

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EFEITOS DE INTERAÇÕES DE CURTO ALCANCE
E TAMANHO DE CLUSTERS EM SISTEMAS
DESORDENADOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mateus Schmidt

Santa Maria, RS, Brasil

**EFEITOS DE INTERAÇÕES DE CURTO ALCANCE
E TAMANHO DE CLUSTERS EM SISTEMAS
DESORDENADOS**

Mateus Schmidt

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Fábio Mallmann Zimmer

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Schmidt, Mateus
Efeitos de interações de curto alcance e tamanho de clusters em sistemas desordenados / Mateus Schmidt.-2015.
84 p. ; 30cm

Orientador: Fábio Mallmann Zimmer
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2015

1. Vidro de spin com clusters 2. Desordem 3.
Correlações de curto-alcance I. Mallmann Zimmer, Fábio
II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**EFEITOS DE INTERAÇÕES DE CURTO ALCANCE E
TAMANHO DE CLUSTERS EM SISTEMAS
DESORDENADOS**

elaborada por
Mateus Schmidt

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Fábio Mallmann Zimmer, Dr.
(Presidente/orientador)

Fernando Lucas Metz, Dr. (UFSM)

Rubem Erichsen Junior, Dr. (UFRGS)

Santa Maria, 4 de agosto de 2015.

*“Failure is only the opportunity
more intelligently to begin again.”
(Henry Ford)*

Às minhas sobrinhas, Ana Laura e Manuela.

AGRADECIMENTOS

As margens deste trabalho não podem comportar minha profunda gratidão com aqueles que de muitas formas me ajudaram e ajudam a prosseguir. Opto por arriscar, no entanto, neste breve agradecimento.

Agradeço aos meus pais, Valdemar e Nelci, que dedicaram suas vidas a me convencer do quanto a educação e o trabalho eram importantes. Obrigado pelo exemplo de ética, empenho e dedicação que sempre foram. Aos meus irmãos, Rubia e Ismael, agradeço pelo apoio e conselhos nos muitos momentos em que foram necessários. Eu não chegaria tão longe, não fossem os bons exemplos de superação que tive. Agradeço aos amigos, poucos e bons, por compreenderem minha ausência. Ao amigo que a Física trouxe, Fernando Sperotto, pelas muitas discussões até tarde e por aguentar minha empolgação a cada novo projeto. Aos colegas e amigos do Laboratório de Teoria da Matéria Condensada, Alana, Ana, Bruna, Cíntia, Diego, Diovana, Douglas, Helena, Juli, Lucas, Marcos, Mauro, Nathan, Tiago e Wilson, sou imensamente grato pela sua paciência, pelo tempo para o café e por acreditarem na ciência que fazemos. A presença de vocês me motivou diariamente. Agradeço a minha esposa Ana Paula, por ter sido determinante no período de desenvolvimento deste trabalho, pela paciência ao me ouvir e por acreditar tanto em mim. Agradeço por não se cansar de ver meus ensaios de apresentações, por sugerir melhorias na forma como me expresso, por se esforçar para entender meu trabalho e por se manter firme quando as coisas ficaram difíceis.

Agradeço aos professores, de todas as etapas da minha formação. Sem a sua dedicação, tão pouco reconhecida e recompensada, nenhuma palavra deste trabalho poderia ser escrita. Em especial, agradeço aos professores do ensino de Física a distância da UFSM, Juca, Joecir, Lúcio e outros, que despertaram em mim a paixão pela Física. Através do trabalho de vocês, tive as oportunidades de que precisava. Ao meu orientador, Fábio Zimmer, sou grato pelo profissionalismo desde o primeiro contato que tivemos. Sem as incontáveis discussões, correções de rota e buscas por melhorias, a pesquisa por trás deste trabalho não teria acontecido. Meus agradecimentos aos professores do LabTMC, Jonas e Eleonir, por sempre terem um tempo para discutir. Por fim, agradeço ao povo brasileiro, que através do CNPq, Capes, Fapergs e UFSM, fomentou meus estudos e pesquisas durante a graduação e o mestrado.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

EFEITOS DE INTERAÇÕES DE CURTO ALCANCE E TAMANHO DE CLUSTERS EM SISTEMAS DESORDENADOS

AUTOR: MATEUS SCHMIDT

ORIENTADOR: FÁBIO MALLMANN ZIMMER

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 4 de agosto de 2015.

A competição entre vidro de spin com clusters e ferromagnetismo ou antiferromagnetismo é estudada neste trabalho. Adotamos um modelo que considera clusters de spins com interações de curto alcance (J_0) e interações desordenadas de longo alcance (J) entre clusters. O problema é tratado adaptando a teoria de campo médio com clusters correlacionados. Obtivemos diagramas de fases $T/J \times J_0/J$ para vários tamanhos de clusters n_s . Os resultados mostram que a fase vidro de spin com clusters é obtida abaixo de uma certa temperatura de congelamento para baixas intensidades de J_0/J . O aumento das interações ferromagnéticas de curto alcance pode favorecer a fase vidro de spin com clusters, enquanto as interações antiferromagnéticas reduzem a região em que a fase vidro de spin com clusters é encontrada ao reduzir a temperatura de congelamento. No entanto, há valores críticos de J_0 nos quais as ordens de longo alcance antiferromagnética ou ferromagnética tornam-se estáveis. Os resultados também indicam uma forte influência do tamanho dos clusters na competição entre fases magnéticas. Para clusters antiferromagnéticos, o aumento de n_s diminui a temperatura de congelamento, reduzindo a região em que a fase vidro de spin com clusters é encontrada no diagrama $T/J \times J_0/J$. No caso ferromagnético, o aumento de n_s aumenta a região da fase vidro de spin com clusters.

Palavras-chave: Clusters. Vidro de spin. Desordem. Correlações.

ABSTRACT

Master Thesis
Programa de Pós-graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

SHORT-RANGE INTERACTIONS AND CLUSTER SIZE EFFECTS IN DISORDERED SYSTEMS

AUTHOR: MATEUS SCHMIDT

ADVISOR: FÁBIO MALLMANN ZIMMER

Local and date: Santa Maria, August 4, 2015.

The competition between cluster spin glass and ferromagnetism or antiferromagnetism is studied in this work. The model considers clusters of spins with short-range ferromagnetic or antiferromagnetic interactions (J_0) and long-range disordered couplings (J) between clusters. The problem is treated by adapting the correlated cluster mean-field theory. Phase diagrams $T/J \times J_0/J$ are obtained for different cluster sizes n_s . The results show that the cluster spin-glass phase is found below the freezing temperature T_f for lower intensities of J_0/J . The increase of short-range ferromagnetic interaction can favor the cluster spin-glass phase, while the antiferromagnetic one reduces the cluster spin-glass region by decreasing the T_f . However, there are always critical values of J_0 where antiferromagnetic or ferromagnetic long-range orders become stable. The results also indicate a strong influence of the cluster size in the competition of magnetic phases. For antiferromagnetic clusters, the increase of n_s diminishes T_f reducing the cluster spin-glass phase region. In the ferromagnetic case, the increase of n_s enhances the cluster spin-glass phase region.

Keywords: Clusters. Spin glass. Disorder. Correlations.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Descrição esquemática das fases paramagnética, ferromagnética e antiferromagnética. Na fase paramagnética, as flutuações térmicas levam o sistema a um estado desordenado. Nas fases ferromagnética e antiferromagnética o comportamento do sistema segue um padrão de ordenamento. 22
- Figura 1.2 – Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters em uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$ sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. 27
- Figura 1.3 – Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$ sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 29
- Figura 1.4 – (a) Campos médios na TCMCC com $n_s = 4$. (b) Magnetização em função da temperatura reduzida através da solução exata e dos métodos aproximativos TCMCC, TCMC e TCM. 30
- Figura 1.5 – Descrição esquemática de sistemas que contém ciclos de interações frustrados, decorados com spins de Ising nos seus vértices. As linhas tracejadas (ou sólidas) representam interações de troca ferromagnéticas (ou antiferromagnéticas). Círculos abertos (ou preenchidos) representam spins na configuração $+1$ (ou -1). Em (a) é representada uma rede quadrada com 6 sítios com interações distribuídas sem uniformidade. Neste sistema, o ciclo de interações entre os sítios 1-2-4-5 é frustrado e o ciclo 2-3-5-6 não é frustrado. (b) Uma plaqueta com estrutura triangular e interações antiferromagnéticas, cujo ciclo de interações é frustrado. (c) Estados de menor energia ($E_0 = -2J_0$) para a plaqueta quadrada com um ciclo frustrado. Estados de menor energia ($E_0 = -J_0$) para a plaqueta da rede triangular frustrada. 32
- Figura 1.6 – Susceptibilidade linear $\chi(T)$ para *CuMn* (0.94%) nas frequências 1.33 kHz (\square), 234 Hz (\circ), 10.4 Hz (\times) e 2.6 Hz (\triangle), adaptado de (MULDER; DUYNEVELDT; MYDOSH, 1981). 35
- Figura 1.7 – a) Ciclos de medida da magnetização em função da temperatura do composto *AgMn* (0.26%) sob a ação de um campo magnético de 6 Oe (adaptado de (CHAMBERLIN et al., 1982)). ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) é o ciclo ZFC e ($5 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) é o ciclo FC. (b) Susceptibilidade magnética em função da temperatura do material *CuMn* com concentrações de Mn a 1.08% e 2.02%. Adaptado de (NAGATA; KEESOM; HARRISON, 1979). 36
- Figura 1.8 – Calor específico magnético em função da temperatura, com a T_f indi-

	cada pela seta, para os materiais (a) $\text{Cu}_{0,976}\text{Mn}_{0,024}$ e (b) $\text{Cu}_{0,988}\text{Mn}_{0,012}$. Adaptado de (WENGER; KEESOM, 1976).	37
Figura 1.9 –	Diagrama da fases do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ adaptado de (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). T_N e T_f são indicadas por quadrados vazios e preenchidos, respectivamente. A cor verde indica uma região com uma ordem de curto alcance acima da T_N . A cor amarela indica um regime magnético intermediário, caracterizado pela formação dinâmica de clusters. Abaixo da T_f , a mudança da cor laranja para a cor vermelha indica a evolução do sistema do estado vidro de spin com clusters para um cenário com correlações ferromagnéticas de longo alcance dentro dos clusters.	39
Figura 2.1 –	Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada dividida em sub-redes A (\circ) e B (\bullet). As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1	51
Figura 2.2 –	Campos médios obtidos para a rede quadrada com $n_s = 4$ e interações antiferromagnéticas.	52
Figura 2.3 –	Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados adaptada em uma rede quadrada dividida em sub-redes A (\circ) e B (\bullet), com clusters de 6 sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1	54
Figura 2.4 –	Descrição esquemática dos clusters nos quais foi aplicada a TCMCC adaptada.	55
Figura 3.1 –	Resultados para os parâmetros de ordem das fases vidro de spin (q), ferromagnética (m) e antiferromagnética (m_s) em função da temperatura para diferentes intensidades de J_0/J	58
Figura 3.2 –	Diagrama de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J . Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	59
Figura 3.3 –	Resultados para a susceptibilidade magnética (a) e inverso da susceptibilidade magnética (b) em função da temperatura para alguns valores de J_0/J . Na inserção na figura (a) são apresentados os resultados para a susceptibilidade magnética em função da interação ferromagnética J_0 para diferentes temperaturas. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	60
Figura 3.4 –	Resultados para a susceptibilidade magnética (a) e inverso da suscepti-	

	bilidade magnética (b) em função da temperatura para alguns valores de J_0/J . Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	61
Figura 3.5 –	Correlações entre primeiros vizinhos dentro do cluster ν em função da temperatura (a) e em função de J_0/J (b).	62
Figura 3.6 –	Representação esquemática dos resultados obtidos para $J_0/J < -0.15$ e $-0.1 < J_0/J < 0$. Para $J_0/J < -0.15$ o sistema apresenta uma ordem de longo alcance antiferromagnética, sem formação de clusters. Para $-0.10 < J_0/J < 0$ o sistema apresenta o comportamento vidro de spin com clusters. Neste regime, as correlações são antiferromagnéticas imediatamente abaixo da T_f , mas passam a ser ferromagnéticas conforme T diminui.	64
Figura 3.7 –	Diagrama de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J para a competição entre VS e ferromagnetismo. Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. A inserção mostra a temperatura de congelamento para diferentes tamanhos de clusters e uma intensidade de J_0/J fixa. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	67
Figura 3.8 –	Diagrama de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J para a competição entre VS e antiferromagnetismo. Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. A inserção mostra a temperatura de congelamento para diferentes tamanhos de clusters e uma intensidade de J_0/J fixa. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	68
Figura 3.9 –	Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada composta por clusters com $n_s = 16$ dividida em sub-redes A (\circ) e B (\bullet). As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 . Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).	82

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1 – Comparação dos valores das temperaturas críticas e da função correlação entre primeiros vizinhos na temperatura crítica $C_1(T_C)$ para o modelo de Ising ferromagnético na rede quadrada. São apresentados os resultados exatos e os obtidos com a TCM, a TCMC e a TCMCC. 30
- Tabela 3.1 – Comparação da temperatura crítica reduzida ($k_B T_c / |J_0|$) do caso sem desordem para alguns tamanhos de cluster. O resultado exato também é apresentado. 66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AF</i>	Antiferromagnético(a)
<i>FE</i>	Ferromagnético(a)
<i>PM</i>	Paramagnético(a)
<i>SK</i>	Sherrington-Kirkpatrick
<i>TCM</i>	Teoria de campo médio molecular
<i>TCMC</i>	Teoria de campo médio com clusters
<i>TCMCC</i>	Teoria de campo médio com clusters correlacionados
<i>vH</i>	van Hemmen
<i>VS</i>	Vidro de spin

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1 TRANSIÇÕES DE FASE MAGNÉTICAS	18
1.1 A abordagem estatística de sistemas magnéticos	18
1.1.1 Conceitos fundamentais.....	18
1.1.2 Ferromagnetismo.....	20
1.1.3 Antiferromagnetismo.....	21
1.1.4 O modelo de Ising.....	22
1.2 Métodos de campo médio	24
1.2.1 Teoria de campo médio molecular.....	24
1.2.2 Teoria de campo médio com clusters.....	26
1.2.3 Teoria de campo médio com clusters correlacionados.....	28
1.3 Sistemas magnéticos desordenados	31
1.3.1 Descrição de vidros de spin.....	31
1.3.2 Caracterização experimental de vidros de spin.....	34
1.3.3 Competição entre vidro de spin e ferromagnetismo e/ou antiferromagnetismo.....	38
1.3.3.1 Vidro de spin com clusters e correlações ferromagnéticas em $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$	38
1.3.3.2 Vidro de spin induzido pelo tamanho de nanopartículas de TbCu_2	40
1.3.4 Modelos teóricos para sistemas magnéticos desordenados.....	41
1.3.4.1 O modelo de Sherrington-Kirkpatrick.....	41
1.3.4.2 A abordagem com clusters para o modelo SK.....	42
1.3.4.3 O modelo de van Hemmen.....	43
2 TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS CORRELACIONADOS PARA SISTEMAS DESORDENADOS	48
2.1 Sistemas ferromagnéticos com desordem	48
2.2 Sistemas antiferromagnéticos com desordem	50
2.3 Teoria de campo médio com clusters correlacionados adaptada	53
2.3.1 Clusters com 6 sítios.....	53
2.3.2 Clusters com 8, 9, 12 e 16 sítios.....	55
3 RESULTADOS	57
3.1 Efeitos das correlações spin-spin na fase vidro de spin	57
3.1.1 Interações ferromagnéticas de curto alcance.....	57
3.1.2 Interações antiferromagnéticas de curto alcance.....	60
3.1.3 Correlações entre primeiros vizinhos na fase vidro de spin.....	61
3.2 Efeitos do tamanho de clusters na competição entre fases magnéticas	65
3.2.1 Resultados para o sistema sem desordem.....	65
3.2.2 Clusters com interações ferromagnéticas.....	66
3.2.3 Clusters com interações antiferromagnéticas.....	68
CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICES	78

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas magnéticos desordenados é um dos grandes desafios em física da matéria condensada. Embora a desordem seja uma característica muito frequente em materiais magnéticos, muitos dos efeitos da desordem ainda não são completamente compreendidos, carecendo de uma descrição apropriada (GARDNER; GINGRAS; GREEDAN, 2010; MYDOSH, 2015). Um exemplo de comportamento magnético presente em sistemas desordenados e que ainda não é totalmente entendido é o estado vidro de spin (VS). A fase VS é causada pela presença de desordem e frustração ocasionada pela desordem e é caracterizada por propriedades magnéticas muito diferentes das obtidas em fases convencionais, como a ferromagnética e antiferromagnética (BINDER; YOUNG, 1986; FISCHER; HERTZ, 1993). O estudo de vidros de spin tem atraído muitos esforços teóricos e experimentais nas últimas décadas, devido à riqueza de propriedades físicas apresentadas por esses materiais. Em particular, resultados experimentais têm mostrado que a competição entre ordens convencionais e a fase vidro de spin dá origem a comportamentos magnéticos cujo entendimento ainda é incompleto, como a formação de clusters na fase vidro de spin (MAJI; SURESH; NIGAM, 2011; ANAND; ADROJA; HILLIER, 2012; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KOTESWARARAO, 2014; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KUNDU, 2014).

O composto de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ é um exemplo de material em que a competição entre as fases antiferromagnética, ferromagnética e vidro de spin com clusters é acompanhada do efeito Kondo, tornando este sistema de particular interesse científico (SOLDEVILLA et al., 2000; ESPESO et al., ; MARCANO et al., 2005, 2006, 2007a, 2007b; MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). Embora o papel do efeito Kondo no composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ já tenha sido investigado em diversos trabalhos teóricos (MAGALHÃES et al., 2002; MAGALHAES et al., 2006; MAGALHAES; ZIMMER; COQBLIN, 2010, 2011), alguns resultados experimentais para certas concentrações de cobre em que o efeito Kondo não é tão relevante carecem de estudos teóricos. Por exemplo, para concentrações em que $0.3 < x < 0.6$, o sistema apresenta correlações ferromagnéticas de longo alcance para temperaturas abaixo da transição para a fase VS com clusters, mas sem nenhum comportamento que indique uma transição para a fase ferromagnética. Isso significa que há um comportamento característico de um ferromagneto dentro da fase VS com clusters. Por outro lado, na região em que $0.6 < x < 1$, o comportamento VS aparentemente não ocorre enquanto as interações antiferromagnéticas prevalecem no sistema. Estes resultados indicam que interações ferromagnéticas podem contribuir de forma diferente das interações antiferromagnéticas no estabelecimento da fase VS com clusters. Com isso,

um modelo com clusters, levando em consideração correlações ferromagnéticas e antiferromagnéticas em sistemas desordenados, poderia ser útil no entendimento do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$.

Outro sistema particularmente interessante são as nanopartículas de TbCu_2 , que apresentam transições entre as fases paramagnética e antiferromagnética e, para temperaturas mais baixas, uma transição entre as fases antiferromagnética e VS (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). O aparecimento da fase VS a baixas temperaturas é atribuído à redução do tamanho das nanopartículas até aproximadamente 9 nm, uma vez que no estado cristalino nenhum comportamento VS é apresentado pelo material TbCu_2 . O comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2 pode, em uma primeira abordagem, ser atribuído aos spins descompensados na superfície (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). Estes momentos descompensados introduzem um cenário em que desordem e interações antiferromagnéticas competem. No entanto, uma questão que permanece em aberto é se os momentos magnéticos descompensados na superfície das nanopartículas são os únicos responsáveis pelo surgimento do comportamento VS.

Desde as primeiras descobertas experimentais do comportamento VS em materiais magnéticos, vários modelos têm sido propostos na busca por um melhor entendimento destes sistemas. Um dos mais célebres modelos propostos é o de Edwards e Anderson (EDWARDS; ANDERSON, 1975), que considera interações de troca desordenadas e dependentes da distância entre os momentos magnéticos (FISCHER; HERTZ, 1993). Embora o modelo de Edwards-Anderson inclua características importantes de vidros de spin, o tipo de interação proposta impede a obtenção de resultados exatos. Em 1975, Sherrington e Kirkpatrick apresentaram uma versão solúvel do modelo de Edwards e Anderson, considerando interações de longo alcance entre spins de Ising (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975; KIRKPATRICK; SHERRINGTON, 1978). A solução do modelo de Sherrington-Kirkpatrick (SK) exige o uso do método das réplicas, o que implica em resultados instáveis dentro da fase VS, como entropia negativa, exceto para o caso em que são utilizados infinitos passos de quebra de simetria de réplicas (Fischer 1993 spin). Embora o uso de réplicas implique nesta instabilidade na solução VS com simetria de réplicas, o modelo SK tem sido utilizado extensivamente no estudo de sistemas magnéticos desordenados. Entre as diferentes propostas de melhoramentos ao modelo SK, destaca-se a abordagem de Soukoulis (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975; SOUKOULIS; LEVIN, 1977, 1978; SOUKOULIS, 1978), que considerou clusters de spins interagindo desordenadamente, ao invés de spins canônicos, como realizado na abordagem original do modelo SK (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975). Esta abordagem com clusters permitiu melhorar, por exemplo, os resultados para o calor específico magnético em sistemas VS, embora ainda demande a solução com réplicas e, portanto, leve a alguns

resultados instáveis dentro da fase VS. A abordagem com clusters do modelo SK tem sido utilizada em estudos recentes (ZIMMER et al., 2014; YOKOTA, 2014) envolvendo a competição entre interações de curto alcance e interações desordenadas de longo alcance. Além da melhora para os resultados de alguns observáveis de interesse, a abordagem de Soukoulis pode ser útil no estudo de materiais que apresentam o comportamento vidro de spin associado à formação de clusters, como é o caso do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$. Além disso, um modelo que considere clusters poderia ser uma primeira aproximação útil no estudo do comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2 .

Uma abordagem alternativa ao modelo SK, que tem sido utilizada em diversos estudos teóricos de sistemas desordenados, é o chamado modelo de van Hemmen (vH) (HEMMEN, 1982). O modelo de van Hemmen dispensa o uso de réplicas para obter uma solução analítica para o problema de muitos corpos, fazendo com que os resultados obtidos dentro da fase VS não sejam prejudicados pela instabilidade associada às réplicas (FISCHER; HERTZ, 1993). Além disso, os resultados para observáveis como calor específico e susceptibilidade magnética no modelo vH são condizentes com o esperado para vidros de spin. Embora a solução via campo médio do modelo de vH ofereça grande simplicidade matemática em relação ao modelo SK e mantenha características de vidros de spin, ainda não há na literatura uma abordagem com clusters deste modelo.

Métodos de campo médio são ferramentas muito úteis no estudo de sistemas de muitos corpos. Em muitos casos, estes métodos aproximativos com baixo custo computacional são a alternativa mais viável. Por exemplo, o comportamento de sistemas magnéticos desordenados costuma ser estudado através de abordagens de campo médio (como nos modelos SK e vH), devido ao elevado custo computacional das simulações computacionais, como o método de Monte Carlo e diagonalização exata para sistemas desordenados. Ao longo das últimas décadas, foram propostas várias melhorias aos métodos de campo médio, permitindo uma melhor descrição de sistemas magnéticos com base nestes métodos. Em particular, um método que tem levado a excelentes resultados em sistemas de spins interagentes sem desordem é a teoria de campo médio com clusters correlacionados (TCMCC) (YAMAMOTO, 2009). Além de levar a resultados acurados para a temperatura crítica e correlações spin-spin, a técnica tem uma aplicação simples e um baixo custo computacional. No entanto, não há uma versão deste método destinada ao estudo de sistemas desordenados.

O objetivo principal deste trabalho é estudar a competição entre ferromagnetismo, antiferromagnetismo e vidro de spin com clusters, buscando compreender qual o papel das correlações intracluster e do tamanho dos clusters no estabelecimento da fase VS. Para tal objetivo, propomos uma abordagem do modelo de van Hemmen utilizando clusters, de forma semelhante a realizada por Soukoulis para o modelo SK (SOUKOU-

LIS; LEVIN, 1977, 1978; SOUKOULIS, 1978). Além disso, tratamos as interações ferromagnéticas e/ou antiferromagnéticas intercluster dentro do formalismo da TCMCC (YAMAMOTO, 2009), visando introduzir os efeitos de correlações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, melhorando os resultados obtidos com métodos de campo médio convencionais. Embora nosso objetivo não seja estudar um sistema físico em particular, nossa abordagem pode ser útil no entendimento de sistemas desordenados em que há formação de clusters de spins com interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, como os compostos $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). Ademais, propomos uma adaptação da TCMCC, visando a aplicação da técnica a clusters maiores do que os utilizados na aplicação original (YAMAMOTO, 2009). Pretendemos, com esta adaptação, estudar os efeitos do tamanho dos clusters no estabelecimento da fase VS em sistemas que apresentam interações de curto alcance intracluster. Dessa forma, buscamos compreender melhor o efeito do tamanho das nanopartículas de spins no composto de TbCu_2 (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013).

Os resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho de pesquisa, resultaram em um artigo publicado no periódico internacional *Physical Review E* (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014). Dentro desta linha de pesquisa, foi publicado um artigo no periódico internacional *Physica Scripta* (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015) e outro trabalho também foi aceito para publicação no periódico *Physica A*, com ênfase nos efeitos de frustração geométrica em sistemas desordenados. Tal estudo, embora confirme parte dos resultados aqui apresentados, constitui uma continuidade da pesquisa apresentada neste trabalho de mestrado e não será abordado na presente dissertação.

