

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

Mateus Schmidt

**EFEITOS DE FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM
ANTIFERROMAGNETOS DESORDENADOS COM CLUSTERS**

Santa Maria, RS
2019

Mateus Schmidt

**EFEITOS DE FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM ANTIFERROMAGNETOS
DESORDENADOS COM CLUSTERS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada Teórica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Fábio Mallmann Zimmer

Santa Maria, RS
2019

Schmidt, Mateus

Efeitos de frustração geométrica em antiferromagnetos desordenados com clusters / Mateus Schmidt.- 2019.

124 p.; 30 cm

Orientador: Fábio Mallmann Zimmer

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2019

1. Clusters 2. Antiferromagnetos 3. Desordem 4. Frustração 5. Vidro de Spin I. Mallmann Zimmer, Fábio II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

©2019

Todos os direitos autorais reservados a Mateus Schmidt. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

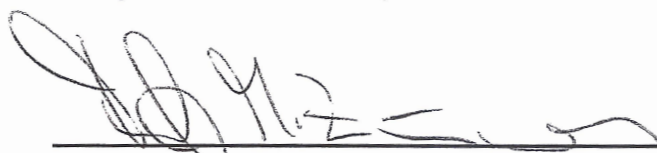
End. Eletr.: mateusing85@gmail.com

Mateus Schmidt

**EFEITOS DE FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM ANTIFERROMAGNETOS
DESORDENADOS COM CLUSTERS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada Teórica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

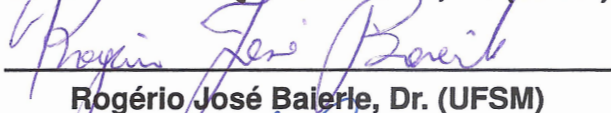
Aprovado em 11 de janeiro de 2019:



Fábio Mallmann Zimmer, Dr. (UFSM) - Videoconferência
(Presidente/Orientador)



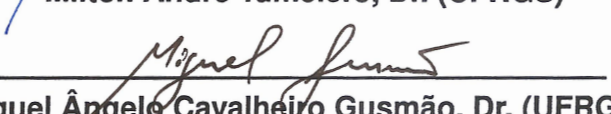
José Carlos Merino Mombach, Dr. (UFSM)



Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)



Milton André Tumelero, Dr. (UFRGS)



Miguel Ângelo Cavalheiro Gusmão, Dr. (UFRGS)

DEDICATÓRIA

Às minhas sobrinhas, Ana Laura e Manuela.

AGRADECIMENTOS

*Não há palavras que descrevam o quão grato sou àqueles que contribuíram para que eu chegasse a este ponto da carreira. Embora improvável que consiga expressar aqui meu reconhecimento, **audere est facere**.*

Agradeço aos meus pais, Valdemar e Nelci, que dedicaram muito para que eu e meus irmãos compreendêssemos a importância da educação. Obrigado pelo exemplo de ética e dedicação que sempre foram. Aos meus irmãos, Rúbia e Ismael, agradeço pelo apoio e conselhos nos muitos momentos em que foram necessários. Os bons exemplos de superação que tive foram o esteio de minha caminhada.

Aos colegas do Laboratório de Teoria da Matéria Condensada, grato pelos sete anos de convivência, cafés, conversas, muitas histórias e algumas estórias.

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. Sem o seu trabalho, não teria as oportunidades de que precisava. Ao meu orientador, Fábio Zimmer, sou grato pelo profissionalismo. Sem as incontáveis discussões, correções de rota e buscas por melhorias, a pesquisa por trás deste trabalho não teria acontecido.

A maior parte de minha formação, desde as séries iniciais, foi realizada em instituições públicas. Portanto, agradeço ao povo brasileiro, que, através de seus impostos mantém as instituições que permitiram minha formação, especialmente a UFSM, Capes¹, Fapergs e o CNPq², que fomentaram minha pesquisa desde a graduação.

Finalmente, agradeço àquela fundamental nesta longa caminhada, minha esposa Ana Paula. Sem você, teria sido muito mais difícil.

¹O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - Código de Financiamento 001.

²O autor foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico durante toda a elaboração deste trabalho. Número do processo junto ao CNPq: 142382/2015-9.

It seems hard to believe that Nature should pass up the opportunity to display the subtleties of the SK model.

*(M. A. Moore and A. J. Bray -
J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) L699.)*

RESUMO

EFEITOS DE FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM ANTIFERROMAGNETOS DESORDENADOS COM CLUSTERS

AUTOR: Mateus Schmidt

ORIENTADOR: Fábio Mallmann Zimmer

Em sistemas magnéticos, a frustração - associada à incapacidade de satisfazer todas as interações simultaneamente - tem revelado uma grande riqueza fenomenológica. Em particular, desordem e características geométricas são possíveis fontes de frustração. Sistemas que coadunam estas duas fontes geralmente dão origem a uma série de problemas desafiadores. No presente trabalho, abordamos a relação entre frustração geométrica (FG) e interações desordenadas, focando na rica fenomenologia subjacente ao aparecimento da fase vidro de spin com clusters (VSC). Dentre as técnicas consideradas estão as abordagens com clusters dos modelos de van Hemmen e de Sherrington-Kirkpatrick, bem como teorias de campo médio com clusters. Através desses métodos, investigamos modelos de spins de Ising nas redes quadrada J_1 - J_2 , kagome e checkerboard na presença de desordem intercluster. No estudo das redes quadrada e kagome, focamos no aparecimento da fase VSC em baixos níveis de desordem em sistemas frustrados, problema este com grande motivação experimental. Nossos resultados para a rede quadrada indicam que o aumento da frustração (através do ajuste da relação J_2/J_1) reduz a desordem mínima necessária para a estabilização da fase VSC na rede quadrada. Um resultado particularmente interessante ocorre na rede kagome, na qual uma desordem infinitesimal leva a um estado fundamental VSC. Esses resultados podem ser comparados às observações experimentais para o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, que é apontado como uma realização da rede kagome de Ising antiferromagnética. Além disso, investigamos os efeitos de FG no aparecimento de reentrâncias considerando modelos com desordem entre clusters antiferromagnéticos e a presença de campo magnético externo longitudinal. Nossos resultados indicam que magnetos com clusters são protótipos para a observação de congelamento inverso. Além disso, para níveis baixos de desordem, observamos o aparecimento da fase VSC induzida por campo externo, indicando que antiferromagnetos com clusters também são candidatos para a observação de fases vítreas induzidas por campo externo.

Palavras-chave: Clusters. Antiferromagnetos. Desordem. Frustração. Vidro de Spin.

