-1} = \mathcal{H}_0$. Porém, relativamente às variáveis de spin, essa condição não é necessária. Assumindo, então, o comportamento clássico dos spins, isto é, tornar todos os operadores comutáveis entre si, \mathcal{H}' , em (2.10), imediatamente se desacopla, separando-se em duas partes, a menos do termo constante:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_0 \quad (2.11)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = & \left(\frac{\lambda J_1}{\alpha} - J_0 \right) \sum_{i=1}^{N-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - \frac{J_2^2}{2\alpha} \sum_{i=1}^{N-1} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1})^2 \\ & - D \sum_{i=1}^N S_{iz}^2 - g\mu_0 H \sum_{i=1}^N S_{iz}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \alpha \sum_{i=1}^{N-1} (\mu_{i,i+1})^2 + [\lambda + \alpha(a-a_0)] \sum_{i=1}^{N-1} \mu_{i,i+1}, \quad (2.13.)$$

sendo que \mathcal{H}_S e \mathcal{H}_0 dependem, separadamente dos graus de liberdade dos spins e da rede. No estudo das propriedades magnéticas do sistema, apenas o Hamiltoniano efetivo de spins tem interesse. Por isso, nosso Hamiltoniano doravante será sempre \mathcal{H}_S . Percebemos em \mathcal{H}_S o aparecimento do termo de acoplamento biquadrático, surgido naturalmente como resultado da transformação. Sua presença, aliás, já foi notada anteriormente, equação (2.5.). Em sistemas com spins $S = 1/2$, entretanto, tal parâmetro serve apenas para modificar o parâmetro de intercâmbio bilinear:¹¹

$$J(S_1 \cdot S_2) - A(S_1 \cdot S_2)^2 = \left(J + \frac{A}{2} \right) (S_1 \cdot S_2) + \text{cte.}$$

Naturalmente, quando obtemos as propriedades termodinâmicas derivadas da energia livre, a constante acima desaparece.

Restringindo-nos novamente ao problema de dois spins quânticos $S=1/2$ e $S=1$, sem o termo de anisotropia, calculamos exatamente as funções de correlação termodinâmicas

$\langle S^z \rangle$, $\langle S_1^z S_2^z \rangle$ e $\langle S_1^+ S_2^- \rangle$ utilizando a técnica das funções de Green e diretamente a partir da função de partição. Vamos apresentar primeiramente a resolução através das funções de Green.

2.3. FUNÇÕES DE GREEN. SOLUÇÃO EXATA PARA DOIS SPINS $S = 1/2$.

No cálculo de médias térmicas de um sistema de muitas partículas é útil introduzir uma função de correlação que dependa do tempo para dois operadores genéricos A e B:¹²

$$F_{BA}(t, t') = \langle B(t') A(t) \rangle \quad (2.14 \text{ a})$$

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle \quad (2.14 \text{ b})$$

O cálculo das funções acima é feito de uma maneira elegante através da técnica das funções de Green, assim definidas:¹²

$$G_a = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_a = i\theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (2.15 \text{ a})$$

$$G_n = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_n = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (2.15 \text{ b})$$

onde

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 0 & \text{para } t < t' \\ 1 & \text{para } t > t' \end{cases}$$

Pode ser mostrado que tanto para a função da Green retardada G_R quanto para a avançada G_A , a equação de movimento de sua transformada de Fourier é:

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \langle\langle [A, H_0]; B \rangle\rangle, \quad (2.16.)$$

onde o último termo é uma outra função de Green de ordem superior. Introduzindo a função $J(\omega)$, chamada de densidade espectral, através das transformadas de Fourier das funções de correlação F_{BA} e F_{AB} e tomando $t = t'$ (equilíbrio térmico) não é difícil mostrar que:

$$J(\omega) = \frac{i}{e^{\beta\omega} - 1} \left\{ G_{\omega+i\epsilon} - G_{\omega-i\epsilon} \right\}_{\epsilon \rightarrow 0} \quad (2.17.)$$

cuja integral é a função de correlação F_{AB} :

$$F_{AB} = \langle BA \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) d\omega. \quad (2.18.)$$

As energias de excitação do sistema são os pólos das funções de Green.^{13,14} No caso do sistema de dois spins, precisamos escrever a equação de movimento para a função de Green $\langle\langle S_f^+; S_g^- \rangle\rangle$, onde $f, g = 1, 2$ que, de acordo com a equação (2.16.), é:

$$E \langle\langle S_f^+; S_g^- \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [S_f^+, S_g^-] \rangle + \langle\langle [S_f^+, \mathcal{H}_0]; S_g^- \rangle\rangle, \quad (2.19)$$

onde \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano (2.12), com $N = 2$ e $D = 0$, ou seja,

$$\mathcal{H}_0 = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - A (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 - \mu (S_1^z + S_2^z), \quad (2.20)$$

com $J = \frac{\Delta J_z}{\alpha} - J_0$, $A = \frac{J_z^2}{2\alpha}$ e $\mu = g M_B H$.

Introduzindo os operadores S^+ e S^- , assim definidos, $S^\pm = S_x \pm i S_y$ no Hamiltoniano (2.20) e aplicando as relações de comutação, a equação de movimento (2.19) resulta numa complexa expressão envolvendo produtos de dois e de quatro operadores de spin. As dificuldades matemáticas surgidas decorrem da existência na equação de movimento de uma outra função de Green de ordem superior. Na equação de movimento para a função de Green $\langle\langle S_f^+; S_g^- \rangle\rangle$ surgem outras funções de Green do tipo:

$\langle\langle S_a^z S_b^+; S_g^- \rangle\rangle$ e $\langle\langle S_a^+ S_b^z S_c^- S_d^+; S_g^- \rangle\rangle$. Entretanto, uma restrição para spins $S = 1/2$, simplifica consideravelmente

as equações de movimento a partir das condições de contorno¹⁵, aqui válidas somente para spins $S = 1/2$:

$$S_i^z = \frac{1}{2} - S_i^- S_i^+ \quad (2.21 \text{ a})$$

$$(S_i^+)^2 = (S_i^-)^2 = 0 \quad (2.21 \text{ b})$$

$$(S_i^z)^2 = 1/4 \quad (2.21 \text{ c})$$

Tomando $f_1 g = 1,2$ na equação de movimento (2.19.), obtemos duas expressões:

$$(E - \mu) \langle\langle S_1^+; S_2^- \rangle\rangle = -\left(J + \frac{A}{2}\right) \left\{ \langle\langle S_2^z S_1^+; S_2^- \rangle\rangle - \langle\langle S_1^z S_2^+; S_2^- \rangle\rangle \right\} \quad (2.22 \text{ a})$$

$$(E - \mu) \langle\langle S_2^+; S_2^- \rangle\rangle = \frac{\langle S^z \rangle}{\pi} + \left(J + \frac{A}{2}\right) \left\{ \langle\langle S_2^z S_1^+; S_2^- \rangle\rangle - \langle\langle S_1^z S_2^+; S_2^- \rangle\rangle \right\} \quad (2.22 \text{ b})$$

Patterson e Southwell¹⁶ resolveram aproximadamente um problema semelhante, utilizando a técnica do desacoplamento RPA¹⁷, ou seja, tomaram $\langle\langle S_a^z S_b^+; S_c^- \rangle\rangle = \langle S_a^z \rangle \langle\langle S_b^+; S_c^- \rangle\rangle$. Determinaram várias grandezas termodinâmicas e compararam com os resultados

obtidos exatamente pela técnica da função de partição. Pelo desacoplamento RPA, é imediato ver que:

$$\langle\langle S_1^+; S_2^- \rangle\rangle = \frac{\langle S^z \rangle^2}{\pi} \frac{\bar{J}}{(E-\mu)(E-\mu+2\bar{J}\langle S^z \rangle)} \quad (2.23.a)$$

$$\langle\langle S_2^+; S_2^- \rangle\rangle = \frac{\langle S^z \rangle}{\pi} \frac{E-\mu + \bar{J}\langle S^z \rangle}{(E-\mu)(E-\mu+2\bar{J}\langle S^z \rangle)} \quad (2.23.b)$$

onde $\bar{J} = J + A/2$

Entretanto, podemos resolver exatamente^{15,18} o sistema de equações (2.22). Para isso, precisamos escrever as equações de movimento para as duas funções de Green de segunda ordem. No caso especial de spins $S = 1/2$, estas ficam completamente determinadas como funções das outras duas de primeira ordem:

$$(E-\mu)\langle\langle S_2^z S_1^+; S_2^- \rangle\rangle = -\frac{1}{2\pi}\langle S_1^+ S_2^- \rangle + \left(J + \frac{A}{2}\right) \left\{ \langle\langle S_2^+; S_2^- \rangle\rangle - \langle\langle S_1^+; S_2^- \rangle\rangle \right\} \quad (2.24.a)$$

$$(E-\mu)\langle\langle S_1^z S_2^+; S_2^- \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi}\langle S_1^z S_2^z \rangle - \left(J + \frac{A}{2}\right) \left\{ \langle\langle S_2^+; S_2^- \rangle\rangle - \langle\langle S_1^+; S_2^- \rangle\rangle \right\} \quad (2.24.b)$$

Pelas equações (2.22) e (2.24) podemos ver mais uma vez como o parâmetro de acoplamento biquadrático fica adicionado ao de acoplamento bilinear. Isso mostra que poderíamos ter feito desde o início, em \mathcal{H} , equação (2.20), a simplificação dada pela equação da página 17.

$$J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - A (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 = \left(J + \frac{A}{2} \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{cte.}$$

As equações (2.22) e (2.24) formam um conjunto fechado, podendo ser resolvidas para as quatro funções de Green de interesse. Usando o método das frações parciais e a representação para a função delta,

$$2\pi i \delta(x) = \left(\frac{1}{x - i\epsilon} - \frac{1}{x + i\epsilon} \right) \epsilon \rightarrow 0$$

as funções densidade espectral, definidas pela equação (2.17) podem ser imediatamente determinadas. Pode ser mostrado que as correlações obtidas a partir da definição, equação (2.18), não são todas independentes. É fácil verificar que o seguinte conjunto de funções de Green fornece as três funções de correlações de interesse:

$\langle\langle (S_1^+ + S_2^+); S_2^- \rangle\rangle$, $\langle\langle (S_2^z S_1^+ + S_1^z S_2^+); S_2^- \rangle\rangle$, obtidas anteriormente e

$$\langle\langle (S_1^z - S_2^z); S_2^z \rangle\rangle = \frac{1}{\pi} \frac{J}{E^2 - J^2} \langle S_1^+ S_2^- \rangle, \quad (2.25)$$

as quais, após alguma manipulação algébrica, são as seguintes:

$$\langle S_z^2 \rangle = \frac{\sinh(\beta\mu)}{2\Delta} \quad (2.26.)$$

$$\langle S_1^+ S_2^- \rangle = \frac{-e^{\beta\bar{J}/2} \sinh(\beta\bar{J}/2)}{2\Delta} \quad (2.27.)$$

$$\langle S_1^z S_2^z \rangle = \frac{\cosh(\beta\mu) - e^{\beta\bar{J}/2} \cosh(\beta\bar{J}/2)}{4\Delta} \quad (2.28.)$$

onde $\Delta = \cosh(\beta\mu) + e^{\beta\bar{J}/2} \cosh(\beta\bar{J}/2)$ e $\bar{J} = J + A/2$

O método das funções de Green permite também o cálculo exato das correlações anteriores para um sistema de dois spins $S = 1$. Infelizmente, é pouco recomendável utilizá-lo, tendo em vista o surgimento de dificuldades matemáticas decorrentes do grande número de equações de movimento independentes que são exigidas. Certamente, para se obter um sistema fechado, são necessárias equações de movimento para funções de Green de ordem no mínimo maior que seis.

2.4. TÉCNICA DA FUNÇÃO DE PARTIÇÃO. SOLUÇÃO EXATA PARA DOIS SPINS $S = 1$.

Para um sistema de dois spins $S = 1$ é mais fácil calcular as propriedades termodinâmicas diretamente a partir da função de partição, com base na adição de momentos angulares. O caso de spins $S = 1$ é particularmente interessante, pois permite estudar os efeitos do termo de acoplamento biquadrático nas propriedades termodinâmicas do sistema.

A energia associada ao Hamiltoniano (2.20) é dada por:

$$E_{SM} = \frac{J}{2} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] - \frac{A}{4} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]^2 - \mu M \quad (2.29)$$

sendo que $S_1 = S_2 = 1$, $S = 2, 1, 0$ e $M = -S, -S+1, \dots, +S$.

A magnetização por spin é imediatamente obtida a partir da equação:

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \frac{\sum_{\{S, M\}} e^{-\beta E_{SM}} M}{\sum_{\{S, M\}} e^{-\beta E_{SM}}} \quad (2.30)$$

Na equação acima, $\sum_{\{S, M\}}$ significa soma sobre todos os autovalores de \mathcal{H}_0 a qual, após efetuada, leva a:

$$\langle S^z \rangle = \frac{2 \sinh(\beta\mu) \cosh(\beta J) + 2e^{-\beta J} \sinh(2\beta\mu)}{e^{2\beta J + 3\beta\mu} + 2 \cosh(\beta J) + 4 \cosh(\beta\mu) \cosh(\beta J) + 2e^{-\beta J} \cosh(2\beta\mu)} \quad (2.31)$$

O cálculo das outras funções de correlação exige a construção de uma base comum de autovetores $\{|S, M\rangle\}$ formada por combinações de autovetores dos spins individuais $\{|S_1, S_2; M_1, M_2\rangle\}$. Tais autovetores, em número de nove, são calculados em alguns textos de Mecânica Quântica, particularmente por Cohen-Tannoudji e Colaboradores¹⁹ os quais apresentamos aqui já normalizados:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle \right] \quad (2.32.a)$$

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1, 1; 0, -1\rangle - |1, 1; -1, 0\rangle \right] \quad (2.32.b)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; -1, 1\rangle] \quad (2.32.c)$$

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, 0\rangle - |1, 1; 0, 1\rangle] \quad (2.32.d)$$

$$|2, -2\rangle = |1, 1; -1, -1\rangle \quad (2.32.e)$$

$$|2, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 0, -1\rangle + |1, 1; -1, 0\rangle] \quad (2.32.f)$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [|1, 1; 1, -1\rangle + 2 |1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle] \quad (2.32.g)$$

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 0, 1\rangle + |1, 1; 1, 0\rangle] \quad (2.32.h)$$

$$|2, 2\rangle = |1, 1; 1, 1\rangle \quad (2.32.i)$$

Partindo das definições de $\langle S_1^3 S_2^3 \rangle$ e $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle$ como em (2.30) e levando-se em conta as relações de ortogonalidade entre os autovetores (2.32.), é fácil mostrar que:

$$\langle S_1^3 S_2^3 \rangle = \frac{2 e^{-\beta J} \cosh(2\beta u) - \frac{1}{2} e^{-\beta J} - e^{\beta J} - \frac{2}{3} e^{3\beta A + 2\beta J}}{\Gamma} \quad (2.33.)$$

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = \frac{2e^{-\beta J} \cosh(2\beta\mu) - 4 \cosh(\beta\mu) \sinh(\beta J) - 2 \sinh(\beta J) - 2e^{3\beta A + 2\beta J}}{\Gamma} \quad (2.34.)$$

$$\langle S_1^+ S_2^- \rangle = \frac{-4 \cosh(\beta\mu) \sinh(\beta J) + 4/3 e^{-\beta J} - 4/3 e^{3\beta A + 2\beta J}}{\Gamma} \quad (2.35.)$$

onde

$$\Gamma = 2e^{-\beta J} \cosh(2\beta\mu) + 4 \cosh(\beta J) \cosh(\beta\mu) + 2 \cosh(\beta J) + e^{3\beta A + 2\beta J}$$

Quando A é tomado igual a zero, as expressões acima se reduzem àquelas obtidas por Fittipaldi e Colaboradores.¹⁵

2.5. ANÁLISES GRÁFICAS

Apresentamos a seguir os gráficos das funções termodinâmicas em função da temperatura para um sistema de dois spins $S = 1/2$ e $S = 1$. Naturalmente, para $S = 1/2$ não há maior interesse, já que o parâmetro A simplesmente se adiciona a J. Uma mudança no valor de A é equivalente a uma mudança no valor de J. Entretanto, para spins $S = 1$ há alterações significativas nos

resultados esperados, caso A assumia valores comparáveis aos J ou μ .

As grandezas J, A, D e μ estão divididas por k_B , isto é, estão em unidades de temperatura.

Nas figuras 2.1 e 2.2 exibimos os gráficos da magnetização em função da temperatura para valores selecionados de \bar{J} e μ , quando $S = 1/2$; nas figuras 2.3 e 2.4, os gráficos da magnetização para $S = 1$. Pelos gráficos, vemos como o parâmetro A desempenha um importante papel na descrição do estado fundamental ($T = 0$).

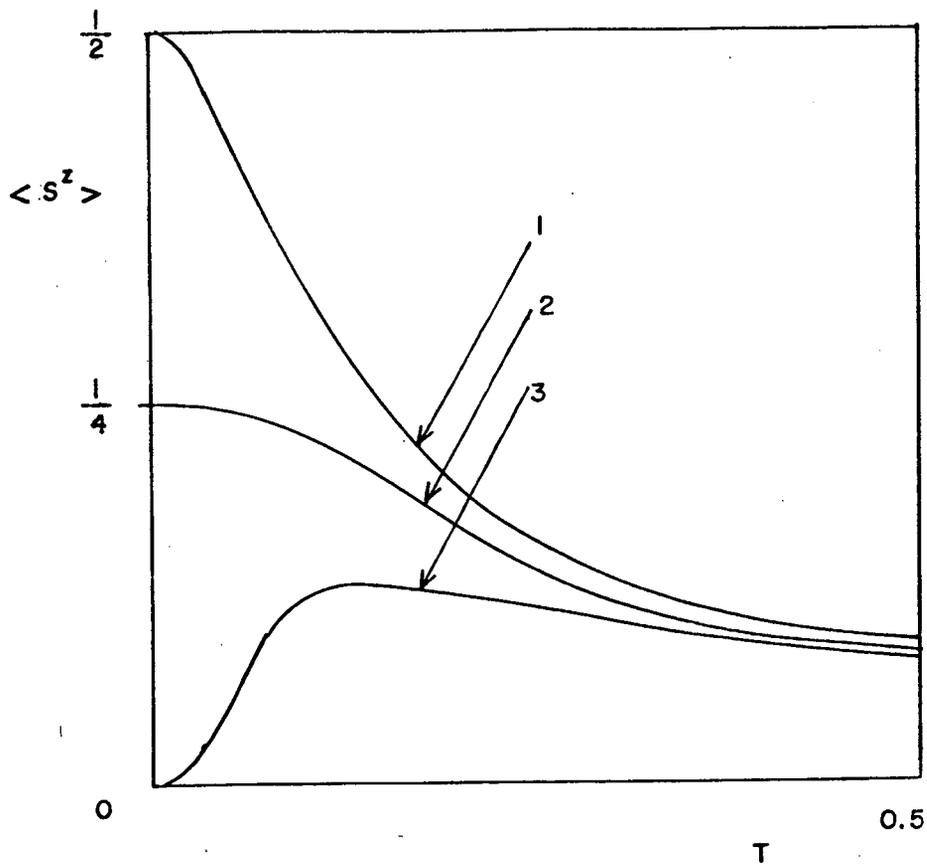


Figura 2.1. Magnetização por spin em função da temperatura para $S = 1/2$ e $\bar{J} > 0$ (antiferromagneto).