Iniciamos esta dissertação realizando uma revisão sobre transições de fase magnéticas no capítulo 1. Neste capítulo revisamos conceitos e bibliografia, abordando os principais tópicos deste trabalho. Em particular, dedicamos a seção 1.3 aos sistemas magnéticos desordenados, devido à sua relevância para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 2 é apresentado o modelo e os métodos que utilizamos em nosso estudo. Neste capítulo, a teoria de campo médio com clusters correlacionados para sistemas desordenados é apresentada. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos para a competição entre ferromagnetismo, antiferromagnetismo e vidro de spin. Por fim, apresentamos as conclusões deste trabalho e as perspectivas para estudos futuros.

1 TRANSIÇÕES DE FASE MAGNÉTICAS

A diversidade de fenômenos magnéticos e a grande quantidade de aplicações tecnológicas têm atraído muitos esforços teóricos e experimentais na busca pela completa compreensão dos materiais magnéticos (COEY, 2009). Particularmente, as transições de fase recebem especial atenção do meio acadêmico e da indústria. As transições de fase em materiais magnéticos são caracterizadas por mudanças nas propriedades macroscópicas dos materiais, como a magnetização e susceptibilidade magnética. No entanto, estas mudanças são uma consequência da alteração do estado de ordenamento dos momentos magnéticos e, portanto, estão associadas a um fenômeno microscópico. Neste capítulo, discutimos os principais aspectos teóricos e experimentais envolvendo transições de fases em sistemas magnéticos. Iniciamos discutindo os conceitos fundamentais da mecânica estatística de equilíbrio e como a abordagem estatística permite compreender os fenômenos magnéticos em sistemas com interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas de curto alcance. Na seção 1.3 são discutidos os aspectos mais relevantes de sistemas desordenados, abordando teoria, resultados experimentais e os avanços recentes no estudo de sistemas que apresentam o comportamento vidro de spin.

1.1 A abordagem estatística de sistemas magnéticos

A compreensão dos fenômenos macroscópicos em materiais magnéticos exige uma abordagem microscópica, possibilitada pela mecânica estatística. Nesta seção, os fenômenos magnéticos em sistemas clássicos são discutidos em termos dos observáveis de interesse termodinâmico. Com isso, as fases ferromagnética e antiferromagnética são descritas com ênfase no comportamento destes observáveis. Finalmente, métodos de campo médio para o modelo de Ising são discutidos.

1.1.1 Conceitos fundamentais

Neste trabalho serão estudados sistemas magnéticos em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T . Considera-se que o sistema está em equilíbrio com o reservatório e, portanto, uma abordagem sob o viés da mecânica estatística de equilíbrio, dentro do formalismo do ensemble canônico, é a mais adequada. Em mecânica estatística, os valores médios dos observáveis são as grandezas que permitem realizar

uma conexão com a termodinâmica, que é o ponto de vista macroscópico. No limite em que o número de partículas N tende a infinito, os valores médios dos observáveis são as grandezas mensuráveis experimentalmente, como magnetização, susceptibilidade magnética e calor específico. É neste limite que a conexão entre a termodinâmica e a mecânica estatística pode ser realizada.

Para calcular o valor médio¹ dos observáveis é necessário utilizar a função distribuição de Boltzmann, ou fator de Boltzmann, definido como $e^{-\beta\mathcal{H}_i}$ onde \mathcal{H}_i é a energia do estado i e $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann² e T a temperatura. A soma dos fatores de Boltzmann de todos os estados³ do sistema leva à função canônica de partição

$$Z = \text{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}}. \quad (1.1)$$

A probabilidade de encontrar o sistema em um estado i é, portanto, dada por

$$P_i = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_i}}{\text{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_i}}{Z}. \quad (1.2)$$

Conhecendo estas probabilidades, é possível calcular o valor médio de um observável O no formalismo do ensemble canônico, através da equação

$$\langle O \rangle = \text{Tr}OP = \frac{\text{Tr}Oe^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}. \quad (1.3)$$

Através da função canônica de partição também é possível obter a energia livre por partícula

$$g = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Z \right]. \quad (1.4)$$

Tomado o limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$, qualquer observável pode ser obtido através de g . Um dos mais importantes observáveis no estudo de transições de fases é a entropia S , que pode ser obtida derivando a energia livre:

$$\frac{S}{N} = s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_H. \quad (1.5)$$

A entropia permite determinar a ocorrência de transições de fase e também acessar informações sobre o estado fundamental, quando $T = 0$, ou no limite em que $T \rightarrow$

¹O valor médio dos observáveis no ensemble canônico é obtido realizando uma média que considera os efeitos das flutuações causadas pela temperatura. Porém, em sistemas desordenados é necessário realizar também uma média configuracional, que dependerá da distribuição de desordem a ser considerada.

² $k_B = 1,38054 \times 10^{-23} J/K$.

³Neste trabalho trataremos de sistemas com spins de Ising, o que faz com que não tenhamos spins em uma superposição de estados. Isso significa que a matriz energia será sempre diagonal, permitindo substituir o operador traço por uma soma simples sobre os estados.

∞ . Nesta derivada parcial, o campo magnético externo H deve permanecer constante, conforme indicado.

Quando o sistema passa por uma mudança no seu estado de ordenamento, uma transição de fase ocorre e a entropia deve apresentar uma mudança de comportamento. Além disso, é possível utilizar o calor específico,

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H, \quad (1.6)$$

que costuma apresentar uma divergência na região em que ocorre a transição de fase. Esta divergência no calor específico, no entanto, nem sempre traz informações sobre o tipo de ordenamento do sistema. Portanto, s e C_V não são suficientes para acessar informações sobre o estado do sistema, sendo necessário definir um parâmetro de ordem, que permita caracterizar os diferentes estados do sistema. Este parâmetro deve assumir um valor não-nulo somente quando o sistema se encontrar na fase em questão, dependendo, portanto, do ordenamento característico de cada fase. A seguir, são discutidas as principais características de sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Com base nestas características são definidos os respectivos parâmetros de ordem e os demais observáveis de interesse destes sistemas.

1.1.2 Ferromagnetismo

Sistemas que apresentam magnetização espontânea são chamados de ferromagnetos. Nos materiais ferromagnéticos, a redução da temperatura pode levar o sistema de uma fase paramagnética, caracterizada pela ausência de magnetização, para um estado em que todos os spins estão alinhados na mesma direção e sentido. Neste estado ordenado, uma magnetização não-nula pode ser verificada sem a presença de campo magnético externo. Portanto, um parâmetro que permite caracterizar a ordem ferromagnética é a magnetização M . Esta grandeza pode ser definida como uma derivada da energia livre

$$\frac{M}{N} = m = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \Big|_{H=0}, \quad (1.7)$$

sendo que H é um campo magnético externo, que atua na direção em que se busca obter o valor da magnetização. Em sistemas ferromagnéticos, altas temperaturas implicam em ausência de ordenamento e, portanto, $m = 0$. Porém, abaixo de uma dada temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie T_C , os spins da rede apresentam um ordenamento, conforme ilustrado na figura 1.1. Neste estado ordenado, m tem valor

não-nulo, pois os spins alinham-se em uma mesma direção e sentido. Do ponto de vista microscópico, a magnetização do sistema é a soma do valor médio da magnetização de cada um dos N sítios da rede:

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\text{Tr} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}}}{NZ}, \quad (1.8)$$

onde mantivemos implícita a soma sobre todos os sítios da rede.

Outro observável de interesse em ferromagnetos é a susceptibilidade magnética χ , que é dada por

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial H^2} \right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{1}{k_B T} [\langle \sigma_i^2 \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2]. \quad (1.9)$$

Se ambas as derivadas de g forem tomadas no limite em que $H = 0$, haverá uma mudança súbita em m na temperatura crítica e, portanto, uma divergência na primeira derivada de m , que é χ . Com isso, a susceptibilidade magnética diverge⁴ na temperatura crítica em sistemas ferromagnéticos.

1.1.3 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são caracterizados pela ausência de magnetização espontânea e pelo alinhamento dos spins em direções opostas aos seus primeiros vizinhos. Um possível ordenamento antiferromagnético é representado na figura 1.1, no qual podemos identificar sub-redes de spins alinhados em uma mesma direção e sentido. Devido a ausência de magnetização espontânea, o parâmetro de ordem m é inadequado para a verificação da ordem antiferromagnética. No entanto, a divisão dos spins do sistema em sub-redes interpenetradas permite a definição de um parâmetro de ordem que assuma valor não-nulo quando o sistema estiver na fase antiferromagnética. Este parâmetro pode ser definido como uma derivada parcial da energia livre em termos de um campo magnético externo que atue em apenas uma das sub-redes. Porém, um campo magnético não pode ser aplicado em apenas uma sub-rede de um material magnético real. A aplicação deste campo magnético de sub-redes trata-se, portanto, de um artifício matemático que permite verificar o estado de ordenamento do sistema e determinar a

⁴Se m for contínuo, ainda que mude de comportamento abruptamente na transição de fase, a transição é dita de segunda ordem. Esta classificação foi introduzida por Ehrenfest (CALLEN, 1985), que definiu uma transição como sendo de ordem n quando a n -ésima derivada da energia livre é a primeira a apresentar uma descontinuidade. Sendo assim, se m for descontínuo, a transição é dita de primeira ordem. Esta classificação também é válida se analisarmos a entropia e o calor específico magnético, que também são derivadas da energia livre.

temperatura crítica, ou temperatura de Néel T_N . Definimos então, o parâmetro de ordem antiferromagnético

$$m_s = m_A - m_B = \frac{2}{NZ} [\text{Tr}(\sigma_i^A e^{-\beta\mathcal{H}}) - \text{Tr}(\sigma_i^B e^{-\beta\mathcal{H}})], \quad (1.10)$$

no qual σ_i^A e σ_i^B são spins pertencentes aos sítios nas sub-redes A e B , respectivamente. Em sistemas reais são necessários métodos bastante sensíveis para a verificação do ordenamento antiferromagnético, como a difração de neutrons (COEY, 2009).

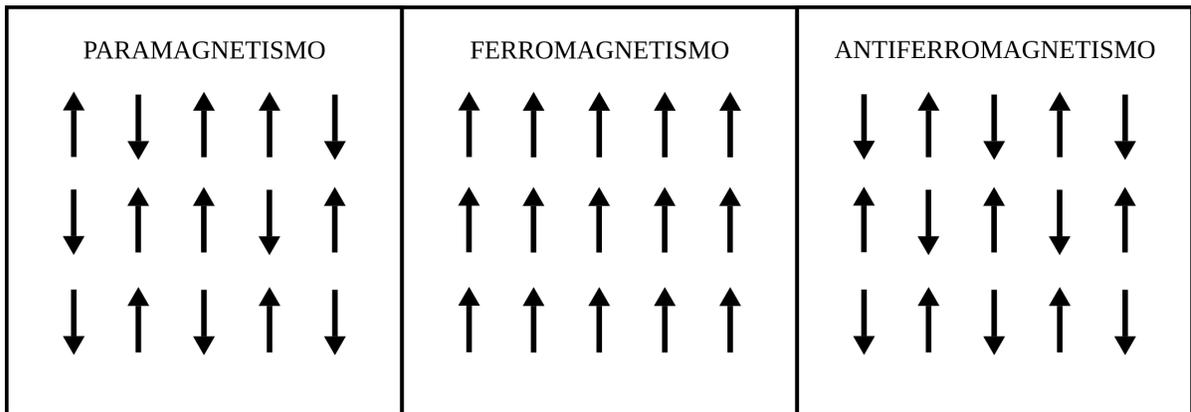


Figura 1.1: Descrição esquemática das fases paramagnética, ferromagnética e antiferromagnética. Na fase paramagnética, as flutuações térmicas levam o sistema a um estado desordenado. Nas fases ferromagnética e antiferromagnética o comportamento do sistema segue um padrão de ordenamento.

Nos sistemas antiferromagnéticos, a tendência de alinhamento dos spins em sentido oposto ao dos seus primeiros vizinhos faz com que o sistema não reaja da mesma forma que um ferromagneto na presença de um campo externo. Em antiferromagnetos, a susceptibilidade magnética apresenta um máximo acima da T_N e nenhuma divergência, ao contrário dos ferromagnetos, nos quais a susceptibilidade magnética apresenta uma divergência na temperatura crítica. A presença de um campo magnético externo costuma reduzir a temperatura crítica e, quando H é suficientemente grande, a ordem antiferromagnética pode ser eliminada dando lugar a um estado de alinhamento dos spins em que $m \neq 0$.

1.1.4 O modelo de Ising

O modelo de Ising é um dos modelos mais simples que permite descrever o comportamento de sistemas magnéticos, considerando que os spins tenham uma direção de

alinhamento preferencial bem determinada. O hamiltoniano do modelo é descrito por

$$\mathcal{H} = -J_0 \sum_{i,j}^N \sigma_i \sigma_j - H \sum_i^N \sigma_i, \quad (1.11)$$

para o qual J_0 é a interação de troca ⁵ entre os spins vizinhos σ_i e σ_j , que estão localizados nos sítios i e j , respectivamente. A soma é realizada sobre todos os N sítios da rede. A interação de troca é determinante no tipo de ordenamento dos spins no estado fundamental ($T = 0$), sendo que $J_0 > 0$ favorece o alinhamento ferromagnético e $J_0 < 0$ é a interação de troca que leva à tendência de alinhamento antiferromagnética. H representa o campo magnético externo, que atua na direção preferencial de alinhamento dos spins.

No modelo de Ising os spins podem assumir duas configurações, ± 1 , e o sistema pode ser encontrado nos estados ferromagnético, antiferromagnético ou paramagnético, dependendo do tipo de interações entre os spins e da temperatura. Os parâmetros de ordem m e m_s permitem verificar a fase em que o sistema se encontra. Outra grandeza importante é a energia interna U , que pode ser obtida calculando o valor médio do hamiltoniano:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\text{Tr} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}. \quad (1.12)$$

Em uma região de transição de fase contínua, espera-se que a energia interna sofra uma mudança de comportamento. Esta mudança de comportamento implica em uma divergência na primeira derivada da energia interna: o calor específico, que já foi definido acima como uma derivada da entropia, também pode ser obtido derivando a energia interna do sistema e, assim como U , pode ser expresso em termos de valores médios. Assim, o calor específico magnético é dado por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = \frac{1}{k_B T^2} [\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2]. \quad (1.13)$$

Outra grandeza importante no estudo de modelos magnéticos é a correlação spin-spin, que pode ser interpretada como uma medida da tendência de alinhamento entre dois sítios quaisquer. A correlação spin-spin é definida como

$$\langle \sigma_i \sigma_k \rangle = \frac{\text{Tr} \sigma_i \sigma_k e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad (1.14)$$

onde σ_i e σ_k são spins em sítios quaisquer. É usual obter resultados para as correlações

⁵ J_0 é a interação de acoplamento entre os spins de sítios vizinhos, que pode ser interpretada como o termo quântico de troca, de natureza coulombiana.

entre primeiros vizinhos para determinar qual a tendência energética de acoplamento entre estes sítios. Em sistemas ferromagnéticos as correlações tem valor positivo. Por outro lado, em sistemas antiferromagnéticos a correlação entre primeiros vizinhos é negativa.

Existem soluções analíticas conhecidas para o modelo de Ising unidimensional e para as redes bidimensionais, hexagonal, quadrada, triangular e kagome. No caso unidimensional, não há transição de fase para $T > 0$. Nas demais geometrias, a temperatura de Curie é finita. Embora as soluções para redes tridimensionais sejam desconhecidas, os métodos de Monte Carlo e expansões em série permitem obter resultados com excelente precisão. A existência de soluções analíticas e de diversos resultados com métodos numéricos de grande acurácia faz com que o modelo de Ising seja utilizado na verificação da precisão de outros métodos aproximativos, como os métodos de campo médio. Com isso, é possível verificar a precisão destes métodos, comparando os resultados para as temperaturas críticas e o comportamento dos observáveis.

1.2 Métodos de campo médio

Métodos de campo médio são ferramentas extremamente úteis no estudo de sistemas magnéticos. Através deles é possível obter aproximações do comportamento de sistemas de muitos corpos com custo computacional reduzido. Nesta seção discutiremos a aplicação de alguns métodos de campo médio ao modelo de Ising na rede quadrada. Os resultados com estes métodos aproximativos serão comparados aos exatos.

1.2.1 Teoria de campo médio molecular

Iniciamos discutindo a abordagem de Weiss para sistemas ferromagnéticos (WEISS, 1907). Nesta aproximação, consideramos um spin sob o efeito de um campo efetivo $h_{ef} = J_0 m$, cujo hamiltoniano efetivo é dado por

$$\mathcal{H}_{ef} = -\sigma_i z h_{ef} - \sigma_i H, \quad (1.15)$$

onde z é o número de coordenação da rede, determinado pelo número de primeiros vizinhos que cada spin possui. Assim, podemos chegar a uma expressão para a magnetização por spin

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{e^{\beta(zh_{ef}+H)} - e^{\beta(-zh_{ef}-H)}}{e^{\beta(-zh_{ef}-H)} + e^{\beta(zh_{ef}+H)}} = \tanh(\beta zh_{ef} + \beta H). \quad (1.16)$$

Esta equação pode ser resolvida auto-consistentemente, permitindo encontrar a temperatura crítica para sistemas ferromagnéticos.

Alguns anos após a aproximação de Weiss ser publicada, uma abordagem mais elaborada foi proposta: a teoria de campo médio molecular (TCM) (BRAGG; WILLIAMS, 1934, 1935), que consiste no estabelecimento de um vínculo para a magnetização do sistema, de forma que

$$N_+ - N_- = M, \quad (1.17)$$

onde N_+ e N_- representam o número de spins nos estados $+1$ e -1 , respectivamente. Outra forma de expressar este vínculo é $N_+ - N_- = Nm$. Obviamente, $N_+ + N_- = N$ e podemos reescrever N_+ e N_- somente em termos de N e m . Chegamos, portanto em $N_+ = (N + Nm)/2$ e $N_- = (N - Nm)/2$. Isso significa que a entropia do sistema $S = k_B \ln \frac{N!}{N_+!N_-!}$ pode ser reescrita em termos de N e m . A energia livre por partícula é dada, portanto, por

$$g = \frac{1}{N} (U - TS) = -J_0 \frac{z}{2} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - Hm - \frac{k_B T}{N} \ln \left[\frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!} \right]. \quad (1.18)$$

Neste ponto, a dificuldade reside na obtenção de $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ e $\ln N!$ quando $N \rightarrow \infty$. Os logaritmos com fatoriais podem ser aproximados utilizando a expansão de Stirling,

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (1.19)$$

que pode ser considerada exata para N tendendo a infinito. Esta expansão é discutida em detalhes no Apêndice A. Além disso, é necessário obter as correlações spin-spin. É neste ponto que é realizada a aproximação de campo médio, que consiste em desprezar as flutuações nas funções de correlação, afirmando que

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2. \quad (1.20)$$

Com isso, podemos reescrever a energia livre,

$$\begin{aligned} g &= -J_0 \frac{z}{2} m^2 - Hm - \frac{k_B T}{N} \left[\ln N! - \ln \left(\frac{N + Nm}{2} \right)! - \ln \left(\frac{N - Nm}{2} \right)! \right] \\ &= -J_0 \frac{z m^2}{2} - Hm - \frac{k_B T}{N} \left[N \ln N - N - \frac{N + Nm}{2} \ln \left(\frac{N + Nm}{2} \right) \right] - \\ &\quad - \frac{k_B T}{N} \left[\frac{N + Nm}{2} - \frac{N - Nm}{2} \ln \left(\frac{N - Nm}{2} \right) + \frac{N - Nm}{2} \right]. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Esta expressão pode ser rearranjada deixando N em evidência dentro e fora do logaritmo.

Após algumas simplificações, chegamos em

$$g = -J_0 \frac{zm^2}{2} - Hm - \frac{k_B T}{2} [2 \ln 2 - (1+m) \ln(1+m) - (1-m) \ln(1-m)] \quad (1.22)$$

Feito isso, buscamos agora minimizar a energia livre em relação a m . Para isso, tomamos então a diferencial parcial de g e a igualamos a zero, de forma a encontrar um mínimo em relação a m :

$$\frac{\partial g}{\partial m} = -J_0 z m - H + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right) = 0. \quad (1.23)$$

Podemos utilizar esta última equação para obter uma expressão para m ,

$$\frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right) = J_0 z m + H,$$

$$\frac{1+m}{1-m} = e^{2\beta(J_0 z m + H)},$$

$$1+m = e^{2\beta(J_0 z m + H)}(1-m),$$

$$m(1 + e^{2\beta(J_0 z m + H)}) = e^{2\beta(J_0 z m + H)} - 1,$$

e, finalmente, obtemos

$$m = \tanh(\beta J_0 z m + \beta H). \quad (1.24)$$

Claramente, as abordagens de Weiss e Bragg-Williams levam a resultados equivalentes. Particularmente, a equação 1.16, que é obtida em ambas as abordagens, permite obter a temperatura de Curie $T_C = J_0 z / k_B$. Isso significa que na aproximação de campo médio molecular a temperatura crítica depende apenas do número de primeiros vizinhos que cada spin possui. Este resultado indica a existência de uma temperatura crítica finita para a rede unidimensional, o que está em desacordo com o resultado exato. No entanto, resultados mais precisos são obtidos conforme a dimensionalidade do sistema aumenta.

1.2.2 Teoria de campo médio com clusters

A aproximação de campo médio molecular consiste em desprezar as flutuações nas funções de correlação, afirmando que $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx m^2$. Uma forma de melhorar a aproximação é considerar um cluster de spins sob a ação de um campo efetivo ao invés de um sítio apenas. A teoria de campo médio com clusters (TCMC) (JIN et al., 2013) consiste em dividir a rede em clusters idênticos com n_s sítios. As interações dentro

de um dado cluster são resolvidas exatamente e as interações entre spins de diferentes clusters são aproximadas utilizando campos efetivos. Nesta abordagem com clusters, o hamiltoniano efetivo é dado por

$$\mathcal{H}_{ef} = -J_0 \sum_{(i,j) \in \nu} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i \in \nu} \sigma_i h_{ef}^i - \sum_{i \in \nu} \sigma_i H, \quad (1.25)$$

sendo h_{ef}^i o campo efetivo que atua no spin do sítio i . Estes campos são determinados pelo valor médio de spins de clusters vizinhos, conforme ilustrado para a rede quadrada na figura 1.2. Podemos definir o campo efetivo como sendo $h_{ef}^i = J_0(m_j + m_k)$ onde j e k são os sítios mais próximos (primeiros vizinhos) do sítio i . Os sítios j e k pertencem a clusters vizinhos ao cluster central e m_j e m_k representam o valor médio das magnetizações destes sítios. Assim, o campo efetivo que atua sobre o sítio 1 do cluster ν , por exemplo, é dado por $h_{ef}^1 = J_0(m_2 + m_3)$.

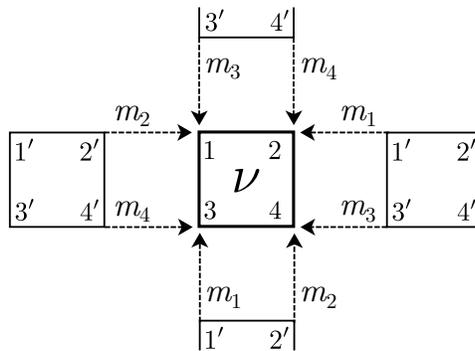


Figura 1.2: Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters em uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$ sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas.

Portanto, o problema de um sistema infinito é reduzido a um problema de um único cluster, que é resolvido encontrando os campos efetivos. No entanto, podemos reduzir o número de equações a serem resolvidas explorando algumas simetrias. Devido à simetria translacional, podemos considerar que o comportamento dos clusters são idênticos. Isso significa que o valor médio do spin no sítio 1 (ou qualquer outro) é igual em todos os clusters da rede, e os campos médios podem ser obtidos calculando o valor médio dos spins nos sítios do próprio cluster ν . Ou seja, o campo $m_1 = \langle \sigma_1 \rangle$ é obtido calculando o valor médio do spin no sítio 1 do cluster ν . Além disso, o formato de cluster escolhido, com $n_s = 4$, faz com que cada sítio no cluster tenha uma magnetização idêntica. Portanto, $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m$, sendo m a magnetização por spin definida

como

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\text{Tr}(\sum_{i \in \nu}^{n_s} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}})}{n_s Z}. \quad (1.26)$$

Portanto, é necessário obter apenas um parâmetro, resolvendo auto-consistentemente as equações 1.25 e 1.26. É possível utilizar clusters com mais sítios, no entanto, os resultados utilizando a teoria de campo médio com clusters convergem lentamente para o exato (VIANA et al., 2014).

1.2.3 Teoria de campo médio com clusters correlacionados

Entre os vários avanços que têm sido realizados em métodos de campo médio, um dos que mais obteve êxito é a teoria de campo médio com clusters correlacionados (TCMCC) (YAMAMOTO, 2009). Neste método, é estabelecido um vínculo entre o campo efetivo que atua nos spins e o estado dos spins. Desta forma, para cada configuração do cluster central haverá um conjunto de campos efetivos h_{ef}^i atuando nos spins. Na rede quadrada, o hamiltoniano efetivo da teoria de campo médio com clusters correlacionados é dado pela equação 1.25, com h_{ef}^i definido de forma diferente da TCM. Os campos efetivos são definidos como $h_{ef}^i = J_0(m^{\sigma_i \sigma_j} + m^{\sigma_i \sigma_k})$, sendo σ_j e σ_k os primeiros vizinhos de σ_i . É importante ressaltar que σ_i , σ_j e σ_k pertencem ao cluster central ν , conforme ilustrado na figura 1.3.