ABSTRACT

EFFECTS OF GEOMETRICAL FRUSTRATION ON DISORDERED ANTIFERROMAGNETS WITH CLUSTERS

AUTHOR: Mateus Schmidt

ADVISOR: Fábio Mallmann Zimmer

In magnetic systems, frustration - which refers to the inability to satisfy all the interactions simultaneously - has revealed a rich phenomenology. In particular, disorder and geometrical features are possible sources of frustration. Systems that combine these two sources generally give rise to a number of challenging problems. In the present work, we approach the interplay between geometrical frustration (GF) and bond disorder, focusing in the rich phenomenology underlying the cluster spin glass (CSG) phase stabilization. In order to deal with this problem we considered the van Hemmen and the Sherrington-Kirkpatrick cluster models, as well as cluster mean-field methods. Our studies focused on the J_1 - J_2 square, the antiferromagnetic kagome and the checkerboard Ising lattices with intercluster disorder. In the square and kagome lattices, we studied the CSG onset at low levels of disorder in geometrically frustrated systems, which is a problem with great experimental motivation. Our results indicate that the increase in frustration (by tuning J_2/J_1) reduces the minimum amount of disorder needed to stabilize the CSG in the square lattice. Moreover, for the kagome lattice, we found that an infinitesimal disorder leads to a CSG ground-state. This result can be compared to the experimental findings for the $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ compound, that is pointed out as an experimental realization of the Ising kagome antiferromagnet. Moreover, we investigate the effects of GF on the onset of reentrant transitions. In this study, we considered a model with disorder between clusters in the presence of an external longitudinal magnetic field. Our results indicate that cluster magnets are prototypes for the observation of inverse freezing. Besides, at weak disorders, we observed the onset of field-induced CSG phases, indicating that cluster antiferromagnets are also candidates for field-induced glassy phases.

Keywords: Clusters. Antiferromagnets. Disorder. Frustration. Spin Glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Rede quadrada com interações entre primeiros vizinhos ilustrada como (a) sistema original, (b) sistema de referência e (c) problema efetivo.	48
Figura 3.2 – Representação esquemática para a rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$. Os campos médios são indicados por setas tracejadas; círculos vazados (\circ) e sólidos (\bullet) indicam as sub-redes associadas à fase antiferromagnética. Em (a) são exibidos os campos médios atuando sobre o cluster central ν . Em (b), são explicitados os campos atuando sobre o cluster vizinho (ν'), para o qual as setas sólidas indicam interações entre os clusters ν e ν' substituídas por s (σ_1) e s' (σ_2) com a finalidade de obter os campos médios.	54
Figura 3.3 – Representação esquemática para a rede kagome dividida em clusters com $n_s = 12$. Os campos médios são indicados por setas tracejadas. As setas sólidas indicam interações entre os clusters ν e ν' substituídas por s e s' com a finalidade de obter os campos médios.	56
Figura 4.1 – Representação esquemática para uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$. Os campos efetivos são indicados por setas. No painel (a) são exibidos o cluster central e sua vizinhança, enquanto no painel (b) são identificados os campos efetivos.	58
Figura 4.2 – Diagrama de fase temperatura <i>versus</i> $r = J_2/J_1$ do modelo de Ising na rede quadrada J_1 - J_2 . Transições de segunda e primeira ordem são indicadas por linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. O ponto tricrítico é indicado pelo círculo sólido (\bullet).	59
Figura 4.3 – Diagramas de fases de temperatura $T/ J_1 $ <i>versus</i> desordem $J/ J_1 $ para diversos valores de r . Linhas sólidas indicam transições contínuas e linhas tracejadas indicam transições descontínuas.	60
Figura 4.4 – Diagramas de fase de temperatura $T/ J_1 $ <i>versus</i> desordem $J/ J_1 $ para $r = 0.6$ (a) e $r = 1$ (b). Linhas sólidas indicam transições contínuas e linhas tracejadas indicam transições descontínuas.	61
Figura 4.5 – Entropia por spin (S/n_s) e calor específico (C_m) como função da temperatura para as redes quadrada (linha tracejada) e kagome (linha sólida) na ausência de desordem, com $J_1 = -1$	63
Figura 4.6 – Diagrama de fase temperatura ($T/ J_1 $) <i>versus</i> desordem ($J/ J_1 $) para a rede kagome com interações antiferromagnéticas. A inserção exhibe o diagrama de fase para mais altas desordens.	65
Figura 4.7 – Efeitos de diferentes intensidades de desordem sobre a correlação entre primeiros vizinhos intracluster como função da temperatura.	66
Figura 4.8 – Parâmetros de ordem q e \bar{q} como função da temperatura normalizada (T/T_f) para duas intensidades das interações de curto alcance. Abaixo de $T/T_f = 1$ o sistema apresenta o estado vidro de spin com clusters, com $\lambda_{AT} < 0$. A inserção exhibe o inverso da susceptibilidade magnética com a extrapolação linear de altas temperaturas (linha pontilhada).	69
Figura 4.9 – Diagrama de fase T/J <i>versus</i> J_1/J para a rede quadrada. Linhas sólidas indicam transições de fase contínuas. A linha pontilhada é o limite de estabilidade da fase VSC. Por conveniência, escolhemos a intensidade de desordem J de tal forma que $T_f = 1$ para $J_1 = 0$	70

- Figura 4.10 – Diagrama de fase T/J versus J_1/J para a rede kagome. A linha sólida indica transições de fases contínuas e a linha tracejada é uma aproximação para o *crossover* entre os estados paramagnético de altas temperaturas e o líquido de spin clássico, respectivamente. A inserção mostra o diagrama de fase para $J \ll |J_1|$. Por conveniência, escolhemos a intensidade de desordem J de tal forma que $T_f = 1$ para $J_1 = 0$ 72
- Figura 4.11 – Entropia por spin como função da temperatura para diferentes intensidades de interações de curto alcance na rede kagome. A inserção mostra o calor específico como função da temperatura. O máximo do calor específico obtido em temperaturas acima da T_f é indicado por uma seta (T^*). As linhas pontilhadas indicam valores das quantidades para os quais a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$). 73
- Figura 4.12 – Parâmetro \bar{q} normalizado para diferentes intensidades de J_1/J . As linhas pontilhadas indicam valores para os quais a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$). Setas indicam T^* , que corresponde ao máximo do calor específico obtido em temperaturas acima da T_f . A inserção mostra o parâmetro de frustração geométrica como função de J_1/J 74
- Figura 4.13 – Dependência térmica (a) do momento magnético do cluster normalizado, (b) calor específico e (c) da entropia para $J_1/J = -2.5$. As linhas pontilhadas indicam regiões em que a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$). Linhas verticais tracejadas indicam a localização de T_f e T^* 75
- Figura 5.1 – Diagramas de fase temperatura versus a intensidade da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para diversos tamanhos de cluster n_s sem frustração geométrica $r = 0$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. 78
- Figura 5.2 – Entropia em função da temperatura para diferentes valores de J_1/J e $n_s = 16$ com $r = 0$. A inserção mostra o comportamento da entropia como função de $|J_1|/J$ para diferentes valores de temperatura. 79
- Figura 5.3 – Função correlação intracluster como função do módulo da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para diversos tamanhos de cluster. 81
- Figura 5.4 – Diagramas de fase temperatura versus intensidade da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para o caso geometricamente frustrado $r = 1$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. 83
- Figura 5.5 – Entropia em função da interação antiferromagnética para vários n_s em $T/J = 0.07$. As inserções mostram o comportamento da entropia como função de $r = J_2/J_1$ para diferentes valores $|J_1|/J$ e dois tamanhos de cluster: $n_s = 12$ (inserção superior) e $n_s = 20$ (inserção inferior). 84
- Figura 5.6 – Diagramas de fase temperatura versus campo magnético externo para $n_s = 4$, $J_2 = 0$ e diversos valores de acoplamento J_1/J . As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. Pontos tricríticos são indicados por círculos. 85
- Figura 5.7 – Diagramas de fase temperatura versus campo magnético externo para $n_s = 4$, $J_1 = -0.12$ e diversos valores de $r = J_2/J_1$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. Pontos tricríticos são indicados por círculos. 86