1: $\bar{J} < \mu$ (aqui $\bar{J} = 0.1$ e $\mu = 0.2$)

2: $\bar{J} = \mu$ (aqui $\bar{J} = 0.2$ e $\mu = 0.2$)

3: $\bar{J} > \mu$ (aqui $\bar{J} = 0.3$ e $\mu = 0.2$)

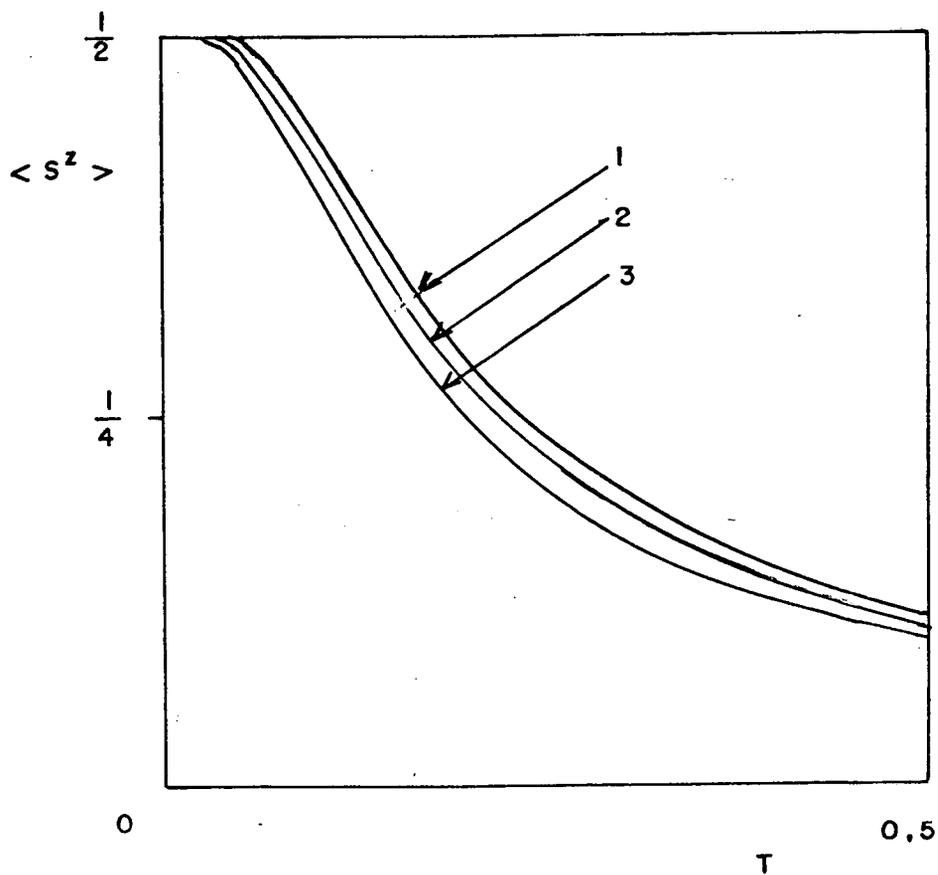


Figura 2.2. Magnetização por spin em função da temperatura para $S = 1/2$ e $\bar{J} < 0$ (ferromagneto)

1: $|\bar{J}| > \mu$ (aqui $|\bar{J}| = 0.3$ e $\mu = 0.2$)

2: $|\bar{J}| = \mu$ (aqui $|\bar{J}| = 0.2$ e $\mu = 0.2$)

3: $|\bar{J}| < \mu$ (aqui $|\bar{J}| = 0.1$ e $\mu = 0.2$)

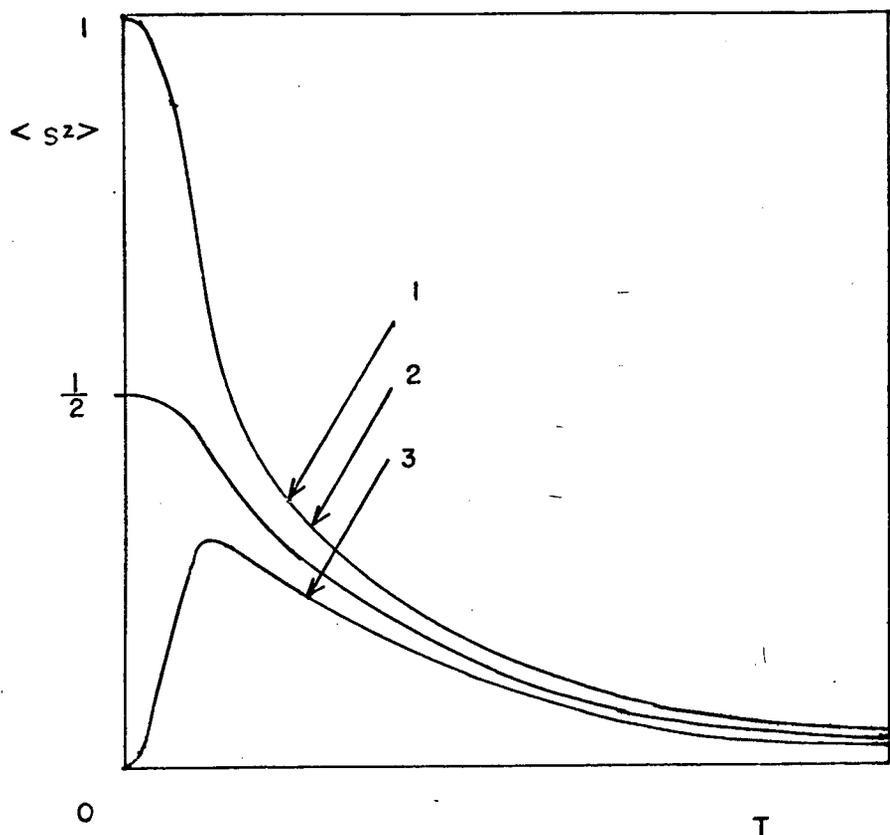


Figura 2.3. Magnetização por spin em função da temperatura para $S = 1$ e $J < 0$

$$1: A < |J| + \frac{2\mu}{3} \text{ (aqui } A = 0.1; |J| = 0.1 \text{ e } \mu = 0.1)$$

$$2: A = |J| + \frac{2\mu}{3} \text{ (aqui } A = 0.5/3, |J| = 0.1 \text{ e } \mu = 0.1)$$

$$3: A > |J| + \frac{2\mu}{3} \text{ (aqui } A = 0.2, |J| = 0.1 \text{ e } \mu = 0.1)$$

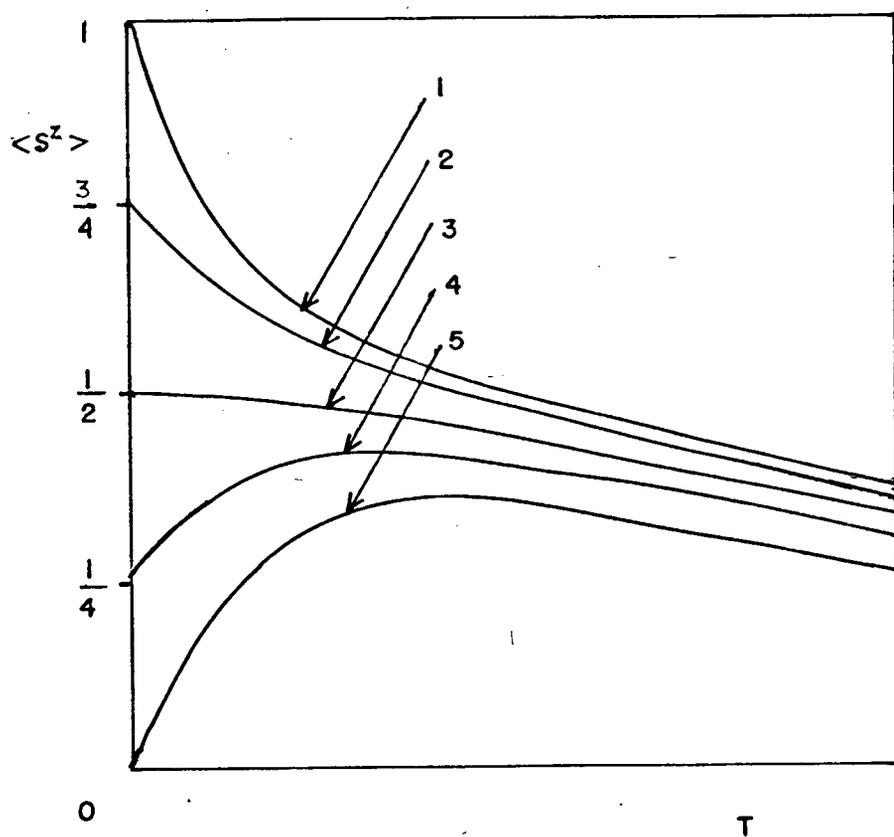


Figura 2.4.a. $A < J/3$

1: $\mu > 2J$ (0.4, 0.1, 0.82)

2: $\mu = 2J$ (0.4, 0.1, 0.80)

3: $\mu > 3A+J$ (0.4, 0.1, 0.75)

4: $\mu = 3A+J$ (0.4, 0.1, 0.70)

5: $\mu < 3A+J$ (0.4, 0.1, 0.60)

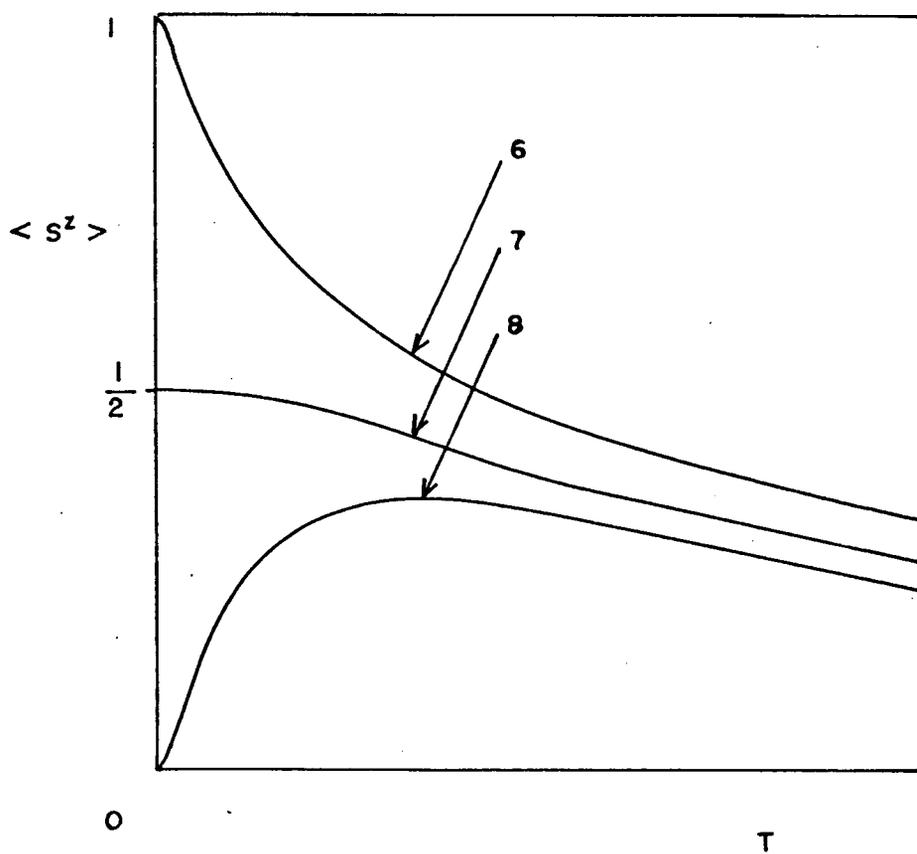


Figura 2.4.b. $A = J/3$

6: $\mu > 2J$ (0.3 , 0.1 , 0.7)

7: $\mu = 2J$ (0.3 , 0.1 , 0.6)

8: $\mu < 2J$ (0.3 , 0.1 , 0.2)

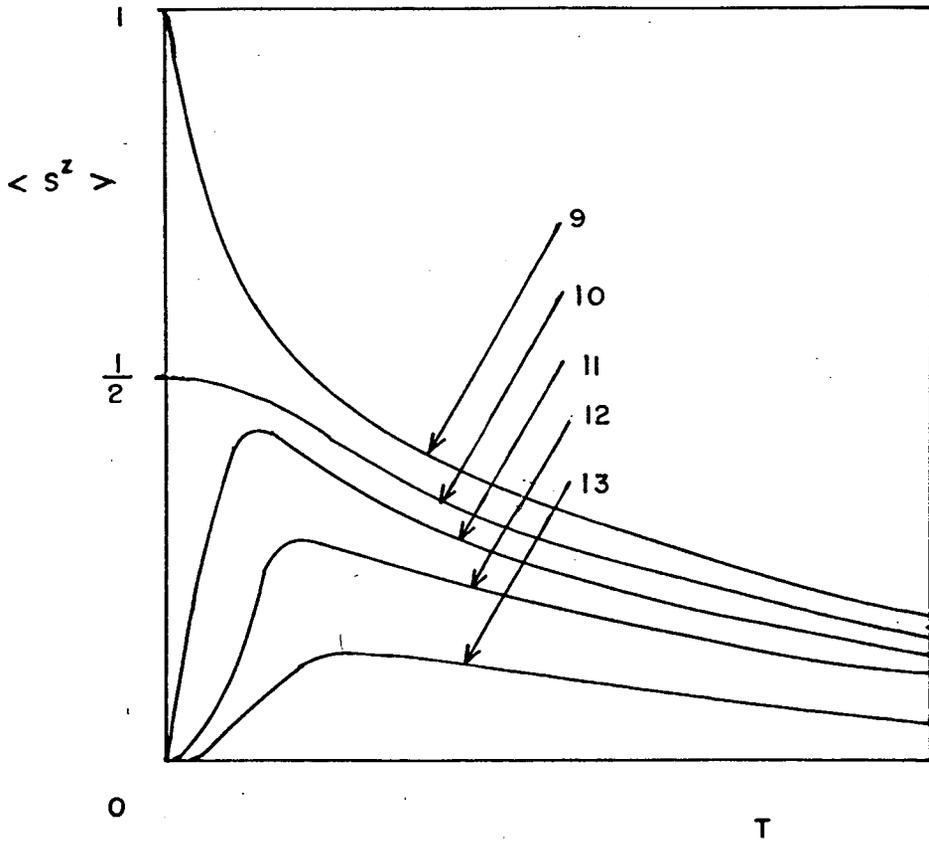


Figura 2.4.c. $A > J/3$

9: $\mu > \frac{3}{2} (A+J)$ (0.1, 0.1, 0.32)

10: $\mu = \frac{3}{2} (A+J)$ (0.1, 0.1, 0.3)

11: $\mu < \frac{3}{2} (A+J)$ (0.1, 0.1, 0.28)

12: $\mu = 2J$ (0.1, 0.1, 0.2)

13: $\mu < 2J$ (0.1, 0.1, 0.1)

Figura 2.4. Magnetização por spin em função da temperatura para $S = 1$ e $J > 0$. Os números entre parênteses são os valores de J, A e μ usados nestes gráficos.

Nas figuras 2.5 e 2.6 são apresentados os gráficos das correlações longitudinal e transversal em função da temperatura para alguns valores particulares de J, A e μ e para $S = 1$; nas figuras 2.7.a e 2.7.b, os gráficos da entropia versus temperatura somente para spins $S = 1$ e, completando, nas figuras 2.8a e 2.8b, os gráficos do calor específico versus temperatura também somente para spins $S = 1$. Obviamente, todas as curvas, podem ser obtidas a partir dos valores numéricos dados para os parâmetros envolvidos nas expressões correspondentes. Ainda que tenhamos usado um conjunto particular de valores, outros conjuntos podem ser usados sem alterar significativamente a forma das curvas, bastando apenas obedecer às relações entre os parâmetros, expressas nas legendas das figuras. Naturalmente, o estado fundamental não é modificado.

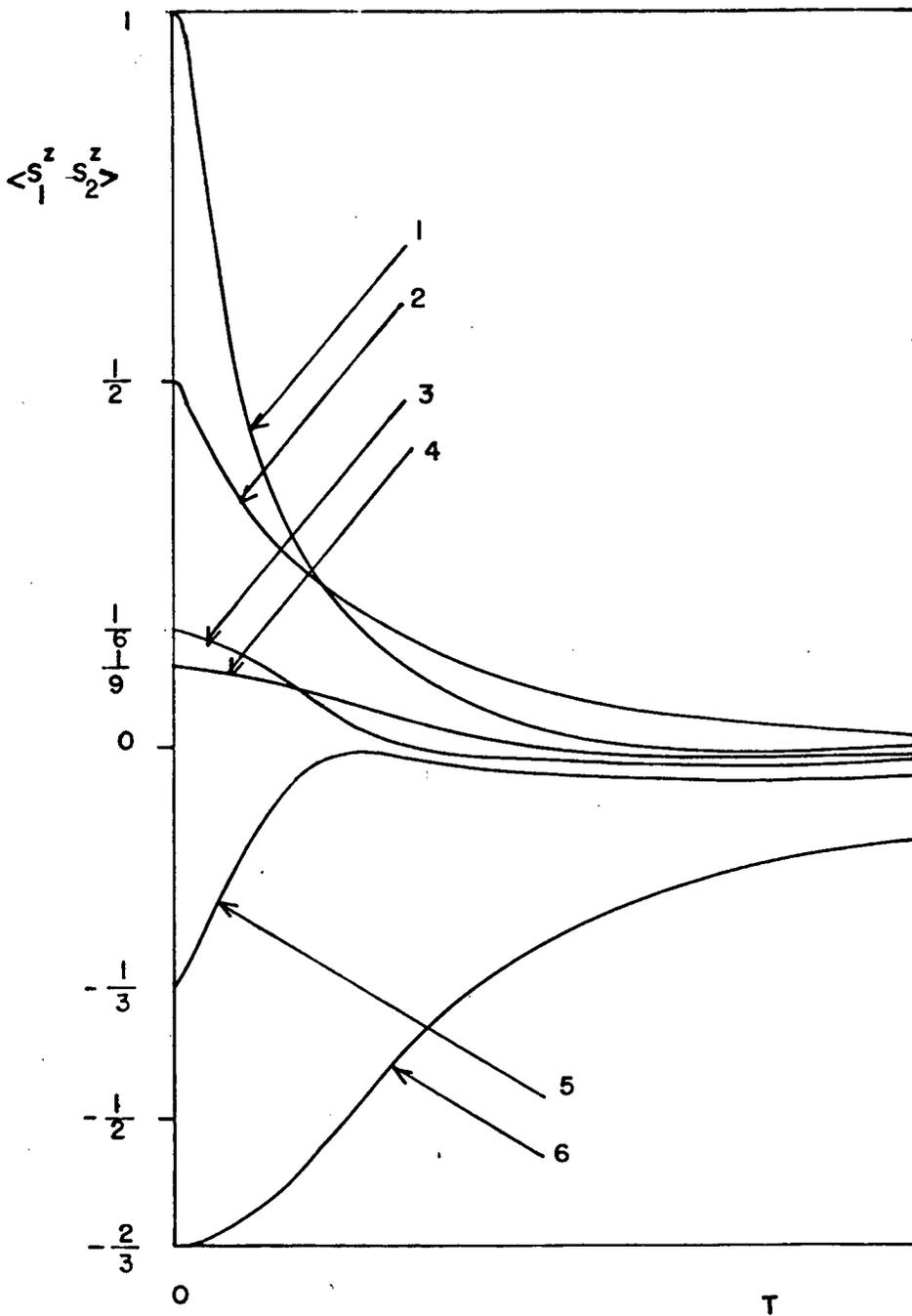


Figura 2.5. $\langle S_1^z S_2^z \rangle$ versus T para $S = 1$ e $J > 0$.
 os números entre parênteses são os valores de J , A e
 μ aqui usados.