A grande diferença entre a teoria de campo médio com clusters e a versão proposta por Yamamoto está na forma de obtenção dos campos médios. Para cada configuração dos spins σ_i e σ_j (ou σ_k), haverá um campo médio diferente atuando sobre o sítio σ_i . Portanto, para a rede quadrada são necessários 4 campos médios: m^{++} , m^{+-} , m^{-+} e m^{--} . Pela estrutura do cluster com $n_s = 4$, o conjunto de campos médios é o mesmo para todos os sítios. Para obter este conjunto de campos é necessário utilizar um cluster vizinho ao central, que chamamos de cluster ν' , conforme ilustrado na figura 1.3(b). O hamiltoniano efetivo do cluster ν' é dado por

$$\mathcal{H}'_{ef} = -J_0 \sum_{(i,j) \in \nu'}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - \sum_{\substack{i \in \nu' \\ (i \neq 3', 4')}}^{n_s} \sigma_i h_{ef}^i - J_0 [\sigma_{3'} (m^{\sigma_{3'} \sigma_{1'}} + s) + \sigma_{4'} (m^{\sigma_{4'} \sigma_{2'}} + s')], \quad (1.27)$$

no qual os campos médios $m^{\sigma_{3'} \sigma_{4'}}$ e $m^{\sigma_{4'} \sigma_{3'}}$ foram substituídos pelos parâmetros s e s' . Estes parâmetros podem assumir os valores ± 1 , representando os estados dos spins nos sítios σ_1 e σ_2 do cluster ν . Para cada configuração do conjunto $\{ss'\}$, obtemos um campo médio do conjunto $\{m^{ss'}\}$. Estes campos são obtidos através do valor médio do spin $\sigma_{3'}$,

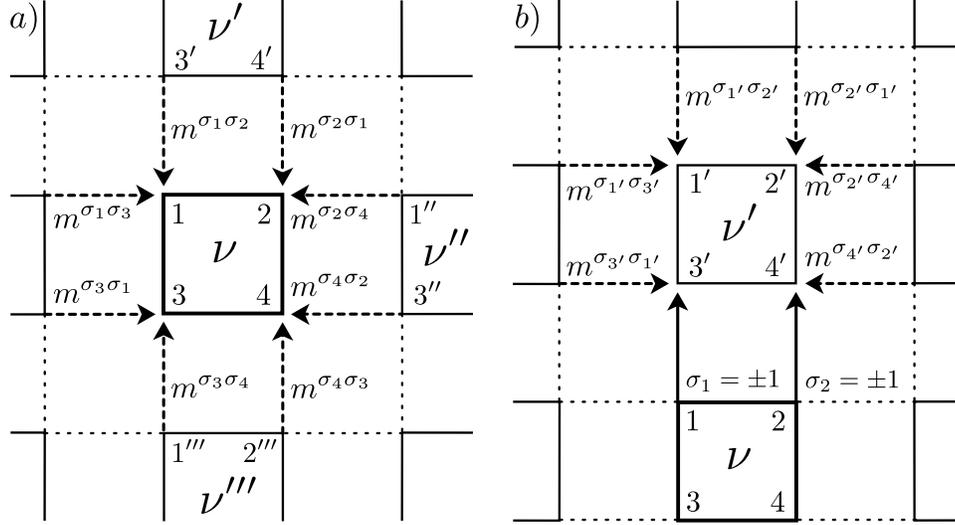


Figura 1.3: Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$ sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 .

ou seja,

$$m^{ss'} = \langle \sigma_{3'} \rangle |_{s=\pm 1, s'=\pm 1} = \frac{\text{Tr} \sigma_{3'} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{Z}. \quad (1.28)$$

Após obter o conjunto de campos médios, resolvendo auto-consistentemente as equações 1.27 e 1.28, é possível calcular exatamente o hamiltoniano efetivo do cluster central, dado pela equação 1.25. Feito isso, podemos obter os observáveis de interesse através da teoria de campo médio com clusters correlacionados. O resultado para os campos médios são apresentados na figura 1.4(a). Na TCMCC os campos médios assumem valor não-nulo mesmo na fase paramagnética, ao contrário da TCM e da TCMC, nas quais os campos médios são o próprio parâmetro de ordem m (figura 1.4(b)). Os campos médios descritos na figura 1.4(a) apresentam 4 valores distintos para temperaturas finitas. Além disso, na fase PM os campos médios respeitam as relações $m^{++} = -m^{--}$ e $m^{+-} = -m^{-+}$. Porém, abaixo da T_C , os campos médios se aproximam do valor máximo, conforme a temperatura diminui.

Na figura 1.4(b) são apresentados os resultados para a magnetização m em função da temperatura reduzida $k_B T / J_0$ obtidos através das aproximações de campo médio e da solução exata para o modelo de Ising na rede quadrada. Os resultados obtidos mostram que a TCMC melhora o resultado para a temperatura crítica, apresentando $k_B T_C / J_0 = 3.50$, enquanto na TCM, $k_B T_C / J_0 = 4$. De fato, a aplicação da TCMC

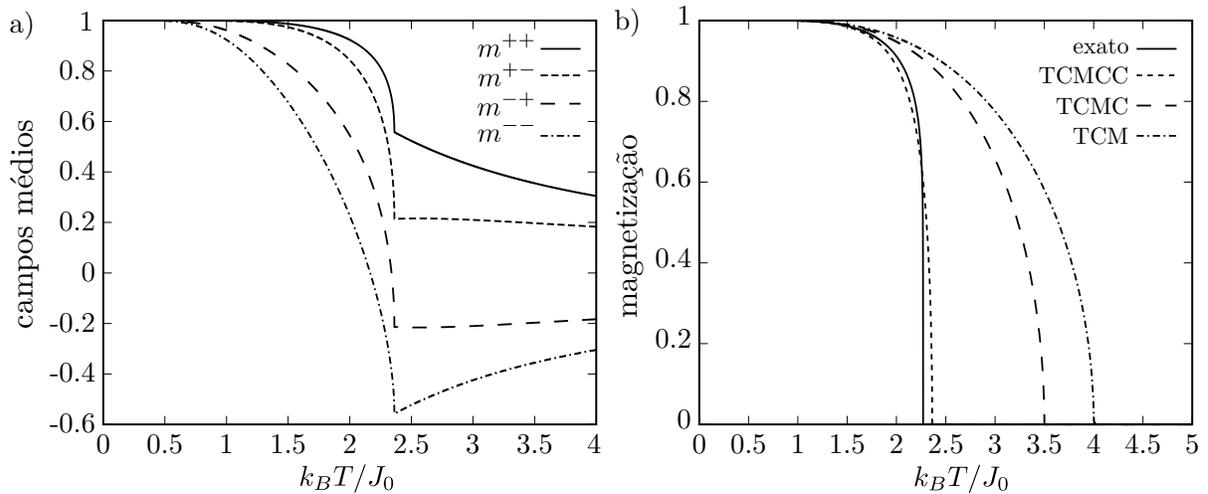


Figura 1.4: (a) Campos médios na TCMCC com $n_s = 4$. (b) Magnetização em função da temperatura reduzida através da solução exata e dos métodos aproximativos TCMCC, TCMC e TCM.

Tabela 1.1: Comparação dos valores das temperaturas críticas e da função correlação entre primeiros vizinhos na temperatura crítica $C_1(T_C)$ para o modelo de Ising ferromagnético na rede quadrada. São apresentados os resultados exatos e os obtidos com a TCM, a TCMC e a TCMCC.

Método	$k_B T_C / J_0$	$C_1(T_C)$
TCM	4.000	0.000
TCMC	3.500	0.298
TCMCC	2.362	0.608
Exato	2.269	0.707

utilizando clusters maiores mostra uma convergência lenta da temperatura crítica ao resultado exato, no qual, $k_B T_C / J_0 = 2.269$. Por outro lado, a TCMCC apresenta um resultado muito próximo do exato, com $k_B T_C / J_0 = 2.362$, mesmo utilizando clusters com 4 sítios apenas.

Outro observável importante em sistemas de spins interagentes é a função correlação, que é definida como $C_1 = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2$. Esta função tem um máximo na temperatura crítica e o valor deste máximo costuma ser utilizado para comparar a precisão de métodos aproximativos (YAMAMOTO, 2009). Na tabela 1.1 são apresentados os valores do máximo da função correlação na temperatura crítica $C_1(T_C)$ nos métodos TCM, TCMC e TCMCC. Como a TCM consiste em aproximar $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle^2 = m^2$, $C_1 = 0$ para qualquer T . A TCMC leva a uma melhora nos resultados obtidos para a função correlação em relação aos obtidos com a TCM, embora $C_1(T_C)$ ainda esteja distante do valor exato. Por outro lado, a TCMCC melhora consideravelmente os resultados obtidos com os demais métodos, levando a um resultado muito próximo do exato.

Estes resultados para a temperatura crítica e para o máximo da função correlação

indicam que a teoria de campo médio com clusters correlacionados permite melhorar consideravelmente os resultados da teoria de campo médio molecular, com um baixo custo computacional. Além da TCM e da TCMC existem vários outros métodos aproximativos, como a bem conhecida aproximação de Bethe-Peierls-Weiss (WEISS, 1948). No entanto, buscamos um método que apresente resultados precisos sem grande custo computacional, além de permitir explorar clusters com tamanhos diversos. A TCMCC é o método que oferece os melhores resultados com o menor custo computacional, além de permitir abordagens com diferentes tamanhos de clusters, o que motiva a sua aplicação neste estudo de sistemas desordenados.

1.3 Sistemas magnéticos desordenados

Nesta seção, iniciamos apresentando as principais características de vidros de spin (VS) e descrevendo como estes materiais são caracterizados experimentalmente. Nesta discussão inicial, são apresentados alguns dos primeiros resultados conclusivos sobre o comportamento vidro de spin, em uma breve revisão histórica. Em seguida, é feita uma discussão sobre o entendimento teórico de vidros de spin, na qual são descritos os principais modelos que descrevem sistemas desordenados. Por fim, são discutidos resultados experimentais recentes que são parte da motivação deste trabalho.

1.3.1 Descrição de vidros de spin

Vidros de spin são materiais nos quais os momentos magnéticos apresentam um congelamento em direções aleatórias abaixo de uma certa temperatura crítica, ou temperatura de congelamento T_f . Nestes materiais, desordem e frustração causada por desordem são elementos fundamentais. A presença de desordem é uma característica muito frequente em materiais magnéticos. Em alguns destes sistemas, como por exemplo metais nobres (Au, Ag, Cu e Pt), nos quais são diluídos íons de metais de transição (Fe e Mn), a fase VS é encontrada. Nestes compostos, os momentos das impurezas produzem uma polarização dos elétrons de condução do metal nobre. A disposição aleatória destas impurezas leva a interações entre os momentos magnéticos com diferentes intensidades e que podem favorecer um alinhamento paralelo (ferromagnético) ou antiparalelo (antiferromagnético), dependendo da distância entre os spins interagentes. Assim, o espalhamento dos elétrons de condução leva a uma interação de troca indireta, chamada de interação RKKY (FISCHER; HERTZ, 1993). Esta interação RKKY pode levar o

sistema a uma situação na qual é impossível satisfazer todas as interações entre os momentos magnéticos dispostos aleatoriamente. Isso significa que a desordem pode levar à frustração de algumas interações. Um conceito geral para frustração em sistemas de spins interagentes é o de que um ciclo fechado de interações é frustrado se o produto das interações de troca neste ciclo for negativo, ou seja, se

$$\prod_{\text{ciclo}} J_{ij} < 0 \quad (1.29)$$

o ciclo é dito frustrado (MYDOSH, 2015).

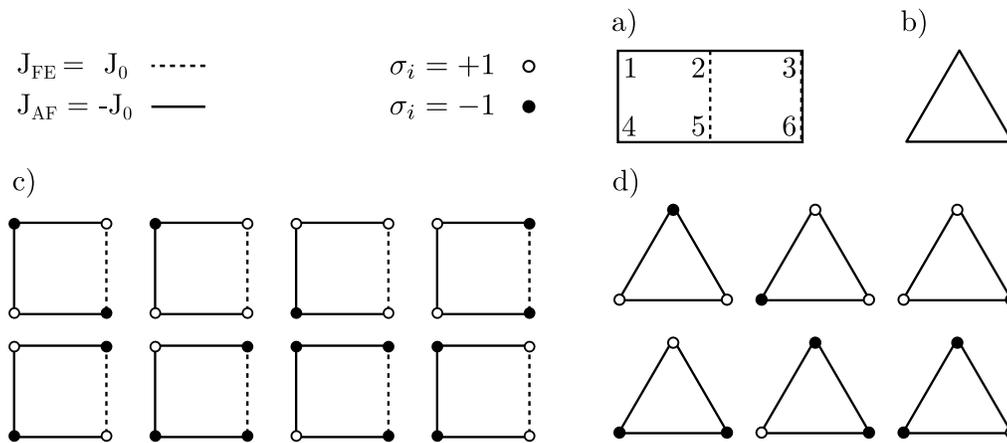


Figura 1.5: Descrição esquemática de sistemas que contém ciclos de interações frustrados, decorados com spins de Ising nos seus vértices. As linhas tracejadas (ou sólidas) representam interações de troca ferromagnéticas (ou antiferromagnéticas). Círculos abertos (ou preenchidos) representam spins na configuração $+1$ (ou -1). Em (a) é representada uma rede quadrada com 6 sítios com interações distribuídas sem uniformidade. Neste sistema, o ciclo de interações entre os sítios 1-2-4-5 é frustrado e o ciclo 2-3-5-6 não é frustrado. (b) Uma plaqueta com estrutura triangular e interações antiferromagnéticas, cujo ciclo de interações é frustrado. (c) Estados de menor energia ($E_0 = -2J_0$) para a plaqueta quadrada com um ciclo frustrado. Estados de menor energia ($E_0 = -J_0$) para a plaqueta da rede triangular frustrada.

Na figura 1.5 são ilustrados sistemas que contém ciclos de interações frustradas e podem ser descritos pelo modelo de Ising, dado pela equação 1.11. Em 1.5 (a) é representada uma rede quadrada com 6 sítios cujas interações foram distribuídas aleatoriamente, na qual o ciclo de interações entre os sítios 1-2-4-5 é frustrado e o ciclo 2-3-5-6 não é frustrado. Se realizarmos o produto das interações, encontramos

$$\prod_{1-2-4-5} J_{ij} = J_{AF} J_{FE} J_{AF} J_{AF} = (-J_0)(J_0)(-J_0)(-J_0) = -J_0^4, \quad (1.30)$$

sendo J_0 definido, por convenção, como sendo real e positivo, temos que o produto

resulta em um número negativo, indicando a frustração no ciclo 1-2-4-5. Por outro lado,

$$\prod_{2-3-5-6} J_{ij} = J_{AF}J_{FE}J_{AF}J_{FE} = (-J_0)(J_0)(-J_0)(J_0) = J_0^4, \quad (1.31)$$

indicando que o ciclo 2-3-5-6 não é frustrado. Na figura 1.5 (b) é ilustrada uma plaqueta triangular com um ciclo de interações antiferromagnéticas frustrado. Na figura 1.5 (c) são apresentados os possíveis estados de mínima energia para a plaqueta composta pelos sítios 1, 2, 4 e 5. A energia mínima da plaqueta ($E_0 = -2J$) é obtida em 8 diferentes configurações dos spins. Isso significa que o menor autovalor de energia acessível ao sistema pode estar associado a 8 estados distintos. Ou seja, o sistema apresenta um estado fundamental altamente degenerado. De forma semelhante, na figura 1.5 (d) são ilustrados os estados de menor energia da plaqueta triangular com interações antiferromagnéticas. Este sistema pode ser encontrado em 6 estados distintos, com o mesmo autovalor de energia $E_0 = -J$. Estas 6 configurações representam estados de mínima energia. Em contraponto, a plaqueta com os sítios 2, 3, 5 e 6 pode ser encontrada em apenas dois estados com a energia mínima $E_0 = -4J$, indicando baixa degenerescência. Vale ressaltar que as configurações ilustradas na figura 1.5 (c) levam em consideração apenas as interações entre os spins nos sítios 1, 2, 4 e 5. A presença de interações com outros sítios, como ilustrado na figura 1.5 (a), leva a outros estados de mínima energia. No limite termodinâmico, um cenário complexo pode surgir em sistemas com interações desordenadas.

Em vidros de spin, as interações desordenadas levam à presença de frustração no sistema. De fato, desordem e frustração causada pela desordem são apontados como ingredientes fundamentais para o aparecimento do comportamento vidro de spin (FISCHER; HERTZ, 1993). Estes dois fatores levam o sistema a um estado fundamental multidegenerado, com vários mínimos locais de energia separados por barreiras de energia livre (DOTSENKO, 1994). Este complexo cenário da energia livre e as suas consequências para o comportamento do sistema tornam o estudo de sistemas magnéticos desordenados um dos grandes desafios teóricos e experimentais em física do estado sólido.

É importante destacar que a frustração nem sempre é ocasionada pela desordem nas interações. A plaqueta triangular com interações antiferromagnéticas, ilustrada na figura 1.5 (b), pode ser parte de uma rede triangular infinita com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos. Sistemas em que a geometria da rede e interações antiferromagnéticas levam à frustração são ditos geometricamente frustrados. Embora a presença de desordem não tenha ligação direta com a frustração geométrica, resultados experimentais indicam que, em alguns materiais com frustração geométrica, a fase VS é encontrada mesmo na presença de desordens muito baixas (GARDNER; GINGRAS;

GREEDAN, 2010; BOOTH et al., 2000; RATCLIFF et al., 2002; LAFORGE et al., 2013). Recentemente, a relação entre frustração geométrica e desordem motivou estudos teóricos (ANDREANOV et al., 2010; SHINAOKA; TOMITA; MOTOME, 2011; TAM; HITCHCOCK; GINGRAS, 2010; YOKOTA, 2014; ZIMMER et al., 2014; SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015), porém, o estabelecimento da fase VS em sistemas geometricamente frustrados ainda é um problema em aberto. Contudo, não faz parte dos objetivos deste trabalho o estudo dos efeitos de frustração geométrica em sistemas desordenados.

1.3.2 Caracterização experimental de vidros de spin

No início da década de 1970, uma série de experimentos identificou um comportamento incomum em materiais magnéticos como as ligas de *AuFe* (VIOLET; BORG, 1966, 1967; CANNELLA; MYDOSH; BUDNICK, 1971; CANNELLA; MYDOSH, 1972) e *CuMn* (LUTES; SCHMIT, 1962; HAUSER, 1972). Embora estes materiais fossem aparentemente bem conhecidos, um novo comportamento crítico era indicado por uma cúspide na susceptibilidade magnética em função da temperatura. Tal comportamento, no entanto, não podia ser caracterizado pela magnetização, ou mesmo uma magnetização de sub-redes, devido a ausência de um ordenamento periódico dos spins. Caracterizado pelo congelamento aleatório dos momentos magnéticos, esse comportamento magnético foi chamado de vidro de spin. Décadas se passaram desde as primeiras descobertas experimentais e o estudo de sistemas que apresentam a fase vidro de spin permanece oferecendo desafios teóricos e experimentais.

Em vidros de spin, a susceptibilidade magnética tem um comportamento bastante distinto, com o máximo de $\chi(T)$ dependente da frequência do campo magnético aplicado (ω). Este comportamento não é encontrado em ferromagnetos e antiferromagnetos, nos quais o máximo de $\chi(T)$ não depende de ω . Na figura 1.6 são apresentados os resultados para a susceptibilidade magnética linear do *Cu - 0.94%Mn* para diferentes frequências de campo magnético. Claramente, o máximo da susceptibilidade ocorre em diferentes temperaturas, conforme ω muda. Em particular, a T_f é determinada no limite em que $\omega \rightarrow 0$.

Outra característica de vidros de spin é a irreversibilidade da magnetização e da susceptibilidade *dc*, abaixo da T_f . Este efeito é ilustrado na figura 1.7 (a), onde são apresentados resultados para a magnetização em função da temperatura do composto *AgMn (0.26%)* sob a ação de um campo magnético de 6 Oe (CHAMBERLIN et al., 1982). Nesta figura, também são indicados os estágios de dois procedimentos experimentais nos

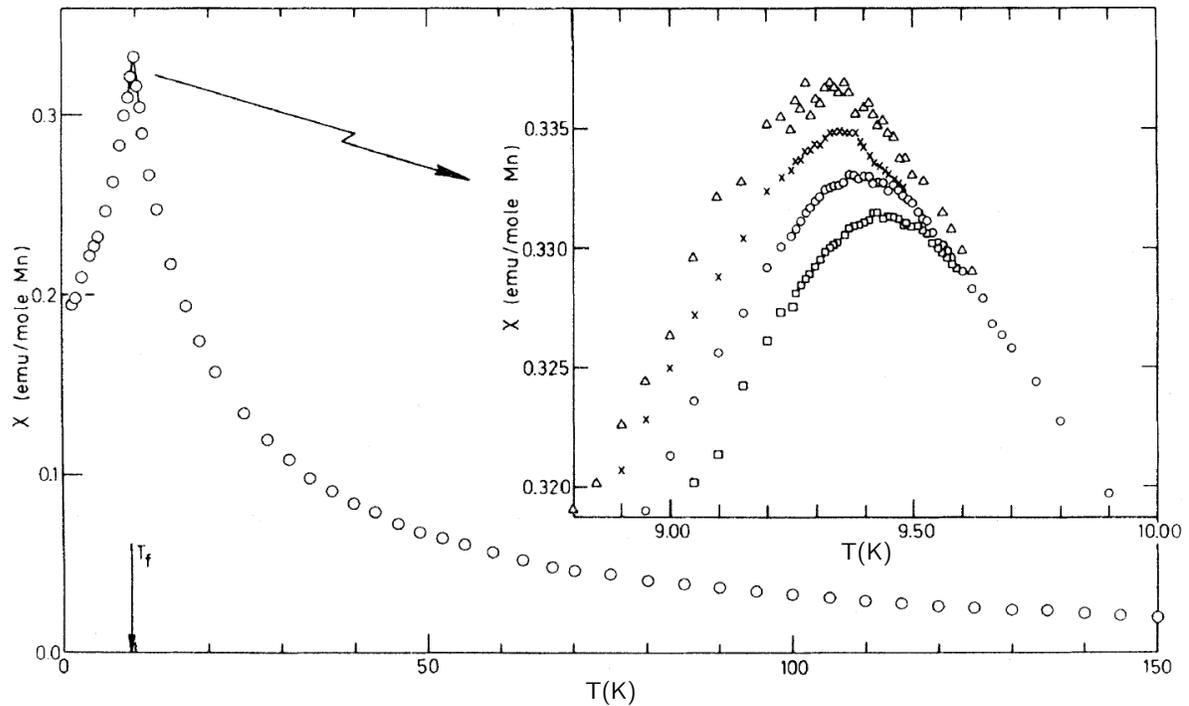


Figura 1.6: Susceptibilidade linear $\chi(T)$ para $CuMn$ (0.94%) nas frequências 1.33 kHz (\square), 234 Hz (\circ), 10.4 Hz (\times) e 2.6 Hz (Δ), adaptado de (MULDER; DUYNEVELDT; MYDOSH, 1981).

quais é possível resfriar o material. Primeiro, a temperatura pode ser reduzida em um processo de resfriamento a campo zero (ZFC⁶) de $T > T_f$ a $T \ll T_f$. Esta etapa é representada pela passagem 1 \rightarrow 2 na figura 1.7 (a). Após reduzir a temperatura abaixo da T_f é aplicado um campo magnético dc pequeno e o sistema passa de 2 \rightarrow 3. Quando a temperatura aumenta, o ciclo ZFC é completo pelas passagens 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5. No entanto, se a temperatura é reduzida mantendo o campo externo, o sistema passará pelos estágios 5 \rightarrow 4 \rightarrow 6. Ao aumentar a temperatura novamente, a magnetização do sistema varia conforme descrito nas passagens 6 \rightarrow 4 \rightarrow 5, concluindo o ciclo de resfriamento na presença de campo externo (FC⁷). Portanto, a passagem 3 \rightarrow 4 é irreversível, não sendo possível levar o sistema do ponto 4 para o 3 (4 \rightarrow 3).

A irreversibilidade da magnetização leva a um comportamento diferenciado da susceptibilidade magnética. Este comportamento é apresentado na figura 1.7 (b), que apresenta resultados para a susceptibilidade magnética em função da temperatura do material $CuMn$ com concentrações de Mn a 1.08% e 2.02% (NAGATA; KEESOM; HARRISON, 1979). Nestes resultados experimentais, as susceptibilidades indicadas por (B) e (D) foram obtidas após o processo ZFC em um campo magnético externo muito pequeno

⁶ZFC é a sigla em inglês para *zero field cooled*.

⁷FC é a sigla em inglês para *field cooled*.

($H < 0.05$ Oe). Estes resultados não podem ser acessados em um processo de redução de temperatura na presença de um campo magnético mais intenso e são, portanto, irreversíveis. Por outro lado, no processo FC, utilizando $H = 5,9$ Oe, as susceptibilidades medidas nas regiões denotadas por (A) e (C) são reversíveis.