Figura 5.8 – Entropia por spin como função do campo externo para diferentes acoplamentos intracluster. A inserção mostra as dependências da entropia e do parâmetro de ordem de van Hemmen com a temperatura.	87
Figura 5.9 – Diagramas de fase temperatura <i>versus</i> campo magnético externo para diferentes tamanhos de cluster com $r = 1$. Os clusters são ilustrados na figura 5.1.	88
Figura 5.10 – Diagramas de fase temperatura <i>versus</i> campo magnético externo para o cluster com $n_s = 4$ (ilustrado na figura 5.1) com $J_1/J = -1$ e diversos valores de J_2	90
Figura 5.11 – Magnetização e entropia por spin como função do campo externo para o cluster com $n_s = 4$ (ilustrado na figura 5.1) com $J_1/J = -1$, $T/J = 0.2$ e interações entre segundos vizinhos: (a) $J_2/J = 0$ e (b) $J_2/J = -1$	91
Figura 5.12 – Resultados para o cluster com $n_s = 16$ (ilustrado na figura 5.1) para o caso geometricamente frustrado ($J_1/J = J_2/J = -1$). No painel (a) é exibido o diagrama de fase T/J <i>versus</i> h/J e no painel (b) são mostrados os comportamentos da magnetização e da entropia por spin como função do campo externo.	92
Figura 5.13 – Diagrama de fase temperatura <i>versus</i> campo magnético externo <i>versus</i> desordem para o cluster triangular com $J_1 = -1$. As regiões em cor cinza são caracterizadas por $\lambda_{AT} < 0$, indicando o aparecimento de um estado VSC. Transições de primeira (ou segunda) ordem são indicadas por linhas tracejadas (ou sólidas).	94
Figura 5.14 – Magnetização e derivada da magnetização (dm/dh) como função do campo externo do sistema composto por clusters triangulares sem desordem ($J = 0$) e com interações intracluster antiferromagnéticas $J_1 = -1$ para (a) $T/ J_1 = 0.01$ e (b) $T/ J_1 = 1$	95
Figura 5.15 – Derivada da magnetização como função do campo externo para o sistema composto por clusters triangulares para diversos valores de desordem em (a) temperaturas iguais à temperatura de congelamento na ausência de campo externo e (b) $T/ J_1 = 1$	96
Figura 5.16 – Diagrama de fase temperatura <i>versus</i> campo magnético externo <i>versus</i> desordem para o cluster quadrado com $J_1 = -1$. As regiões em cor cinza são caracterizadas por $\lambda_{AT} < 0$, indicando o aparecimento de um estado VSC. Transições de primeira (segunda) ordem são indicadas por linhas tracejadas (sólidas). O eixo $J/ J_1 $ foi alterado para mais clara visualização.	97
Figura 5.17 – Derivada da magnetização como função do campo externo para o sistema composto por clusters quadrados para diversos valores de desordem em $T/ J_1 = 2$	98
Figura C.1 – Resultados para o modelo de van Hemmen com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos ($J_1 = -1$), sem interações entre segundos vizinhos ($r = 0$) e com desordem entre clusters ($J = 2$). Em (a) é exibido o diagrama de fase para os parâmetros descritos acima, considerando apenas a variação da temperatura normalizada $T/ J_1 $. Transições de fase contínuas (ou descontínuas) são indicadas por linhas verticais sólidas (ou pontilhadas). Os outros painéis mostram os resultados para energia livre (em (b) e (c)) e parâmetros de ordem (em (d), (e) e (f)) que permitem construir o diagrama de fase, conforme discutido no texto. Em	

particular, o painel (b) exibe a convenção de linhas adotada na figura para cada solução inicial considerada em temperaturas baixas. A seta no painel (c) indica a localização da temperatura em que uma transição de primeira ordem ocorre.120

Figura C.2 – Resultados para o modelo de van Hemmen com $J_1 = -1$, $r = 0$ e $J = 2$. Em (a) é exibida a energia livre e em (b) os parâmetros de ordem correspondentes.121

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Comparação da degenerescência relativa γ e da entropia residual por spin na ausência de desordem e com $J_1 = J_2 = -1$ para os clusters descritos na figura 5.1.	82
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AF</i>	Antiferromagnética
<i>AT</i>	de Almeida e Thouless
<i>LS</i>	Líquido de Spin
<i>LSC</i>	Líquido de Spin Clássico
<i>PM</i>	Paramagnética
<i>SAF</i>	Superantiferromagnética
<i>SK</i>	Sherrington-Kirkpatrick
<i>TCM</i>	Teoria de Campo Médio
<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
<i>VSC</i>	Vidro de Spin com Clusters

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	VIDRO DE SPIN EM SISTEMAS GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS FRACAMENTE DESORDENADOS	24
1.2	FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA NO CONGELAMENTO INVERSO	27
1.3	VIDRO DE SPIN INDUZIDO POR CAMPO EXTERNO	30
1.4	OBJETIVOS	31
2	VIDROS DE SPIN E CÁLCULOS ANALÍTICOS	35
2.1	MODELO DE VAN HEMMEN COM CLUSTERS	36
2.2	MODELO DE SHERRINGTON-KIRKPATRICK COM CLUSTERS	41
3	ANTIFERROMAGNETOS DE ISING E MÉTODOS APROXIMATIVOS COM CLUSTERS	47
3.1	TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS	47
3.2	TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS CORRELACIONADOS	52
3.2.1	Rede quadrada antiferromagnética	53
3.2.2	Rede kagome antiferromagnética	55
4	DESORDEM EM SISTEMAS MAGNÉTICOS COM FRUSTRAÇÃO GEO- MÉTRICA	57
4.1	REDE QUADRADA J_1 - J_2 DESORDENADA	58
4.2	REDE KAGOME COM INTERAÇÕES ANTIFERROMAGNÉTICAS E DE- SORDEM	62
4.2.1	Desordem de van Hemmen	64
4.2.2	Desordem de Sherrington-Kirkpatrick	67
4.2.2.1	<i>Rede quadrada desordenada</i>	68
4.2.2.2	<i>Rede kagome desordenada</i>	71
5	DESORDEM E FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM MAGNETOS COM CLUS- TERS	77
5.1	TRANSIÇÕES INVERSAS	77
5.1.1	Clusters sem frustração geométrica	78
5.1.2	Clusters com frustração geométrica	82
5.1.3	Efeitos de campo magnético externo	84
5.2	VIDRO DE SPIN INDUZIDO POR CAMPO	89
5.2.1	Modelo de van Hemmen com clusters antiferromagnéticos	89
5.2.2	Modelo de Sherrington-Kirkpatrick com clusters antiferromagnéticos .	93
6	CONCLUSÃO	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	APÊNDICE A – TERMODINÂMICA DO MODELO DE VAN HEMMEN COM CLUSTERS	113
	APÊNDICE B – QUANTIDADES TERMODINÂMICAS E ANÁLISE DA SO- LUÇÃO COM SIMETRIA DE RÉPLICAS DO MODELO DE SHERRINGTON- KIRKPATRICK COM CLUSTERS CORRELACIONADOS	117
	APÊNDICE C – CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE FASE: O MODELO DE VAN HEMMEN NA REDE QUADRADA FRUSTRADA	119
	APÊNDICE D – ASPECTOS COMPUTACIONAIS	123