- 1: $3A > J$, $\mu > \frac{3}{2}(J+A)$ (0.2, 0.1, 0.5)
- 2: $3A < J$, $\mu = 2J$ (0.4, 0.1, 0.8)
- 3: $3A > J$, $\mu = \frac{3}{2}(J+A)$ (0.2, 0.1, 0.45)
- 4: $3A = J$, $\mu = 2J$ (0.3, 0.1, 0.6)
- 5: $3A < J$, $\mu = 3A+J$ (0.4, 0.1, 0.7)
- 6: $3A = J$, $\mu < 2J$ (0.3, 0.1, 0.2)

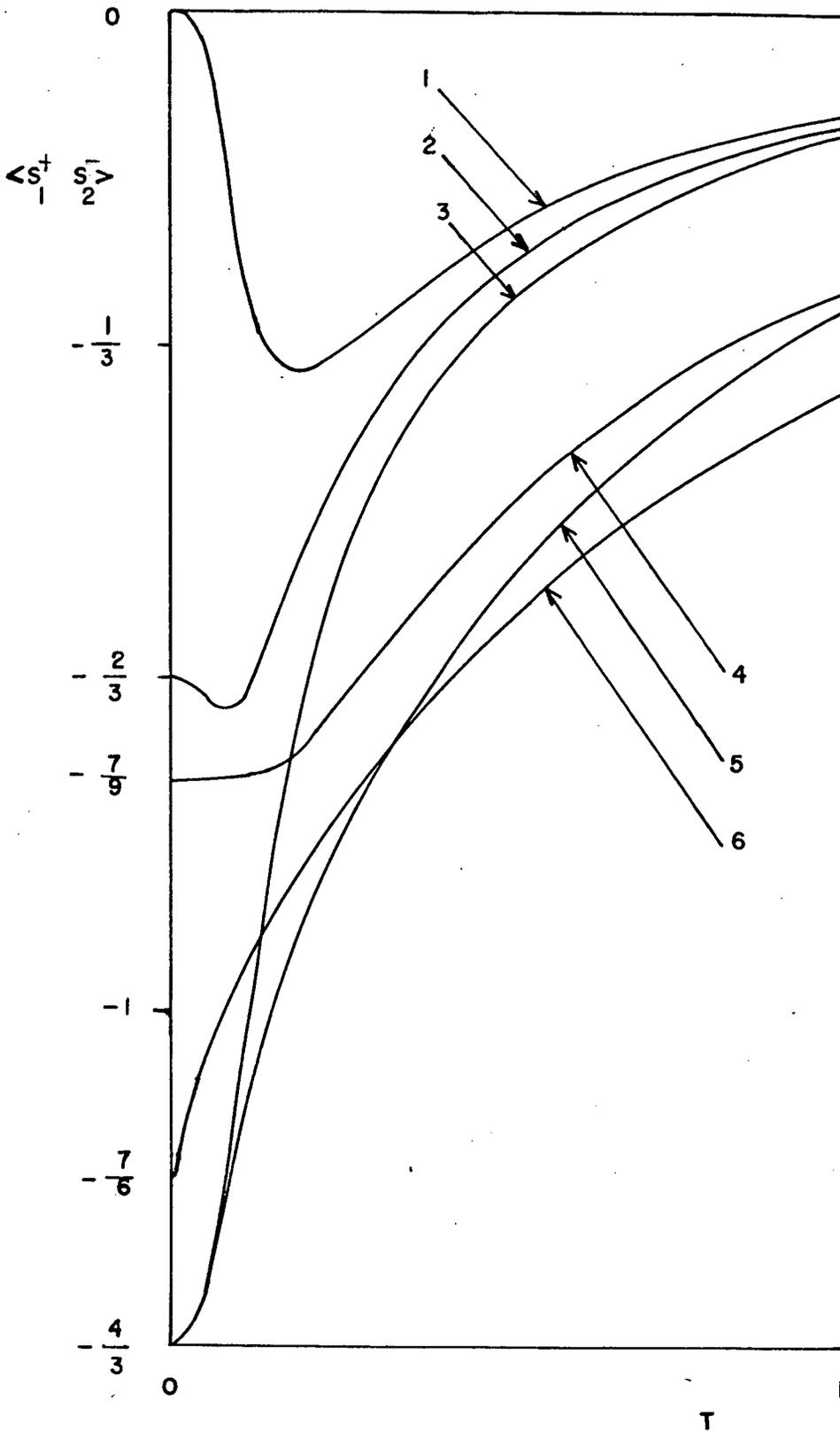


Figura 2.6. $\langle S_1^+ S_2^- \rangle$ versus T para $S = 1$ e $J > 0$. Os números são os valores de J , A e μ usados nestes gráficos.

- 1: $3A > J, \mu > 3/2$ ($A+J$) (0.1, 0.1, 0.4)
- 2: $3A > J, \mu = 3/2$ ($A+J$) (0.1, 0.1, 0.3)
- 3: $3A > J, \mu < 3/2$ ($A+J$) (0.1, 0.1, 0.2)
- 4: $3A = J, \mu = 3A+J$ (0.3, 0.1, 0.6)
- 5: $3A = J, \mu < 3A+J$ (0.3, 0.1, 0.5)
- 6: $3A < J, \mu = 3A+J$ (0.4, 0.1, 0.7)

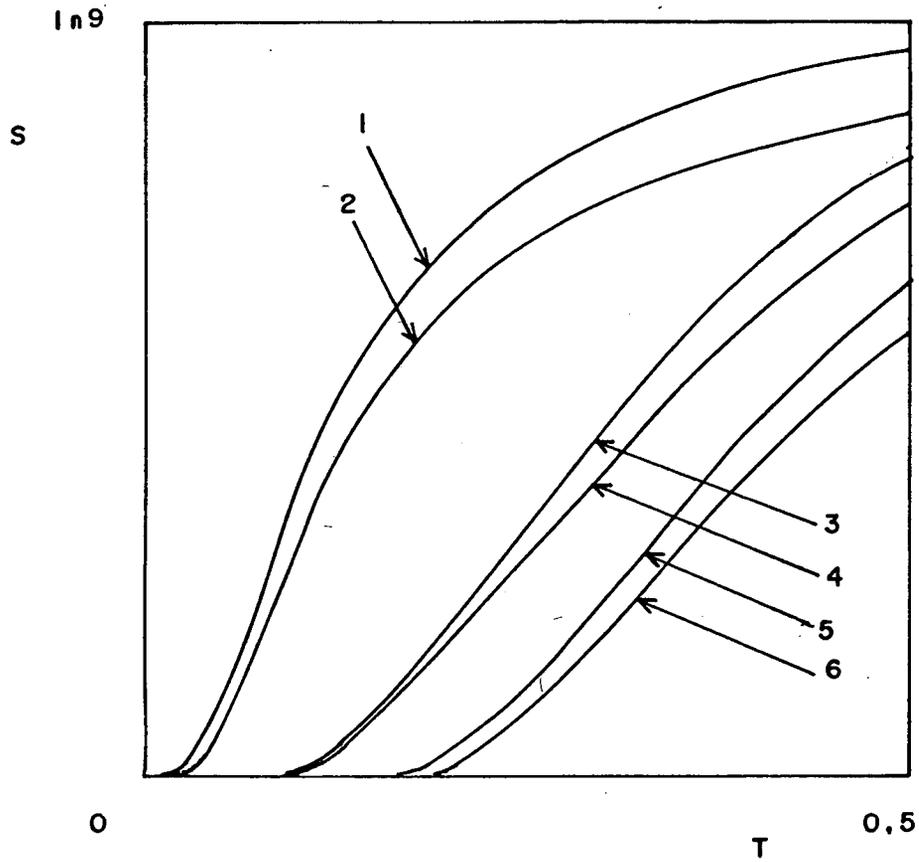


Figura 2.7.a. $J > 0$

1: (0.1, 0.1, 0.2)

2: (0.1, 0.1, 0.4)

3: (0.2, 0.2, 0.2)

4: (0.4, 0.1, 0.1)

5: (0.2, 0.3, 0.1)

6: (0.1, 0.4, 0.1)

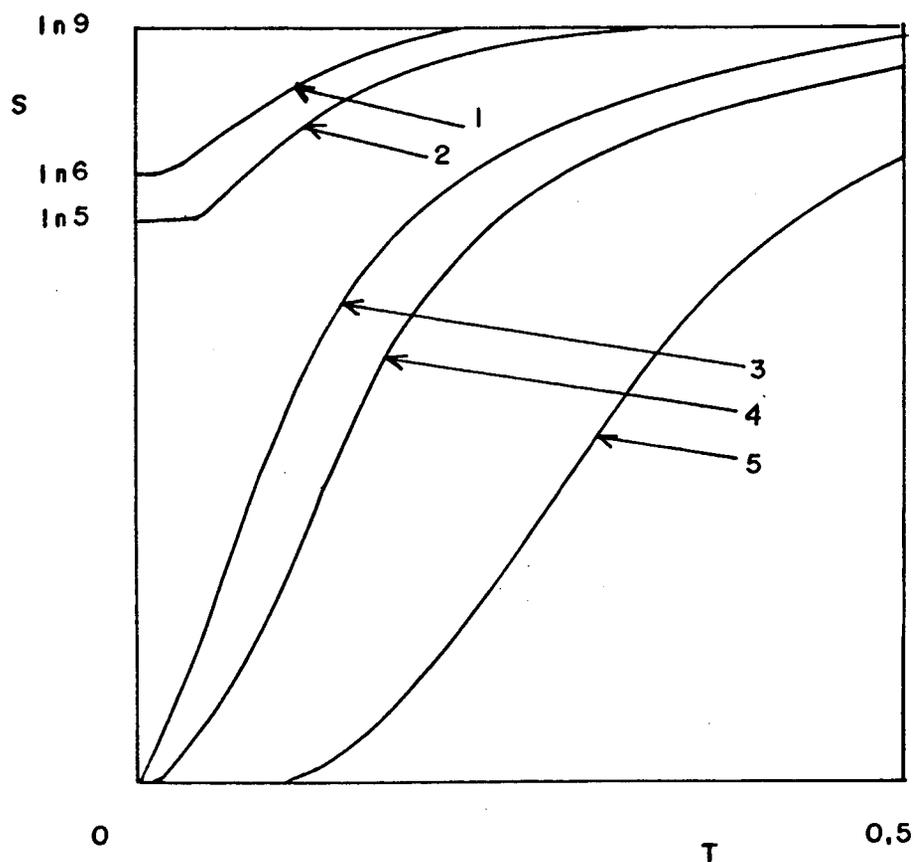


Figura 2.7.b. $J < 0$

1: $|J| = A, \mathcal{M} = 0 (-0.1, 0.1, 0)$

2: $|J| > A, \mathcal{M} = 0 (-0.1, 0, 0)$

3: $|J| < A, \mathcal{M} < 3/2 (A - |J|) (-0.2, 0.3, 0.1)$

4: $|J| < A, \mathcal{M} > 3/2 (A - |J|) (-0.2, 0.2, 0.2)$

5: $|J| < A, \mathcal{M} = 0 (-0.2, 0.4, 0)$

Figura 2.7. Entropia versus temperatura para spins $S = 1$.

Os números entre parênteses são os valores de J , A e \mathcal{M} aqui escolhidos.

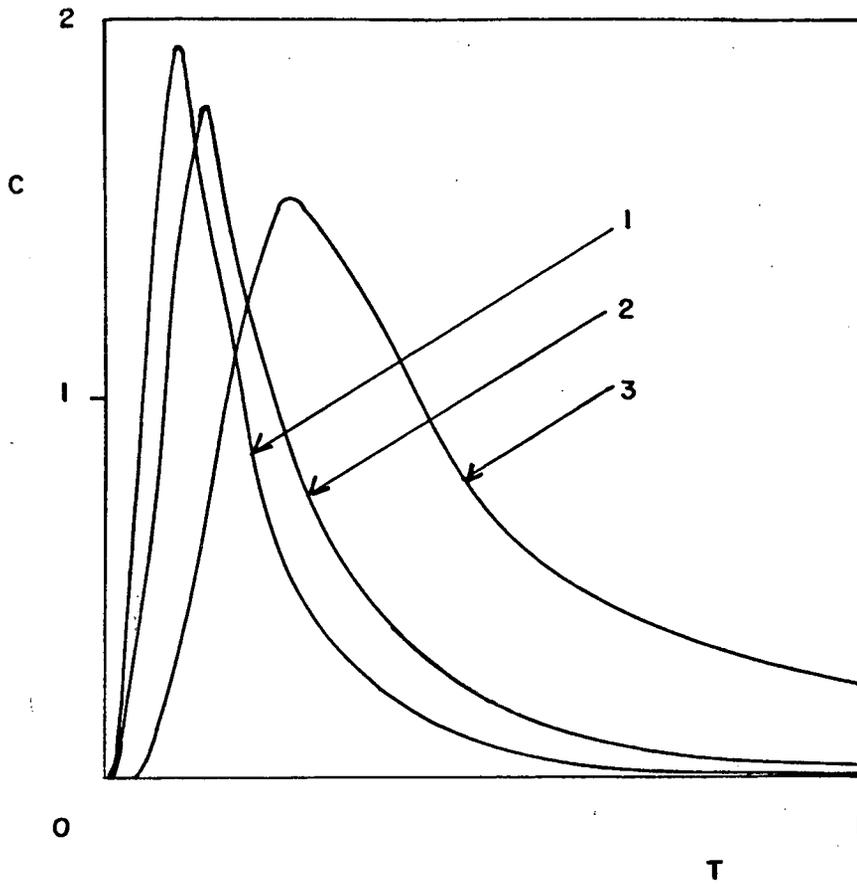


Figura 2.8.a. $J > 0$.

1: $J = 0.05$, $A = 0.1$

2: $J = 0.1$, $A = 0.1$

3: $J = 0.3$, $A = 0.1$

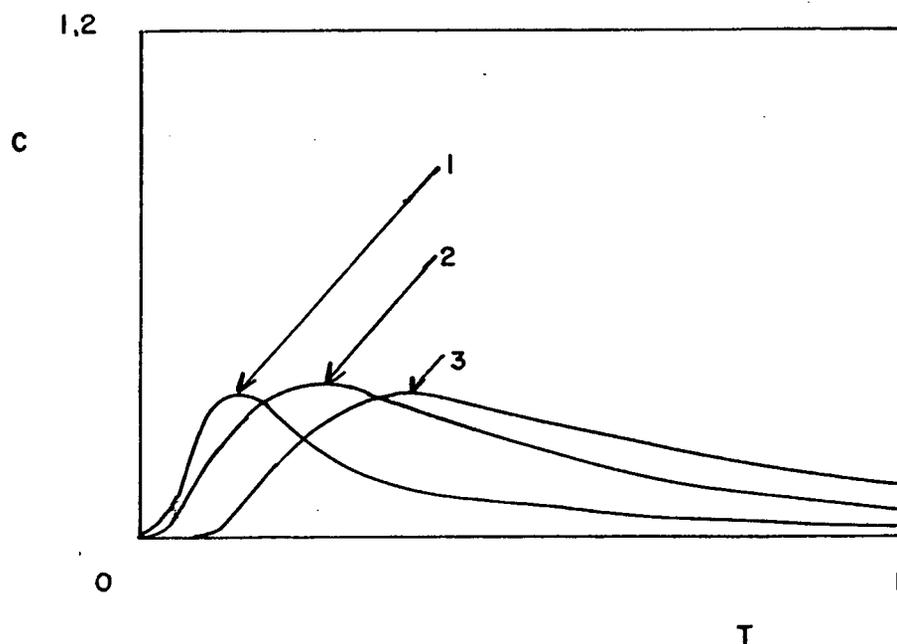


Figura 2.8.b. $J < 0$

1: $J = -0.2$, $A = 0.1$

2: $J = -0.3$, $A = 0.1$

3: $J = -0.4$, $A = 0.1$

Figura 2.8. Calor específico em função da temperatura para spins $S = 1$ a campo nulo.

Analisando os gráficos anteriores, vemos como nem sempre a intuição é verdadeira. Para o ferromagneto com $S = 1$, por exemplo, parece crer que o estado fundamental seja sempre o $|2,2\rangle$ (2.32i) com energia E_{22} , equação (2.29), o qual corresponde a uma magnetização por spin igual a 1. Tal fato, entretanto, não corresponde aos resultados obtidos (veja a Figura 2.3, curvas 2 e 3). Podem existir valores dos parâmetros de intercâmbio e do campo magnético tais que sejam capazes de modificar completamente os aparentes resultados esperados. Observamos que o estado fundamental do ferromagneto pode ser degenerado, quando o campo magnético é zero. Se $|J| = A$ é fácil ver, tomando a expressão para a energia do estado fundamental, equação (2.29), que a energia mínima do sistema corresponde ao valor $-2J$, ou seja, a mesma para seis estados. Portanto, nessas condições, o estado fundamental é seis vezes degenerado. Uma outra análise acerca de degenerescências pode ser feita com base na entropia. Pela figura 2.7b, vemos que a curva 1 mostra que no estado fundamental do ferromagneto existem seis estados equiprováveis energeticamente.

Se $|J| > A$, a energia mínima do sistema é $-J - A$, a mesma para cinco estados (veja a figura 2.7b, curva 2). Quando $|J| < A$ não há degenerescência, pois a energia mínima é $2J - 4A$, sendo o estado $|0,0\rangle$ o único que possui esta energia (veja a figura 2.7b, curva 5).

No caso do antiferromagnetismo, a campo nulo, o estado fundamental é sempre o $|0,0\rangle$, com energia $E_{00} = -2J - 4A$, para quaisquer J ou A . Por isso, tal estado não é degenerado. A

entropia no estado fundamental é zero, como deveria ser, pois apenas um estado possui esta energia mínima.

Quando a temperatura aumenta, para quaisquer valores de J , A ou μ , todos os estados tendem a ser equiprováveis tanto para o antiferromagnetismo quanto para o ferromagnetismo. Em $T \rightarrow \infty$, a probabilidade de um estado ser ocupado é a mesma para todos. Neste limite não há mais correlação entre os dois spins, e eles se tornam independentes. Nesse caso, por exemplo, é fácil verificar que a entropia do sistema de dois spins tende a $k_B \ln 9$, pois os nove estados, explicitados nas expressões são equiprováveis.

CAPÍTULO III

3. O MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL. CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE VARIACIONAL

3.1. DESCRIÇÃO DO MODELO

No capítulo anterior calculamos várias grandezas termodinâmicas exatas para um sistema de dois spins $S = 1/2$ e $S=1$, sem a presença do termo da anisotropia. Vimos que as restrições acima decorrem do fato de que o Hamiltoniano para uma cadeia linear de N spins só é separável nos graus de liberdade dinâmicos e de spin se os operadores de spin forem tratados classicamente. Entretanto, uma cadeia linear ou, um sistema de dois spins, não representam sistemas físicos reais. Neste capítulo, determinaremos a energia livre variacional, através da desigualdade de Bogoliubov²⁰, para um cristal antiferromagnético compressível. Tomaremos nosso modelo numa rede cúbica simples com spins $S=1$ e nosso Hamiltoniano é do tipo de Heisenberg com a inclusão de um termo de anisotropia uniaxial de íon único.