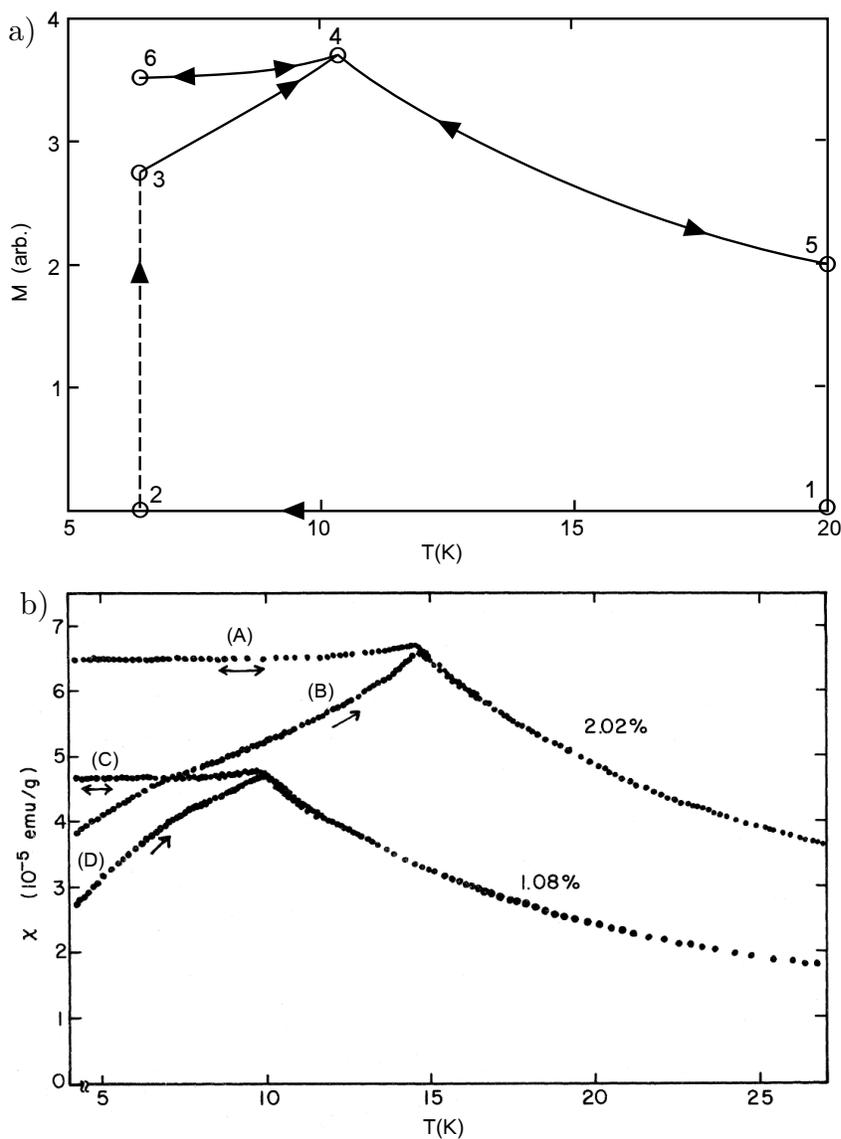


Figura 1.7: a) Ciclos de medida da magnetização em função da temperatura do composto AgMn (0.26%) sob a ação de um campo magnético de 6 Oe (adaptado de (CHAMBERLIN et al., 1982)). (1 → 2 → 3 → 4 → 5) é o ciclo ZFC e (5 → 4 → 6 → 4 → 5) é o ciclo FC. (b) Susceptibilidade magnética em função da temperatura do material CuMn com concentrações de Mn a 1.08% e 2.02%. Adaptado de (NAGATA; KEESOM; HARRISON, 1979).

Outra característica de sistemas magnéticos que apresentam o comportamento vidro de spin é um máximo arredondado do calor específico magnético. Os resultados para $C_V(T)$, apresentados na figura 1.8, mostram um máximo arredondado acima da

T_f para o composto CuMn em diferentes concentrações (WENGER; KEESOM, 1976). Nestes resultados, a T_f é indicada por uma seta e foi obtida através do comportamento da susceptibilidade magnética, conforme descrito anteriormente. A ausência de uma divergência no calor específico, como ocorre em ferromagnetos e antiferromagnetos, mostra que não deve haver uma mudança significativa no comportamento da energia interna do sistema, quando uma transição entre as fases paramagnética e vidro de spin ocorre. Particularmente, este resultado para $C_V(T)$ é motivo de uma extensa discussão a respeito da natureza do comportamento vidro de spin, uma vez que a ausência de mudança abrupta do calor específico na T_f poderia indicar a ausência de uma transição de fase abrupta (FISCHER; HERTZ, 1993) no sistema.

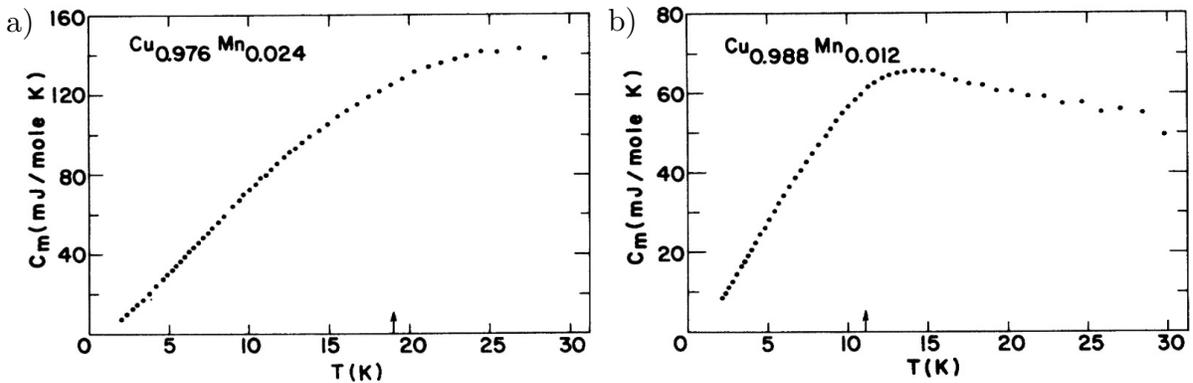


Figura 1.8: Calor específico magnético em função da temperatura, com a T_f indicada pela seta, para os materiais (a) $\text{Cu}_{0,976}\text{Mn}_{0,024}$ e (b) $\text{Cu}_{0,988}\text{Mn}_{0,012}$. Adaptado de (WENGER; KEESOM, 1976).

Vidros de spin também são caracterizados por um tempo de relaxação muito maior do que sistemas que apresentam ordens convencionais. Este tempo de relaxação, pode variar entre 10^{-13} s até 10^{-6} s (FISCHER; HERTZ, 1993). Em geral, tempos de relaxação da ordem de 10^{-13} s são associados a sistemas que apresentam vidro de spin canônico, no qual a interação desordenada ocorre entre spins canônicos, sem o desenvolvimento de correlações de curto alcance dentro da fase vidro de spin. Por outro lado, há sistemas em que uma grande concentração de momentos magnéticos leva a formação de aglomerados, ou clusters de spins, nos quais há grande probabilidade do desenvolvimento de correlações de curto alcance. Estes clusters podem então interagir entre si e, em baixas temperaturas, uma fase vidro de spin com clusters pode ser encontrada. Vidros de spin com clusters costumam ter um tempo de relaxação da ordem de 10^{-7} s, o que é significativamente maior do que o esperado para sistemas com vidro de spin canônico. Em sistemas com vidro de spin com clusters a magnetização para $T < T_f$ é claramente dependente da temperatura no processo FC. Vidros de spin canônicos, no entanto, são caracterizados por uma curva de magnetização FC praticamente independente da temperatura quando

$T < T_f$, como mostram os resultados na figura 1.7. A seguir apresentamos resultados recentes de sistemas que apresentam a fase vidro de spin com clusters e outros sistemas em que correlações de curto alcance são relevantes para o comportamento magnético.

1.3.3 Competição entre vidro de spin e ferromagnetismo e/ou antiferromagnetismo

Em muitos sistemas magnéticos a presença de interações de curto alcance e interações desordenadas leva o sistema a uma competição entre a fase vidro de spin e ordens convencionais. Nestes sistemas, fenômenos ainda mais interessantes podem ser observados, como reentrâncias ou fases mistas, em que o material apresenta características de duas fases simultaneamente. A seguir, apresentamos os resultados experimentais de duas ligas, nas quais as competições entre a fase vidro de spin e ferromagnetismo ou antiferromagnetismo pode ser observado.

1.3.3.1 Vidro de spin com clusters e correlações ferromagnéticas em $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$

Muitos esforços experimentais têm sido dedicados com o intuito de compreender o comportamento do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ (SOLDEVILLA et al., 2000; ESPESO et al., ; MARCANO et al., 2005, 2006, 2007a, 2007b; MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). Neste composto, a competição entre as fases antiferromagnética, ferromagnética e vidro de spin é acompanhada do efeito Kondo, tornando este sistema de particular interesse científico. Embora o estudo deste material tenha avançado consideravelmente na última década, alguns aspectos ainda não foram totalmente compreendidos.

O diagrama de fase da temperatura em função de x , apresentado na figura 1.9, descreve o entendimento atual do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$. A temperatura de Néel e a temperatura de congelamento são indicadas por quadrados vazios e preenchidos, respectivamente. No limite em que o material é CeCu ($x = 1$) o comportamento antiferromagnético é indicado pela T_N . Conforme a substituição de Cu por Ni ocorre, a T_N é reduzida até $x \approx 0.8$. Para valores maiores de x , o sistema deixa de apresentar a ordem AF. É importante destacar que acima da T_N há uma região caracterizada por um ordenamento de curto alcance, indicado pela cor verde no diagrama de fase. Para $0.2 < x < 0.8$ o material apresenta o comportamento VS com a formação de clusters, indicado pela T_f , determinada pelo máximo da susceptibilidade magnética, (MARCANO et al., 2007a). Acima da T_f um estado magnético intermediário é encontrado, com grandes flutuações e formação de pequenos clusters. Este estado intermediário é indicado pela cor amarela

no diagrama de fase. Na região $0.3 \leq x \leq 0.7$, o material apresenta uma fase vidro de spin com clusters que, conforme a temperatura diminui, evolui para um estado com correlações ferromagnéticas de longo alcance. Dentro da fase VS, a mudança da cor laranja para a vermelha indica a passagem de um regime de correlações de curto alcance para um regime de correlações de longo alcance. Conforme $x \rightarrow 0$, o efeito Kondo torna-se mais relevante e as correlações de longo alcance desaparecem para $x \leq 0.2$. Na região $0.1 \leq x \leq 0.2$ apenas a fase vidro de spin com clusters é encontrada. A região com $x < 0.1$ ainda carece de estudos mais aprofundados. Além disso, uma mudança entre as estruturas ortorrômbica FeB e ortorrômbica CrB é indicada pela linha tracejada na figura 1.9.

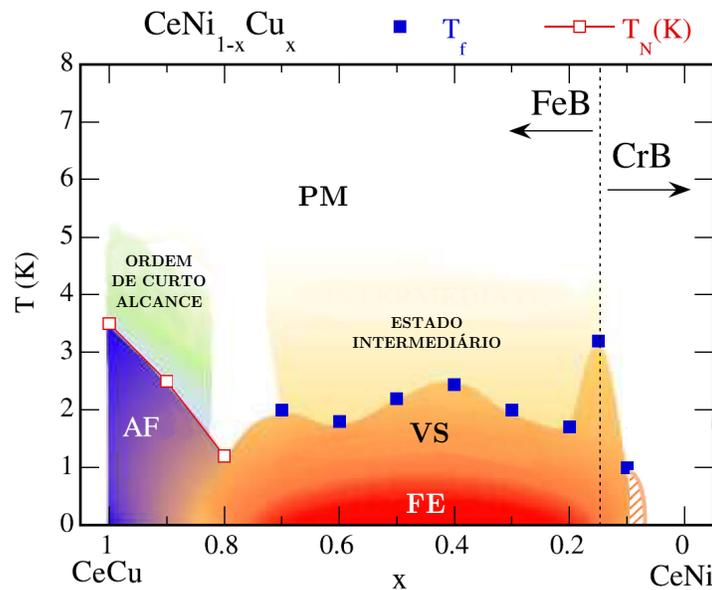


Figura 1.9: Diagrama da fases do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ adaptado de (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). T_N e T_f são indicadas por quadrados vazios e preenchidos, respectivamente. A cor verde indica uma região com uma ordem de curto alcance acima da T_N . A cor amarela indica um regime magnético intermediário, caracterizado pela formação dinâmica de clusters. Abaixo da T_f , a mudança da cor laranja para a cor vermelha indica a evolução do sistema do estado vidro de spin com clusters para um cenário com correlações ferromagnéticas de longo alcance dentro dos clusters.

Nesta dissertação, a região em que $0.5 \leq x \leq 1$ é de particular interesse, pois é nesta região que aparentemente o efeito Kondo não afeta de forma significativa o comportamento do material. Os dados experimentais indicam que para estas concentrações de cobre o sistema apresenta uma competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas que podem levar o sistema a um estado VS. Além disso, o desenvolvimento de correlações ferromagnéticas de longo alcance para baixas temperaturas, sem a indicação de uma temperatura de Curie, tornam ainda mais intrigante o comportamento magnético do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$.

Em particular, o papel do efeito Kondo neste material já foi investigado em diversos trabalhos teóricos (MAGALHÃES et al., 2002; MAGALHAES et al., 2006; MAGALHAES; ZIMMER; COQBLIN, 2010, 2011). No entanto, a presença de correlações ferromagnéticas de longo alcance, abaixo da T_f , como ocorre para $0.3 \leq x \leq 0.7$, ainda carece de uma explicação mais consistente. Outro fenômeno interessante ocorre na região em que $0.5 \leq x \leq 1$, na qual o comportamento VS aparentemente não ocorre enquanto as interações antiferromagnéticas prevalecem no sistema. Portanto, um estudo do efeito de correlações ferromagnéticas e antiferromagnéticas no estabelecimento da fase VS com clusters poderia ser útil no entendimento do composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$.

1.3.3.2 Vidro de spin induzido pelo tamanho de nanopartículas de TbCu_2

O composto TbCu_2 no estado cristalino passa por uma transição de fase $\text{PM} \rightarrow \text{AF}$ em $T_N = 48$ K, apresentando uma fase antiferromagnética colinear⁸ (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). No estado cristalino, nenhum comportamento vidro de spin é apresentado, no entanto, ao reduzir o material a partículas com aproximadamente 9 nm através de um processo de moagem, o sistema apresenta um comportamento antiferromagnético com uma transição vidro de spin a baixas temperaturas.

Os resultados para a susceptibilidade magnética das nanopartículas de TbCu_2 (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013) mostram uma transição $\text{PM} \rightarrow \text{AF}$ em $T_N = 46$ K, marcada por um máximo arredondado na susceptibilidade magnética. Conforme a temperatura é reduzida, os resultados da susceptibilidade magnética, através dos processos FC e ZFC, mostram irreversibilidade para $T \lesssim 40$ K. Um novo máximo da susceptibilidade magnética, agora dependente da frequência do campo magnético externo, permite localizar a $T_f \approx 9$ K.

O comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2 pode, em uma primeira abordagem, ser atribuído aos spins descompensados na superfície das partículas (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). Neste sistema, a redução no tamanho das partículas pode introduzir uma situação em que a fase vidro de spin é estabelecida em baixas temperaturas. Com isso, a presença de momentos magnéticos descompensados e o tamanho das nanopartículas podem cumprir um papel fundamental no estabelecimento da fase vidro de spin neste sistema.

⁸Em sistemas bidimensionais, a fase antiferromagnética colinear é caracterizada por linhas de spins alinhados, que se antialinham com os spins das linhas mais próximas. Em sistemas tridimensionais, como é o caso do TbCu_2 , a fase é caracterizada pelo alinhamento dos spins em um dado plano do sistema e um antialinhamento com spins que pertencem aos planos vizinhos.

1.3.4 Modelos teóricos para sistemas magnéticos desordenados

A seguir, descrevemos algumas das principais abordagens teóricas para sistemas magnéticos desordenados que apresentam a fase vidro de spin. Inicialmente, apresentamos brevemente o modelo de Sherrington e Kirkpatrick (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975), bem como sua abordagem com clusters, proposta por Soukoulis (SOUKOULIS; LEVIN, 1977, 1978; SOUKOULIS, 1978). Por fim, apresentamos em mais detalhes a abordagem de van-Hemmen (HEMMEN, 1982, 1982) para vidros de spin.

1.3.4.1 O modelo de Sherrington-Kirkpatrick

Edwards e Anderson propuseram um modelo teórico buscando descrever o comportamento magnético de vidros de spin (EDWARDS; ANDERSON, 1975). Nesta abordagem, são consideradas interações de troca desordenadas e dependentes da distância entre os momentos magnéticos (FISCHER; HERTZ, 1993). Mais tarde, Sherrington e Kirkpatrick apresentaram uma versão solúvel do modelo de Edwards e Anderson, considerando interações de longo alcance entre spins de Ising (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975; KIRKPATRICK; SHERRINGTON, 1978). O modelo Sherrington-Kirkpatrick (SK) (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975) é descrito pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (1.32)$$

onde σ_i são spins de Ising e as interações de troca J_{ij} são representadas por variáveis aleatórias independentes, que seguem uma distribuição gaussiana dada por

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}J} e^{-\frac{J_{ij}^2}{2J^2}}. \quad (1.33)$$

É preciso obter uma expressão para a energia livre média, realizando uma média sobre as configurações associadas à interação de troca J_{ij} . Portanto, a energia livre média é dada por

$$\langle g \rangle_c = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \langle \ln Z \rangle_c, \quad (1.34)$$

onde $\langle \dots \rangle_c$ denota a média configuracional. Nesta abordagem, reduz-se o problema de muitos corpos a um problema efetivo de um único sítio. A dificuldade matemática reside, portanto, no cálculo da média sobre J_{ij} . Utilizando a identidade

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{x^n - 1}{n}, \quad (1.35)$$

podemos obter

$$\langle \ln Z \rangle_c = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{\langle Z^n \rangle_c - 1}{n}, \quad (1.36)$$

onde Z^n é a função de partição replicada, definida por

$$Z^n = \prod_{\alpha=1}^n Z_\alpha = Z_1 Z_2 Z_3 \cdots Z_n, \quad (1.37)$$

onde α rotula as n réplicas idênticas e não-interagentes do sistema. Nesta abordagem n é inteiro e positivo, sendo tomado o limite $n \rightarrow 0$ na parte final dos cálculos. A utilização de réplicas permite o cálculo da média configuracional, permitindo obter $\langle F \rangle_c$ no modelo SK, mas leva a uma solução instável dentro da fase VS. Esta instabilidade compromete os resultados termodinâmicos obtidos com o modelo SK, levando, por exemplo, a uma entropia negativa (FISCHER; HERTZ, 1993), exceto para a abordagem com infinitos passos de quebra de simetria de réplicas.

1.3.4.2 A abordagem com clusters para o modelo SK

Como discutido na seção 1.3.2, a transição da fase paramagnética para a vidro de spin pode ser determinada pelo máximo na susceptibilidade magnética, mas não pelo comportamento do calor específico magnético, já que C_V apresenta apenas um máximo arredondado que não coincide com a T_f . No entanto, a abordagem de campo-médio com desordem, conforme proposto no modelo SK (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975), não leva a resultados para C_V condizentes com os experimentais. No modelo SK, que considera um sítio sob a ação de um campo efetivo, os resultados mostram um máximo no calor específico, com uma mudança abrupta de comportamento, exatamente na T_f . Nesta abordagem, o comportamento da susceptibilidade magnética e do calor específico são muito semelhantes, mostrando discordância com os resultados experimentais para vidros de spin.

Com o objetivo de eliminar esta discrepância entre os resultados experimentais e os obtidos com o modelo SK canônico, uma abordagem considerando clusters de spins foi proposta (SOUKOULIS; LEVIN, 1977, 1978; SOUKOULIS, 1978). Nesta abordagem inicial, clusters com até seis sítios de spins interagentes são utilizados (SOUKOULIS, 1978). As interações entre spins do cluster podem ser ferromagnéticas ou antiferromagnéticas. O procedimento matemático para o cálculo da energia livre segue um procedimento semelhante ao utilizado no modelo SK canônico, incluindo o uso de réplicas. Os resultados obtidos (SOUKOULIS, 1978) mostram a formação de um máximo arredondado no calor

específico quando as interações intracluster são antiferromagnéticas. A mudança de comportamento em C_V na T_f torna-se mais sutil conforme n_s aumenta. No caso em que as interações intracluster são ferromagnéticas o calor específico não mostra arredondamento para $n_s = 6$ (SOUKOULIS, 1978), mas uma melhora é obtida para $n_s = 12$ (LEVIN; SOUKOULIS; GREY, 1979).

A abordagem com clusters para o modelo SK permite uma melhora significativa nos resultados para o calor específico, sem prejudicar os resultados obtidos para a susceptibilidade magnética. No entanto, é importante ressaltar que as interações de curto alcance são consideradas apenas entre spins do mesmo cluster e uma abordagem com interações FE e AF de curto alcance entre spins de clusters distintos não foi considerada.

1.3.4.3 O modelo de van Hemmen

Uma abordagem alternativa do comportamento de vidros de spin pode ser realizada utilizando um modelo em que a desordem é tratada sem a abordagem de réplicas (HEMMEN, 1982, 1982). Neste modelo, chamado de modelo de van Hemmen (vH), o hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -J_0 \sum_{i,j}^N \sigma_i \sigma_j - \sum_{i,j}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (1.38)$$

no qual J_0 é a interação ferromagnética entre primeiros vizinhos e J_{ij} é a interação desordenada, definida como

$$J_{ij} = (J/N)(\xi_i \eta_j + \xi_j \eta_i). \quad (1.39)$$

onde ξ e η são variáveis aleatórias independentes, que seguem distribuições idênticas, com média zero e variância um. A função de partição para uma dada distribuição de ξ e η é dada por

$$Z(\xi, \eta) = \text{Tr} \exp \left(-\beta \left[H_0 - \sum_{i,j}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j \right] \right), \quad (1.40)$$

onde definimos $H_0 = -J_0 \sum_{i,j}^N \sigma_i \sigma_j$ e focamos no tratamento da desordem. O primeiro passo para realizar este tratamento analítico é explicitar a interação desordenada de vH, portanto,

$$Z(\xi, \eta) = \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left(\frac{\beta J}{N} \sum_{i,j} [\xi_i \eta_j \sigma_i \sigma_j + \xi_j \eta_i \sigma_i \sigma_j] \right). \quad (1.41)$$

A dificuldade matemática reside em resolver o somatório sobre todos os sítios, para isso, vamos reescrever a somatória acima, utilizando o fato de que:

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \xi_i \sigma_i + \sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 &= \left(\sum_i \xi_i \sigma_i \right)^2 + \left(\sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 + 2 \sum_{i<j} \xi_i \eta_j \sigma_i \sigma_j + \\ &+ 2 \sum_{i<j} \xi_j \eta_i \sigma_i \sigma_j + 2 \sum_i \xi_i \eta_i \sigma_i^2, \end{aligned} \quad (1.42)$$

portanto,

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} (\xi_i \eta_j + \xi_j \eta_i) \sigma_i \sigma_j &= \frac{1}{2} \left(\sum_i \xi_i \sigma_i + \sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_i \xi_i \sigma_i \right)^2 - \\ &- \frac{1}{2} \left(\sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 - \sum_i \xi_i \eta_i \sigma_i^2 \end{aligned} \quad (1.43)$$

Substituindo este resultado na equação 1.41, temos que,

$$\begin{aligned} Z(\xi, \eta) = \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left[\frac{\beta J}{N} \left(\frac{1}{2} \left(\sum_i (\xi_i + \eta_i) \sigma_i \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_i \xi_i \sigma_i \right)^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \left(\sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 - \sum_i \xi_i \eta_i \sigma_i^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Neste ponto, vale observar que o último termo dentro da exponencial será da ordem de N e os demais termos serão da ordem de N^2 . No limite termodinâmico, este termo da ordem de N perde importância, sendo eliminado da expressão. Portanto, a função de partição pode ser escrita na seguinte forma

$$\begin{aligned} Z(\xi, \eta) = \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\left(\sum_i (\xi_i + \eta_i) \sigma_i \right)^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\sum_i \xi_i \sigma_i \right)^2 - \left(\sum_i \eta_i \sigma_i \right)^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Convém utilizar a transformação de Hubbard-Stratonovich (STRATONOVICH, 1958; HUBBARD, 1959), a qual implica que

$$\exp(\lambda a^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \exp \left[\frac{-z^2}{2} + a\sqrt{2\lambda}z \right] dz \quad (1.46)$$

onde z é um campo introduzido na transformação. Para a equação 1.45, introduziremos campos Q_1 , Q_2 e Q_3 , um para cada transformação de Hubbard-Stratonovich. Com isso, a função de partição torna-se

$$Z(\xi, \eta) = \int \frac{dQ_1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{dQ_2}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{dQ_3}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{Q_1^2}{2} - \frac{Q_2^2}{2} - \frac{Q_3^2}{2}\right) \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp\left(\sum_i (\xi_i + \eta_i) \sigma_i \sqrt{\frac{\beta J}{N}} Q_3 - \sum_i \xi_i \sigma_i \sqrt{\frac{-\beta J}{N}} Q_2 - \sum_i \eta_i \sigma_i \sqrt{\frac{-\beta J}{N}} Q_1\right). \quad (1.47)$$

Propomos uma troca de variáveis,

$$\begin{aligned} Q_1 &= i\sqrt{\beta J N} q_1 \\ Q_2 &= i\sqrt{\beta J N} q_2 \\ Q_3 &= \sqrt{\beta J N} q_3 \end{aligned}$$

e reescrevemos a última equação

$$Z(\xi, \eta) = \int \frac{i\sqrt{\beta J N} dq_1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{i\sqrt{\beta J N} dq_2}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\sqrt{\beta J N} dq_3}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{\beta J N}{2} [q_1^2 + q_2^2 - q_3^2]\right) \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp\left(\beta J \left[\sum_i (\xi_i + \eta_i) \sigma_i q_3 - \sum_i \xi_i \sigma_i q_2 - \sum_i \eta_i \sigma_i q_1\right]\right). \quad (1.48)$$

Vamos agora reescrever a equação acima, de forma que possamos utilizar o método do ponto de sela na solução desta integral no limite em que $N \rightarrow \infty$. Para isso, utilizamos a relação

$$\begin{aligned} e^{kA} e^B &= e^{kA+B} = e^{k(A+\frac{B}{k})} = \exp(k(A + \ln e^{\frac{B}{k}})) = \exp(k(A + \ln(e^B)^{1/k})) \\ &= \exp\left(k\left(A + \frac{\ln(e^B)}{k}\right)\right), \end{aligned} \quad (1.49)$$

e rearranjamos o termo da somatória, considerando que

$$\sum_i (\xi_i + \eta_i) \sigma_i q_3 - \sum_i \xi_i \sigma_i q_2 - \sum_i \eta_i \sigma_i q_1 = \sum_i \xi_i \sigma_i (q_3 - q_2) - \sum_i \eta_i \sigma_i (q_3 - q_1). \quad (1.50)$$

Com isso, temos que

$$Z(\xi, \eta) = \int \frac{i\sqrt{\beta J N} dq_1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{i\sqrt{\beta J N} dq_2}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\sqrt{\beta J N} dq_3}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-N \left[\frac{\beta J}{2} (q_1^2 + q_2^2 - q_3^2) - \frac{1}{N} \ln \text{Tr} \exp \left(-\beta H_0 + \beta J \left[\sum_i \xi_i \sigma_i (q_3 - q_2) + \sum_i \eta_i \sigma_i (q_3 - q_1) \right] \right) \right] \right) \quad (1.51)$$

e é possível, no limite em que $N \rightarrow \infty$, utilizar o método do ponto de sela para obter

$$Z(\xi, \eta) = \exp \left(-N \left[\frac{\beta J}{2} (q_1^2 + q_2^2 - q_3^2) - \frac{1}{N} \ln \text{Tr} \exp (-\beta H_0 + \beta J \left[\sum_i \xi_i \sigma_i (q_3 - q_2) + \sum_i \eta_i \sigma_i (q_3 - q_1) \right]) \right] \right). \quad (1.52)$$

Podemos utilizar a equação $\partial g / \partial q_i = 0$ para obter a expressão para os parâmetros q_1 , q_2 e q_3 que minimizam a energia livre do sistema. Com isso,

$$q_1 = \frac{1}{N} \left\langle \frac{\text{Tr} \eta \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (1.53)$$

$$q_2 = \frac{1}{N} \left\langle \frac{\text{Tr} \xi \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (1.54)$$

e

$$q_3 = \frac{1}{N} \left\langle \frac{\text{Tr} (\eta + \xi) \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (1.55)$$

onde

$$\mathcal{H}_{ef} = H_0 - J(\eta + \xi) \sigma_i q \quad (1.56)$$

é o hamiltoniano efetivo e $q \equiv q_1 = q_2 = q_3/2$ e $\langle \dots \rangle_{\xi, \eta}$ representa a média configuracional sobre as variáveis aleatórias ξ e η . Nesta abordagem, q é o parâmetro de ordem vidro de spin, que assume valor não-nulo quando o sistema encontra-se na fase VS.