1 INTRODUÇÃO

Embora a pesquisa científica de sistemas magnéticos seja tão antiga quanto a própria mecânica clássica (GILBERT, 1600), o magnetismo é, ainda hoje, um dos mais ativos campos de pesquisa. A grande aplicabilidade tecnológica, bem como os seus benefícios subjacentes, é uma das principais motivações das investigações teóricas e experimentais sobre materiais magnéticos (COEY, 2009). Inevitavelmente, pesquisas visando aplicações desses materiais devem levar em consideração a ubíqua presença de desordem, assim como seus possíveis efeitos no comportamento magnético. Um cenário particularmente interessante emerge quando a desordem gera frustração, que se refere à incapacidade de satisfazer simultaneamente todas as interações, favorecendo o aparecimento do estado vidro de spin (VS) (BINDER; YOUNG, 1986). Nesse estado, os momentos magnéticos congelam em direções aleatórias e o comportamento macroscópico do sistema exibe características bastante distintas das observadas em fases convencionais, como antiferromagnética e ferromagnética.

A rica fenomenologia observada em vidros de spin tem motivado inúmeros estudos teóricos dedicados à descrição desses sistemas nas últimas cinco décadas. Esse esforço conjunto da comunidade científica levou ao desenvolvimento de um amplo corpo de conhecimento, incluindo um grande número de ferramentas matemáticas aplicáveis em outros campos de pesquisa (NISHIMORI, 2001). Embora muito progresso tenha sido realizado, efeitos de desordem em magnetismo e a própria caracterização da fase VS do ponto de vista teórico ainda são uma fonte de problemas desafiadores (MYDOSH, 2015). Um exemplo de problema desafiador, com grande relevância teórica e experimental, diz respeito aos efeitos de desordem em sistemas geometricamente frustrados (LACROIX; MENDELS; MILA, 2011). Nesses sistemas, a frustração é originada pelas características geométricas da rede, combinadas, geralmente, com interações antiferromagnéticas.

Recentemente, a realização experimental de materiais que apresentam altos níveis de frustração geométrica tem sido perseguida devido ao seu grande potencial de aplicação tecnológica. Tais aplicações são relevantes em campos como refrigeração magnética (GSCHNEIDNERJR; PECHARSKY; TSOKOL, 2005), supercondutividade de altas temperaturas (LEE, 2008) e computação quântica (LAHTINEN; PACHOS, 2017). Em particular, a busca pela realização do estado líquido de spin (LS) - no qual o sistema não exibe ordenamento de longo alcance, mas há fortes correlações entre os vizinhos mais próximos - tem revelado uma riqueza fenomenológica singular em materiais geometricamente frustrados (BALENTS, 2010; SAVARY; BALENTS, 2017). Por exemplo, muitos candidatos à realização de líquidos de spin têm exibido um congelamento semelhante ao de vidros de spin, mesmo quando o nível de desordem do sistema é muito baixo. Com isso, a relação entre desordem e frustração geométrica, bem como um possível favorecimento da fase

VS através da frustração geométrica, são tópicos de atual investigação. Dessa forma, um dos focos deste trabalho é o estudo do aparecimento da fase vidro de spin em sistemas geometricamente frustrados em regimes de baixas desordem. Outro tópico relevante no qual a relação entre frustração geométrica e desordem é importante diz respeito ao congelamento inverso, uma classe de transições reentrantes caracterizadas por uma quebra de simetria inversa. Ainda no contexto de transições reentrantes, fases vítreas magnéticas induzidas por campo externo também são um tópico de corrente pesquisa, no qual frustração e desordem têm papel central. No presente trabalho, abordamos essas três classes de problemas envolvendo frustração geométrica e desordem, as quais são descritas em mais detalhes nas seções a seguir.

1.1 VIDRO DE SPIN EM SISTEMAS GEOMETRICAMENTE FRUSTRADOS FRACAMENTE DESORDENADOS

Em muitos materiais geometricamente frustrados, assinaturas de correlações de curto alcance têm sido observadas em baixas temperaturas (VIJAYANANDHINI et al., 2009; RATCLIFF et al., 2002; MAJI; SURESH; NIGAM, 2011; STEWART et al., 2011; FUJIHALA et al., 2012; HANASHIMA et al., 2013; TATHAMAY et al., 2013; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KOTESWARARAO, 2014; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KUNDU, 2014a; CLARK et al., 2014; NAIR; K.; STRYDOM, 2015; CHANDRAGIRI; IYER; SAMPATHKUMARAN, 2016; ROSS et al., 2016; CHANDRAGIRI et al., 2016; KUNDU et al., 2018). Em alguns desses sistemas, como ZnCr_2O_4 (RATCLIFF et al., 2002), $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ (VIJAYANANDHINI et al., 2009), Nd_5Ge_3 (MAJI; SURESH; NIGAM, 2011), CoAl_2O_4 (HANASHIMA et al., 2013), $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ (STEWART et al., 2011), $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (TATHAMAY et al., 2013), FeAl_2O_4 (NAIR; K.; STRYDOM, 2015), $\text{LiZn}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (KUNDU et al., 2018), indícios de comportamento vítreo são observados, embora sejam frequentemente diferentes dos encontrados em vidros de spin canônicos¹, como CuMn (MYDOSH, 2015). Em particular, vários magnetos geometricamente frustrados (VIJAYANANDHINI et al., 2009; MAJI; SURESH; NIGAM, 2011; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KOTESWARARAO, 2014; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KUNDU, 2014a; KUNDU et al., 2018) apresentam um comportamento vidro de spin com clusters (VSC), no qual aglomerados de spins comportam-se como as unidades magnéticas que congelam em direções aleatórias. Tais resultados sugerem que graus de liberdade compostos, relacionados à presença de clusters, podem ter um papel significativo em materiais geometricamente frustrados. Uma questão interessante é, portanto, se o estabelecimento da fase VSC é favorecido pela presença de frustração geométrica.