O modelo mais simples de um antiferromagneto consiste de duas sub-redes A e B tais que qualquer íon de A tem somente íons de B como primeiros vizinhos e vice-versa (veja a figura 3.1). Neste modelo, o estado ordenado corresponde a uma magnetização espontânea total nula, haja visto que neste estado os momentos magnéticos dos íons de A e de B estão completamente antiparalelos. As duas sub-redes apresentam magnetizações máximas,

porém contrárias entre si. Quando a temperatura aumenta, a magnetização espontânea decresce, atingindo um valor nulo para cada sub-rede numa temperatura de transição, chamada temperatura de Néel. Acima dessa temperatura não há mais magnetização espontânea.

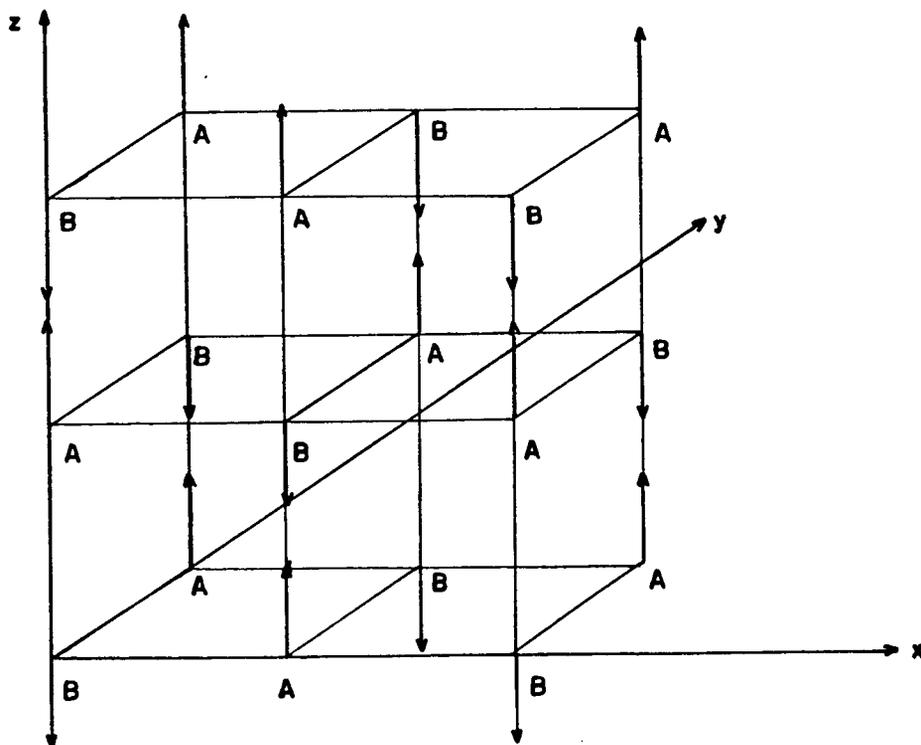


Figura 3.1. Modelo simplificado de um antiferromagneto com duas sub-redes A e B. Estamos representando neste diagrama um sistema no seu estado ordenado, ou seja, na ausência de um campo magnético e numa temperatura inferior à temperatura de Néel. Observamos que a magnetização total no estado ordenado é nula, o que não acontece quando um campo magnético é aplicado.

O Hamiltoniano que descreve o sistema aqui proposto, a exemplo daquele da equação (2.1) é constituído de termos que caracterizam a energia cinética dos íons; as interações elásticas e de intercâmbio somente entre os primeiros vizinhos; as interações dos spins com o campo magnético externo, aplicado na direção do eixo fácil de magnetização; a anisotropia e o efeito da pressão hidrostática sobre o sistema. Assim:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_0 = & \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2M} + \sum_{\{ij\}} \phi_{ij}(\vec{n}_{ij}) - \sum_{\{ij\}} J_{ij}(\vec{n}_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\
 & - g\mu_B H \sum_{i=1}^N S_i^z - D \sum_{i=1}^N S_i^2 + \sum_{\{ij\}} \vec{\lambda} \cdot \vec{n}_{ij} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Os termos elástico e de intercâmbio, na aproximação para pequenas oscilações, ficam:

$$\phi_{ij}(\vec{n}_{ij}) = \phi_{ij}(|\vec{n}_{ij}|) \simeq \phi_0 + \frac{\alpha}{2} (|\vec{n}_{ij}| - a_0)^2 \quad (3.2 \text{ a})$$

$$J_{ij}(\vec{n}_{ij}) = J_{ij}(|\vec{n}_{ij}|) \simeq J_0 + J_1 (|\vec{n}_{ij}| - a_0) \quad (3.2 \text{ b})$$

onde $|\vec{n}_{ij}| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ é a distância entre dois íons do cristal a uma temperatura T e a_0 é a distância média em

tre os íons numa temperatura de referência T_0 . Chamando de a a distância média entre os dois íons na temperatura T , podemos escrever que $\vec{r}_{ij} = \vec{a} + \vec{\mu}_{ij}$ onde $\vec{\mu}_{ij} = \vec{\mu}_i - \vec{\mu}_j$, sendo que $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ são os deslocamentos relativos às novas posições de equilíbrio de íons situados nos pontos i e j da rede, respectivamente. Expandindo $|\vec{r}_{ij}|$ em torno dessa nova posição de equilíbrio, resulta que:

$$\begin{aligned} (|\vec{r}_{ij}| - a_0)^2 &= (a - a_0)^2 + 2(a - a_0) \mu_{ij}^\alpha + (\mu_{ij}^\alpha)^2 \\ &+ \left(1 - \frac{a_0}{a}\right) \sum_{\beta \neq \alpha} (\mu_{ij}^\beta)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde $\alpha, \beta = x, y, z$

Entretanto, a presença da tensão de cisalhamento, último termo da equação acima, torna o problema do cálculo da função de partição matematicamente complicado. Baker e Essam⁶ propuseram um modelo no qual as forças de cisalhamento são simplesmente desprezadas, ou seja, as oscilações dos íons numa dada linha são independentes das oscilações nas demais linhas.

Dessa forma, o Hamiltoniano (3.1) se separa em três partes, uma para cada direção do cristal, tomando a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{0x} + \mathcal{H}_{0y} + \mathcal{H}_{0z} + \mathcal{H}_{SD} \quad (3.4)$$

onde

$$H_0 = 3N_1^2 (N_1 - 1) \left[\lambda a + \phi_0 + \frac{\alpha}{2} (a - a_0)^2 \right], \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{V_1=1}^{N_1^2} \sum_{i=1}^{N_1-1} \left\{ \frac{(P_i^{x, V_1})^2}{2m} + [\alpha(a - a_0) + \lambda] \mu_{i, i+1}^{x, V_1} + \frac{\alpha}{2} (\mu_{i, i+1}^{x, V_1})^2 \right\} \\ &+ \sum_{V_2=1}^{N_1^2} \sum_{j=1}^{N_1-1} \left\{ \frac{(P_j^{y, V_2})^2}{2m} + [\alpha(a - a_0) + \lambda] \mu_{j, j+1}^{y, V_2} + \frac{\alpha}{2} (\mu_{j, j+1}^{y, V_2})^2 \right\} \\ &+ \sum_{V_3=1}^{N_1^2} \sum_{k=1}^{N_1-1} \left\{ \frac{(P_k^{z, V_3})^2}{2m} + [\alpha(a - a_0) + \lambda] \mu_{k, k+1}^{z, V_3} + \frac{\alpha}{2} (\mu_{k, k+1}^{z, V_3})^2 \right\}, \end{aligned}$$

(3.6)

$$\begin{aligned} H_5 &= - \sum_{V_1=1}^{N_1^2} \sum_{i=1}^{N_1-1} \left\{ [J_0 + (a - a_0) J_1] \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \right\} \\ &- \sum_{V_2=1}^{N_1^2} \sum_{j=1}^{N_1-1} \left\{ [J_0 + (a - a_0) J_1] \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1} \right\} \end{aligned}$$

$$- \sum_{\nu_3=1}^{N_1^2} \sum_{k=1}^{N_1-1} \left\{ [J_0 + (a-a_0)J_1] \vec{S}_k^{\nu_3} \cdot \vec{S}_{k+1}^{\nu_3} \right\}$$

$$- D \sum_{i=1}^{N_1^3} S_i^z - g\mu_B H \sum_{i=1}^{N_1^3} S_i^z, \quad (3.7)$$

$$H_{SD} = - \sum_{\nu_1=1}^{N_1^2} \sum_{i=1}^{N_1-1} J_1 M_{i,i+1}^{\nu_1, \nu_1} \vec{S}_i^{\nu_1} \cdot \vec{S}_{i+1}^{\nu_1}$$

$$- \sum_{\nu_2=1}^{N_1^2} \sum_{j=1}^{N_1-1} J_1 M_{j,j+1}^{\nu_2, \nu_2} \vec{S}_j^{\nu_2} \cdot \vec{S}_{j+1}^{\nu_2}$$

$$- \sum_{\nu_3=1}^{N_1^2} \sum_{k=1}^{N_1-1} J_1 M_{k,k+1}^{\nu_3, \nu_3} \vec{S}_k^{\nu_3} \cdot \vec{S}_{k+1}^{\nu_3}, \quad (3.8)$$

onde N_1 é o número de íons numa dada linha do cristal e N_1^2 é, obviamente, o número de íons num plano ou ainda, o número total de linhas numa dada direção. Também ν_1, ν_2 e ν_3 são índices de linhas nas direções x, y e z , respectivamente.

3.2. O HAMILTONIANO EFETIVO DE SPINS

Observamos que \mathcal{H}_0 dado pela equação (3.4) apresenta quatro termos, sendo que o primeiro é uma constante; o segundo e o terceiro são termos que dependem separadamente dos graus de liberdade elásticos e dos spins, e o último, o termo que descreve o acoplamento spin-rede. Tendo em vista que no cálculo das propriedades magnéticas precisamos de um Hamiltoniano efetivo somente de spins, vamos aplicar em \mathcal{H}_0 as transformações⁷ utilizadas no capítulo anterior, objetivando desacoplar \mathcal{H}_0 . Tais transformações são definidas apenas para uma dimensão, mas como do ponto de vista elástico, podemos escrever que $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z$, então definimos um operador unitário U tal que sua aplicação em \mathcal{H}_0 para ser feita separadamente em cada uma das três partes do Hamiltoniano. Assim:

$$U = \prod_{p=1}^3 \prod_{\nu p=1}^{N_i^2} U^{\nu p} \quad (3.9)$$

onde

$$U^{\nu p} = \prod_{\ell} e^{i \frac{J_p}{2} P_{\ell}^{\nu p} \sum_{\ell < m} \vec{S}_{\ell}^{\nu p} \cdot \vec{S}_{m+1}^{\nu p}} \quad |$$

sendo que $P = 1, 2, 3$ denota as três direções x, y, z . Por exemplo $U^{\nu 1}$ só atua em \mathcal{H}_x , deixando \mathcal{H}_y e \mathcal{H}_z na sua forma primitiva. Se dois operadores são unitários e comutam entre

si, então a seguinte identidade é verdadeira: $(A B)^{-1} = A^{-1} B^{-1}$. Como os operadores U^{N_1} , U^{N_2} e U^{N_3} atuam independentemente, cada qual em uma parte do Hamiltoniano, então eles comutam entre si. Além disso, conforme já nos referimos antes, tais operadores são unitários em face da necessidade da transformação ser unitária. Essas importantes propriedades dos operadores U^{N_p} levam imediatamente a:

$$U \mathcal{H}_0 U^{-1} = \prod_{j_1} U^{N_1} \mathcal{H}_{0x} U^{N_1^{-1}} + \prod_{j_2} U^{N_2} \mathcal{H}_{0y} U^{N_2^{-1}} + \prod_{j_3} U^{N_3} \mathcal{H}_{0z} U^{N_3^{-1}}. \quad (3.10)$$

Agora o problema se **resume** àquele do capítulo anterior, para uma cadeia linear de N spins. Para que seja possível a separação dos graus de liberdade elásticos dos de spins, devemos considerar os spins com comportamento clássico também nesse problema. Portanto, obtemos finalmente que:

$$U \mathcal{H}_0 U^{-1} = \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_S \quad (3.11)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = 3N_1^2 (N_1 - 1) \left[\lambda a + \phi_0 + \frac{\alpha}{2} (a - a_0)^2 \right], \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_D = & \sum_{P=1}^3 \sum_{\nu_P=1}^{N_1^2} \sum_{i=1}^{N_1-1} \left\{ \frac{(P_i^{x_P, \nu_P})^2}{2M} + [\alpha(a-a_0) + \lambda] \mu_{i,i+1}^{x_P, \nu_P} \right. \\
 & \left. + \frac{\alpha}{2} (\mu_{i,i+1}^{x_P, \nu_P})^2 \right\}, \quad (3.13.)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_S = & \sum_{P=1}^3 \sum_{\nu_P=1}^{N_1^2} \sum_{i=1}^{N_1-1} \left\{ \left[\frac{J_1 \lambda}{\alpha} - J_0 \right] \vec{S}_{i, \nu_P} \cdot \vec{S}_{i+1, \nu_P} \right. \\
 & \left. - \frac{J_1^2}{2\alpha} (\vec{S}_{i, \nu_P} \cdot \vec{S}_{i+1, \nu_P})^2 \right\} - D \sum_{i=1}^{N_1^3} S_i^z - g \mu_B H \sum_{i=1}^{N_1^3} S_i^z, \quad (3.14)
 \end{aligned}$$

N_1^3 é o número total de íons do cristal, que doravante chamaremos de N .

Da mesma forma como no capítulo anterior, também agora só vamos nos importar com \mathcal{H}_S , que é o Hamiltoniano efetivo de spins, o qual pode ser escrito também da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_S = J \sum_{\{ij\}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - A \sum_{\{ij\}} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 - D \sum_i S_i^z - \mu \sum_i S_i^z,$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j são vizinhos mais próximos na rede.

Observamos a presença do termo de exchange biquadrático no Hamiltoniano efetivo de spins. Ele surge como consequência natural do acoplamento spin-rede. O Hamiltoniano efetivo acima descreve adequadamente as propriedades magnéticas de um **antiferromagneto uniaxial** na presença de tensões externas. Muito embora, na derivação de \mathcal{H}_s os spins tenham sido considerados como variáveis que comutam (spins clássicos), vamos postular que \mathcal{H}_s possa ser encarado como constituído de operadores com as relações de comutação usuais de spins sendo aplicadas. Como estamos interessados na determinação do diagrama de fases do sistema, os resultados obtidos devem ser essencialmente os mesmos com exceção da região de pequenas temperaturas.²¹

3.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE ATRAVÉS DO MÉTODO VARIACIONAL

Obtido o Hamiltoniano efetivo de spins, pelo menos em princípio, todas as propriedades magnéticas do sistema podem ser determinadas, bastando encontrar os autovalores de \mathcal{H}_s , calcular a função de partição e tomar as derivadas apropriadas. Como não é conhecido nenhum método que dê soluções exatas para esse problema, devemos empregar algum método de aproximação. Neste trabalho utilizamos o método variacional, uma das versões da

teoria do campo molecular, o qual consiste na obtenção de um limite superior para a energia F do sistema, através da desigualdade de Bogoliubov²⁰:

$$\bar{F} = F_0 + \langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \geq F, \quad (3.15)$$

onde \mathcal{H}_0 é um Hamiltoniano tentativa que contém parâmetros variacionais, com relação aos quais a energia livre \bar{F} deve ser minimizada; F_0 é a energia livre associada a \mathcal{H}_0 e $\langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0$ é a média térmica canônica, calculada com o Hamiltoniano tentativa, isto é:

$$\langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{\text{Tr} [(\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0) e^{-\beta \mathcal{H}_0}]}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}}. \quad (3.16)$$

O Hamiltoniano \mathcal{H}_0 deve ter a forma mais simples possível, para que F_0 possa ser determinada exatamente; **também deve ser o mais compatível possível com \mathcal{H}_S .** Escolhemos o seguinte Hamiltoniano tentativa em nosso problema:

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\alpha} k_A^{\alpha} S_{iA}^{\alpha} - \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\alpha} k_B^{\alpha} S_{jB}^{\alpha}, \quad (3.17)$$

onde $\alpha = x, y, z$ e A e B denotam as duas sub-redes do modelo antiferromagnético. Os K^{α} 's são os parâmetros variacionais, obtidos pela minimização de \bar{F} , ou seja,

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial K_{A,B}^{\alpha}} = 0, \quad (3.18)$$

sendo $\{K_{A,B}^{\alpha}\} = K_A^x, K_A^y, K_A^z, K_B^x, K_B^y$ e K_B^z .