Utilizando a relação entre q e os campos q_1 , q_2 e q_3 , temos que a energia livre é dada por

$$g = \langle g(\xi, \eta) \rangle_{\xi, \eta} = -\frac{1}{\beta N} \langle \ln Z \rangle_{\xi, \eta} = Jq^2 - \frac{1}{N} \langle \ln \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}} \rangle_{\xi, \eta}. \quad (1.57)$$

Como mencionado anteriormente, a média da distribuição destas variáveis aleatórias deve ser zero. Isso significa que é preciso utilizar uma distribuição simétrica para calcular a média configuracional.

Embora tenhamos aproximado uma solução que envolva as interações desordena-

das, ainda restam as interações de curto alcance do modelo proposto na equação 1.38. No trabalho inicial de van Hemmen (HEMMEN, 1982, 1982), as interações ferromagnéticas são consideradas dentro de uma abordagem de campo médio usual, bastante semelhante à apresentada na seção 1.2.1. No próximo capítulo, propomos uma abordagem das interações de curto alcance no modelo de van Hemmen através da teoria de campo médio com clusters correlacionados.

2 TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS CORRELACIONADOS PARA SISTEMAS DESORDENADOS

Neste capítulo, propomos a abordagem das interações de curto alcance em sistemas magnéticos desordenados dentro da teoria de campo médio com clusters correlacionados. Optamos por utilizar a interação desordenada proposta no modelo de van Hemmen, uma vez que o tratamento analítico deste tipo de desordem dispensa a abordagem com réplicas. A abordagem do modelo Sherrington-Kirkpatrick exigiria uma versão com réplicas da teoria de campo médio com clusters correlacionados, a qual ainda não foi proposta na literatura. Além disso, a instabilidade das réplicas acarreta em perda de informações termodinâmicas dentro da fase VS. Isso implicaria em uma baixa confiabilidade nos resultados obtidos para alguns observáveis, como por exemplo as correlações spin-spin, as quais são muito relevantes para este trabalho.

Na seção 2.1, detalhamos a aplicação da TCMCC em sistemas desordenados com interações ferromagnéticas de curto alcance. Na seção 2.2 é descrita a aplicação da TCMCC em sistemas com interações antiferromagnéticas de curto alcance e com interações desordenadas entre clusters. Na seção 2.3, propomos uma adaptação da TCMCC a clusters maiores que os utilizados na aplicação original do método (YAMAMOTO, 2009).

2.1 Sistemas ferromagnéticos com desordem

Nesta seção, descrevemos a aplicação da TCMCC ao modelo de van Hemmen com interações ferromagnéticas de curto alcance. Para isso, consideramos um modelo com interações desordenadas do tipo van Hemmen entre clusters com n_s sítios. O hamiltoniano deste sistema é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\nu\lambda}^{N_{cl}} \sum_{ij}^{n_s} J_{ij}^{\nu\lambda} \sigma_{\nu_i} \sigma_{\lambda_j} - \sum_{\nu}^{N_{cl}} \sum_{i,j}^{n_s} J_{ij}^{\nu} \sigma_{\nu_i} \sigma_{\nu_j}, \quad (2.1)$$

onde $\sigma_{\nu_i} = \pm 1$ é o spin do sítio i do cluster ν e N_{cl} é o número de clusters na rede. O primeiro e segundo termo correspondem às interações intercluster e intracluster, respectivamente. As interações intracluster são de curto alcance $J_{ij}^{\nu} = J_0$, enquanto as intercluster $J_{ij}^{\nu\lambda}$ são de dois tipos: uma desordenada entre todos os pares de clusters ($J^{\nu\lambda}$) e uma de curto alcance entre spins vizinhos de clusters distintos (J_0).

O modelo resultante pode ser expresso como

$$\mathcal{H} = - \sum_{\nu\lambda}^{N_{cl}} J^{\nu\lambda} S_\nu S_\lambda - \sum_{(\nu_i, \lambda_j)} J_0 \sigma_{\nu_i} \sigma_{\lambda_j} - \sum_{\nu}^{N_{cl}} J_0 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_{\nu_i} \sigma_{\nu_j} \quad (2.2)$$

onde (\dots) representa a soma sobre primeiros vizinhos e $S_\nu = \sum_i \sigma_{\nu_i}$ é o momento magnético total do cluster ν . Isso significa que a desordem atua sobre o momento magnético total de clusters diferentes. Esta desordem intercluster é dada pela interação de van Hemmen (HEMMEN; ENTER; CANISIUS, 1983): $J^{\nu\lambda} = \frac{J}{N_{cl} n_s} (\xi_\nu \eta_\lambda + \xi_\lambda \eta_\nu)$, onde ξ_ν e η_λ são variáveis aleatórias independentes que seguem distribuições gaussianas idênticas com variância um. Portanto, podemos associar J com a intensidade da desordem nas interações entre clusters.

Neste ponto, podemos identificar semelhanças entre a abordagem com clusters e a abordagem com spins canônicos, proposta por van Hemmen (HEMMEN, 1982, 1982). Temos que $J^{\nu\lambda}$ é equivalente a J_{ij} e o momento magnético do cluster S_ν é equivalente ao momento magnético por sítio σ_i da abordagem original. Além disso, se considerarmos que

$$H_0 = - \sum_{(\nu_i, \lambda_j)} J_0 \sigma_{\nu_i} \sigma_{\lambda_j} - \sum_{\nu}^{N_{cl}} J_0 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_{\nu_i} \sigma_{\nu_j},$$

podemos utilizar o mesmo procedimento analítico realizado na seção 1.3.4.3, chegando ao hamiltoniano efetivo,

$$\mathcal{H}_{ef} = -J \sum_{\nu}^{N_{cl}} \sum_{i \in \nu}^{n_s} (\eta_\nu + \xi_\nu) \sigma_i q - \sum_{(\nu_i, \lambda_j)} J_0 \sigma_{\nu_i} \sigma_{\lambda_j} - \sum_{\nu}^{N_{cl}} J_0 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_{\nu_i} \sigma_{\nu_j}. \quad (2.3)$$

Ainda restam as interações de curto alcance entre clusters, que serão tratadas no formalismo da teoria de campo médio com clusters correlacionados. Com isso, obtemos um hamiltoniano efetivo

$$\mathcal{H}_{ef} = -J(\xi + \eta)q \sum_{i \in \nu} \sigma_i - J_0 \sum_{(i,j) \in \nu}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i \in \nu} h_{ef}^i \sigma_i, \quad (2.4)$$

onde $n_s = 4$ e $h_{ef}^i = J_0(m^{\sigma_i \sigma_j} + m^{\sigma_i \sigma_k})$. Nesta abordagem desordenada, os campos médios são dados pela expressão

$$m^{ss'} = \langle \langle \sigma_{3'} \rangle \rangle_{\xi, \eta} |_{s=\pm 1, s'=\pm 1} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{3'} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.5)$$

onde $\langle \dots \rangle_{\xi, \eta}$ denota a média configuracional. O hamiltoniano do cluster ν' é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{ef} = & -J(\xi + \eta)q \sum_{i \in \nu'} \sigma_i - J_0 \sum_{(i,j) \in \nu'} \sigma_i \sigma_j - \sum_{\substack{i \in \nu' \\ \{i\} \neq \{3', 4'\}}} h_{ef}^i \sigma_i - \\ & -J_0 [\sigma_{3'} (m^{\sigma_{3'} \sigma_{1'}} + s) + \sigma_{4'} (m^{\sigma_{4'} \sigma_{2'}} + s')], \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde foram consideradas as configurações dos spins nos sítios 1 e 2 (s e s') do cluster ν . Portanto, a obtenção dos campos médios é realizada seguindo o procedimento descrito na seção 1.2.3, com a única diferença que é necessário realizar o cálculo da média configuracional para obtenção dos campos. O parâmetro de ordem vidro de spin é dado por

$$q = \frac{1}{n_s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx e^{-x^2/2} \text{Tr} \frac{\sqrt{2}x}{2} S_{\nu} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{\sqrt{2\pi} \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}, \quad (2.7)$$

onde a média configuracional sobre as distribuições de probabilidades gaussianas ξ e η foi expressa através da integral sobre x . Após resolver auto-consistentemente as equações 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7 é possível calcular a magnetização por sítio

$$m = \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \sum_{i \in \nu} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (2.8)$$

e obter os demais observáveis de interesse.

2.2 Sistemas antiferromagnéticos com desordem

A aplicação da TCMCC a sistemas antiferromagnéticos exige que a rede seja dividida em duas sub-redes interpenetradas, como descrito na figura 2.1. A divisão em sub-redes é necessária devido ao estado de ordenamento antiferromagnético, que é caracterizado por primeiros vizinhos alinhados em sentidos opostos. Para que os campos médios satisfaçam o estado antiferromagnético é preciso diferenciá-los, levando em consideração as sub-redes. Portanto, reescrevemos o hamiltoniano efetivo do sistema:

$$\mathcal{H}_{ef}^{AF} = - \sum_{(i,j) \in \nu} J_0 \sigma_i^p \sigma_j^{p'} - \sum_p \sum_{i \in \nu, p} (J(\xi + \eta)q + h_{ef}^{p,i}) \sigma_i^p, \quad (2.9)$$

onde $p = A$ ou B ($p' = B$ ou A) indicam a sub-rede.

O campo efetivo $h_{ef}^{p,i} = J_0 (m_p^{\sigma_i^p \sigma_j^{p'}} + m_p^{\sigma_i^p \sigma_k^{p'}})$ atuando sobre o sítio i da sub-rede p depende do estado do sítio i e dos seus vizinhos j e k do mesmo cluster. Porém, é importante ressaltar que os sítios j e k pertencem à sub-rede p' . Na abordagem da

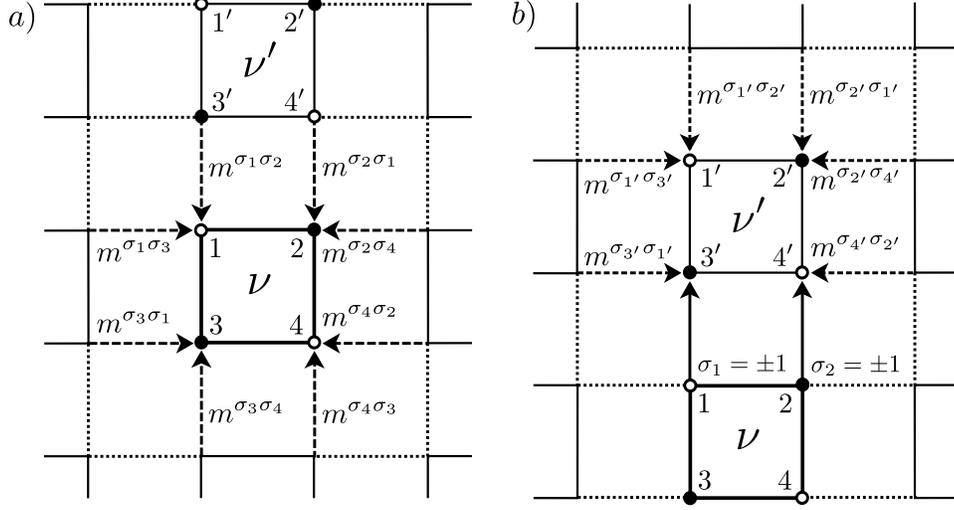


Figura 2.1: Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada dividida em sub-redes A (○) e B (●). As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 .

TCMCC para a rede quadrada com interações antiferromagnéticas existem 8 possíveis campos médios (4 para cada sub-rede): $m_A^{\sigma_i^A \sigma_j^B}$ and $m_B^{\sigma_j^B \sigma_i^A}$. No entanto, na ausência de um campo magnético externo, podemos explorar a simetria entre os campos que atuam em sub-redes distintas buscando reduzir o número de campos médios independentes: $m_p^{ss'} = -m_{p'}^{\bar{s}\bar{s}'}$, onde $s = -\bar{s}$ e $s' = -\bar{s}'$ (por exemplo, $m_A^{+-} = -m_B^{-+}$). Isso significa que somente 4 campos médios precisam ser obtidos, assim como no caso ferromagnético. Os campos médios são dados por

$$m_A^{ss'} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{3'}^B e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}^{AF}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}^{AF}}} \right\rangle_{\xi, \eta} = -m_B^{\bar{s}\bar{s}'} \quad (2.10)$$

onde o hamiltoniano do cluster ν' é dado por

$$\mathcal{H}_{ef}^{AF} = - \sum_{(i,j) \in \nu'} J_0 \sigma_i^p \sigma_j^{p'} - \sum_p \left[J(\xi + \eta) q \sum_{i \in \nu', p} \sigma_i^p + \sum_{\substack{i \in \nu', p \\ i \neq 3', 4'}} h_{ef}^{p,i} \sigma_i^p \right] - J_0 \left[\left(m_B^{\sigma_{3'}^B \sigma_{1'}^A} + s \right) \sigma_{3'}^B + \left(m_A^{\sigma_{4'}^A \sigma_{2'}^B} + s' \right) \sigma_{4'}^A \right]. \quad (2.11)$$

Os campos médios obtidos para o caso antiferromagnético são apresentados na figura 2.2, na qual é possível perceber a relação entre os campos ($m_p^{ss'} = -m_{p'}^{\bar{s}\bar{s}'}$) que

atuam sobre sítios localizados em diferentes sub-redes. É importante ressaltar que todos os campos que atuam em uma dada sub-rede tendem ao mesmo valor conforme $T \rightarrow 0$. Os campos que atuam na sub-rede p tem valor -1 quando $T = 0$, como mostram os resultados na figura 2.2. Por outro lado, os campos que atuam na sub-rede p' tem valor $+1$ quando $T = 0$. Isso mostra que os campos médios dão uma contribuição energética diferente em cada sub-rede. Essa contribuição energética vai definir, junto das interações intracluster, o alinhamento dos spins no estado fundamental. Para exemplificar, este conjunto de campos médios apresentado na figura 2.2, favorece um estado fundamental $+1$ dos spins na sub-rede p e um estado fundamental -1 dos spins na sub-rede p' .

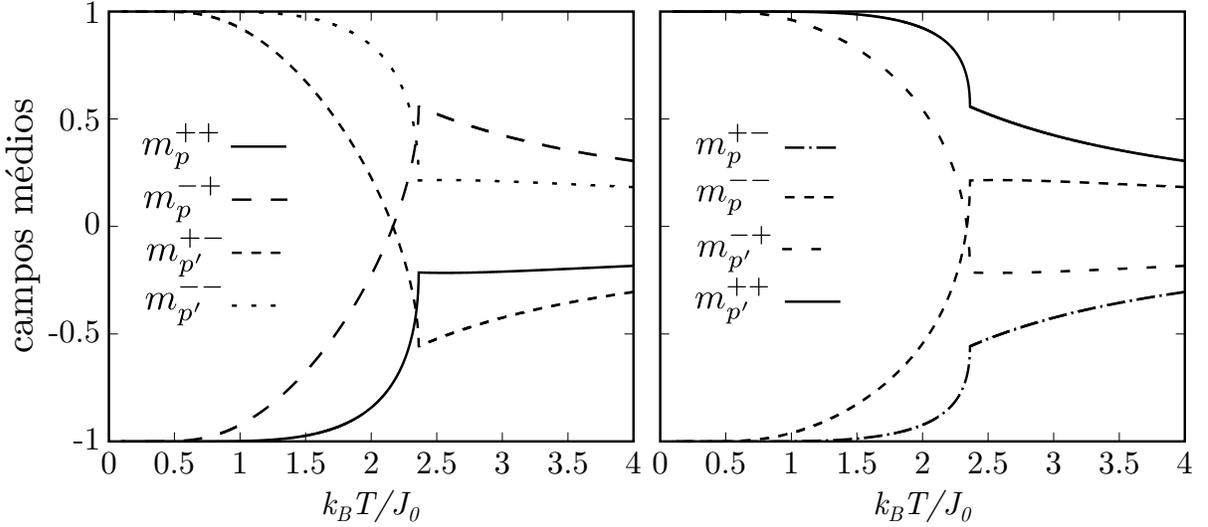


Figura 2.2: Campos médios obtidos para a rede quadrada com $n_s = 4$ e interações antiferromagnéticas.

Os campos efetivos para o caso AF são obtidos calculando auto-consistentemente as equações 2.7, 2.10 e 2.11, onde o hamiltoniano efetivo do cluster ν (equação 2.9) é utilizado para obter o parâmetro de ordem VS (equação 2.7). Após obter os campos efetivos, o problema efetivo de um único cluster (equação 2.9) é resolvido e os demais observáveis podem ser calculados. O parâmetro de ordem AF é dado pela magnetização de sub-redes,

$$m_s = 2|m_p - m_{p'}|/n_s, \quad (2.12)$$

sendo

$$m_p = \left\langle \frac{\text{Tr} \sum_i \sigma_i^p e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}^{AF}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{ef}^{AF}}} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.13)$$

2.3 Teoria de campo médio com clusters correlacionados adaptada

Embora a TCMCC original apresente grande precisão com um custo computacional pequeno, envolvendo o cálculo de 4 parâmetros auto-consistentes no caso sem desordem, o aumento do número de spins nos clusters leva a um aumento considerável do custo computacional. Para exemplificar, uma rede dividida em clusters com 16 sítios demanda o cálculo de 32 campos médios. No entanto, o aumento do número de parâmetros não altera significativamente os resultados obtidos com a TCMCC, já que estes campos médios incluiriam a dependência da configuração de segundos e terceiros vizinhos dos spins em que atuam. Com o objetivo de limitar o custo computacional sem perder a precisão dos resultados, propomos uma adaptação da TCMCC. Na nossa abordagem, consideramos que o campo médio que atua sobre um dado spin será dependente apenas das configurações dos primeiros vizinhos deste spin. Com isso, reduzimos o número de campos médios. A aplicação da TCMCC adaptada é descrita nas próximas seções.

2.3.1 Clusters com 6 sítios

A adaptação da TCMCC ao estudo de clusters maiores ($n_s > 4$) consiste em limitar o número de sítios cuja configuração será determinante na obtenção dos campos médios. A figura 2.3 ilustra a aplicação da TCMCC em uma rede quadrada com clusters de 6 sítios. Nesta abordagem os campos efetivos são definidos de duas formas diferentes: $h_{ef}^i = J_0(m^{\sigma_i\sigma_j} + m^{\sigma_i\sigma_k})$, se i for localizado no canto do cluster; e $h_{ef}^i = J_0m^{\sigma_k\sigma_i\sigma_j}$ para os demais sítios. A obtenção dos campos médios envolve o cluster ν' , cujo hamiltoniano efetivo para o caso ferromagnético é dado por,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{ef} = & -J(\xi + \eta)q \sum_{i \in \nu'} \sigma_i - J_0 \sum_{(i,j) \in \nu'} \sigma_i \sigma_j - \sum_{\substack{i \in \nu' \\ \{i\} \neq \{4', 5', 6'\}}} h_{ef}^i \sigma_i - \\ & - J_0 [\sigma_{4'} (m^{\sigma_{4'}\sigma_{1'}} + s) + \sigma_{5'} s' + \sigma_{6'} (m^{\sigma_{6'}\sigma_{3'}} + s'')]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Os campos médios são obtidos seguindo o procedimento padrão da TCMCC, sendo

$$m^{ss's''} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{5'} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (2.15)$$

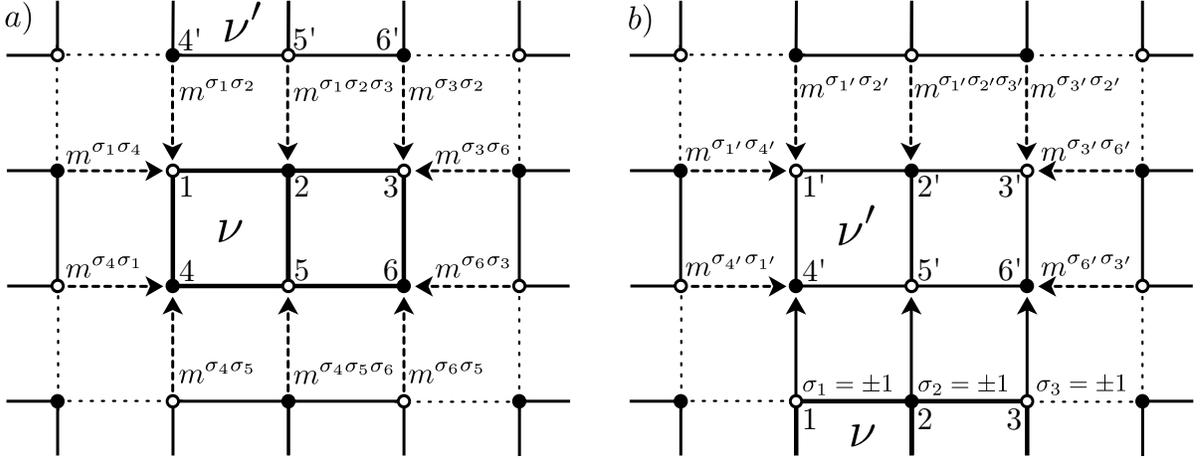


Figura 2.3: Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados adaptada em uma rede quadrada dividida em sub-redes A (○) e B (●), com clusters de 6 sítios. As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 .

o campo médio que atua nos spins que não pertencem ao canto, e

$$m^{ss'} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{4'} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (2.16)$$

a equação para os campos médios que atuam nos spins localizados no canto do cluster. Para a obtenção de $m^{ss'}$, substituímos s'' por $m^{\sigma_{6'} \sigma_{5'}}$ na equação 2.14. É possível explorar uma relação entre os campos médios que atuam em sítios que não estão nos cantos do cluster. Esta relação surge devido à equivalência na contribuição energética dos spins que são primeiros vizinhos do sítio que recebe o campo. Para exemplificar, consideremos o sítio σ_2 , sob o qual atua o campo médio $m^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}$. Este campo médio é obtido através do valor médio do spin σ_5 , que depende da configuração dos spins σ_1 , σ_2 e σ_3 . Porém, como σ_1 e σ_3 são ambos segundos vizinhos de σ_5 , o efeito do estado de σ_1 sobre $\langle \langle \sigma_5 \rangle \rangle_{\xi, \eta}$ é idêntico ao efeito do estado de σ_3 . Isso permite afirmar que $m^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} = m^{\sigma_3 \sigma_2 \sigma_1}$ e, portanto,

$$\begin{aligned} m^{++-} &= m^{-++} \\ m^{+--} &= m^{-+-}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Destacamos que a adaptação da TCMCC leva a uma redução significativa no número de campos médios. Para $n_s = 6$, a TCMCC original exigiria a obtenção de 18 campos médios, enquanto a versão proposta neste trabalho exige a obtenção de apenas 10 campos

médios independentes. Se clusters maiores forem considerados, o ganho computacional é ainda maior, como veremos na próxima seção.