Na busca pela realização de estados exóticos da matéria, como líquidos de spin,

¹Uma discussão das características de vidros de spin canônicos é apresentada no capítulo 2.

a estrutura de rede kagome tem sido uma das principais candidatas (BALENTS, 2010). Entre as muitas propostas de implementação dessa rede, um resultado interessante é encontrado no composto antiferromagnético $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012). Em particular, medidas de susceptibilidade magnética permitem estimar um momento magnético efetivo de $5.4 \mu_B^2$, um valor alto se considerado que para Co^{2+} espera-se um momento magnético de spin igual a $3.87 \mu_B$. Fujihala et al. (2012) propõem que a explicação para esse resultado é a natureza Ising dos momentos magnéticos no composto, algo também observado no material $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ (HAGIHALA et al., 2010). No composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, indícios de um estado paramagnético LS e de congelamento de spins são observados em baixas temperaturas. Conforme a temperatura é reduzida, a entropia exibe um platô seguido por uma redução relacionada ao estabelecimento de um estado semelhante ao vidro de spin. Através da integração do calor específico magnético dividido pela temperatura, estima-se que o platô observado corresponde à entropia de 75% do valor máximo para spins de Ising³, um valor muito próximo do resultado analítico para a entropia residual da rede kagome de Ising antiferromagnética, que é de aproximadamente 72% do valor máximo para spins de Ising (KANÔ; NAYA, 1953). Esse resultado reforça a hipótese de que os momentos magnéticos do material comportam-se como spins de Ising. A queda entrópica observada no regime de baixas temperaturas no composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ pode ser associada a uma forma de congelamento vítreo magnético por um conjunto de resultados. Por exemplo, uma separação das curvas de magnetização nos processos de resfriamento a campo zero e resfriamento na presença de campo é observada. Além disso, a susceptibilidade magnética AC (χ_{AC}) exibe um máximo dependente da frequência do campo aplicado. Em particular, os resultados para χ_{AC} permitem estimar o tempo de “flipagem” de spin⁴ ($\tau_0 = 4.1 \times 10^{-6}$ s) o qual é ordens de grandeza maior que o τ_0 associado ao comportamento vidro de spin canônico (por exemplo, para CuMn, $\tau_0 = 7.7 \times 10^{-13}$ s (SOULETIE; THOLENCE, 1985)). Em particular, o grande tempo de “flipagem” de spin encontrado para o material $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, é geralmente associado ao congelamento de clusters de spins, ao invés de spins individuais (CHAKRABARTY; MAHAJAN; KUNDU, 2014b). Além disso, resultados de espalhamento de nêutrons indicam a presença de correlações de curto alcance, reforçando a hipótese de que esse composto deve apresentar uma fase vidro de spin com clusters. Esses resultados, somados ao fato de que a fonte de desordem nesse sistema ainda não é clara, tornam o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ particularmente interessante para o estudo dos efeitos de desordem em sistemas geometricamente frustrados.

² μ_B é o magneton de Bohr, uma constante física que equivale a $5.788 \times 10^5 eV/T$ onde eV (elétron-volt) é uma unidade de medida de energia e T (Tesla) é uma unidade de densidade de fluxo magnético.

³Para spins de Ising, os quais podem ser encontrados em dois estados apenas, a entropia por spin no limite de altas temperaturas é $k_B \ln(2)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

⁴O tempo de “flipagem” τ_0 é obtido com base na equação para o tempo de observação $\tau = \tau_0[(T_f - T_g)/T_g]^{-z\nu}$, onde T_g corresponde ao máximo da susceptibilidade ac no limite de baixa frequência. z é o expoente dinâmico e ν é o expoente crítico do comprimento de correlação (BINDER; YOUNG, 1986)

Do ponto de vista teórico, há poucas investigações sobre a relação entre o comportamento VS e frustração geométrica. Por exemplo, alguns resultados têm apontado para a possibilidade da realização de vidros de spin em sistemas geometricamente frustrados sem desordem (CEPAS; CANALS, 2012; CHANDRA; COLEMAN; RITCHEY, 1993), o que explicaria os resultados experimentais em vidros de spin sem desordem mensurável. Nessa abordagem, as barreiras de energia associadas ao comportamento VS podem ser introduzidas pela frustração geométrica (CHANDRA; COLEMAN; RITCHEY, 1993). Uma perspectiva diferente baseia-se no fato de que desordem não pode ser completamente evitada em materiais reais. Dentro dessa perspectiva, estudos recentes na rede pirocloro reportaram evidências analíticas e numéricas de que um estado fundamental VS pode ser induzido por níveis muito baixos de desordem nas interações (SAUNDERS; CHALKER, 2007; ANDREANOV et al., 2010) ou ainda por uma quantidade muito pequena de impurezas distribuídas aleatoriamente (SEN; MOESSNER, 2015). Esses estudos indicam que a temperatura de congelamento (T_f) é proporcional à intensidade da desordem (ANDREANOV et al., 2010) ou à concentração de impurezas (SEN; MOESSNER, 2015), respectivamente.

Recentemente, redes com triângulos e interações desordenadas entre spins também foram consideradas (YOKOTA, 2014, 2016, 2018). Em particular, foi possível identificar que, para a rede triangular empilhada, interações antiferromagnéticas - que levam à frustração geométrica - permitem que o estado vidro de spin seja estabilizado em níveis menores de desordem quando comparado à mesma rede com interações ferromagnéticas (YOKOTA, 2014). Resultados análogos foram obtidos para outras duas estruturas construídas com triângulos (YOKOTA, 2016) e tetraedros (YOKOTA, 2018) conectados seguindo o padrão de conexão de sítios na rede de Bethe. Embora uma intensidade finita de desordem seja necessária para a estabilização da fase vítrea, esta é muito inferior quando comparada às versões ferromagnéticas dessas redes, especialmente na rede composta por tetraedros, a qual apresenta similaridade com a rede pirocloro (YOKOTA, 2018).

É importante ressaltar que as abordagens apresentadas acima não propõem uma descrição que explique o aparecimento de um estado vidro de spin com clusters, como reportado em vários sistemas geometricamente frustrados. Uma abordagem com clusters e desordem foi proposta para estudar a rede quadrada frustrada com spins de Ising (ZIMMER et al., 2014). Ao ajustar a razão entre interações de primeiros e segundos vizinhos - o que permite ajustar a intensidade de frustração nesse modelo - Zimmer et al. (2014) encontraram que um estado VSC pode ser observado para qualquer intensidade de desordem quando a frustração é máxima. Porém, é importante ressaltar que nesse estudo foi assumida a ausência de ordenamento de longo alcance convencional, ao considerar interações antiferromagnéticas de curto alcance apenas dentro do cluster.