Como temos seis parâmetros variacionais independentes, então a equação (3.18) é, na verdade, um sistema de seis equações. Para o cálculo de F_0 determinamos inicialmente a função de partição Z_0 :

$$Z_0 = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}. \quad (3.19)$$

A expressão anterior se fatora em N termos do tipo

$$\text{Tr} e^{\sum \beta k^{\alpha} s^{\alpha}} = \sum_M \frac{1}{M!} \text{Tr} \left(\sum_{\alpha} \beta k^{\alpha} s^{\alpha} \right)^M,$$

tendo em vista que cada termo do produto é independente dos

demais. Os S^α são as matrizes para o momento angular, cujos elementos podem ser obtidos através do cálculo de²² :

$$\langle S, M | S^\alpha | S', M' \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_S^M(\theta, \phi) S^\alpha Y_{S'}^{M'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi$$

onde os Y^M são os harmônicos esféricos. Para spins $S = 1$, as matrizes S^α são dadas por²² :

$$S^X = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^Y = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{e } S^Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

e é fácil ver que $\sum_\alpha \beta k^\alpha S^\alpha$ não é uma matriz diagonal. Por isso, o cálculo de $\text{Tr}(\sum_\alpha \beta k^\alpha S^\alpha)^M$ não é imediato, obrigando-nos a usar alguma técnica de diagonalização. Para uma matriz A qualquer, podemos encontrar uma outra matriz unitária P tal que $A' = P A P^{-1}$ seja diagonal. Como estamos interessados no traço da matriz A , e o traço é invariante quando tal matriz é sujeita a uma transformação unitária, então é imediato ver que:

$$\text{Tr} A^M = \text{Tr} A'^M = \lambda_1^M + \lambda_2^M + \lambda_3^M, \quad \text{ou seja,}$$

encontramos outra matriz, agora diagonal, que preserva o traço e os autovalores λ_i da matriz original. Tais autovalores são facilmente obtidos, determinando-se as raízes da equação

$$\det \left[\sum_{\alpha} \beta k_{A,B}^{\alpha} S^{\alpha} - \lambda I \right] = 0, \quad (3.20)$$

que é a equação característica da matriz $\sum_{\alpha} \beta k_{A,B}^{\alpha} S^{\alpha}$. Assim,

$$T_n e^{\sum_{\alpha} \beta k_{A,B}^{\alpha} S^{\alpha}} = 1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A,B}) \quad (3.21)$$

que, substituído em (3.19) resulta em:

$$Z_0 = [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_A)]^{N/2} [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_B)]^{N/2} \quad (3.22)$$

e, conseqüentemente,

$$F_0 = -\frac{N}{2\beta} \left\{ \ln [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_A)] + \ln [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_B)] \right\} \quad (3.23)$$

onde

$$\lambda_{A,B} = \left[\sum_{\alpha} (K_{A,B}^{\alpha})^2 \right]^{1/2}.$$

Relativamente ao cálculo da média $\langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0$, separamos o Hamiltoniano efetivo de spins \mathcal{H}_S , equação (3.14), em duas partes: uma que contenha produtos de componentes dos operadores de spin numa mesma direção e outra, com produtos envolvendo componentes transversais, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S &= \sum_{p=1}^3 \sum_{\nu p=1}^{N_i^2} \sum_{i=1}^{N_i-1} \left\{ J \sum_{\alpha} (S_i^{\nu p \alpha}) (S_{i+1}^{\nu p \alpha}) \right. \\ &\quad \left. - A \sum_{\alpha} (S_i^{\nu p \alpha})^2 (S_{i+1}^{\nu p \alpha})^2 - A \sum_{\alpha, \beta} (S_i^{\nu p \alpha}) (S_i^{\nu p \beta}) (S_{i+1}^{\nu p \alpha}) (S_{i+1}^{\nu p \beta}) \right\} \\ &= -D \left[\sum_{i=1}^{N/2} S_i^z{}^2 + \sum_{j=1}^{N/2} S_j^z{}^2 \right] - M \left[\sum_{i=1}^{N/2} S_i^z + \sum_{j=1}^{N/2} S_j^z \right], \quad (3.24.) \end{aligned}$$

onde

$$J = \frac{J_1 \lambda}{\alpha} - J_0, \quad A = \frac{J_1^2}{2\alpha}, \quad M = g \mu_B H \quad \text{e} \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad \beta \neq \alpha.$$

Levando-se em conta a forma do Hamiltoniano tentativa \mathcal{H}_0 é fácil verificar que

$$\langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = 3NJ \sum_{\alpha} \langle S_A^{\alpha} \rangle \langle S_B^{\alpha} \rangle - 3NA \sum_{\alpha} \langle S_A^{\alpha^2} \rangle \langle S_B^{\alpha^2} \rangle$$

$$- 3NA \sum_{\alpha, \beta} \langle S_A^{\alpha} S_A^{\beta} \rangle \langle S_B^{\alpha} S_B^{\beta} \rangle - \frac{MN}{2} \left[\langle S_A^z \rangle + \langle S_B^z \rangle \right]$$

$$- \frac{DN}{2} \left[\langle S_A^z{}^2 \rangle + \langle S_B^z{}^2 \rangle \right] + \frac{N}{2} \left[\sum_{\alpha} k_A^{\alpha} \langle S_A^{\alpha} \rangle + \sum_{\alpha} k_B^{\alpha} \langle S_B^{\alpha} \rangle \right]. \quad (3.25)$$

A expressão acima ainda é muito complicada, tendo em vista a necessidade de conhecermos explicitamente expressões para as várias médias ali envolvidas. Considerando o fato de que todos os pontos da mesma sub-rede são equivalentes e de que todos os operadores de spin da sub-rede A comutam com aqueles da sub-rede B e vice-versa, o que possibilita a fatoração do traço, então podemos escrever:

$$\langle S_{A,B}^{\alpha P_1} S_{A,B}^{\beta P_2} \rangle = \frac{\text{Tr}(S_{A,B}^{\alpha P_1} S_{A,B}^{\beta P_2}) e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}} = \frac{\text{Tr}(S_{A,B}^{\alpha P_1} S_{A,B}^{\beta P_2}) e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}}{\text{Tr} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}} \quad (3.26.)$$

onde

$$\begin{cases} P_1 = P_2 = 1/2 \text{ e } \alpha = \beta \Rightarrow \langle S_{A,B}^{\alpha} \rangle, \\ P_1 = P_2 = 1 \text{ e } \alpha = \beta \Rightarrow \langle S_{A,B}^{\alpha^2} \rangle, \\ P_1 = P_2 = 1 \text{ e } \alpha \neq \beta \Rightarrow \langle S_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\beta} \rangle. \end{cases}$$

O denominador da equação acima foi obtido anteriormente, equação (3.21.). Com relação ao numerador, podemos fazer uma expansão em série de potências de $e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}$, tal qual aquela que fizemos para o denominador. Aplicando a propriedade $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$ para quaisquer operadores A e B, é fácil mostrar que:

$$\text{Tr} S_{A,B}^{\alpha} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}} = \frac{1}{\beta} \text{Tr} \frac{d}{dk_{A,B}^{\alpha}} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}} \quad (3.27)$$

Porém, como $T_n \left(\frac{dA}{d\alpha} \right) = \frac{d}{d\alpha} (T_n A)$ obtemos imediatamente a partir da equação (3.27) que:

$$\langle S_{A,B}^\alpha \rangle = \frac{2 \sinh(\beta \lambda_{A,B})}{1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A,B})} \frac{k_{A,B}^\alpha}{\lambda_{A,B}}, \quad (3.28)$$

sendo que os índices A e B denotam as sub-redes A e B, respectivamente, conforme citado anteriormente.

Para o cálculo da média $\langle S_{A,B}^{\alpha^2} \rangle$, podemos usar a técnica anterior apenas aproximadamente. Não é possível obtermos exatamente uma expressão para $\langle S_{A,B}^{\alpha^2} \rangle$, pois na expansão para $\frac{d^2}{dk_{A,B}^2} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}$, aparecem produtos de três ou mais operadores, tornando inútil a aplicação da propriedade $T_n AB = T_n BA$.

Nossa aproximação consiste em relaxar as relações de comutação dos spins a partir do terceiro termo da expansão de

$$\frac{d^2}{dk_{A,B}^2} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}$$

. Conseqüentemente teremos que:

$$T_n S_{A,B}^{\alpha^2} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}} \approx \frac{1}{\beta^2} T_n \frac{d^2}{dk_{A,B}^2} e^{\beta \sum_{\alpha} k_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\alpha}}, \quad (3.29)$$

$$\langle S_{A|B}^{\alpha^2} \rangle \approx \frac{2}{\beta [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A|B})]} \left\{ \beta \frac{k_{A|B}^{\alpha^2}}{\lambda_{A|B}^2} \cosh(\beta \lambda_{A|B}) + \left(\frac{1}{\lambda_{A|B}} - \frac{k_{A|B}^{\alpha^2}}{\lambda_{A|B}^3} \right) \sinh(\beta \lambda_{A|B}) \right\} \quad (3.30)$$

É interessante fazermos aqui uma pequena análise acerca da validade da equação (3.30), em face da sua derivação ter partido da aproximação descrita pela equação (3.29). É fácil verificar que:

$$\sum_{\alpha} \langle S_{A|B}^{\alpha^2} \rangle = \frac{2 \cosh(\beta \lambda_{A|B})}{1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A|B})} + \frac{4}{\beta \lambda_{A|B}} \frac{\sinh(\beta \lambda_{A|B})}{1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A|B})} \quad (3.31)$$

A expressão acima possui o valor igual a 1, se $T \rightarrow 0$ e igual a 2 se $T \rightarrow \infty$. O valor exato da soma $\sum_{\alpha} \langle S_{A|B}^{\alpha^2} \rangle$, utilizando-se o autovalor do operador \vec{S}^2 , que é igual a $S(S+1)$, vale 2 para qualquer temperatura. Vemos assim que:

$$\left[\sum_{\alpha} \langle S_{A|B}^{\alpha^2} \rangle \right]_{\text{APROX}} \leq \left[\sum_{\alpha} \langle S_{A|B}^{\alpha^2} \rangle \right]_{\text{EXATO}}$$

Obviamente, não estamos interessados nas somas acima, apenas nas componentes separadamente. Isso nos leva a concluir que a aproximação é boa para altas temperaturas e não satisfatória para baixas temperaturas. Entretanto, conforme mostraremos no capítulo seguinte, quando determinaremos o parâmetro variacional $\lambda_{A,B}$, nossa aproximação é melhor que a usualmente empregada, $\langle S_{A,B}^{\alpha^2} \rangle \approx \langle S_{A,B}^{\alpha} \rangle^2$, para temperaturas próximas do ponto bicrítico e da temperatura de Néel.

A média $\langle S_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\beta} \rangle$ é derivada a partir dos mesmos procedimentos aplicados a $\langle S_{A,B}^{\alpha^2} \rangle$. Então:

$$\langle S_{A,B}^{\alpha} S_{A,B}^{\beta} \rangle = \frac{2}{\beta [1 + 2 \cosh(\beta \lambda_{A,B})]} \frac{k_{A,B}^{\alpha} k_{A,B}^{\beta}}{\lambda_{A,B}^2} \left[\beta \cosh(\beta \lambda_{A,B}) - \frac{\sinh(\beta \lambda_{A,B})}{\lambda_{A,B}} \right] \quad (3.32)$$

As equações (3.32), (3.30) e (3.28), quando substituídas em (3.25) fornecem a média térmica canônica $\langle \mathcal{H}_S - \mathcal{H}_0 \rangle_0$ que, por sua vez, quando somada à equação (3.23), resulta na energia livre variacional \bar{F} , equação (3.15). A energia livre variacional é uma expressão muito complicada envolvendo os parâmetros variacionais, que são em número de seis. A condição de minimização, equação (3.18), leva a um sistema de seis equações transce

dentais acopladas, as quais não possuem soluções analíticas. No capítulo seguinte determinaremos a energia livre numericamente e elaboraremos diagramas de fase do sistema magnético compressível aqui considerado.

CAPÍTULO IV

4. DIAGRAMAS DE FASES DO ANTIFERROMAGNETO COMPRESSÍVEL

4.1. TRANSIÇÃO DE FASE A TEMPERATURA NULA

No capítulo anterior derivamos a energia livre do antiferromagneto utilizando o método variacional. A expressão obtida, equação (3.15), entretanto, contém parâmetros variacionais, os quais são determinados pela condição de minimização, cujo resultado é um sistema de seis equações acopladas muito complicado, equações (3.18). Por isso, não é possível encontrar expressões analíticas para os parâmetros variacionais. Neste capítulo, vamos usar alguns processos numéricos visando calcular tais parâmetros e determinar as fronteiras que separam as três fases do antiferromagneto, descritas no capítulo 1. Para estudar as transições de fase num antiferromagneto uniaxial, é importante analisar o que ocorre para $T = 0$, pois os campos críticos podem ser obtidos sem muitas dificuldades. Neste caso, é mais fácil tomar o Hamiltoniano efetivo de spins \mathcal{H}_S , equação (3.14) e, a partir dele, escrever as energias internas nas três fases do antiferromagneto. Pode ser facilmente mostrado que na fase SF, a configuração que dá a menor energia possível é aquela onde os spins de ambas as sub-redes formam o mesmo ângulo com o campo magnético. Desta forma, com $J > 0$, $z = 6$ e $S = 1$, as energias por spin nas três fases são dadas por:

$$U_{AF} = F_{AF} = -3J - 3A - D \quad (4.1a)$$

$$U_{SF} = F_{SF} = 3J \cos(2\theta) - 3A \cos^2(2\theta) - \mu \cos(\theta) - D \cos^2(\theta) \quad (4.1b)$$

$$U_P = F_P = 3J - 3A - \mu - D \quad (4.1c)$$

onde θ é o ângulo entre cada um dos spins das sub-redes e o campo magnético (veja figura abaixo).

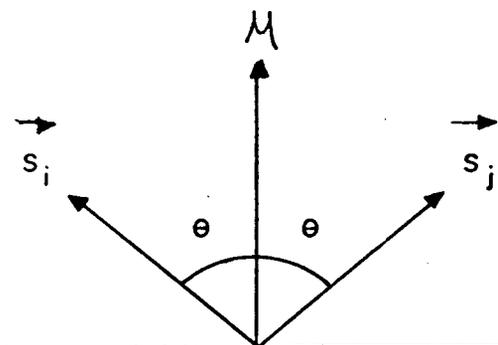


Figura 4.1. Configuração dos spins na fase SF de um antiferromagneto. \vec{S}_i e \vec{S}_j são vizinhos mais próximos.

Os valores de Θ devem ser tais que minimizam a energia livre na fase SF. As transições da fase AF-P, SF-P e AF-SF são determinadas pela condição de igualdade das respectivas energias livres. Desta forma, devemos resolver os seguintes conjuntos de equações para Θ e μ :

$$F_{AF} = F_P, \quad (4.2)$$

$$F_{AF} = F_{SF} \quad (4.3a)$$

$$F_{SF} = F_P \quad (4.4a)$$

$$\frac{\partial F_{SF}}{\partial \Theta_{SF-AF}} = 0, \quad (4.3b)$$

$$\frac{\partial F_{SF}}{\partial \Theta_{SF-P}} = 0, \quad (4.4b)$$

$$\text{onde } \frac{\partial F_{SF}}{\partial \Theta} = 48 A \cos^3(\Theta) + (2D - 12J - 24A) \cos(\Theta) + \mu. \quad (4.5)$$

A primeira equação só tem sentido físico para valores de J , A e D tais que impossibilitem a existência da fase SF. Tal equação determina o campo crítico da fronteira de fase AF-P na ausência da fase SF. É imediato verificar que:

$$\mu_{AF-P} = 6J. \quad (4.6)$$

As equações (4.3) podem não ter nenhuma solução, ter uma ou até duas soluções na região de interesse ($0 \leq \Theta \leq \pi/2$) dependendo dos valores de J, A e D. Entretanto, das duas soluções apenas uma é fisicamente aceitável a qual descreve a transição de fase AF-SF. O conjunto de equações (4.4) pode ter uma ou duas soluções na região $0 \leq \Theta \leq \pi/2$, dependendo também de J, A e D. Mantendo J fixo, existem valores de A e D tais que a solução do sistema (4.4) é única, ou seja, a transição ocorre sempre com $\Theta_{SF-P} = 0$ e $\mu_c = -24A - 2D + 12J$ (4.7). Neste caso, à medida que o campo magnético aumenta a partir da fase SF, a energia desta fase tende para aquela da fase P de uma forma suave, caracterizando uma transição de segunda ordem. Entretanto, um aumento nos valores dos parâmetros A ou D, permite que o conjunto de equações (4.4) tenha duas soluções:

$$1^{\text{a}} \text{ Solução: } \Theta_{SF-P} = 0 \quad \text{e} \quad \mu_{SF-P} = -24A - 2D + 12J = \mu_c \quad (4.8. a)$$

$$2^{\text{a}} \text{ Solução: } \Theta_{SF-P} \neq 0 \quad \text{e} \quad \mu_{SF-P} = \mu_c^* > \mu_c \quad (4.8. b)$$

É fácil mostrar que a ocorrência da segunda solução faz com que a primeira seja descartada. A figura 4.2 mostra o gráfico das energias livres da fase SF como função do campo magnético para dois valores de Θ , um pertencente à primeira solução, ou seja $\theta = 0$, e o outro, pertencente à segunda solução. Percebemos claramente que a segunda solução apresenta sempre a

menor energia livre, para valores do campo magnético inferiores ao do campo crítico μ_c^* .

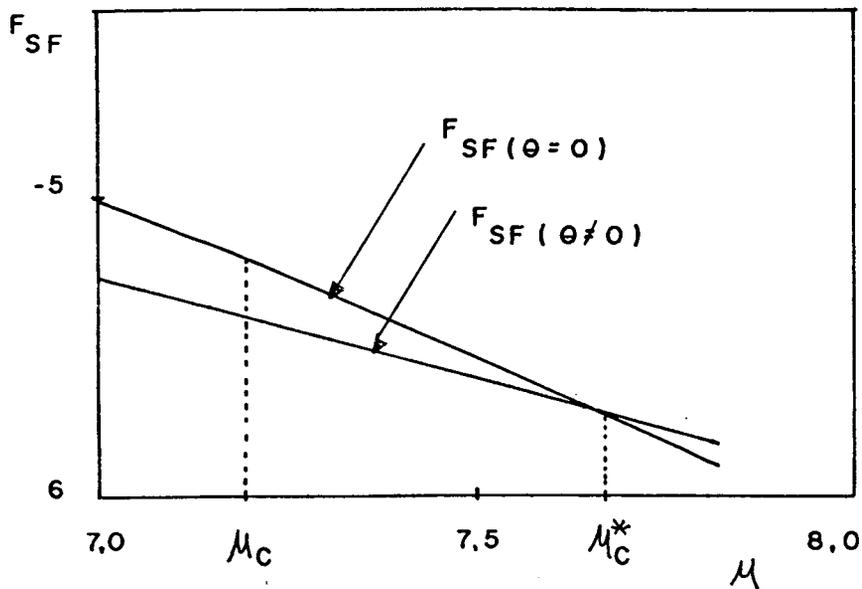


Figura 4.2. Energia livre F_{SF} versus campo magnético para $J = 1$, $A = 0.15$ e $D = 0.6$. Observamos que a curva para $\theta \neq 0$, que representa a energia livre para a 2ª solução apresenta sempre menor valor que a solução para $\theta = 0$, para valores do campo magnético inferiores a μ_c^* .

Assim, o sistema (4.4) apresenta somente uma solução fisicamente aceitável. Vamos fazer uma análise acerca da solução $\theta_{SF-P} \neq 0$ e $\mu = \mu_c^*$. Para valores do campo magnético inferiores ao do campo crítico, a energia livre $F_{SF}(\mu < \mu_c^*, \theta \neq 0)$ possui o menor valor. Por outro lado, quando o campo magnético aumenta e ultrapassa o campo crítico, a energia livre $F_{SF}(\mu > \mu_c^*, \theta = 0)$ passa a assumir o menor valor, ou seja:

$$\mu < \mu_c^* \Rightarrow F_{SF}(\theta \neq 0) < F_{SF}(\theta = 0) \quad (4.9 \text{ a})$$

$$\mu = \mu_c^* \Rightarrow F_{SF}(\theta \neq 0) = F_{SF}(\theta = 0) \quad (4.9 \text{ b})$$

$$\mu > \mu_c^* \Rightarrow F_{SF}(\theta \neq 0) > F_{SF}(\theta = 0) \quad (4.9 \text{ c})$$

O ângulo θ está relacionado com o alinhamento dos spins e, portanto, com a magnetização do sistema. Como θ passa abruptamente de um valor diferente de zero para outro igual a zero, devido a um acréscimo infinitesimal no campo magnético, então a magnetização sofre uma descontinuidade durante a transição. Essa descontinuidade caracteriza uma transição de primeira ordem⁷.

A figura 4.3. exibe o gráfico AXD o qual delimita os valores de A e D, com $J = 1$, que determinam se uma transição SF-P é de segunda ou de primeira ordem. Na mesma figura, a linha pontilhada representa os limites dos parâmetros que separam um antiferromagneto de um metamagneto.