A abordagem para o sistema com interações antiferromagnéticas de curto alcance segue o mesmo procedimento descrito na sessão 2.2 para $n_s = 4$, com a divisão da rede em sub-redes, conforme ilustrado na figura 2.3. Da mesma forma que para $n_s = 4$, também há relações entre os campos médios obtidos, sendo que $m_p^{ss'} = -m_{p'}^{\bar{s}\bar{s}'}$ e $m_p^{ss's''} = -m_{p'}^{\bar{s}\bar{s}'\bar{s}''}$, onde $s = -\bar{s}$ e $s' = -\bar{s}'$ e $s'' = -\bar{s}''$. Sendo assim, o custo computacional é o mesmo para os sistemas ferromagnético e antiferromagnético na TCMCC adaptada.

2.3.2 Clusters com 8, 9, 12 e 16 sítios

A aplicação da TCMCC adaptada a clusters com $n_s > 6$ segue o mesmo procedimento utilizado para clusters com 6 sítios. Portanto, a descrição detalhada da aplicação da técnica ao sistema com clusters de 16 sítios é feita nos apêndices. A estrutura dos clusters com 8, 9, 12 e 16 sítios é ilustrada na figura 2.4.

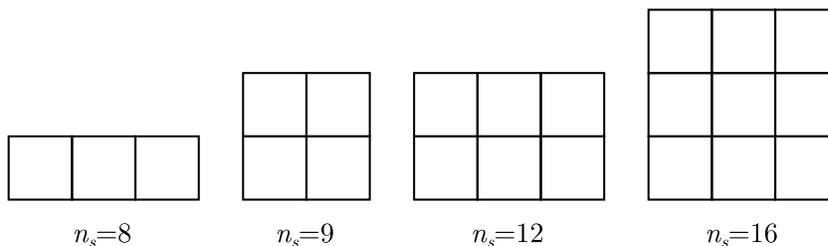


Figura 2.4: Descrição esquemática dos clusters nos quais foi aplicada a TCMCC adaptada.

Destacamos que a aplicação da TCMCC adaptada a clusters maiores envolve no máximo 12 campos médios, enquanto a TCMCC original, aplicada a um cluster com $n_s = 16$, por exemplo, envolveria 32 campos médios: 16 campos médios (m^{++++} , m^{+++} , \dots , m^{----}) para os spins dos cantos do cluster e outros 16 para os spins da borda que não pertencem aos cantos do cluster. Contudo, a redução no custo computacional proporcionada pela adaptação da TCMCC não prejudica os resultados obtidos com o método, como discutiremos no capítulo 3.

Neste trabalho, a presença de desordem agrega um sentido físico ao cluster, que passa a ser mais do que um artefato matemático para incluir correlações. Quando $J \neq 0$ o cluster passa a representar um grupo de spins sob a ação de uma desordem efetiva. Portanto, o formato e tamanho deste cluster podem se tornar muito relevantes no estudo do efeito da desordem. Além disso, na abordagem utilizando o modelo de van Hemmen

com clusters, tomamos o limite em que o número de sítios da rede N e o número de clusters N_{cl} tende a infinito. Por outro lado, o número de sítios em cada cluster $n_s = N/N_{cl}$ deve ser finito. Com isso, embora seja possível verificar mudanças no comportamento do sistema associadas ao crescimento dos clusters, nenhuma extrapolação para $n_s \rightarrow \infty$ pode ser realizada na presença de desordem.

A abordagem da TCMCC em sistemas desordenados exige a solução numérica de diversas equações acopladas. Para tal, utilizamos programas desenvolvidos na linguagem Fortran 90. O método iterativo foi utilizado na solução das equações auto-consistentes, na qual assumimos uma tolerância de 10^{-8} para os parâmetros obtidos auto-consistentemente (parâmetro de ordem q e campos médios). A derivação numérica foi utilizada no cálculo da susceptibilidade magnética e utilizamos o método de Simpson para obter a solução das integrais gaussianas relacionadas à desordem. Além disso, a base de Ising dos n_s sítios dos clusters foi obtida numericamente. Esta base consiste na obtenção dos 2^{n_s} estados possíveis do cluster de n_s spins. Ou seja, para um cluster com 4 spins, $2^4 = 16$ estados são possíveis: $++++$, $+++-$, $++-+$, $+ - ++$, $- + ++$, $++--$, $+ - +-$, $- + +-$, $+ ---$, $- + ---$, $---+$, $- + +-$, $+ ---$, $---+$, $- + +-$ e $----$. Como todas as configurações são consideradas no cálculo dos observáveis, o número de configurações possíveis dos spins no cluster é a principal fonte de custo computacional que limita o tamanho dos clusters considerados em nossa abordagem.

3 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados para a competição entre a fase vidro de spin e as ordens ferromagnética e antiferromagnética. Iniciamos pelos resultados para $n_s = 4$, discutindo principalmente os efeitos de correlações spin-spin ferromagnéticas e antiferromagnéticas nesta competição. Posteriormente, apresentamos os resultados para diversos tamanhos de clusters, analisando como o tamanho dos clusters pode contribuir para o estabelecimento da fase vidro de spin.

3.1 Efeitos das correlações spin-spin na fase vidro de spin

O problema de um único cluster com $n_s = 4$ é resolvido, calculando auto-consistentemente as equações 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7 quando $J_0 > 0$ e 2.7, 2.9, 2.10 e 2.11 se $J_0 < 0$. Com isso, o parâmetro de ordem VS (equação 2.7), a magnetização por spin (equação 2.8) e a magnetização de sub-redes (equação 2.12) podem ser obtidos. A fase vidro de spin é caracterizada por $q \neq 0$, $m = 0$ e $m_s = 0$. Quando $m \neq 0$, $q = 0$ e $m_s = 0$, o sistema encontra-se na fase ferromagnética. $m_s \neq 0$, $q = 0$ e $m = 0$ correspondem ao estado antiferromagnético. A figura 3.1 exibe os resultados para os parâmetros de ordem das fases vidro de spin, ferromagnética e antiferromagnética em função da temperatura em diferentes intensidades de J_0/J . Com base nestes resultados é possível identificar as temperaturas críticas das transições de fase de segunda ordem, que auxiliam na construção de diagramas de fase, como o da figura 3.2.

3.1.1 Interações ferromagnéticas de curto alcance

O diagrama de fase apresentado na figura 3.2 mostra que em $J_0/J = 0$ o sistema apresenta a fase VS abaixo de uma certa temperatura T_f/J^1 , o que é obtido através do parâmetro de ordem VS (q), conforme o resultado apresentado na figura 3.1. O aumento da intensidade da interação ferromagnética $J_0/J > 0$ leva a um aumento da T_f/J , indicando que interações FE estimulam a fase vidro de spin com clusters. No entanto, para um valor crítico de J_0/J , o sistema passa a apresentar a fase ferromagnética. Acima deste valor, a T_C aumenta linearmente com J_0 . Estes resultados indicam que a presença

¹Os resultados foram expressos utilizando a intensidade de desordem como parâmetro de normalização. Para propósitos numéricos utilizamos $J = 1$, o que implica em $T_f/J = 1$ quando $J_0/J = 0$, conforme a figura 3.1.

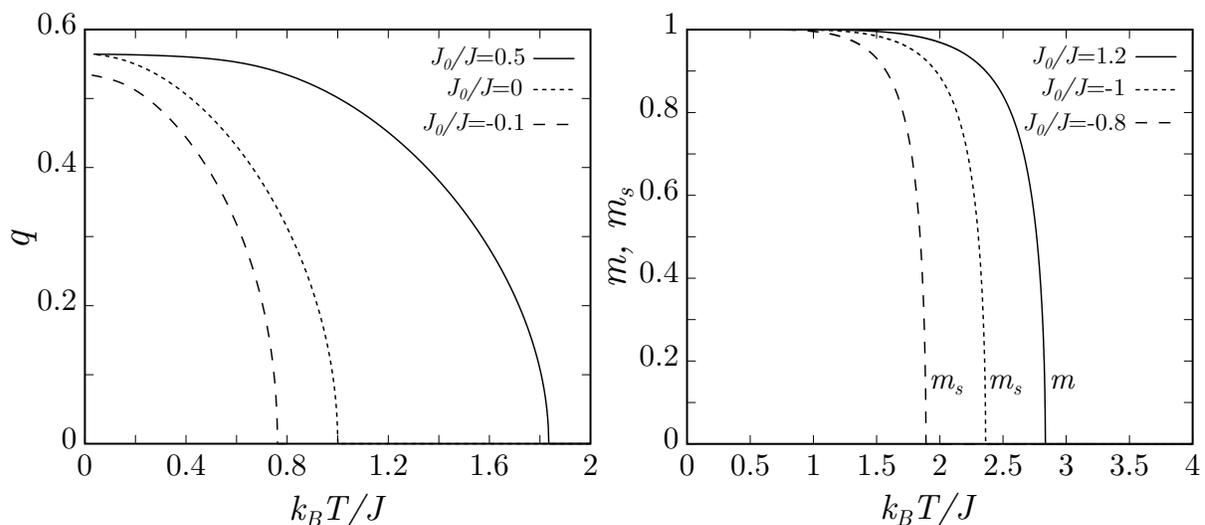


Figura 3.1: Resultados para os parâmetros de ordem das fases vidro de spin (q), ferromagnética (m) e antiferromagnética (m_s) em função da temperatura para diferentes intensidades de J_0/J .

de interações ferromagnéticas intracluster estimula o comportamento vidro de spin até uma certa intensidade de J_0/J na qual as interações desordenadas perdem importância e a fase FE é estabilizada.

Os resultados para a susceptibilidade magnética e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura obtidos através de derivação numérica da magnetização em função da temperatura são apresentados na figura 3.3. Na figura 3.3 (a), diferentes intensidades da interação FE foram consideradas no cálculo da susceptibilidade magnética. Para $J_0/J = 0$, $\chi(T)$ mostra uma pequena cúspide na T_f . Abaixo da temperatura crítica a susceptibilidade é constante e acima da T_f o comportamento é paramagnético, com $\chi(T)$ proporcional ao inverso da temperatura. A susceptibilidade magnética independente da temperatura (para $T < T_f$) é uma característica de vidros de spin canônicos. Portanto, o resultado de $\chi(T)$ para $J_0/J = 0$ indica que a ausência de interações de curto alcance leva o sistema a um comportamento típico de vidro de spin canônico (MYDOSH, 2015). Os resultados de $\chi(T)$ para $J_0/J > 0$ mostram que a susceptibilidade magnética abaixo da T_f é dependente da temperatura (veja a figura 3.3 (a)). Este comportamento é característico da fase vidro de spin com formação de clusters (FISCHER; HERTZ, 1993). A susceptibilidade magnética indica que abaixo da T_f as interações intracluster influenciam o comportamento magnético do sistema, mesmo que a ordem ferromagnética não seja estabelecida.

Na inserção na figura 3.3 (a) são apresentados os resultados da susceptibilidade magnética em função da interação ferromagnética para alguns valores de temperatura. A susceptibilidade magnética apresenta uma divergência em um valor crítico de J_0/J .

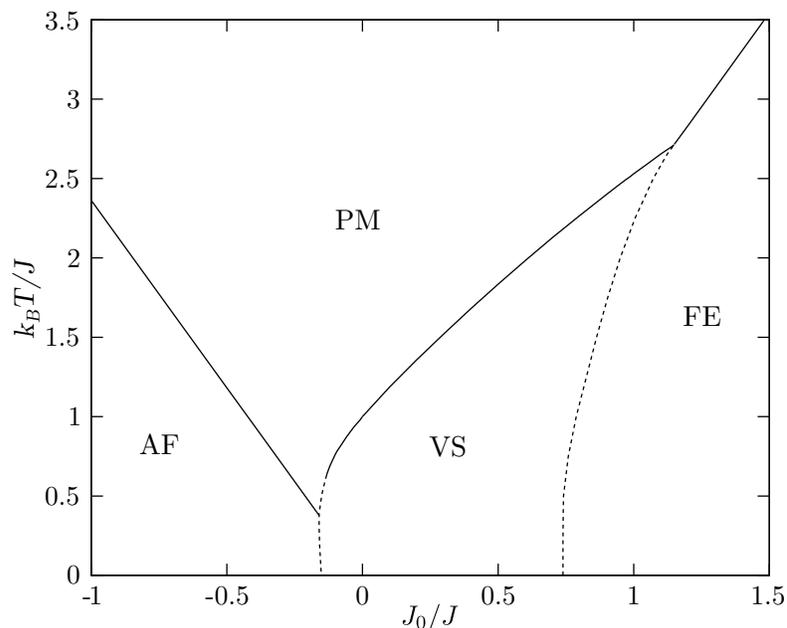


Figura 3.2: Diagrama de fase da temperatura $k_B T / J$ em função da interação de curto alcance J_0 / J . Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

Este valor crítico foi utilizado para determinar a linha de transição VS→FE no diagrama de fase da figura 3.2. Esta transição de fases é de primeira ordem, e é indicada por uma linha tracejada no diagrama de fase. A temperatura crítica das transições de primeira ordem pode ser obtido através da construção de Maxwell, cruzando as soluções para a energia livre provenientes de altas e de baixas temperaturas. Porém, não há expressão conhecida para a energia livre nesta abordagem da TCMCC. Portanto, optamos por indicar a spinodal da fase vidro de spin com clusters (linha tracejada) obtida através do máximo da susceptibilidade magnética dentro da fase VS (veja a inserção na figura 3.3 (a)). Este resultado permite identificar um limite de estabilidade da fase VS com clusters. Contudo, a região de transições de primeira ordem não é o foco deste trabalho, uma vez que o efeito das interações de curto alcance pode ser estudado com base nas transições contínuas do diagrama de fase da figura 3.2.

A figura 3.3 (b) mostra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética χ^{-1} em função da temperatura. A extrapolação linear do inverso da susceptibilidade magnética, levando em consideração os resultados para $T > T_f$, pode indicar o tipo de interações presentes no sistema (COEY, 2009). Se a extrapolação de χ^{-1} resultar em um valor positivo no eixo da temperatura, isso indica a presença de interações ferromagnéticas. Se o valor obtido com a extrapolação linear levar a um valor negativo, isso indica a presença de interações antiferromagnéticas. Os resultados na figura 3.3 (b) indicam um

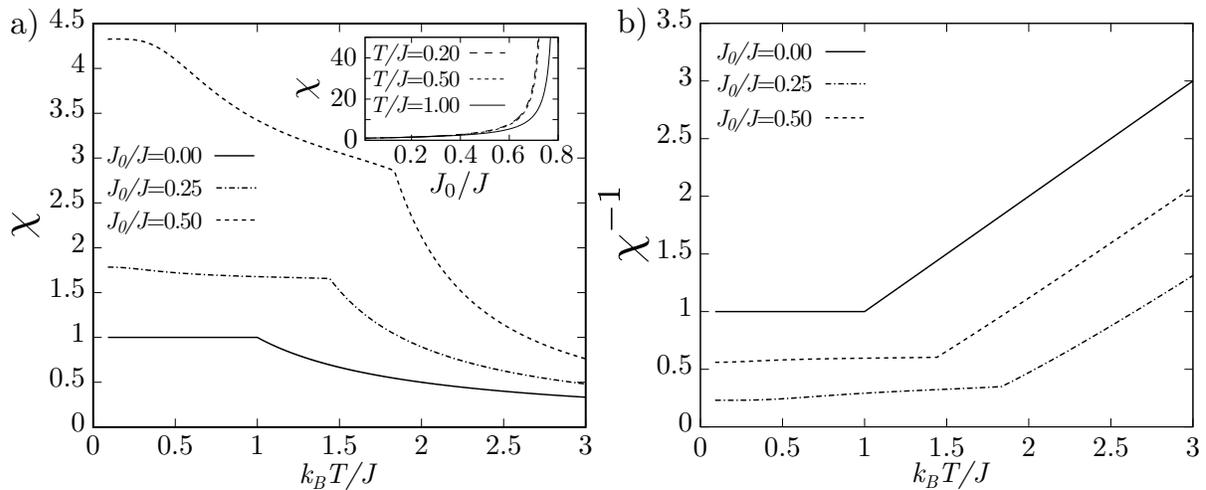


Figura 3.3: Resultados para a susceptibilidade magnética (a) e inverso da susceptibilidade magnética (b) em função da temperatura para alguns valores de J_0/J . Na inserção na figura (a) são apresentados os resultados para a susceptibilidade magnética em função da interação ferromagnética J_0 para diferentes temperaturas. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

caráter ferromagnético para $J_0/J > 0$, mesmo sem uma T_C . No limite em que $J_0/J = 0$ a extrapolação de χ^{-1} leva ao valor zero no eixo da temperatura, indicando a ausência de interações dentro do cluster.

Os resultados para $J_0/J > 0$ mostram que as interações ferromagnéticas dentro do cluster estimulam a fase VS com clusters. Isso ocorre porque as interações ferromagnéticas intracluster favorecem estados em que os momentos do cluster estão todos alinhados. Estes estados implicam em um grande momento magnético do cluster, o que favorece o estabelecimento da fase VS. No entanto, a presença de interações ferromagnéticas de curto alcance entre spins de diferentes clusters é capaz de estabilizar a fase ferromagnética para uma intensidade suficientemente grande de J_0/J .

3.1.2 Interações antiferromagnéticas de curto alcance

A presença de interações antiferromagnéticas ($J_0 < 0$) introduz uma competição particularmente interessante entre as fases antiferromagnética e vidro de spin com clusters. O diagrama de fase da figura 3.2 mostra que, conforme a intensidade da interação antiferromagnética aumenta, a T_f é reduzida até um certo valor crítico de J_0/J , no qual o comportamento vidro de spin com clusters é eliminado. Acima deste valor crítico, o sistema apresenta uma ordem de longo alcance antiferromagnética com a T_N proporcional a intensidade da interação antiferromagnética J_0/J . A linha tracejada das transições VS \rightarrow PM e VS \rightarrow AF foi determinada utilizando as spinodais, seguindo o mesmo proce-

dimento utilizado no caso com interações ferromagnéticas.

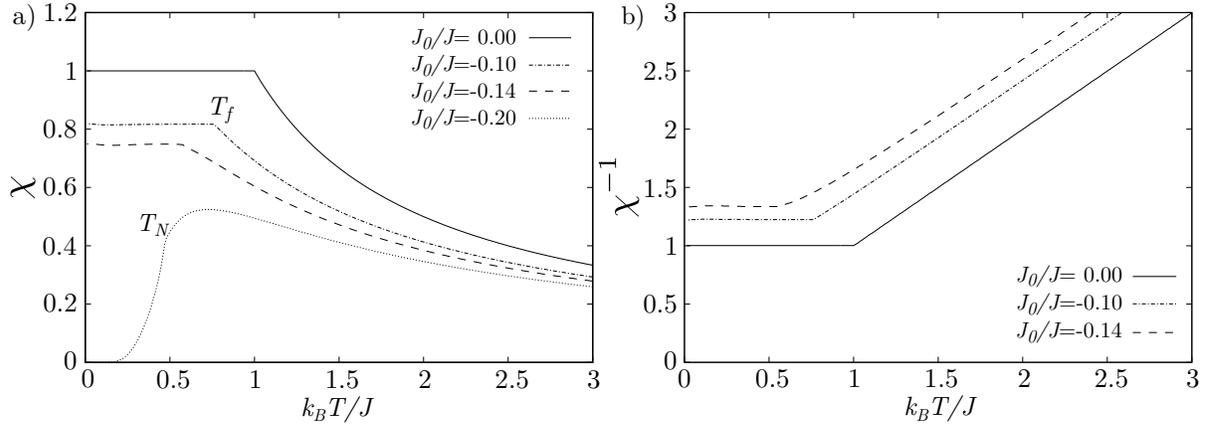


Figura 3.4: Resultados para a susceptibilidade magnética (a) e inverso da susceptibilidade magnética (b) em função da temperatura para alguns valores de J_0/J . Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

Na figura 3.4 são apresentados os resultados da susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade magnética para $J_0/J \leq 0$. Os resultados mostram uma fraca dependência de χ com a temperatura quando $T < T_f$ e $J_0/J < 0$, o que é um resultado condizente com o caráter antiferromagnético das interações intracluster. Isso indica que a forte dependência com T em $\chi(T < T_f)$ no caso FE é uma consequência das interações ferromagnéticas dentro do cluster. Além disso, para uma intensidade de J_0/J suficientemente grande, a fase antiferromagnética é encontrada e a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento típico do modelo de Ising antiferromagnético, como pode ser visto para $J_0/J = -0.20$ na figura 3.4 (a). Além disso, a extrapolação do inverso da susceptibilidade magnética de altas temperaturas (3.4 (b)) leva a um valor negativo no eixo da temperatura (T/J), indicando a presença de interações antiferromagnéticas.

3.1.3 Correlações entre primeiros vizinhos na fase vidro de spin

Embora a extrapolação linear de χ^{-1} revele informações sobre o tipo de interações no sistema, uma informação relevante sobre o comportamento do sistema é obtida através da correlação entre primeiros vizinhos² dentro do cluster $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$. Esse observável permite determinar a tendência de acoplamento entre dois spins em sítios vizinhos e foi

²As correlações entre primeiros vizinhos devem ser negativas em sistemas antiferromagnéticos e positivas em ferromagnéticos. As correlações entre segundos vizinhos são positivas em ambos os tipos de sistemas magnéticos, portanto, optamos por estudar apenas as correlações entre primeiros vizinhos no sistema.

definida na equação 1.14. Ressaltamos que além da média térmica realizada explicitamente na equação 1.14, o cálculo da média configuracional sobre a desordem também foi realizada para obter as correlações. Neste trabalho vamos considerar apenas a correlação entre spins dentro do cluster, o que implica em uma medida de correlações locais. Portanto, $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$ não é um resultado válido para todo sistema ou para spins que pertencem a diferentes clusters.

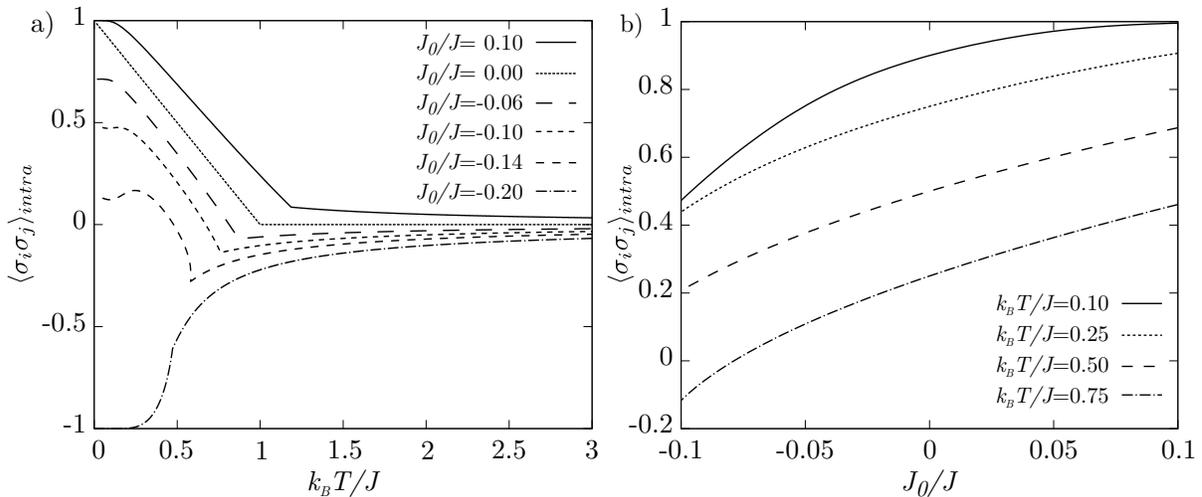


Figura 3.5: Correlações entre primeiros vizinhos dentro do cluster ν em função da temperatura (a) e em função de J_0/J (b).

Na figura 3.5 são apresentados resultados para a correlação entre primeiros vizinhos para um cluster com $n_s = 4$. O gráfico da figura 3.5 (a), mostra os resultados de $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$ em função da temperatura pra vários valores de J_0/J . Para $J_0/J = 0.10$, as correlações são positivas para qualquer temperatura. Para altas temperaturas, quando $q = 0$, as correlações tem um caráter paramagnético, mas seu valor positivo indica a presença de interações ferromagnéticas. Abaixo da T_f , as correlações entre primeiros vizinhos crescem rapidamente, conforme a temperatura diminui. Isso indica que a desordem intercluster e as interações ferromagnéticas intracluster levam a correlações ferromagnéticas em temperaturas baixas. De fato, mesmo na ausência de interações ferromagnéticas dentro do cluster, a desordem favorece estados com momentos magnéticos do cluster alinhados, o que é evidenciado pelo resultado para $J_0/J = 0$ na figura 3.5 (a). Portanto, a presença de desordem leva ao desenvolvimento de correlações ferromagnéticas dentro do cluster.