É possível notar que as abordagens mencionadas até o momento são limitadas a alguns poucos sistemas e, portanto, novas técnicas e formalismos matemáticos são necessários para explicar o aparecimento do comportamento VSC em outros sistemas geometri-

camente frustrados, como a rede kagome de Ising realizada no composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012). Motivados por essa carência, um dos objetivos do presente trabalho é estudar a relação entre frustração geométrica e desordem, focando nas condições para o aparecimento da fase VSC em regimes de baixa desordem.

Outra classe de sistemas que tem recebido particular atenção recentemente são os magnetos com clusters, que podem ser descritos como sistemas nos quais spins que pertencem a um dado cluster interagem mais fortemente entre si do que com spins pertencentes a outros clusters (FURRER; WALDMANN, 2013). Muitas vezes, a física destes materiais pode ser aproximada ou reproduzida por modelos nos quais interações entre clusters distintos não são consideradas (FURRER; WALDMANN, 2013). Materiais que pertencem a essa classe apresentam uma série de fenômenos interessantes, que vão desde a condensação de Bose-Einstein em sistemas compostos por dímeros (ORIGNAC; CITRO; GIAMARCHI, 2007) até o tunelamento quântico da magnetização em clusters maiores (GATTESCHI; SESSOLI, 2003). Contudo, estudos dedicados à compreensão dos efeitos de desordem sobre esses sistemas ainda são escassos. Portanto, no presente trabalho, estudamos sistemas nos quais há apenas interações desordenadas entre clusters e acoplamentos sem desordem entre spins pertencentes ao mesmo cluster. Em particular, focamos nosso estudo em dois fenômenos: transições inversas e fases vidro de spin induzidas por campo externo, os quais são discutidos em detalhes a seguir.

1.2 FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA NO CONGELAMENTO INVERSO

Transições inversas são fenômenos interessantes e bastante contra-intuitivos, que têm recebido grande atenção recentemente. Nessas transformações, um sistema que se encontra em uma fase ordenada passa para uma fase desordenada quando a temperatura é reduzida. Portanto, transições inversas são um tipo especial de reentrância onde a redução da temperatura leva a uma recuperação de simetria, ou seja, são quebras de simetria inversas. Em sistemas que exibem transições inversas, um balanço delicado entre energia e entropia é apontado como um aspecto fundamental (SCHUPPER; SHNERB, 2004, 2005). Modelos magnéticos têm sido frequentemente utilizados na busca pelos ingredientes fundamentais nesse balanço, sendo que mecanismos capazes de afetar a entropia das fases magnéticas são candidatos relevantes nessa busca. A frustração geométrica, por exemplo, é capaz de afetar significativamente o comportamento entrópico de sistemas magnéticos (LACROIX; MENDELS; MILA, 2011), podendo, portanto, ter efeitos relevantes nas transições inversas. Porém, poucos esforços foram feitos nessa direção.

Modelos de spin-1 têm sido muito importantes no estudo de transições inversas. Por exemplo, Schupper e Shnerb (2004, 2005) propuseram que transições inversas podem ocorrer no modelo de Blume-Capel quando a relação entre a degenerescência relativa de

estados interagentes ($S = \pm 1$) e não interagentes ($S = 0$) é ajustada. Nesse caso, estados não-interagentes são energeticamente favorecidos pelo termo de anisotropia⁵ (D) e a degenerescência relativa gera uma vantagem entrópica para os estados interagentes. Para sistemas de spin-1 com interações entre primeiros vizinhos ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, transições inversas ocorrem para um valor finito de D se, e somente se, a degenerescência relativa entre os estados de spin é ajustada de forma a introduzir mais estados interagentes. Por outro lado, quando modelos de spin-1 desordenados são adotados, uma transição inversa do estado VS para o paramagnético - a qual é chamada de congelamento inverso - é observada sem a necessidade dessa vantagem entrópica, como mostrado por simulações de Monte Carlo (PAOLUZZI; LEUZZI; CRISANTI, 2010; LEUZZI; PAOLUZZI; CRISANTI, 2011), teoria de campo médio (CRISANTI; LEUZZI, 2005; COSTA, 2010; MORAIS et al., 2012, 2013), cálculos de conectividade finita (ERICHSEN; THEUMANN; MAGALHAES, 2013) e em abordagens de redes livres de escala (KIM, 2014). A presença de frustração causada pela desordem tem sido apontada como uma possível fonte de contribuições entrópicas importantes para o aparecimento do congelamento inverso (SCHUPPER; SHNERB, 2004, 2005; PAOLUZZI; LEUZZI; CRISANTI, 2010; LEUZZI; PAOLUZZI; CRISANTI, 2011; CRISANTI; LEUZZI, 2005). Além disso, modelos fermiônicos desordenados também podem exibir quebras de simetria inversa espontânea, para certos valores de potencial químico (MAGALHAES; MORAIS; ZIMMER, 2008). É importante ressaltar que esses resultados foram obtidos utilizando a desordem do modelo Sherrington-Kirkpatrick (SK), no qual o método das réplicas é utilizado (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975). Isso significa que quantidades termodinâmicas precisas dentro do estado VS são obtidas somente no esquema com infinitos passos de quebra de simetria de réplicas (CRISANTI; LEUZZI, 2005). Como alternativa para abordagens com réplicas, o modelo de van Hemmen (vH) para vidros de spins foi proposto em uma formulação fermiônica. Nessa abordagem, os operadores de spin são escritos como combinações de operadores de criação e destruição e o potencial químico regula a ocupação no sistema. Além disso, o formalismo do modelo vH dispensa a técnica das réplicas e também pode levar ao congelamento inverso (ZIMMER; BERGER; MAGALHAES, 2012). Isso significa que esse modelo permite o estudo da termodinâmica das transições inversas em todo o espectro de parâmetros, incluindo a região em que a fase vítrea ocorre.

Recentemente, alguns modelos com spins de Ising têm sido adotados para estudar transições inversas (YIN; LANDAU, 2009; QUEIROZ, 2011; THOMAS; KATZGRABER, 2011; SILVA et al., 2012a; VELASQUE; STARIOLO; BILLONI, 2014). Por exemplo, congelamento inverso foi encontrado em um modelo de VS de Ising com interações de longo alcance desordenadas entre clusters (SILVA et al., 2012a). Nessa abordagem, a desor-