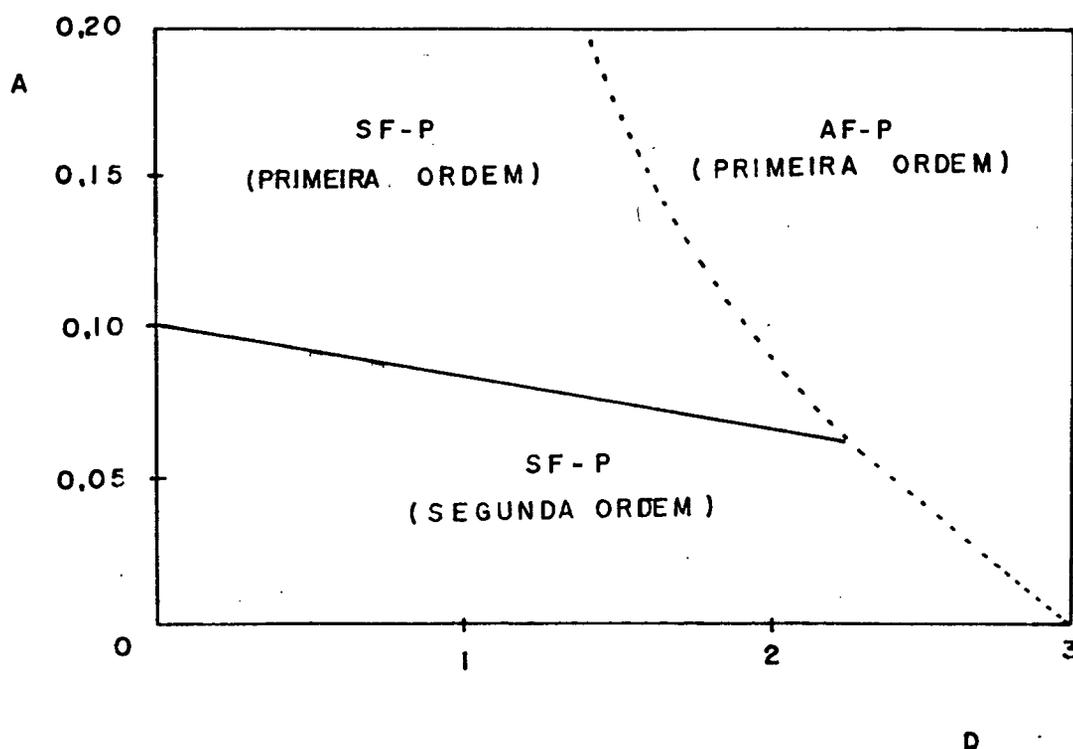


Figura 4.3. Parâmetro A versus parâmetro D, com $J=1$, onde aparecem separadas as regiões para as transições SF-P de segunda e de primeira ordem. À direita da linha pontilhada, o sistema deixa de exibir a fase SF. Para esse conjunto de valores de A e D, ocorrem apenas transições de fase de primeira ordem ($T = 0$) entre as fases AF e P de um metamagneto.

As figuras 4.4 a e 4.4 b exibem os comportamentos das energias livres nas três fases em função do campo magnético. Nestes gráficos a energia livre na fase SF é obtida determinando-se $\Theta(\mu)$, equação (4.5), e substituindo-se em $F_{SF}(\Theta, \mu)$, equação (4.1.b), a qual passa a ser uma função somente do campo magnético. Através destes gráficos fica evidenciada a transição de primeira ordem entre as fases AF e SF. Relativamente à transição SF-P, observamos que no caso de tomarmos valores de A e D abaixo da linha contínua da figura 4.3 a transição é de segunda ordem e as respectivas energias livres se encontram suavemente em μ_c , figura 4.4a). Quando A e D ultrapassam a linha contínua da figura 4.3 a transição SF-P passa a ser de primeira ordem, ocorrendo uma interceptação entre as correspondentes energias livres em μ_c^* , figura 4.4b).

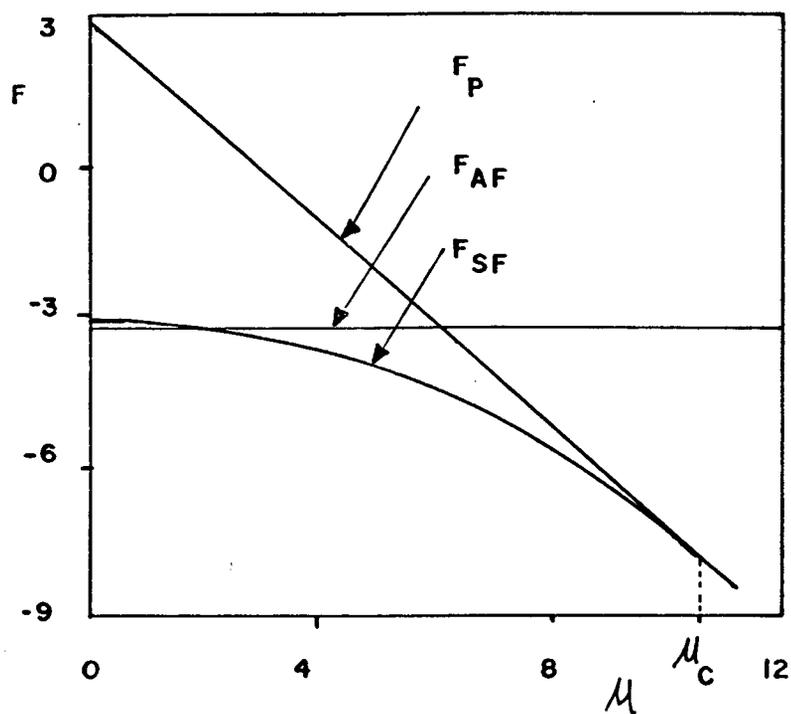


Figura 4.4.a. Energias livres versus campo magnético para $J = 1$, $A = 0.05$ e $D = 0.1$.

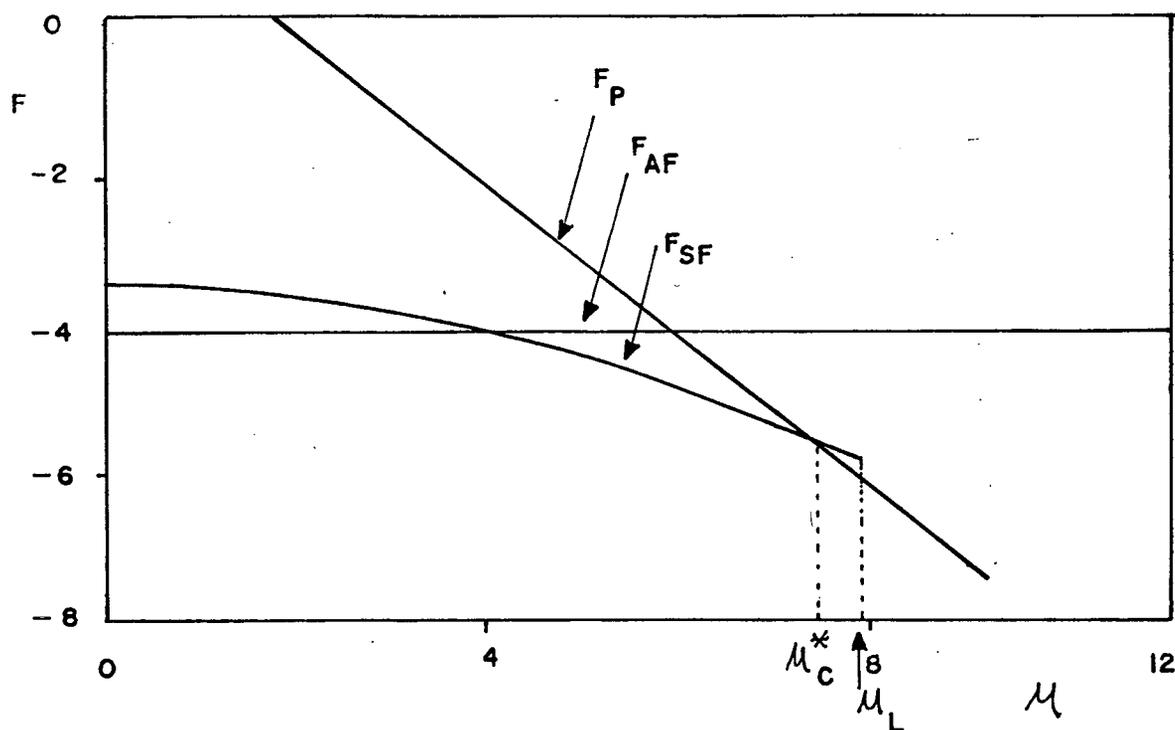


Figura 4.4.b. Energias livres versus campo magnético para $J = 1$, $A = 0.15$ e $D = 0.6$. Neste gráfico fica evidente que a transição SF-P é de primeira ordem. A energia livre F_{SF} não tem significado para $\mu > \mu_L$; somente a solução $\theta = 0$ é válida.

A figura 4.3 é uma projeção no plano AXD de uma outra onde também o campo magnético pode ser representado. Na figura 4.5 exibimos um diagrama tridimensional onde o campo magnético \mathcal{M} , pertencente à fronteira SF-P, é plotado em função dos parâmetros A e D. A linha tracejada separa os pontos que determinam se uma transição SF-P é de segunda (linhas contínuas) ou de primeira ordem (linhas pontilhadas). A linha ponto-tracejada é a fronteira que delimita os valores de A e D que caracterizam um antiferromagneto e um metamagneto. Observe que uma vista de cima reduz este diagrama àquele da figura 4.3. Observando ainda a figura 4.5, vemos que para pontos pertencentes a região onde ocorrem transições de segunda ordem, o campo magnético é uma função linear decrescente dos parâmetros A e D. Na região de transições de primeira ordem, o campo magnético é ainda uma função crescente, porém complicada, de A e D. Por outro lado, na região que corresponde a um metamagneto, o campo de transição AF-P é constante, possuindo sempre o valor $6J$, independentemente dos valores de A e D, conforme vimos na equação (4.6).

Entretanto, a figura 4.5 ainda que represente claramente o campo magnético como uma função dos parâmetros A e D, o faz apenas para os valores do campo magnético pertencentes às fronteiras SF-P do antiferromagneto e AF-P do metamagneto. Apresentamos na figura 4.6 um gráfico do comportamento geral do campo magnético quando apenas o parâmetro A varia; J e D são mantidos fixos. Neste gráfico, estão representados também os campos críticos relativos à fronteira AF-SF. Levando-se em conta que este diagrama de fases é válido para $T = 0$ e que cada uma das

três fases tem sua existência dependente dos valores de \mathcal{M} e A , não devemos confundí-lo com o da figura (1.1), que é um diagrama de fases no plano campo versus temperatura.

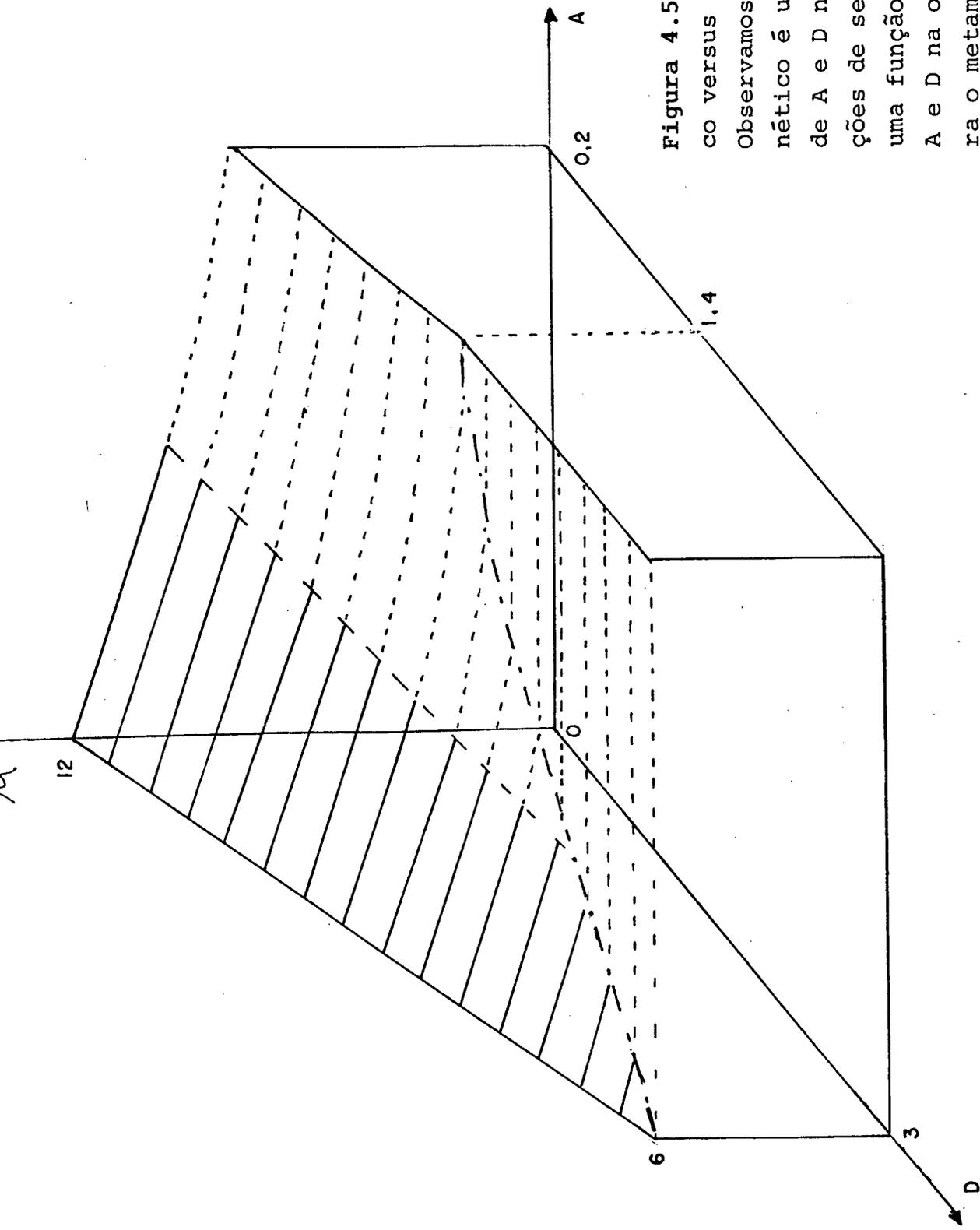


Figura 4.5. Campo magnético versus A e D com $J=1$. Observamos que o campo magnético é uma função linear de A e D na região de transições de segunda ordem e uma função complicada de A e D na outra região. Para o metamagneto, $\mu=6J$, independentemente de A e D.

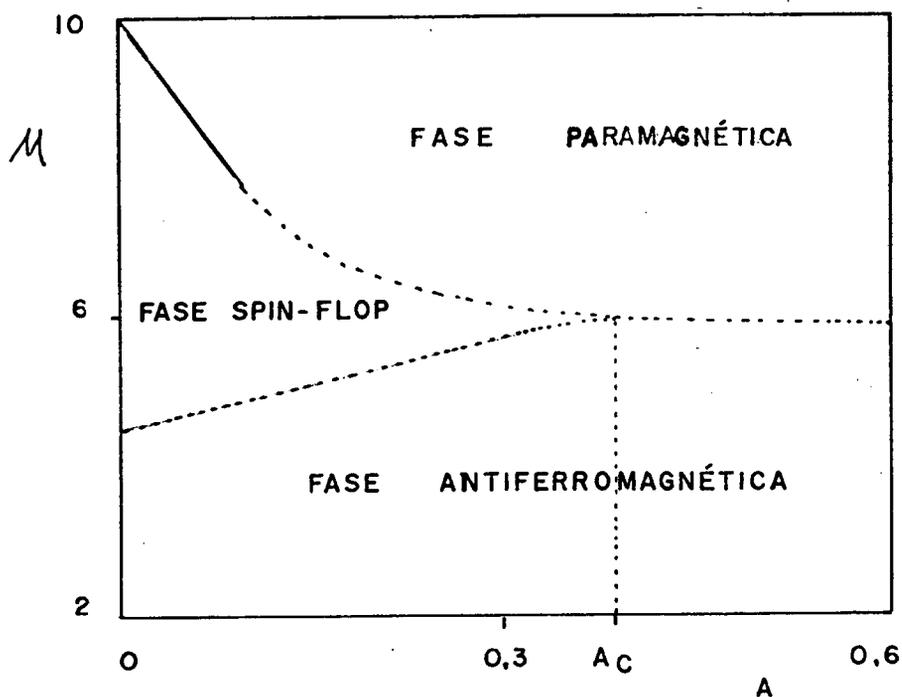


Figura 4.6. Diagrama de fases de um antiferromagneto em que são representados o campo magnético versus o parâmetro A , com $J=1$ e $D=1$. A linha contínua representa uma transição de segunda ordem. As linhas pontilhadas representam transições de primeira ordem. Observamos que neste diagrama de fases a temperatura é igual a zero. Se $A > A_c = 0.378$, o campo de transição AF-P é independente de A . Desse ponto em diante, o sistema é um metamagneto não havendo mais a fase SF.

4.2. TRANSIÇÃO DE FASE PARA TEMPERATURAS FINITAS

Para a construção do diagrama de fases completo, necessitamos conhecer não só os campos críticos para $T=0$ mas também aqueles para temperaturas maiores do que zero. Para isso, devemos resolver o sistema de equações dado por (3.18), o qual, conforme sabemos, é formada por seis equações acopladas. No entanto, podemos definir o eixo Y tal que

$$m_A^Y = m_B^Y = 0, \text{ ou seja, } k_A^Y = k_B^Y = 0, \quad (4.10)$$

haja visto que o Hamiltoniano \mathcal{H}_S é invariante frente a uma rotação no plano XY^3 . Essa simplificação reduz de seis para quatro o número de equações. As equações restantes descrevem as três diferentes fases, que obedecem as seguintes condições³.

$$\text{FASE AF: } m_A^x = m_B^x = 0 \text{ e } m_A^z \neq m_B^z \neq 0 \quad (4.11 \text{ a})$$

$$\text{FASE SF: } m_A^x = -m_B^x > 0 \text{ e } m_A^z = m_B^z > 0 \quad (4.11 \text{ b})$$

$$\text{FASE P: } m_A^x = m_B^x = 0 \quad \text{e} \quad m_A^z = m_B^z \geq 0 \quad (4.11c)$$

Por simplicidade, é conveniente determinarmos cada uma das três fronteiras de fases separadamente. Essa simplificação, que é uma consequência das condições acima, reduz para dois o número de equações acopladas que devemos resolver. Começaremos pela fronteira AF-P por ser a mais simples.

4.2.1. TRANSIÇÃO ANTIFERRO-PARAMAGNÉTICA

Quando as condições (4.10) juntamente com (4.11a) e (4.11c) são levadas às equações (3.18), o resultado são duas equações da forma:

$$f_{A|B}(k_{A|B}^z, k_{B|A}^z, J, A, D, \mu, T) = 0, \quad (4.12.)$$

com $\{k_{A|B}\} = k_A, k_B$.

Observamos que embora $\langle S_{A|B}^y \rangle$ e $\langle S_{A|B}^x \rangle$ sejam todos iguais a zero, isto não significa que $\langle S_{A|B}^{y2} \rangle$ e $\langle S_{A|B}^{x2} \rangle$ também o

sejam. Esse fato revela a existência de uma grande diferença entre a aproximação aqui utilizada e a usualmente empregada onde $\langle S_{A,B}^{X,Y} \rangle = \langle S_{A,D}^{X,Y} \rangle = 0$. Atribuindo-se adequadamente valores a J, A, D, μ e T as equações (4.12) podem então ser numericamente resolvidas para os parâmetros K_A^Z e K_B^Z e as energias livres das fases AF e P podem ser imediatamente obtidas. Na transição AF-P, as energias livres tornam-se iguais e a magnetização varia continuamente através da fronteira, o que caracteriza uma transição de segunda ordem.