No caso antiferromagnético, os resultados para $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$ indicam uma forte competição entre desordem interclusters e interações antiferromagnéticas intracluster. Enquanto a desordem leva a uma tendência de alinhamento dos spins dentro de um dado cluster, as interações antiferromagnéticas favorecem um estado com primeiros vizinhos

antiparalelos. Além disso, as interações antiferromagnéticas podem levar a um momento magnético nulo do cluster, o que desfavorece o comportamento vidro de spin com clusters. Os resultados da figura 3.5 (a) para $0 > J_0/J \geq -0.14$, mostram que o sistema apresenta correlações antiferromagnéticas em altas temperaturas. No entanto, abaixo da T_f a correlação entre primeiros vizinhos dentro do cluster é positiva, indicando uma tendência de acoplamento ferromagnética, mesmo na presença de interações antiferromagnéticas de curto alcance. Por outro lado, interações antiferromagnéticas suficientemente grandes suprimem o comportamento VS e o sistema apresenta correlações antiferromagnéticas no regime de baixas temperaturas, como pode ser visto para $J_0/J = -0.20$.

Na figura 3.5 (b) são apresentados os resultados para as correlações entre primeiros vizinhos em função de J_0/J em temperaturas fixas. Os resultados mostram o comportamento de $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$ na região $-0.10 \leq J_0/J \leq 0.10$ em diferentes temperaturas. Para estes valores de J_0/J , o sistema encontra-se na fase VS com clusters para baixas temperaturas e é possível analisar como as correlações do sistema se comportam dentro desta fase. O resultado particularmente interessante é que, mesmo quando as interações são antiferromagnéticas, o sistema apresenta correlações ferromagnéticas, que aumentam conforme a temperatura diminui. Tais correlações diminuem conforme a interação antiferromagnética torna-se mais intensa. Para temperaturas mais elevadas e interações antiferromagnéticas mais intensas o sistema pode apresentar correlações negativas, como mostram os resultados para $k_B T/J = 0.75$ quando $J_0/J \approx -0.10$.

Os resultados para a competição entre as fases vidro de spin, antiferromagnética e ferromagnética são úteis no estudo de diversos sistemas magnéticos que apresentam desordem e interações de curto alcance. No entanto, propomos uma comparação qualitativa entre nossos resultados e os resultados experimentais obtidos com a liga $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). Como não consideramos o efeito Kondo neste trabalho, nos limitamos a analisar a região em que $0.5 \leq x \leq 1$ (veja o diagrama de fase da figura 1.9). Nesta região, o sistema apresenta uma competição entre antiferromagnetismo e vidro de spin, na qual as interações Kondo tem um efeito reduzido (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013).

Propomos que os materiais $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, com $0.5 \leq x \leq 1$, podem ter parte do seu comportamento magnético estudado com base nos resultados apresentados no diagrama de fase da figura 3.2, na região em que $J_0/J < 0.5$. É importante reforçar que nossa abordagem não abrange concentrações em que $x < 0.5$, nas quais o efeito Kondo torna-se mais relevante. É também por isso que nos limitamos a relacionar os resultados experimentais à região em que as interações ferromagnéticas J_0/J não são intensas o suficiente para estabilizar a fase ferromagnética.

Na figura 3.6 são ilustrados os resultados para $J_0/J < -0.15$ e $-0.1 < J_0/J < 0$.

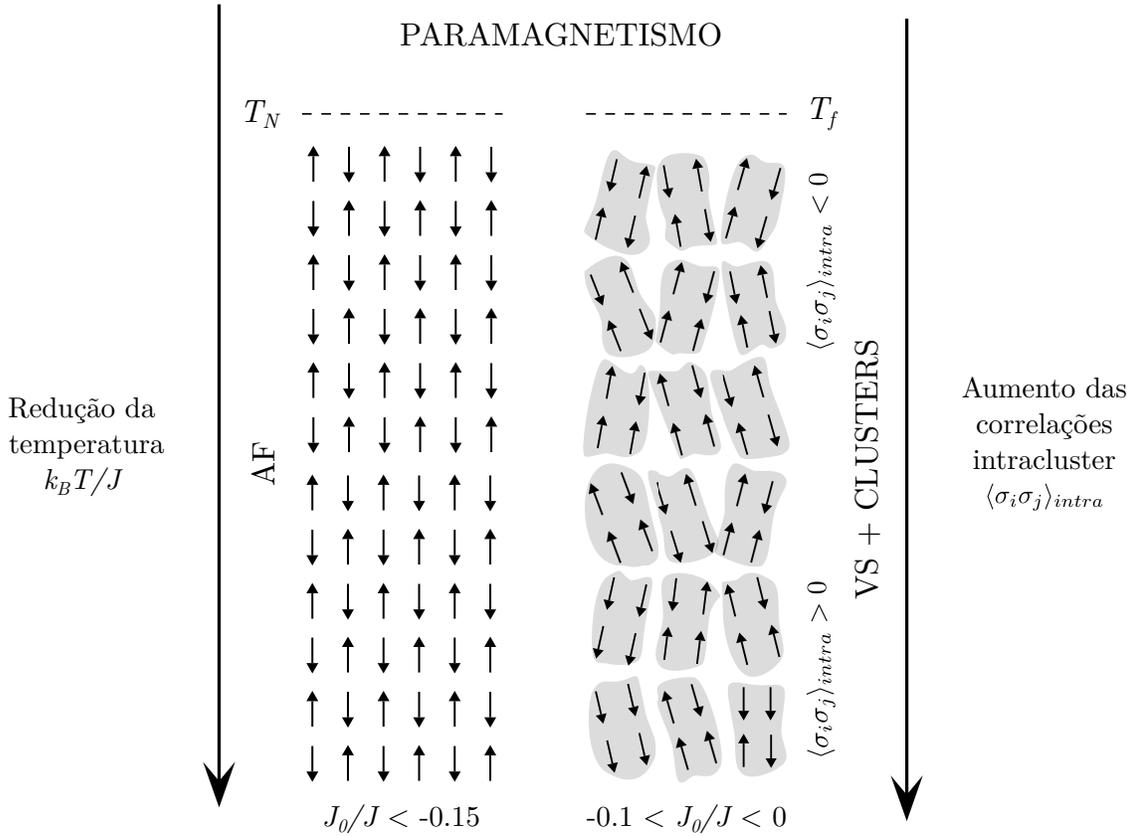


Figura 3.6: Representação esquemática dos resultados obtidos para $J_0/J < -0.15$ e $-0.1 < J_0/J < 0$. Para $J_0/J < -0.15$ o sistema apresenta uma ordem de longo alcance antiferromagnética, sem formação de clusters. Para $-0.10 < J_0/J < 0$ o sistema apresenta o comportamento vidro de spin com clusters. Neste regime, as correlações são antiferromagnéticas imediatamente abaixo da T_f , mas passam a ser ferromagnéticas conforme T diminui.

Na região em que $J_0/J < -0.15$ o sistema apresenta uma ordem de longo alcance antiferromagnética, sem formação de clusters. Quando $-0.10 < J_0/J < 0$ o sistema apresenta o comportamento vidro de spin com clusters, no qual as correlações são antiferromagnéticas imediatamente abaixo da T_f e passam a exibir um caráter ferromagnético em baixas temperaturas. Neste regime $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{intra}$ assume valores positivos altos, de forma semelhante a um material ferromagnético. Porém, o sistema não apresenta temperatura de Curie. Estes resultados podem ser comparados aos obtidos nos materiais $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, com $0.5 \leq x \leq 1$, nos quais a ordem antiferromagnética é substituída por um comportamento VS com correlações ferromagnéticas intracloreter em baixas temperaturas. A fase VS com clusters é também encontrada para $0 < J_0/J < 0.5$, sendo que correlações ferromagnéticas podem ser encontradas mesmo em temperaturas mais altas, como mostra a figura 3.5.

É importante ressaltar que nas ligas $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, os resultados experimentais

indicam um comprimento de correlação grande, o que implica em momentos magnéticos distantes apresentando correlações ferromagnéticas. Neste material os clusters contém um número muito grande de momentos magnéticos e o próprio tamanho destes clusters, que é associado ao comprimento de correlação, depende da temperatura e de x . Em nossa abordagem, os clusters tem um tamanho fixo, somente correlações entre primeiros vizinhos são consideradas e o problema é tratado em termos de mecânica estatística de equilíbrio. Porém, mesmo com uma abordagem limitada, nossos resultados indicam que a desordem entre clusters pode favorecer correlações ferromagnéticas, ainda que as interações de curto alcance no sistema sejam antiferromagnéticas. Este resultado pode ajudar a explicar o desenvolvimento de correlações ferromagnéticas nos materiais $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ para $0.3 \leq x \leq 0.6$ (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013), indicando que estas correlações podem ser energeticamente favorecidas pela desordem, mesmo em um cenário em que as interações ferromagnéticas não são tão representativas no sistema.

3.2 Efeitos do tamanho de clusters na competição entre fases magnéticas

Discutimos nesta seção o efeito do tamanho de clusters na competição entre vidro de spin e ferromagnetismo ou antiferromagnetismo. Apresentamos diagramas de fase da temperatura $k_B T/J$ pela interação de troca J_0/J e iniciamos discutindo a competição entre VS e ferromagnetismo. Em seguida, apresentamos os diagramas de fases para a competição entre VS e antiferromagnetismo e finalizamos relacionando nossos resultados teóricos e o comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2 (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013).

3.2.1 Resultados para o sistema sem desordem

Como mencionamos anteriormente, a adaptação da TCMCC proposta neste trabalho, visando aumentar o tamanho dos clusters utilizados sem elevar significativamente o custo computacional, não compromete os resultados obtidos para temperatura crítica no modelo de Ising sem desordem. Na tabela 3.1, são apresentados os resultados para a temperatura crítica reduzida $k_B T_C/|J_0|$ no sistema sem desordem ($J = 0$), considerando alguns tamanhos de clusters utilizados neste trabalho.

Embora a convergência da temperatura crítica para o valor exato indique que a acurácia do método não é prejudicada pela adaptação proposta, não objetivamos com este trabalho realizar extrapolações no limite em que $n_s \rightarrow \infty$. É importante ressaltar

Tabela 3.1: Comparação da temperatura crítica reduzida ($k_B T_c/|J_0|$) do caso sem desordem para alguns tamanhos de cluster. O resultado exato também é apresentado.

n_s	4	9	16	Exato
$k_B T_c/J_0$	2.362	2.362	2.361	2.269

que as temperaturas críticas na tabela 3.1 são resultados válidos para os sistemas com interações FE (T_C) e AF (T_N), ou seja, a temperatura crítica reduzida independe do sinal de J_0 na rede quadrada com interações de primeiros vizinhos.

A proximidade das temperaturas críticas na tabela 3.1 indica que o tamanho dos clusters praticamente não altera o comportamento do sistema na ausência de desordem. Isso torna vantajosa a aplicação da TCMCC adaptada em relação a outros métodos de campo médio, como a TCMC, na qual o tamanho do cluster altera significativamente o resultado para $k_B T_c/|J_0|$, uma vez que desejamos estudar os efeitos dos tamanhos de clusters em sistemas desordenados e, aparentemente, na TCMCC o tamanho dos clusters não altera a escala de energia associada ao estabelecimento das ordens convencionais, ferromagnética ou antiferromagnética. Portanto, o efeito do tamanho dos clusters torna-se relevante apenas na presença de desordem. Os resultados obtidos para o sistema desordenado são descritos e discutidos a seguir.

3.2.2 Clusters com interações ferromagnéticas

Na seção 3.1 mostramos que interações ferromagnéticas favorecem o comportamento VS até um certo valor de J_0/J , no qual o estado ferromagnético é estabilizado. Agora, apresentamos os diagramas de fase para clusters com 4, 6, 8, 9, 12 e 16 sítios, buscando compreender o efeito do tamanho do cluster na estabilização da fase VS na presença de interações ferromagnéticas.

Na figura 3.7 são apresentados os diagramas de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J para a competição entre VS e ferromagnetismo. As transições de segunda ordem (linhas sólidas) foram obtidas através do parâmetro de ordem vidro de spin q e da magnetização por spin. As linhas tracejadas indicam limites de estabilidade da fase VS, determinados através das spinodais da fase VS, conforme descrito na seção 3.1. Os resultados mostram que o tamanho dos clusters não afeta qualitativamente o diagrama de fase, sendo que para todos os tamanhos de cluster a T_f cresce conforme J_0/J aumenta. Isso ocorre até um valor crítico de J_0/J , no qual a ordem FE é estabilizada. No entanto, o valor crítico de J_0/J cresce consideravelmente conforme n_s cresce. Além disso, quanto maior n_s , maior é a T_f máxima na qual a fase VS pode ser encontrada. Por outro lado, a dependência da T_C com J_0/J não é afetada

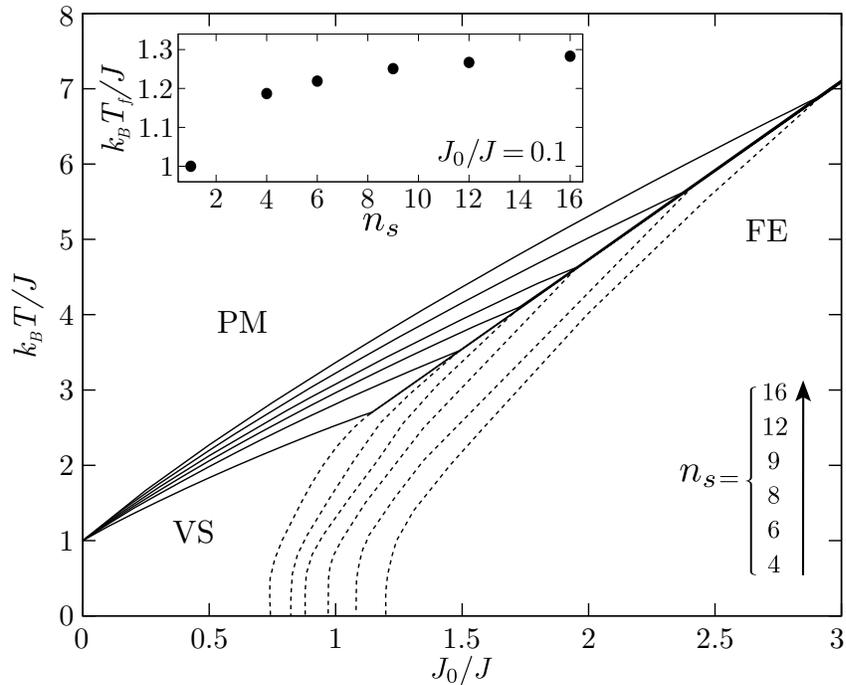


Figura 3.7: Diagrama de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J para a competição entre VS e ferromagnetismo. Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. A inserção mostra a temperatura de congelamento para diferentes tamanhos de clusters e uma intensidade de J_0/J fixa. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

consideravelmente pelo tamanho do cluster, como mostramos na tabela 3.1.

Os diagramas de fase mostram que somente no limite em que $J_0/J = 0$ a T_f é a mesma para qualquer tamanho de cluster, o que indica que a influência do tamanho de cluster na estabilização da fase VS está diretamente associada à presença de interações intracluster. Na inserção na figura 3.7 é mostrado o comportamento da T_f para diferentes tamanhos de clusters com $J_0/J = 0.1$. Os resultados indicam que a T_f cresce monotonicamente com o tamanho dos clusters para um valor fixo de J_0/J . Isso indica que um maior número de spins interagindo ferromagneticamente contribui para o estabelecimento da fase VS.

O aumento no valor crítico de J_0/J para o qual o sistema passa a apresentar a fase FE também indica o favorecimento da fase VS pelo o aumento no número de sítios. Isso mostra que o aumento no número de spins acoplados ferromagneticamente favorece energeticamente um momento magnético alto, que por sua vez, favorece o estabelecimento da fase VS para intensidades mais altas de J_0/J .

3.2.3 Clusters com interações antiferromagnéticas

Na seção 3.1 mostramos que interações antiferromagnéticas favorecem clusters com momentos magnéticos pequenos, o que dificulta o estabelecimento da fase VS. Agora, buscamos compreender o efeito do tamanho dos clusters na estabilização da fase VS na presença de interações antiferromagnéticas. Para isso, apresentamos na figura 3.8 diagramas de fases da temperatura $k_B T/J$ pela interação de troca J_0/J para clusters com n_s igual a 4, 6, 8, 9, 12 e 16.

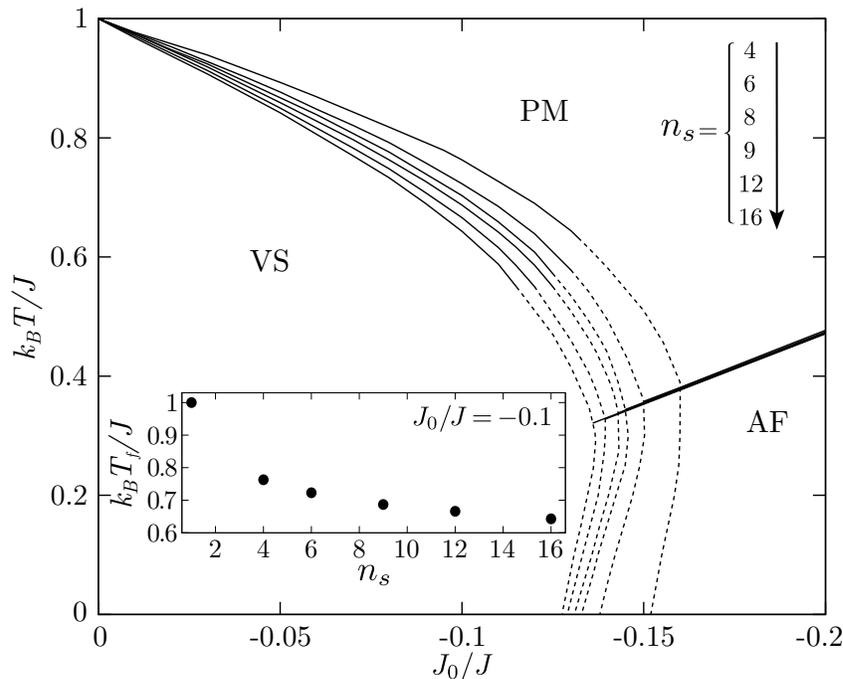


Figura 3.8: Diagrama de fase da temperatura $k_B T/J$ em função da interação de curto alcance J_0/J para a competição entre VS e antiferromagnetismo. Linhas sólidas representam transições de segunda ordem e linhas tracejadas são as spinodais da fase vidro de spin com clusters. A inserção mostra a temperatura de congelamento para diferentes tamanhos de clusters e uma intensidade de J_0/J fixa. Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

O tamanho do cluster, assim como no caso ferromagnético, não afeta qualitativamente o diagrama de fase para a competição entre VS e antiferromagnetismo. Nos diagramas da figura 3.8, a T_f é reduzida até um valor crítico de J_0/J no qual a ordem antiferromagnética é estabilizada. No entanto, vemos que a intensidade máxima de J_0/J para a qual a fase VS ainda é encontrada no sistema é reduzida conforme n_s aumenta. Além disso, para um valor fixo de J_0/J , quanto maior n_s , menor é a T_f . Isso pode ser visualizado na inserção da figura 3.8, que mostra os valores de T_f para diferentes tamanhos de clusters, nos quais $J_0/J = -0.1$.

Os resultados apresentados na figura 3.8 mostram que na competição entre a fase

VS e antiferromagnetismo, quanto maior n_s , menor é a intensidade de J_0/J necessária para estabilizar a ordem antiferromagnética. Portanto, o aumento no tamanho de clusters leva a um favorecimento da fase antiferromagnética. Isso significa que, de forma similar ao caso ferromagnético, o aumento do número de sítios do cluster intensifica o efeito das interações intracluster. Concluimos então, que mais pares acoplados antiferromagneticamente levam o sistema a uma situação energética que favorece um momento de cluster nulo, o que dificulta a estabilização da fase VS.

Podemos utilizar nossos resultados teóricos para analisar o comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2 (ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). É importante ressaltar que as nanopartículas de TbCu_2 contém um número muito maior de spins e que há uma grande quantidade de efeitos que não são considerados pela nossa abordagem. Para exemplificar, as nanopartículas de TbCu_2 apresentam momentos magnéticos descompensados na superfície, que interagem mais fracamente com os spins no interior da nanopartícula. Em nossa abordagem, consideramos clusters com $4 \leq n_s \leq 16$ e não há momentos descompensados na superfície³. De fato, a estabilização de uma fase VS neste sistema experimental é atribuída aos momentos descompensados na superfície das nanopartículas que tornam-se mais relevantes quando o tamanho das nanopartículas é reduzido. Com isso, ocorre uma competição entre a desordem, associada aos spins de superfície, e interações antiferromagnéticas.

Nossos resultados teóricos mostram que quanto menores os clusters, maior é a T_f na qual a fase vidro de spin pode ser encontrada, concordando com o obtido no composto TbCu_2 . Além disso, quando o sistema é dividido em clusters menores, a intensidade máxima de J_0/J para a qual a fase VS é encontrada é maior. Portanto, nossos resultados indicam que mesmo sem o efeito de spins descompensados, quanto menores os clusters, mais a fase VS é favorecida em detrimento da fase antiferromagnética. Isso significa que clusters menores levam a uma situação energética favorável à desordem. Nas nanopartículas de TbCu_2 spins descompensados introduzem um momento magnético não-nulo, o que favorece a desordem, tornando possível a estabilização da fase VS. No entanto, a desordem associada aos spins descompensados encontra um cenário energético mais favorável à estabilização da fase VS quando as partículas são suficientemente pequenas.

³Embora o cluster com $n_s = 9$ tenha um momento descompensado, ele não é suficiente para introduzir uma situação energética que favoreça a fase VS, como podemos observar pelos resultados apresentados nos diagramas de fase da figura 3.8.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudamos a competição entre ferromagnetismo, antiferromagnetismo e vidro de spin em uma formulação com clusters. O modelo adotado considera dois tipos de interações: uma desordenada (J), semelhante a introduzida no modelo de van Hemmen (HEMMEN, 1982); e outra de curto alcance (J_0), que pode ser ferromagnética ou antiferromagnética. As interações desordenadas ocorrem entre o momento magnético de clusters e contribuem para o estabelecimento da fase VS. As interações de curto alcance ocorrem entre spins em sítios vizinhos e contribuem para o estabelecimento da ordem ferromagnética ou antiferromagnética, dependendo do sinal da interação. As interações de curto alcance foram tratadas dentro da teoria de campo médio com clusters correlacionados (TCMCC) (YAMAMOTO, 2009), que consiste na divisão da rede em clusters idênticos. As interações intracluster são calculadas exatamente e as interações entre clusters distintos são aproximadas através de campos efetivos. Além da utilização da TCMCC para clusters com 4 sítios, propomos uma adaptação da TCMCC original, visando a aplicação da técnica a clusters com mais de 4 sítios. Esta adaptação foi aplicada a clusters com 6, 8, 9, 12 e 16 sítios. O procedimento analítico para obtenção do problema efetivo de um único cluster foi descrito em detalhes no capítulo 2.

Iniciamos pelo estudo do efeito de correlações ferromagnéticas e/ou antiferromagnéticas no estabelecimento da fase VS. Para isso, utilizamos a versão original da TCMCC aplicada em uma rede quadrada dividida em clusters com 4 sítios. Os resultados mostram um aumento da T_f quando a interação ferromagnética aumenta até um certo valor crítico, no qual a fase ferromagnética torna-se dominante. Por outro lado, na presença de interações antiferromagnéticas, o sistema apresentou uma redução da T_f , conforme a intensidade da interação antiferromagnética aumentava. Para um dado valor crítico da interação AF, a fase VS deixa de ser apresentada e a ordem antiferromagnética é estabilizada. Estes resultados são uma consequência da tendência energética introduzida pelas interações intracluster, que para o caso AF, favorecem um estado em que o momento do cluster é nulo. Por outro lado, a presença de interações ferromagnéticas leva a um momento magnético não-nulo, o que favorece o efeito da desordem e, portanto, o estabelecimento da fase VS.

Buscando compreender melhor a interessante competição entre VS e antiferromagnetismo, obtivemos resultados para as correlações spin-spin entre primeiros vizinhos. Os resultados mostram que interações antiferromagnéticas favorecem pares antiparalelos, levando a correlações spin-spin negativas entre primeiros vizinhos. Por outro lado, a desordem leva o sistema a uma tendência energética em que o momento do cluster é

não-nulo, o que é contrário ao estado antiferromagnético. Nossos resultados mostram que para desordens intensas e temperaturas suficientemente baixas, mesmo um sistema com interações antiferromagnéticas de curto alcance apresenta correlações ferromagnéticas. Embora estes resultados para a competição entre as fase VS com clusters, AF e FE sejam úteis no estudo de diversos sistemas magnéticos que apresentam desordem e interações de curto alcance, propomos uma comparação qualitativa entre nossos resultados e os obtidos experimentalmente para o composto de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ (MARCANO; ESPESO; SAL, 2013). Nossos resultados para $J_0/J < 0.5$, como ilustrado no diagrama da figura 3.2, condizem qualitativamente com os obtidos para a liga de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ na região $0.5 \leq x \leq 1$. O principal resultado, neste caso, é que obtivemos correlações ferromagnéticas entre primeiros vizinhos em um sistema com interações antiferromagnéticas de curto alcance. Isso significa que as correlações ferromagnéticas de curto alcance, encontradas no composto $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, podem ser uma consequência das interações desordenadas no sistema, que favorecem um momento magnético não-nulo dos clusters. Com isso, no material $\text{CeNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ as interações de curto alcance predominantes podem ainda ser antiferromagnéticas, mesmo o sistema apresentando correlações ferromagnéticas em um regime de baixas temperaturas. Outro aspecto que merece destaque é que, em nosso modelo, é possível obter correlações ferromagnéticas bastante intensas, mesmo sem uma transição para a fase FE. Este resultado concorda com o obtido para o sistema $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ para $0.3 \leq x \leq 0.7$, o qual apresenta correlações ferromagnéticas dentro da fase VS, sem uma transição de fases VS \rightarrow FE.