⁵O termo de anisotropia geralmente é incluído no hamiltoniano na forma $D \sum_i S_i^2$, onde S_i é o momento magnético do sítio i . Portanto, em um sistema spin-1, D positivo (negativo) implica no favorecimento energético de estados $S = 0$ ($S = \pm 1$). Assim, o limite Ising do modelo em questão é reproduzido quando $D \rightarrow -\infty$

dem segue o formalismo introduzido por Soukoulis (1978), que consiste em uma versão com clusters do modelo SK, no qual um acoplamento desordenado é considerado entre clusters apenas (veja a seção 2.2). Isso significa que o efeito desse acoplamento depende do momento magnético dos clusters. Silva et al. (2012a) levaram em consideração interações antiferromagnéticas dentro dos clusters, o que favorece energeticamente estados com clusters compensados, introduzindo uma competição entre interações antiferromagnéticas e desordem. Em outras palavras, a presença de interações antiferromagnéticas tem um papel semelhante ao campo anisotrópico D em modelos de spin-1, enquanto a frustração introduzida pela desordem traz o cenário entrópico necessário para o aparecimento do congelamento inverso. Mais recentemente, esse formalismo foi considerado para estudar efeitos de frustração na estabilização da fase VSC no modelo J_1 - J_2 na rede quadrada (ZIMMER et al., 2014), como mencionado anteriormente. No contexto de transições inversas, os autores encontraram que o aumento da frustração leva ao desaparecimento do congelamento inverso. Um aspecto importante do trabalho realizado por Zimmer et al. (2014) é que, na presença de frustração dentro do cluster, introduzida através do ajuste das interações entre primeiros e segundos vizinhos, os clusters considerados apresentam descompensação⁶, e a entropia da fase paramagnética (PM) de baixas temperaturas aumenta. Neste ponto, é importante mencionar que o favorecimento energético de clusters descompensados pode ser suficiente para eliminar a reentrância associada ao congelamento inverso, algo já observado por Silva et al. (2012a). Analisando esses resultados, uma questão relevante é se o congelamento inverso ainda é eliminado quando a frustração via interações intracluster favorece exclusivamente estados com momentos magnéticos dos clusters compensados. Motivados por essa problemática, realizamos um estudo focado nos efeitos da frustração geométrica e interações competitivas sobre transições inversas.

Resultados recentes têm indicado o aparecimento de transições inversas em sistemas com interações competitivas na presença de um campo magnético externo finito (VELASQUE; STARIOLO; BILLONI, 2014; RIKVOLD et al., 2016; MENDOZA-COTO et al., 2016; NISHINO et al., 2018). Em particular, diagramas de fase para um modelo com interações de curto alcance ferromagnéticas e dipolares (de longo alcance) antiferromagnéticas (VELASQUE; STARIOLO; BILLONI, 2014; MENDOZA-COTO et al., 2016) concordam qualitativamente com os resultados experimentais para filmes finos de Fe/Cu(001), nos quais quebras de simetria inversa são observadas (SARATZ et al., 2010). Além disso, um modelo com interações antiferromagnéticas de curto alcance e ferromagnéticas de longo alcance também exibe quebras de simetria inversas na presença de um campo externo (RIKVOLD et al., 2016; NISHINO et al., 2018). Portanto, a presença de campos magnéticos externos em sistemas com interações competitivas pode revelar fenômenos interessantes, um

⁶Nesse contexto, descompensação refere-se a um cenário energético que favorece estados com momento magnético total do cluster diferente de zero.

tópico que também será abordado neste trabalho.

1.3 VIDRO DE SPIN INDUZIDO POR CAMPO EXTERNO

Outro contexto onde interações desordenadas entre clusters podem ser relevantes é o das fases vítreas induzidas por campo externo. De fato, o efeito de campo magnético externo em vidros de spin é um tópico de debate atual em matéria condensada e mecânica estatística (MYDOSH, 2015). Em particular, duas perspectivas têm sido consideradas para a descrição de vidros de spin com interações desordenadas de curto alcance. Uma delas, chamada de abordagem *droplet*, sugere a inexistência de uma transição para a fase VS na presença de campo externo (FISHER; HUSE, 1986). Com isso, qualquer intensidade de campo externo destruiria o estado VS. Uma perspectiva distinta prevê a ocorrência de uma transição para uma fase vidro de spin com quebra de simetria de réplicas em sistemas com dimensão finita. Isso implicaria na existência de uma linha de Almeida e Thouless (AT)⁷ para vidros de spin com interações desordenadas de curto alcance (MOORE; BRAY, 1985). Embora não exista consenso com relação a qual das abordagens fornece a descrição apropriada para vidros de spin com desordem de curto alcance, a concordância entre alguns resultados experimentais (MONOD; BOUCHIAT, 1982) e as previsões da abordagem com quebra de simetria de réplicas indicam a possibilidade de existência de uma linha AT em sistemas reais (BINDER; YOUNG, 1986).

Porém, em alguns materiais, é possível identificar assinaturas de congelamento vítreo magnético ocorrendo em temperaturas maiores conforme um campo externo aumenta (MAKSIMOV et al., 2002; KHAN et al., 2013; GHARA et al., 2014; CHEN et al., 2018). Nesse caso, a $T_f(h)$ tem um máximo para h finito, o que difere do resultado obtido por Almeida e Thouless (1978) para o modelo SK. Isso significa que, para um certo espectro de temperatura, um comportamento vidro de spin é induzido por um campo externo, algo não previsto na teoria de campo médio convencional para vidros de spin. Um sistema particularmente interessante é o composto $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ estudado por Ghara et al. (2014). No limite de campo externo nulo, esse material exibe uma fase antiferromagnética abaixo de $T_N \approx 212$ K e um pico na magnetização em $T_p \approx 34$ K. Esse pico é identificado como um indício de transição para um estado VSC em baixas temperaturas. Além disso, para pequenos campos magnéticos externos, T_p aumenta quando o campo aumenta. Resultados recentes indicam que um cenário semelhante ocorre nos compostos $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $x = 0$ e $x = 0.01$. Nesses sistemas, uma transição da fase paramagnética para um estado vítreo magnético ocorre em baixas temperaturas (CHEN et al., 2018). A análise de χ_{AC}

⁷A linha de Almeida e Thouless indica a existência de uma T_f que decai conforme o campo externo aumenta no modelo SK (ALMEIDA; THOULESS, 1978), o qual considera interações desordenadas de infinito alcance entre spins de Ising.

no limite de frequência tendendo a zero indica temperaturas de congelamento $T_f \approx 0.16$ K ($x = 0$) e $T_f \approx 0.26$ K ($x = 0.01$). Chen et al. (2018) também encontraram assinaturas de correlações antiferromagnéticas, bem como indícios de que o estado vítreo desses compostos pode ser melhor descrito como uma fase vidro de spin com clusters, principalmente para $x = 0.01$. Nesses compostos, um aumento da temperatura de congelamento também ocorre quando o campo magnético externo DC aumenta.

Os resultados para os compostos $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ e $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ sugerem que a presença de clusters e interações antiferromagnéticas contribuem para o aparecimento de fases vítreas magnéticas induzidas por campos magnéticos. O fato de fases VS induzidas por campo externo não serem encontradas no modelo SK canônico torna necessárias abordagens teóricas que permitam explicar o aparecimento desse fenômeno. Vieira, Nobre e Costa (2000) propuseram um modelo com acoplamentos desordenados entre spins vetoriais no qual a presença de campos anisotrópicos leva ao aparecimento de fases induzidas por campo externo. Nessa abordagem, a reentrância é observada na linha de Gabay-Toulouse (GABAY; TOULOUSE, 1981), a qual está associada ao congelamento de componentes do momento magnético transversas ao campo magnético. Outra abordagem teórica na qual uma fase VS é induzida por campos externos foi apresentada por Almeida e Brady Moreira (1986), no contexto do modelo de van Hemmen de spin-1. A presença de campos anisotrópicos também é necessária para a observação de um estado vítreo induzido por campo magnético nesse trabalho. A possibilidade do aparecimento dessas fases induzidas por campo magnético na ausência de termos anisotrópicos e sua relação com a presença de clusters ainda são questões em aberto. Motivados pela carência de trabalhos abordando essa temática, propomos uma abordagem alternativa para esse problema sem empregar termos anisotrópicos (D). Além disso, nosso modelo incorpora algumas características observadas nos compostos $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ (GHARA et al., 2014) e $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (CHEN et al., 2018): clusters e interações antiferromagnéticas. Efeitos de frustração geométrica também serão considerados em nossa abordagem do problema.