4.2.2. TEMPERATURA DE NÉEL

A temperatura de Néel (T_N) é definida como sendo a temperatura acima da qual não há mais magnetização espontânea. A substituição de μ por zero nas equações (4.12) leva o sistema a possuir, além da solução óbvia, $K_B^Z = K_A^Z$, outra solução, $K_B^Z = -K_A^Z$, que é a que nos interessa pois estamos na fase AF, se $\mu = 0$. Desta forma, ficamos com apenas uma equação. Nas vizinhanças de T_N as magnetizações das sub-redes, que são iguais e contrárias, tendem a zero, o que implica que K_A^Z também tenda a zero. Portanto, não é difícil mostrar que a temperatura de Néel é dada pela seguinte expressão:

$$T_N = \frac{12J - 4A + 2D}{3} \quad (4.13)$$

4.2.3. TRANSIÇÃO SPIN-FLOP - PARAMAGNÉTICA

substituindo-se as condições (4.11b), (4.11c) e (4.10) nas equações (3.18), resulta o seguinte sistema de equações:

$$g(k_A^x, k_A^z, J, A, D, \mu, T) = 0 \quad (4.14 \text{ a})$$

$$h(k_A^x, k_A^z, J, A, D, \mu, T) = 0 \quad (4.14 \text{ b})$$

cujas soluções, k_A^x e k_A^z , quando substituídas em (3.15) possibilitam determinar as energias livres das fases SF e P. Como antes, a fronteira de fase é determinada pela condição de igualdade das respectivas energias.

4.2.4. TRANSIÇÃO ANTIFERROMAGNÉTICA - SPIN-FLOP

A transição AF-SF é determinada a partir de procedimentos semelhantes àqueles descritos em 4.2.1 e 4.2.3. Esta é uma transição de primeira ordem, pois no campo crítico coexistem duas fases com magnetizações bastante distintas.

4.3. DIAGRAMA DE FASES

A figura 4.7 apresenta um diagrama de fases típico de antiferromagneto com baixa anisotropia onde se observam as três fases AF, SF e P, o ponto bicrítico (μ_B, T_B) , definido como sendo o ponto para o qual os valores de μ e T são os mesmos para as três fases e a temperatura de Néel T_N . As curvas críticas AF-P e SF-P são de segunda ordem enquanto que a linha AF-SF é de primeira ordem.

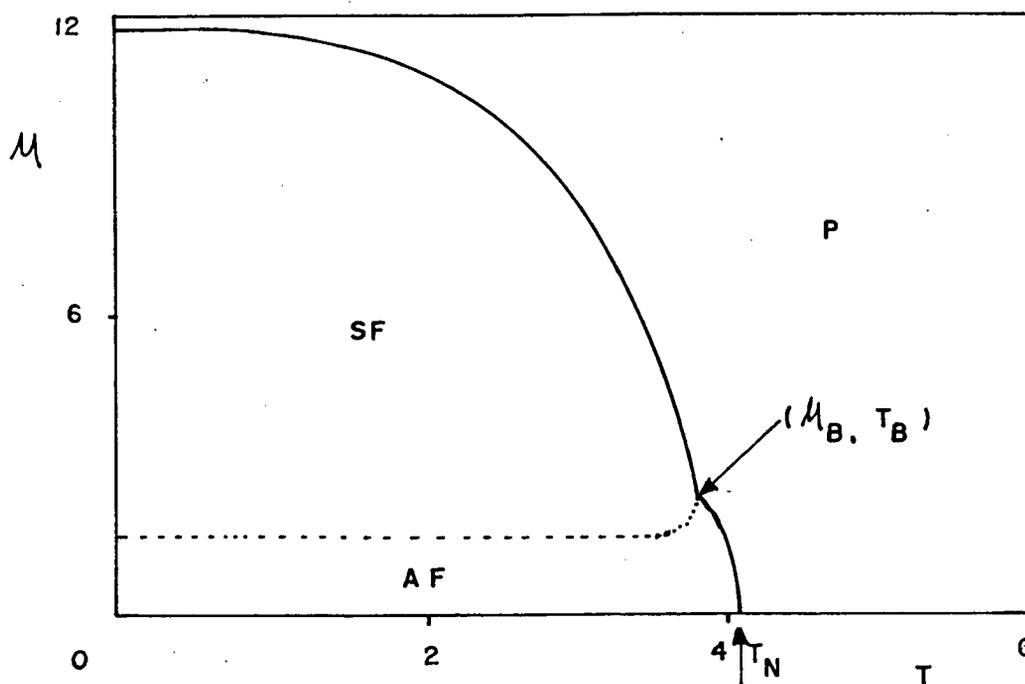


Figura 4.7. Diagrama de fases de um antiferromagneto com pressão com pequena anisotropia uniaxial. Para este diagrama escolhemos os seguintes valores para os parâmetros: $J=1$, $A=0.01$ e $D=0.1$.

Vale lembrar que o parâmetro de intercâmbio J em nos so modelo, depende da pressão hidrostática aplicada sobre o sistema. Na figura 4.8. apresentamos o diagrama de fases do anti ferromagneto para valores selecionados da pressão externa, tradu zidos por valores de J . Nesta mesma figura a linha pontilhada mostra o comportamento do ponto bicrítico em função da pressão. Em particular, as figuras 4.9 e 4.10 mostram, respectivamente, a evolução do ponto bicrítico no plano $\mu \times T$ em função do parâme tro A e D . O comportamento do ponto bicrítico em função do parâ metro D , figura 4.10, é semelhante àquele obtido por Machado e Tsallis³ para um antiferromagneto uniaxial com spins $S = 1/2$ e anisotro pia uniaxial de intercâmbio. A semelhança entre as curvas das figuras 4.9 e 4.10 associada a observações feitas neste capítulo para $T = 0$ nos leva a crer que assim como o parâmetro D , também o parâmetro A tem influência decisiva na ocorrência da fase SF.

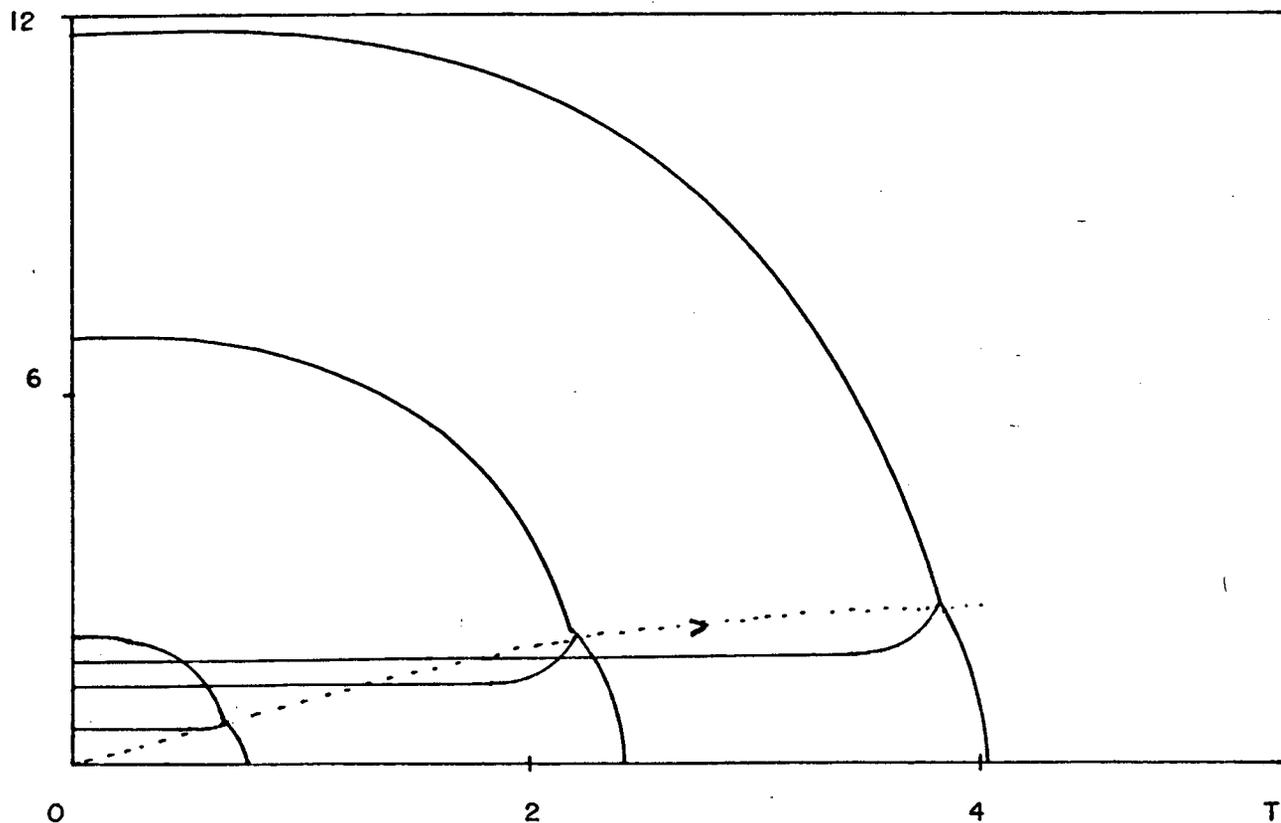


Figura 4.8. Diagrama de fases de um antiferromagneto exibindo o efeito da pressão externa sobre o sistema. A linha pontilhada apresenta a evolução do ponto bicrítico devido à variação da pressão externa. A seta indica o sentido da pressão crescente. Neste diagrama escolhemos $A = 0.01$, $D = 0.1$ e $J(\lambda) = 0.2, 0.6$ e 1.0 .

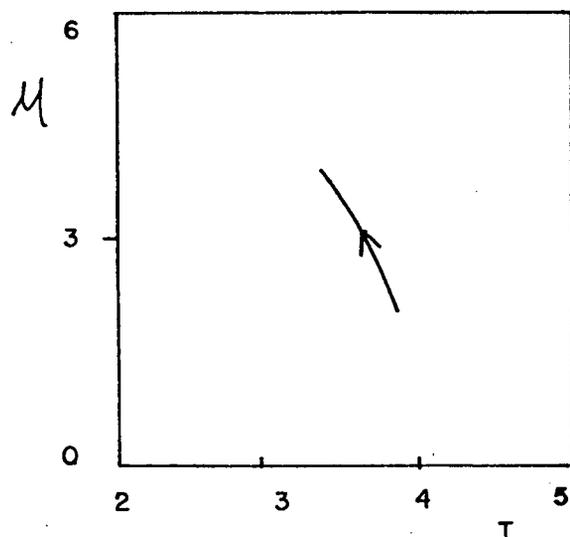


Figura 4.9. Evolução do ponto bicrítico em função do parâmetro A . Neste diagrama tomamos $J=1$, $D=0.1$ e A variando desde 0 até 1 cuja ordem é indicada pela seta.

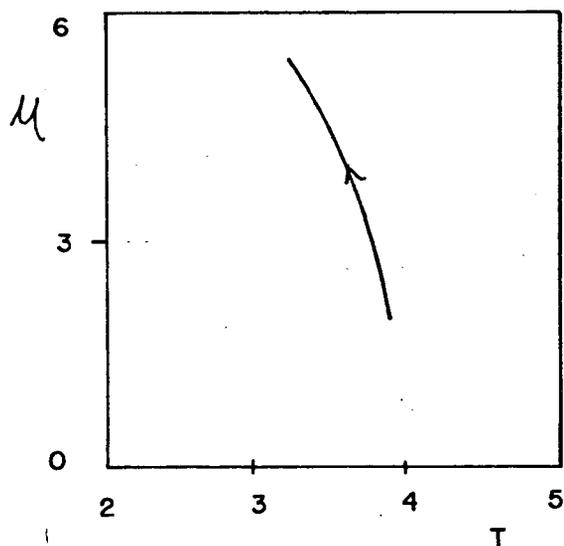


Figura 4.10. Evolução do ponto bicrítico em função do parâmetro D , no plano $\mu \times T$. Escolhemos para este diagrama $J=1$, $A=0.01$ e D variando desde 0 até 1. O sentido da seta aponta para valores crescentes da D .

A incorporação de um termo biquadrático no Hamiltoniano efetivo de spins vai se tornando irrelevante à medida que a temperatura aumenta se a aproximação $\langle S^{\alpha^2} \rangle = \langle S^{\alpha} \rangle^2$ for usada. Para efeitos de comparação, exibimos na figura 4.11 os gráficos da função $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$ em função da temperatura para um conjunto particular de valores de J, A e D. A curva 1 é o gráfico de $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$ obtido pela aproximação $\langle S^{\alpha^2} \rangle = \langle S^{\alpha} \rangle^2$ a partir da equação (3.28). A curva 2 é a função obtida pelos procedimentos apresentados neste trabalho, equação (3.31). A linha horizontal na parte superior de valor constante igual a dois é, evidentemente, o gráfico exato da função $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$. Alertamos para o fato de que o parâmetro variacional $\lambda_{1,2}$ também é uma função da temperatura e, por isso, as expressões 1 e 2 são funções complicadas da temperatura. O parâmetro $\lambda_{1,2}$ é obtido a partir dos procedimentos apresentados neste capítulo. Observando a figura 4.11, vemos como nossa expressão 2 tende para o valor exato dois quando a temperatura aumenta, enquanto que a aproximação usual, dado pela expressão 1 tende a zero. Portanto, para

$$T \gg T_B, \quad \langle S^{\alpha^2} \rangle_{\text{aprox}} \approx \langle S^{\alpha^2} \rangle_{\text{exato}}.$$

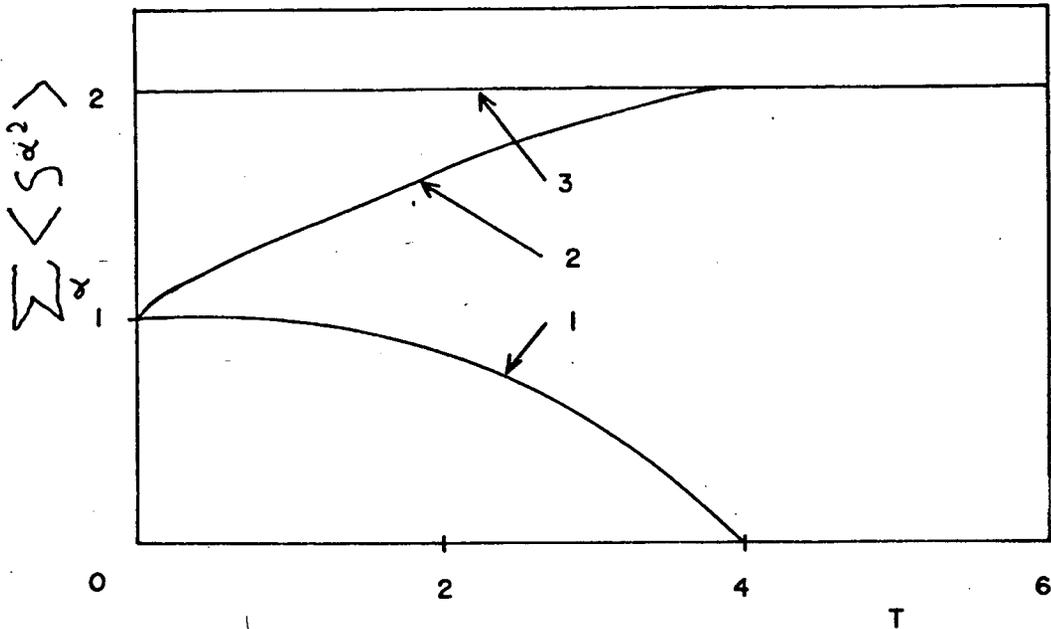


Figura 4.11. $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$ em função da temperatura para um antiferromagneto com $J=1$, $A=0.05$, $D=1$ e para pontos (M, T) pertencentes à fronteira de fase SF-P. As curvas 1, 2 e 3 são plotadas a partir das expressões:

$$1: \sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle = \sum_{\alpha} \langle S^{\alpha} \rangle^2 = \left[\frac{\sinh(\beta \lambda_1)}{1 + 2 \cosh(\beta \lambda_1)} \right]^2,$$

$$2: \sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle = \frac{2 \cosh(\beta \lambda_2)}{1 + 2 \cosh(\beta \lambda_2)} + \frac{4 \sinh(\beta \lambda_2)}{\beta \lambda_2 (1 + 2 \cosh(\beta \lambda_2))},$$

$$3: \sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle = 2,$$

onde $\lambda_{1,2}$ são funções complicadas da temperatura, do campo, dos parâmetros em consideração e da aproximação usada.

No capítulo seguinte determinaremos a fronteira de fase SF-P utilizando a teoria das ondas de spin a qual é tanto melhor quanto menor for a temperatura. Assim sendo, complementaremos parcialmente o estudo das transições de fase, haja visto que neste presente capítulo, não discutimos o comportamento das fronteiras em baixas temperaturas.

Ainda que nossa aproximação não seja muito boa para temperaturas pequenas, nossos resultados concordam, pelo menos qualitativamente, com os obtidos recentemente em uma série de trabalhos experimentais^{4,5} onde foram estudados os efeitos da pressão hidrostática sobre as transições de fase de alguns anti-ferromagnetos. O campo de transição AF-SF varia aproximadamente segundo uma reta com a pressão no caso de pressões pequenas, e verificamos que isso ocorre para temperaturas até próximas do ponto bicrítico. Com relação ao campo crítico da fronteira SF-P, ambos os resultados mostram um crescimento linear com o aumento da pressão, ainda que em nosso caso a declividade seja maior, quando comparada com aquela da curva de crescimento do campo crítico da fronteira AF-SF. Por outro lado, o aumento linear da temperatura de Néel com o aumento da pressão hidrostática concorda bem com os resultados experimentais (veja particularmente a referência 5). Não pudemos comparar nossos resultados para a evolução do ponto bicrítico (figuras 4.9 e 4.10) devido ao fato dos resultados experimentais apresentados nos trabalhos citados não serem suficientemente bem detalhados nas vizinhanças desse ponto.

CAPÍTULO V

5. TRANSIÇÃO DE FASE SF-P DE UM ANTIFERROMAGNETO ATRAVÉS DE ONDAS DE SPIN

5.1. TRANSFORMAÇÃO DOS OPERADORES DE SPINS EM OPERADORES DE BÓSONS

Nos capítulos anteriores determinamos as transições de fases de um antiferromagneto anisotrópico compressível a partir do conhecimento de sua energia livre variacional. Nossa aproximação, utilizada para calcular $\langle S^{\alpha 2} \rangle$ e $\langle S^{\alpha} S^{\beta} \rangle$ mostrou ser tanto melhor quanto maior fosse a temperatura do sistema estudado. Neste capítulo, faremos um estudo do antiferromagneto, determinando a fronteira de fase SF-P a partir das equações de movimento para os operadores de criação e destruição de ondas de spin²³.

Conforme veremos, nossos resultados serão tanto melhores quanto mais baixa for a temperatura considerada. De certa forma, isto complementa os cálculos realizados no capítulo anterior, que eram válidos essencialmente em temperaturas mais elevadas.

Retomando o Hamiltoniano efetivo de spins, equação (3.14), podemos transformá-lo num Hamiltoniano envolvendo operadores de criação e destruição de desvios de spin tais quais aqueles usados na solução do problema do oscilador harmônico²⁴. Portanto, com a definição dos operadores $S_{\ell}^{\pm} = S_{\ell}^x \pm i S_{\ell}^y$, o produto

escalar $\vec{S}_e \cdot \vec{S}_{e'}$, onde \vec{e} e \vec{e}' são pontos vizinhos mais próximos da rede cristalina, fica:

$$\vec{S}_e \cdot \vec{S}_{e'} = \frac{S_e^+ S_{e'}^- + S_e^- S_{e'}^+}{2} + S_e^z S_{e'}^z, \quad (5.1)$$

com $[S_e^+, S_{e'}^-] = 2 S_e^z \delta_{ee'}$.