Após o estudo detalhado do sistema com clusters de 4 sítios, focamos no efeito do tamanho dos clusters em sistemas com interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas de curto alcance. Os resultados mostram que o tamanho dos clusters não afeta qualitativamente os diagramas de fase obtidos para as competições entre antiferromagnetismo e vidro de spin e entre ferromagnetismo e vidro de spin. Isso porque em todos os tamanhos de cluster a T_f cresce conforme a interação ferromagnética aumenta e diminui conforme a intensidade da interação antiferromagnética aumenta. No entanto, no caso ferromagnético, conforme o número de sítios n_s cresce, maior deve ser a interação FE para eliminar a fase VS. Além disso, quanto maior n_s , maior é a T_f máxima na qual a fase VS pode ser encontrada. Por outro lado, quando as interações de curto alcance são antiferromagnéticas, quanto menor n_s , maior deve ser a intensidade da interação AF para eliminar a fase VS. Isso significa que o crescimento no número de sítios do cluster intensifica os efeitos das interações intracluster, sejam elas ferromagnéticas ou antiferromagnéticas.

Os resultados para a competição entre antiferromagnetismo e vidro de spin podem ser utilizados para analisar o comportamento magnético das nanopartículas de TbCu_2

(ECHEVARRIA-BONET et al., 2013). Embora nossa abordagem seja limitada a clusters pequenos, sem considerar efeitos de spins descompensados, nossos resultados teóricos mostram que quanto menores os clusters, maior é a T_f na qual o comportamento vidro de spin pode ser encontrado. Além disso, quando o sistema é dividido em clusters menores, a intensidade máxima de J_0/J para a qual a fase VS é encontrada é maior. Isso significa que mesmo sem o efeito de spins descompensados, quanto menores os clusters, mais a fase VS é favorecida energeticamente em um sistema com interações AF. Nas nanopartículas de TbCu_2 , a presença de spins descompensados introduz um momento magnético não-nulo nas nanopartículas, o que favorece a desordem. Nossos resultados permitem afirmar que a desordem encontra um cenário energético mais favorável à estabilização da fase VS quando as partículas são suficientemente pequenas. Neste cenário, a presença de spins descompensados pode levar à estabilização da fase VS para uma intensidade de desordem ainda menor.

Como indicam os comparativos entre resultados teóricos e experimentais, a teoria de campo médio com clusters correlacionados é uma valiosa ferramenta no estudo de sistemas desordenadas. Além do estudo dos efeitos de correlações e do tamanho de clusters no estabelecimento da fase VS, propomos que a TCMCC com desordem pode ser aplicada ao estudo de outros sistemas nos quais desordem e interações de curto alcance competem. Dentro desta proposta, o estudo do efeito de frustração geométrica em sistemas desordenados segue como foco imediato em nossa linha de trabalho. Nesta linha, obtivemos alguns resultados iniciais, publicados no periódico internacional *Physica Scripta* (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015), no qual utilizamos a teoria de campo médio com clusters para estudar efeitos de frustração geométrica em sistemas desordenados. Nossos resultados iniciais mostram que a TCMC não capta os efeitos de frustração geométrica necessários para um estudo rigoroso da relação entre desordem e frustração geométrica. Diante disso, realizamos um estudo da TCMCC aplicada a rede kagome antiferromagnética, que levou a resultados em excelente concordância com os exatos (SYÔZI, 1951). Neste sistema geometricamente frustrado, estudamos os efeitos de desordem, obtendo resultados conclusivos, os quais foram aceitos para publicação no periódico internacional *Physica A*. Além do estudo de sistemas geometricamente frustrados e desordenados, pretendemos incluir efeitos de flutuações quânticas em nossos trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANAND, V. K.; ADROJA, D. T.; HILLIER, A. D. Ferromagnetic cluster spin-glass behavior in PrRhSn₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 85, p. 014418, Jan 2012.

ANDREANOV, A.; CHALKER, J. T.; SAUNDERS, T. E.; SHERRINGTON, D. Spin-glass transition in geometrically frustrated antiferromagnets with weak disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 014406, Jan 2010.

BINDER, K.; YOUNG, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 58, p. 801–976, Oct 1986.

BOOTH, C. H.; GARDNER, J. S.; KWEL, G. H.; HEFFNER, R. H.; BRIDGES, F.; SUBRAMANIAN, M. A. Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore Y₂Mo₂O₇. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 62, p. R755–R758, Jul 2000.

BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 145, n. 855, p. 699–730, 1934. ISSN 0950-1207.

_____. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. II. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 151, n. 874, p. 540–566, 1935. ISSN 0080-4630.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. [S.l.]: Wiley, 1985.

CANNELLA, V.; MYDOSH, J. A. Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 6, p. 4220–4237, Dec 1972.

CANNELLA, V.; MYDOSH, J. A.; BUDNICK, J. Magnetic Susceptibility of Au–Fe Alloys. **J. Appl. Phys.**, v. 42, p. 1689, 1971.

CHAKRABARTY, T.; MAHAJAN, A. V.; KOTESWARARAO, B. Li₂ZnV₃O₈: a vanadium-based geometrically frustrated spinel system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 26, p. 265601, 2014.

CHAKRABARTY, T.; MAHAJAN, A. V.; KUNDU, S. Cluster spin glass behavior in geometrically frustrated Zn₃V₃O₈. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 40, p. 405601, 2014.

CHAMBERLIN, R. V.; HARDIMAN, M.; TURKEVICH, L. A.; ORBACH, R. $H - T$ phase diagram for spin-glasses: An experimental study of Ag:Mn. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 25, p. 6720–6729, Jun 1982.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.]: Cambridge, 2009.

DOTSSENKO, V. **An Introduction to the Theory of Spin Glasses and Neural Networks**. River Edge, NJ, USA: World Scientific Publishing Co., Inc., 1994. ISBN 9810218737.

ECHEVARRIA-BONET, C.; ROJAS, D. P.; ESPESO, J. I.; FERNÁNDEZ, J. R.; FERNÁNDEZ, L. R.; GORRIA, P.; BLANCO, J. A.; FDEZ-GUBIEDA, M. L.; BAUER, E.; ANDRÉ, G.; BARQUÍN, L. F. Size-induced superantiferromagnetism with reentrant spin-glass behavior in metallic nanoparticles of TbCu_2 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 180407, May 2013.

EDWARDS, S. F.; ANDERSON, P. W. Theory of spin glasses. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 5, n. 5, p. 965, 1975.

ESPESO, J.; García Soldevilla, J.; BLANCO, J.; Rodríguez Fernández, J.; Gómez Sal, J.; Fernández Díaz, M. Neutron scattering on the strongly correlated electron CeNiCu system: from non-magnetic behaviour to long-range magnetic order. **The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems**, EDP Sciences, Springer-Verlag, v. 18, n. 4, p. 625–632. ISSN 1434-6028.

FISCHER, K. H.; HERTZ, J. A. **Spin glasses**. [S.l.]: Cambridge university press, 1993.

GARDNER, J. S.; GINGRAS, M. J. P.; GREEDAN, J. E. Magnetic pyrochlore oxides. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 82, p. 53–107, Jan 2010.

HAUSER, J. J. Magnetic Properties of Cu-Mn and Cu-Fe Alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 5, p. 110–115, Jan 1972.

HEMMEN, J. L. van. Classical Spin-Glass Model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 49, p. 409–412, Aug 1982.

HEMMEN, J. L. van; ENTER, A. C. D.; CANISIUS, J. On a classical spin glass model. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, Springer-Verlag, v. 50, n. 4, p. 311–336, 1983.

HUBBARD, J. Calculation of Partition Functions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 3, p. 77–78, Jul 1959.

JIN, S.; SEN, A.; GUO, W.; SANDVIK, A. W. Phase transitions in the frustrated Ising model on the square lattice. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 144406, Apr 2013.

KIRKPATRICK, S.; SHERRINGTON, D. Infinite-ranged models of spin-glasses. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 17, p. 4384–4403, Jun 1978.

LAFORGE, A. D.; PULIDO, S. H.; CAVA, R. J.; CHAN, B. C.; RAMIREZ, A. P. Quasispin Glass in a Geometrically Frustrated Magnet. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 110, p. 017203, Jan 2013.

LEVIN, K.; SOUKOULIS, C. M.; GREST, G. S. A cluster model of spin glasses: Towards reconciling theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. B3, p. 1695–1699, 1979.

LUTES, O. S.; SCHMIT, J. L. Magnetic Remanence in $\text{Cu}(\text{Mn})$ Alloys. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 125, p. 433–439, Jan 1962.

MAGALHÃES, S. G.; SCHMIDT, A. A.; THEUMANN, A.; COQBLIN, B. Spin glass and ferromagnetism in Kondo lattice compounds. **Eur. Phys. J. B**, v. 30, n. 4, p. 419–425, 2002.

MAGALHAES, S. G.; ZIMMER, F. M.; COQBLIN, B. Van Hemmen-Kondo model for disordered strongly correlated electron systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 094424, Mar 2010.

_____. The van Hemmen–Kondo model for disordered cerium systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 9, p. 094207, 2011.

MAGALHAES, S. G.; ZIMMER, F. M.; KREBS, P. R.; COQBLIN, B. Spin glass and ferromagnetism in disordered cerium compounds. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 74, p. 014427, Jul 2006.

MAJI, B.; SURESH, K. G.; NIGAM, A. K. Low temperature cluster glass behavior in Nd_5Ge_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 50, p. 506002, 2011.

MARCANO, N.; ESPESO, J.; SAL, J. G.; PROKLESKA, J.; VEJPRAVOVA, J.; SECHOVSKY, V. Cluster-glass transitions in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ as studied by magnetocaloric effect. **Physica B: Condensed Matter**, v. 378–380, n. 0, p. 762–764, 2006. ISSN 0921-4526.

MARCANO, N.; ESPESO, J. I.; SAL, J. C. G. Revisited magnetic phase diagram for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ system: spin-glass in the weak interaction limit. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 48, p. 484004, 2013.

MARCANO, N.; ESPESO, J. I.; SAL, J. C. G.; FERNÁNDEZ, J. R.; HERRERO-ALBILLOS, J.; BARTOLOMÉ, F. Magnetic ground state of $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$: A calorimetric investigation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 71, p. 134401, Apr 2005.

MARCANO, N.; SAL, J. C. G.; ESPESO, J. I.; BARQUÍN, L. F.; PAULSEN, C. Cluster-glass percolative scenario in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ studied by very low-temperature ac susceptibility and dc magnetization. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 76, p. 224419, Dec 2007.

MARCANO, N.; SAL, J. C. G.; ESPESO, J. I.; TERESA, J. M.; ALGARABEL, P. A.; PAULSEN, C.; IGLESIAS, J. R. Mesoscopic Magnetic States in Metallic Alloys with Strong Electronic Correlations: A Percolative Scenario for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 98, p. 166406, Apr 2007.

MULDER, C. A. M.; DUYNEVELDT, A. J. van; MYDOSH, J. A. Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 23, p. 1384–1396, Feb 1981.

MYDOSH, J. A. Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 5, p. 052501, 2015.

NAGATA, S.; KEESOM, P. H.; HARRISON, H. R. Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 19, p. 1633–1638, Feb 1979.

RATCLIFF, W.; LEE, S.-H.; BROHOLM, C.; CHEONG, S.-W.; HUANG, Q. Freezing of spin correlated nanoclusters in a geometrically frustrated magnet. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 65, p. 220406, Jun 2002.

SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. M.; MAGALHAES, S. G. Weak randomness in geometrically frustrated systems: spin-glasses. **Physica Scripta**, v. 90, n. 2, p. 025809, 2015.

SHERRINGTON, D.; KIRKPATRICK, S. Solvable Model of a Spin-Glass. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 35, p. 1792–1796, Dec 1975.

SHINAOKA, H.; TOMITA, Y.; MOTOME, Y. Spin-Glass Transition in Bond-Disordered Heisenberg Antiferromagnets Coupled with Local Lattice Distortions on a Pyrochlore Lattice. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 107, p. 047204, Jul 2011.

SOLDEVILLA, J. G.; SAL, J. C. G.; BLANCO, J. A.; ESPESO, J. I.; FERNÁNDEZ, J. R. Phase diagram of the $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ Kondo system with spin-glass-like behavior favored by hybridization. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 61, p. 6821–6825, Mar 2000.

SOUKOULIS, C. M. Thermodynamic properties of concentrated spin glasses: A cluster mean-field theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, p. 3757–3759, Oct 1978.

SOUKOULIS, C. M.; LEVIN, K. Cluster Mean-Field Theory of Spin-Glasses. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 39, p. 581–584, Aug 1977.

_____. Cluster mean-field model of the spin glasses: static properties. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, p. 1439–1445, Aug 1978.

STRATONOVICH, R. On a Method of Calculating Quantum Distribution Functions. **Soviet Physics Doklady**, v. 2, p. 416, 1958.

SYÔZI, I. Statistics of Kagomé Lattice. **Progress of Theoretical Physics**, v. 6, n. 3, p. 306–308, 1951.

TAM, K.-M.; HITCHCOCK, A. J.; GINGRAS, M. J. P. Thermodynamic Spin Glass Phase Induced by Weak Random Exchange Disorder in a Classical Spin Liquid: the Case of the Pyrochlore Heisenberg Antiferromagnet. 2010.

VIANA, J. R.; SALMON, O. R.; SOUSA, J. R. de; NETO, M. A.; PADILHA, I. T. An effective correlated mean-field theory applied in the spin-1/2 Ising ferromagnetic model. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 369, n. 0, p. 101–106, 2014.

VIOLET, C. E.; BORG, R. J. Magnetic Ordering in Dilute Solid Solutions of Iron in Gold. I. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 149, p. 540–551, Sep 1966.

_____. Magnetic Ordering in Dilute Solid Solutions of Iron in Gold. II. Electric Hyperfine Interactions. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 162, p. 608–615, Oct 1967.

WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907.

WEISS, P. R. The Application of the Bethe-Peierls Method to Ferromagnetism. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 74, p. 1493–1504, Nov 1948.

WENGER, L. E.; KEESOM, P. H. Calorimetric investigation of a spin-glass alloy: *Cu Mn*. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 4053–4059, May 1976.

YAMAMOTO, D. Correlated cluster mean-field theory for spin systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 144427, Apr 2009.

YOKOTA, T. Effects of geometrical frustration on the spin-glass transition. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 012128, Jan 2014.

ZIMMER, F. M.; SCHMIDT, M.; MAGALHAES, S. G. Correlated cluster mean-field theory for spin-glass systems. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 062117, Jun 2014.

ZIMMER, F. M.; SILVA, C. F.; MAGALHAES, S. G.; LACROIX, C. Interplay between spin-glass clusters and geometrical frustration. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 022120, Feb 2014.

APÊNDICES

A - EXPANSÃO DE STIRLING

Para demonstrar a aproximação de Stirling será necessário utilizar o método de Laplace para aproximação de integrais, no qual

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \left(\frac{\int_a^b e^{nf(x)} dx}{\left(e^{nf(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{n(-f''(x_0))}} \right)} \right) = 1 \quad (3.1)$$

onde $f(x)$ é uma função de x duplamente diferenciável no intervalo $[a, b]$. Além disso, $x_0 \in [a, b]$ e é o único valor para o qual $f(x)$ é máximo, ou seja, $f(x_0) = \max_{[a,b]} f(x)$.

Partimos de

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty t^n e^{-t} dt = \int_0^\infty t^n e^{-t} dt. \quad (3.2)$$

Podemos reescrever a última integral, utilizando $t^n = (e^{\ln t})^n = e^{n \ln t}$:

$$n! = \int_0^\infty e^{n \ln t} e^{-t} dt = \int_0^\infty e^{n \ln t - t} dt. \quad (3.3)$$

Assumimos que $t = nk$, portanto $dt = n dk$ e, considerando $\ln nk = \ln n + \ln k$, podemos escrever

$$n! = \int_0^\infty e^{n \ln nk - nk} n dk = \int_0^\infty n e^{n \ln n} e^{n \ln k - nk} dk. \quad (3.4)$$

A primeira exponencial não depende de k , portanto

$$n! = n e^{n \ln n} \int_0^\infty e^{n(\ln k - k)} dk. \quad (3.5)$$

A integral restante pode ser aproximada utilizando a Eq. 3.1, considerando $n \rightarrow +\infty$ e $f(k) = \ln k - k$, temos que

$$\int_0^\infty e^{nf(k)} dk = e^{nf(k_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{n(-f''(k_0))}}. \quad (3.6)$$

Para encontrar o máximo de $f(k)$, tomamos a primeira derivada e igualamos a zero. Assim, temos

$$f'(k) = (\ln k - k)' = 1/k - 1 = 0 \quad (3.7)$$

e, portanto $k_0 = 1$, já que $f''(k) = (1/k - 1)' = -1/k^2$ será negativo se $k = k_0 = 1$, confirmando que $f(1)$ é o ponto de máximo. Portanto, temos $f(k_0) = -1$ e $f''(k_0) = -1$.

Aplicando em 3.6:

$$\int_0^\infty e^{nf(k)} dk = e^{-n} \sqrt{\frac{2\pi}{n}}. \quad (3.8)$$

A relação acima é válida no limite $n \rightarrow +\infty$. Tomaremos esta relação como sendo uma aproximação para um n suficientemente grande. Portanto,

$$n! \approx n e^{n \ln n} e^{-n} \sqrt{\frac{2\pi}{n}} = (e^{\ln n})^n e^{-n} \sqrt{\frac{2\pi n^2}{n}} = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}, \quad (3.9)$$

ou, tomando $\ln n! \approx \ln (n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}) = \ln n^n + \ln e^{-n} + \ln \sqrt{2\pi n}$, temos

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n} \approx n \ln n - n. \quad (3.10)$$

APÊNDICE B

TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS CORRELACIONADOS ADAPTADA - CLUSTER COM $n_s = 16$

A aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados adaptada, aplicada a um cluster com $n_s = 16$, é descrita a seguir. Na figura 3.9 é ilustrada a aplicação da TCMCC adaptada em uma rede quadrada composta por clusters com $n_s = 16$. O campo médio que atua sobre o sítio 2 ($m^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3}$) depende do estado dos spins nos sítios 1, 2 and 3, enquanto os campos médios que atuam no sítio 1 ($m^{\sigma_1\sigma_2}$ e $m^{\sigma_1\sigma_5}$) dependem dos estados dos spins nos sítios 1 e 2 e 1 e 5. Neste sistema dividido em clusters com $n_s = 16$ a TCMCC original implicaria na obtenção de 2^5 campos médios, sendo 2^4 para spins em sítios no canto do cluster e 2^4 para spins que pertencem aos sítios na borda do cluster que não fazem parte do canto. Em nossa adaptação da TCMCC, são necessários apenas 12 campos médios para resolver o problema efetivo de um único cluster, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{ef} = -J(\xi + \eta)q \sum_{i \in \nu} \sigma_i - \sum_{(i,j) \in \nu} J_0 \sigma_i \sigma_j - \sum_{i \in \bar{\nu}} h_{ef}^i \sigma_i \quad (3.11)$$

no qual $\bar{\nu}$ representa sites da borda do cluster ν . O campo efetivo é dado por $h_{ef}^i = J_0(m^{\sigma_i\sigma_j} + m^{\sigma_i\sigma_k})$ se o sítio i pertence ao canto do cluster ν e é dado por $h_{ef}^i = J_0 m^{\sigma_k\sigma_i\sigma_j}$ para outros sítios de $\bar{\nu}$ (j e k são os primeiros vizinhos do sítio i pertencentes à borda do cluster). As interações desordenadas são tratadas como descrito na seção 1.3.4.3.

Os campos médios $m^{ss'}$ e $m^{ss's''}$ são obtidos seguindo um procedimento análogo ao descrito na seção 2.3. $m^{ss's''}$ é dado por

$$m^{ss's''} = \langle \langle \sigma_{k'} \rangle \rangle_{\xi, \eta} \Big|_{s=\pm 1, s'=\pm 1, s''=\pm 1} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{k'} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (3.12)$$

onde $k' = 14'$ (veja a Figura (3.9)) e o hamiltoniano do cluster ν' considera que os spins $\sigma_{13'}$, $\sigma_{14'}$ e $\sigma_{15'}$ acoplam com spins s , s' e s'' do cluster ν (sítios 1, 2 e 3), respectivamente. Explicitamente,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{ef} = & -J(\xi + \eta)q \sum_{i \in \nu'} \sigma_i - \sum_{(i,j) \in \nu'} J_0 \sigma_i \sigma_j \\ & - \sum_{\substack{i \in \nu' \\ i \neq \{13', 14', 15'\}}} h_{ef}^i \sigma_i - J_0 [\sigma_{13'}(s + m^{\sigma_{13'}\sigma_{9'}}) + \sigma_{14'}s' + s''\sigma_{15'}]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

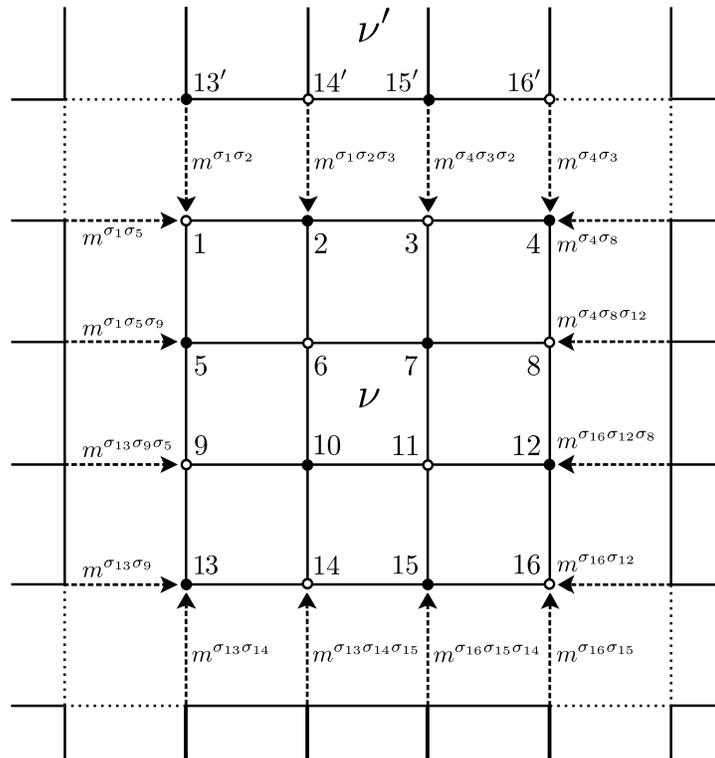


Figura 3.9: Descrição esquemática da aplicação da teoria de campo médio com clusters correlacionados em uma rede quadrada composta por clusters com $n_s = 16$ dividida em sub-redes A (o) e B (●). As interações intracluster são representadas por linhas sólidas e os campos médios são representados por setas. Na figura (a) são representadas as interações e campos médios do cluster central ν . Os campos médios atuando sobre o cluster ν' são representados em (b). Em ν' os campos médios provenientes de spins do cluster ν são substituídos por parâmetros que podem assumir valores ± 1 . Publicado em (ZIMMER; SCHMIDT; MAGALHAES, 2014).

Para calcular $m^{ss'}$, consideramos a equação

$$m^{ss'} = \langle \langle \sigma_{13'} \rangle \rangle_{\xi, \eta} |_{s=\pm 1, s'=\pm 1} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{13'} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{ef}}} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (3.14)$$

(3.14) com \mathcal{H}'_{ef} definido em (3.13), no qual s'' é substituído por $m^{\sigma_{16'} \sigma_{15'} \sigma_{14'}}$. Neste caso, os spins $\sigma_{13'}$ e $\sigma_{14'}$ acoplam com os spins s (σ_1) e s' (σ_2), respectivamente.

É importante observar que $m^{ss'}$, $m^{ss's''}$ e q com \mathcal{H}_{ef} definido na equação 3.11 devem ser resolvidos auto-consistentemente. Após, a magnetização pode ser obtida. A aplicação para quaisquer tamanhos de clusters com interações ferromagnéticas segue o procedimento descrito acima, e o resultado para clusters com $n_s = 4$ é recuperado, pois campos com $m^{ss's''}$ não estarão presentes nos cálculos.

Para estudar a competição entre vidro de spin e antiferromagnetismo para n_s maiores que 4, consideramos uma estrutura de sub-redes. Com isso, as equações (3.11)-

(3.13) são escritas com uma distinção explícita destas sub-redes. A divisão do cluster com $n_s = 16$ em sub-redes A e B é ilustrada na figura 3.9. A simetria dos campos médios pode também ser explorada: $m_A^{ss'} = -m_B^{\bar{s}\bar{s}'}$ e $m_A^{ss's''} = -m_B^{\bar{s}\bar{s}'\bar{s}''}$, com $s = -\bar{s}$, $s' = -\bar{s}'$ e $s'' = -\bar{s}''$. O cálculo numérico dos campos médios, do parâmetro de ordem VS e da magnetização de sub-redes é feito de forma análoga à descrita no caso com $n_s = 4$, conforme descrito na seção 2.2, no entanto, utilizando a TCMCC adaptada para clusters grandes.