Introduzimos as seguintes transformações de Holstein-Primakoff⁹, as quais convertem os operadores de spins em operadores de criação e destruição de desvios de spins em cada ponto da rede:

$$S_e^+ = (2S)^{1/2} f_e(s) a_e, \quad (5.2.a)$$

$$S_e^- = (2S)^{1/2} a_e^+ f_e(s), \quad (5.2.b)$$

$$S_e^z = S - a_e^+ a_e, \quad (5.2.c)$$

onde $f_e(s) = \left(1 - \frac{a_e^+ a_e}{2S}\right)^{1/2}$.

Na região de baixas temperaturas, aqui considerada, $\frac{1}{2S} \langle a_e^+ a_e \rangle \ll 1$, haja visto que o número de desvios de spin

deve ser bem menor que o desvio de spin máximo possível, ou seja, $2S$. Desta forma, a expansão em série de potências de $\frac{a_e^+ a_e}{2S}$ pode ser feita e tomada a seguinte aproximação:

$$f_e(s) = 1 - p a_e^+ a_e, \quad (5.3)$$

onde
$$p = \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2S} \right)^{1/2} \right].$$

Substituindo-se as relações (5.2) com a aproximação (5.3) em (5.1) e desprezando todos os termos que envolvem produtos de operadores em número superior a quatro, resulta que:

$$\begin{aligned} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_{e'} &= S [a_{e'}^+ a_e + a_e^+ a_{e'} - a_e^+ a_e - a_{e'}^+ a_{e'}] \\ &- pS [a_{e'}^+ a_{e'} a_e + a_e^+ a_e a_{e'} + a_e^+ a_e a_e + a_e^+ a_{e'} a_{e'}] \\ &+ a_e^+ a_e a_{e'}^+ a_{e'} + S^2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Aplicando as transformações de Fourier, para os operadores a_e e a_e^+ , ou seja,

$$a_{\vec{e}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{K}} a_{\vec{K}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{e}}, \quad (5.5 \text{ a})$$

$$a_{\vec{e}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{K}} a_{\vec{K}}^+ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{e}}, \quad (5.5 \text{ b})$$

sendo que

$$[a_\ell, a_{\ell'}] = [a_\ell^+, a_{\ell'}^+] = 0,$$

$$[a_\ell^+, a_{\ell'}] = \delta_{\ell\ell'} \quad \text{e} \quad [a_k^+, a_{k'}] = \delta_{kk'}, \quad (5.6)$$

é fácil mostrar que:

$$\begin{aligned} \frac{J}{2} \sum_{(\ell\ell')} \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell'} &= \frac{J_3 N S^2}{4} + \sum_k \left[S_3 J (\gamma_k - 1) \right] a_k^+ a_k \\ &+ \sum_{1,2,3} \left[\frac{-PS_3 J}{N} (\gamma_3 + \gamma_{3+2-1} - \frac{\gamma_{3-1}}{2PS}) a_{3+2-1}^+ a_1^+ a_2 a_3 \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Na equação anterior 1, 2, 3 são notações simplificadas dos valores de onda $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$, respectivamente. Observamos que, em caso de não haver possibilidade de confusão, evitaremos usar a notação vetorial, a fim de simplificação. Ainda com relação à equação (5.7), $\gamma_{\vec{R}} = \sum_{\vec{\delta}} e^{\pm i \vec{R} \cdot \vec{\delta}}$, é o fator de estrutura da rede para os primeiros vizinhos, sendo que $\vec{\delta} = \vec{\ell} - \vec{\ell}'$.

Agora a_k^+ e a_k são os operadores de criação e destruição de ondas de spin, que descrevem as energias de excitação associadas com o movimento coletivo dos spins.

O Hamiltoniano (3.14) possui um termo de acoplamento biquadrático, que pode ser desenvolvido a partir dos mesmos pro

cedimentos anteriores. Assim, tomando a expressão para \vec{S}_e, \vec{S}_e' , equação (5.4), elevando-a ao quadrado, observando, obviamente, as relações de comutação (5.6), e desprezando, a exemplo do termo bilinear, todos os termos que envolvam produtos de mais de quatro operadores, encontramos uma expressão para $(\vec{S}_e \cdot \vec{S}_e')^2$. Tomando-se as transformações de Fourier, é possível mostrar que a contribuição do termo biquadrático ao Hamiltoniano de ondas de spin é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{A}{2} \sum_{(kk')} (\vec{S}_e \cdot \vec{S}_e')^2 &= -\frac{A_3 N S^4}{4} - 2A_3 S^2 \sum_k (1 - \gamma_k + S \gamma_{k-s}) a_k^\dagger a_k \\ &- \frac{S^2 A_3}{N} \sum_{1,2,3} \left[\gamma_{2+3} + 3 \gamma_{3-1} - 2 \gamma_{3+2-1} - 2 \gamma_{3+1} - 2 \gamma_{3-1} \right. \\ &\left. \gamma_{3+2-1} \right] a_{3+2-1}^\dagger a_1^\dagger a_2 a_3. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Finalmente, a expressão para \mathcal{H}_S pode ser escrita na forma:

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4, \quad (5.9)$$

ONDE

$$\mathcal{H}_0 = \frac{J_3 N S^2}{4} - \frac{A_3 N S^4}{4} - D S^2 N - \mu S^2 N, \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = \sum_k \left\{ \left[3 S J (\gamma_{k-1}) - 2 A_3 S^2 (1 - \gamma_k + S \gamma_{k-s}) \right. \right. \\ \left. \left. + D (2S - 1) + \mu \right] a_k^\dagger a_k \right\} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_4 = & \frac{1}{N} \sum_{1,2,3} \left\{ \frac{3J}{N} \left[-2pS (\gamma_3 + \gamma_{3+2-1}) + \gamma_{3-1} \right] \right. \\
 & - A S^2 \gamma \left[\gamma_{2+3} + 3\gamma_{3-1} - 2\gamma_{3+2-1} - 2\gamma_3 + 1 - 2pS (\gamma_3 + \right. \\
 & \left. \left. \gamma_{3+2-1}) \right] - D \right\} a_{3+2-1}^\dagger a_1^\dagger a_2 a_3 .
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

5.2. EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA $a_{\vec{k}}$

Precisamos encontrar as excitações elementares do sistema e, a partir delas, obter o campo crítico \mathcal{M}_{SP-p} . Para isto, inicialmente escrevemos a equação de movimento para o operador $a_{\vec{x}}$ na representação de Heisenberg:

$$i \frac{\partial a_{\vec{x}}}{\partial t} = [a_{\vec{x}}, \mathcal{H}_S] \tag{5.13}$$

onde \mathcal{H}_S é dado por (5.9)

Usando as relações de comutação (5.6) e linearizando a equação de movimento através da seguinte aproximação,²⁵

$$\langle a_i^\dagger a_j a_k \rangle \simeq \langle a_i^\dagger a_j \rangle a_k + \langle a_i^\dagger a_k \rangle a_j + \langle a_j a_k \rangle a_i^\dagger ,$$

e tomando-se os valores médios com relação a \mathcal{H}_2 , isto é, com as autofunções de \mathcal{H}_2 , que são os estados $|M_K\rangle = |M_1\rangle |M_2\rangle \dots |M_{K_1}\rangle \dots$, e levando-se em contas as relações de ortonormalização entre esses vetores, a equação (5.13) resulta finalmente em:

$$i \frac{\partial a_K}{\partial t} = \omega_K a_K, \quad (5.14)$$

onde

$$\omega_K = A_K + \frac{1}{N} \sum_{K_1} F_{K, K_1} \langle a_{K_1}^\dagger a_{K_1} \rangle, \quad (5.15)$$

sendo que

$$A_K = S_3 J (\gamma_K - 1) - 2 A_3 S^2 (1 - \gamma_K)(1 - S) + D(2S - 1) + \mathcal{U},$$

e

$$F_{K, K_1} = 3J [-4PS(\gamma_K + \gamma_{K_1}) + \gamma_{K-K_1} + 1] \\ - 2AS^2_3 [-4PS(\gamma_K + \gamma_{K_1}) + 2\gamma_{K+K_1} + 3\gamma_{K_1-K} \\ - 4(\gamma_K + \gamma_{K_1}) + 5] - 4D.$$

Levando-se em conta que a solução da equação anterior é do tipo,

$$a_k(t) = a_k(0) e^{-i \xi_k t} \quad (5.16)$$

obtemos o espectro de energia dos magnons, que são os quantum de energia associados às ondas de spin, ou seja,

$$\xi_k = \omega_k \quad (5.17)$$

O valor médio $\langle a_{k_1}^+ a_{k_1} \rangle$ que aparece na expressão para ω_k é calculado com relação a \mathcal{H}_0 , que descreve um sistema de osciladores independentes. Como os magnons obedecem à estatística de Bose-Einstein, podemos calcular o número médio da ocupação para cada modo pela expressão:

$$\langle a_{k_1}^+ a_{k_1} \rangle = \bar{n}_{k_1} = \frac{1}{e^{\beta \xi_{k_1}} - 1} \quad (5.18)$$

Pela equação (5.17) observamos que se tomarmos $T=0$ tal equação resulta em $\xi_k^0 = A_k$. A função ξ_k^0 apresenta mínimos nos pontos \vec{k} pertencentes aos vértices da primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica simples: $\vec{k}_v = \frac{\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{j} \pm \vec{k})$. Para esses valores de \vec{k} , $\gamma_{\vec{k}_v} = -1$. Se diminuirmos o campo magnético, a partir da fase paramagnética, é fácil verificar que o

espectro de energia se anula inicialmente para o vetor de onda $\vec{k} = \vec{k}_v$. Nestas circunstâncias, ocorre uma instabilidade na fase paramagnética, pois o número de magnons gerados \bar{m}_{k_1} torna-se muito grande. O sistema sofre então uma mudança de fase, ou seja, passa da fase P para a fase SF. A mesma condição é satisfeita para outros valores de temperatura. Assim, impondo-se a condição que $\epsilon_{\vec{k}_v} = 0$ em (5.17) onde $\omega_{\vec{k}_v}$ é dado por (5.15), a expressão para $\mu_{SF-P}(T)$, com $\vec{k} = \vec{k}_v$ e $\gamma_{\vec{k}_v} = -1$ é dada por:

$$\mu_{SF-P}(T) = 2S\zeta J + 4A\zeta S^2(1-S) + D(1-2S) -$$

$$\frac{1}{N} \sum_{k_1} \left\{ \left[(2\zeta J - 20AS^2\zeta)(1 - \gamma_{k_1}) - 4D \right] \bar{m}_{k_1} \right\}, \quad (5.19)$$

onde colocamos que $p = 1/4S$.

Na soma acima as maiores contribuições provêm de pontos situados muito próximos dos vértices da Zona de Brillouin. Fazendo-se a mudança de variáveis $\vec{q} = a(\vec{k}_1 - \vec{k}_v)$ onde \vec{k}_v é um vértice da zona de Brillouin, podemos expandir o fator de estrutura $\gamma_{\vec{k}_1}$ em potências de \vec{q} e obter que:

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{k}_1} &= -\gamma_{\vec{q}}/a = -\frac{1}{3} [\cos q_x + \cos q_y + \cos q_z] \\ &\approx -\frac{1}{3} \left[3 - \frac{q^2}{2} + \frac{q_x^4 + q_y^4 + q_z^4}{24} \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Na região de baixas temperaturas, o número médio de ocupação dos bósons, \bar{M}_{k_1} , é muito pequeno. Assim, a seguinte aproximação para \bar{M}_{k_1} pode ser feita:

$$\bar{M}_{k_1} \approx \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{k_1}^0} - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon_{k_1}^0} \quad (5.21)$$

onde $\epsilon_{k_1}^0 = 3S[J + 2AS(1-S)](1 + \gamma_{k_1})$ é obtida substituindo-se (5.19) em (5.17) na temperatura nula.

Transformando-se a soma em (5.19) numa integral, e lembrando que estamos considerando uma rede cúbica simples com um íon por célula unitária, ou seja,

$$\sum_{\vec{k}_1} \rightarrow \frac{Na^3}{8\pi^3} \int d^3\vec{k}_1 = \frac{N}{8\pi^3} \int d^3\vec{q} \quad ,$$

obtemos, finalmente, após calcular as integrais sobre \vec{q} e levar em conta as contribuições dos oito vértices da Zona de Brillouin, a seguinte expressão para $\mu_{SF-P}(T)$:

$$\begin{aligned} \mu_{SF-P}(T) = & 2\delta S J + 4A\delta S^2(1-S) + D(1-2S) - \frac{1}{\pi^2} \left\{ \left[3(J \right. \right. \\ & \left. \left. - 10AS^2) - D \right] \Gamma(3/2) \left\{ (3/2) \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/2} + \frac{1}{4} \left[\frac{3J}{6} - \frac{D}{2} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - \frac{5\delta AS^2}{3} \right] \Gamma(5/2) \left\{ (5/2) \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{5/2} + O(T^{7/2}) \dots \right\} \right\} \quad (5.22) \end{aligned}$$

onde
$$a = \frac{3S}{6} [J + 2AS(1-S)]$$

e
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x} .$$

É fácil verificar que a expressão $\mu_{SF-P}(0)$ obtida acima reduz-se, no limite de spins clássicos, à expressão (4.7) obtida no capítulo 4.

Na ausência de tensões externas, é sabido que a expressão acima concorda com os resultados dos experimentais.^{4,5} Entretanto, os resultados experimentais recentes^{4,5} sobre a dependência do campo crítico de transição SF-P com a temperatura e pressão, não são suficientemente detalhados para se verificar a validade da expressão acima. Porém, os resultados experimentais, extrapolados para $T=0$, estão de acordo com a expressão para o campo crítico na transição SF-P por nós obtido.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos a influência do parâmetro de acoplamento biquadrático na descrição dos sistemas magnéticos compressíveis. Basicamente, empregamos a desigualdade de Bogoliubov para se determinar o diagrama de fases dos antiferromagnetos compressíveis. Devido a dificuldades para estudar os sistemas compressíveis quando as variáveis de spin satisfazem as relações de comutação, consideramos em detalhes as propriedades termodinâmicas de um sistema de dois spins compressível ferro e antiferromagnético. Através do método das funções de Green e do cálculo da função de partição exata para esse sistema, mostramos como o termo de acoplamento biquadrático é decisivo na descrição do estado fundamental desse sistema. Além disso, mostramos ainda os seguintes resultados:

- Num sistema com spins $S \neq 1/2$ pode ocorrer uma transição de fase de primeira ordem entre as fases SF e P. Essa possibilidade é devida diretamente à existência do parâmetro biquadrático, o qual aparece naturalmente quando um Hamiltoniano efetivo de spins é separado do Hamiltoniano geral a partir de transformações unitárias apropriadas.

- A aproximação para $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle$ utilizada neste trabalho, certamente é melhor que a usualmente empregada, onde $\sum_{\alpha} \langle S^{\alpha^2} \rangle = \sum_{\alpha} \langle S^{\alpha} \rangle^2$, exceto na região de baixas temperaturas, onde ambas não são apropriadas.

- Os comportamentos de T_N , μ_{SF-P} e μ_{AF-SF} são qualitativa-
mente consistentes com as medidas experimentais feitas com anti-
ferromagnetos submetidos a vários valores da pressão hidrostática.
Todos os resultados teóricos obtidos por nós para essas grandezas,
concordam com aqueles do trabalho de Machado e Tsallis, em particular
para a evolução do ponto bicrítico.

- A existência da fase SF depende tanto do parâmetro de anisotropia
 D , como também dos valores do termo de acoplamento biquadrático
 A . Esse tipo de consideração não havia ainda sido analisada na
literatura.

Obtivemos ainda a fronteira de fase SF-P por dois métodos: o
variacional e o da equação de movimento para os operadores de onda do
spin. O decréscimo do campo magnético com a temperatura, na região de
pequenas temperaturas, é melhor descrito pelo segundo método, onde
aparece a dependência assintótica $T^{3/2}$, a qual é observada
experimentalmente. Os resultados por nós obtidos na região de baixas
temperaturas concordam com alguns resultados experimentais encontrados
na literatura.

Visando um maior aprofundamento desse trabalho, deixamos algumas
sugestões para trabalhos futuros:

1) Resolver exatamente o problema de dois spins $S=1$ usando a
técnica das funções de Green.

2) Estudar um modelo antiferromagnético mais realista que leve em
conta também as interações de intercâmbio entre os segundos vizinhos,
com constantes de intercâmbio anisotrópicas.

3) Estudar também um problema magneto-elástico, onde possamos considerar as interações elásticas de uma forma não tão simples quanto o modelo sugerido por Baker e Essam.

4) Aplicar a teoria das ondas de spins no estudo da transição de fase AF-SF, onde levamos em conta o termo de acoplamento biquadrático, que é induzido pela pressão externa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. HUANG, K. Statistical Mechanics, New York, John Wiley & Sons, p. 346 (1963).
02. SMART, S. Effective Field Theories of Magnetism, W.B. Saunders, Philadelphia. s.d.
03. MACHADO, S. F. e TSALLIS, C., J. Appl. Phys. 56 (12), 3490 (1984).
04. TAKEDA, K.; WADA, M.; OHTANI, A.; ONODERA, A. e HASEDA, T. J. Mg. 31, 1193 (1983).
05. WADA, M.; TAKEDA, K.; OHTANI, A.; ONODERA, A. e HASEDA, T. J. Phys. Soc. Jpn. 52 (9), 3188 (1983).
06. BAKER, G. A. e ESSAM, J. W. Phys. Rev. Lett., 24 (9), 447 (1970).
07. BARMA, M. Phys. Rev. B, 12(7), 2710 (1975).
08. ANDERSON, F. B. e CALLEN, H. B. Phys. Rev. 136 (4A), A1068 (1964).
09. HOLSTEIN, T. e PRIMAKOFF, H. Phys. Rev. 58, 1098 (1940).
10. FIVEZ, J.; RAEDT, H. e RAEDT, B. Phys. Rev. B, 21(11), 5330 (1980).
11. BROWN, H. A. Phys. Rev. B, 4(1), 115 (1971).
12. ZUBAREV, D. N. Sov. Phys. Uspekhi, 3, 320 (1960).
13. RESENDE, S. M., V Brazilian Symposium on Theoretical Physics, L. T. C., Rio de Janeiro, (1974).
14. RAMOS, J. G. e GOMES, A. A. Il Nuovo Cimento, 3(2), 441(1971).
15. FITTIPALDI, I. P.; COUTINHO, M. D. e RAMOS, J. G., Il Nuovo Cimento, 11 B, 23 (1972).
16. PATTERSON, J. D. e SOWTHWHEEL, W. H., Am. Journ. Phys., 36, 343 (1968).
17. BOGOLYUBOV, N. N. e TYABLICOV, S. V., Sov. Phys. Dokl., 4, 604 (1959).

18. LUCAS, G. L., Am. Journ. Phys., 36 (11), 942 (1968).
19. COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B. e LALOUE, F. Quantum Mechanics, New York, John Wiley & Sons, p. 1027 (1977).
20. FALK, H. Am. Journ. Phys., 38(7), 858 (1970).
21. STANLEY, H. E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, London, Oxford University Press, p.112, (1971).
22. WHITE, R. L. Basic Quantum Mechanics, New York, McGraw-Hill Book Company, p.189 (1966).
23. FIGUREIREDO, W. Determinação das Fronteiras de Fase de Sistemas Antiferromagnéticos Anisotrópicos a Baixas Temperaturas. Tese (Dr.), São Paulo, I.F.U.S.P., (1980).
24. MERZBACHER, E. Quantum Mechanics, New York, John Wiley & Sons, p. 356 (1970).
25. LEONI, F e NATOLI, C. Phys. Rev. B, 4(7), 2243 (1971).