1.4 OBJETIVOS

Em resumo, o objetivo geral do nosso trabalho é compreender a rica fenomenologia de sistemas antiferromagnéticos com clusters, nos quais desordem e frustração geométrica estão presentes. Nossos objetivos específicos são: investigar o aparecimento do comportamento VSC na presença de baixos níveis de desordem em sistemas geometricamente frustrados; estudar efeitos de frustração geométrica e interações competitivas nas transições inversas; e verificar o aparecimento de fases induzidas por campo externo em sistemas desordenados com clusters antiferromagnéticos.

Devido à carência de métodos analíticos e semi analíticos para o estudo dos siste-

mas de interesse, propomos abordagens com clusters desordenados, as quais são baseadas em combinações de técnicas de campo médio com clusters para o estudo de sistemas desordenados, antiferromagnéticos e/ou geometricamente frustrados. Iniciamos a discussão da metodologia, apresentando modelos para vidros de spin com clusters no capítulo 2, no qual alguns aspectos gerais sobre vidros de spin também são apresentados. No capítulo 3, apresentamos as técnicas utilizadas para a incorporação de interações antiferromagnéticas de curto alcance em sistemas de spins interagentes com clusters. Com relação aos nossos resultados, primeiramente apresentamos no capítulo 4 aqueles com enfoque no comportamento VSC observado experimentalmente em sistemas geometricamente frustrados. Em seguida, no capítulo 5, utilizamos o formalismo desenvolvido para investigar os efeitos de frustração geométrica em magnetos com clusters. Na seção 5.1, estudamos o congelamento inverso e, na seção 5.2 abordamos o aparecimento da fase vidro de spin com clusters induzida por campo magnético externo. Finalmente, no capítulo 6, apresentamos a conclusão do trabalho.

Durante a formação de pós graduação, o autor da presente tese publicou os seguintes trabalhos em colaboração com outros pesquisadores:

1. ZIMMER, F. M. ; SCHMIDT, M. ; MAGALHAES, S. G. **Correlated cluster mean-field theory for spin-glass systems**. Physical Review E, v. 89, p. 062117, 2014.
2. SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.M.; MAGALHAES, S.G. **Spin glass induced by infinitesimal disorder in geometrically frustrated kagome lattice**. Physica A, v. 438, p. 416, 2015.
3. SCHMIDT, M; ZIMMER, F.M.; MAGALHAES, S.G. **Weak randomness in geometrically frustrated systems: spin-glasses**. Physica Scripta, v. 90, p. 025809, 2015.
4. SCHMIDT, M.; MORAIS, C.V. ; ZIMMER, F.M. **Effect of geometrical frustration on inverse freezing**. Physical Review E, v. 93, p. 012147, 2016.
5. ZIMMER, F.M.; SCHMIDT, M.; MAZIERO, J. **Quantum correlated cluster mean-field theory applied to the transverse Ising model**. Physical Review E, v. 93, p. 062116, 2016.
6. SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.M.; MAGALHAES, S.G. **Spin liquid and infinitesimal-disorder-driven cluster spin glass in the kagome lattice**. Journal of Physics. Condensed Matter, v. 29, p. 165801, 2017.
7. SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.M.; MAGALHAES, S.G. **Field-induced cluster spin glass and inverse symmetry breaking enhanced by frustration**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 449, p. 440, 2018.

8. KELLERMANN, N.; SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.M. **Quantum Ising model on the frustrated square lattice**. arXiv:1811.04111, 2018 (aceito para publicação no periódico Physical Review E).
9. FRANTZ, G.L.K.; SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.M. **Glassy behavior induced by magnetic field in a weakly disordered antiferromagnet**. Physica A , v. 516, p. 464, 2019.

A presente tese contém resultados dos artigos de número 2, 3, 4, 6 e 7. O artigo 1 foi parte da dissertação de mestrado do autor do presente trabalho. Os demais trabalhos são frutos de colaborações em trabalhos que, embora relacionados ao tópico de pesquisa, não foram incluídos na presente tese.

2 VIDROS DE SPIN E CÁLCULOS ANALÍTICOS

Ainda que uma riqueza fenomenológica extensa seja observada em vidros de spin, Mydosh (2015) lista quatro características fundamentais de vidros de spin canônicos. No topo dessa lista, está a susceptibilidade magnética em campo alternado χ_{AC} , que deve ser medida levando em consideração suas partes real e imaginária. Em vidros de spin, há uma cúspide em χ_{AC} que ocorre em uma dada temperatura, chamada de T_f . De fato, em um VS canônico, é possível observar uma dependência da T_f com a frequência do campo alternado ω , sendo que a temperatura de congelamento real é, geralmente, tomada no limite em que $\omega \rightarrow 0$. O segundo critério está relacionado à análise da magnetização nos processos de resfriamento na presença de campo (M_{FC}) e resfriamento na ausência de campo (M_{ZFC}). Enquanto M_{FC} é obtido ao resfriar o sistema na presença de um pequeno campo magnético externo, M_{ZFC} é medido após resfriar o sistema na ausência de campo magnético externo e, então, aplicar um pequeno campo magnético sobre o sistema para, em seguida, aumentar a temperatura. M_{FC} é reversível, ou seja, não há diferença de resultado nos processos de aquecimento e resfriamento. Porém, em vidros de spin, após aquecer o sistema na presença de campo externo, a curva M_{ZFC} não é reversível abaixo da temperatura de congelamento. Com isso, para $T < T_f$, ocorrerá uma separação entre as magnetizações M_{FC} e M_{ZFC} . Em um VS canônico, a temperatura em que essas curvas se separam coincide com a cúspide na susceptibilidade magnética no limite $\omega \rightarrow 0$. A terceira medida a ser considerada na caracterização de vidros de spin é o calor específico magnético. Em vidros de spin canônicos, o calor específico é linear com a temperatura para $T < T_f$ e exibe um máximo arredondado para temperaturas cerca de 20% a 40% maiores que T_f . Este resultado permite diferenciar vidros de spin de ferromagnetos ou antiferromagnetos convencionais, nos quais assinaturas de transições de fase são observadas no calor específico. Um quarto e último critério apontado por Mydosh (2015) diz respeito ao efeito do tempo de espera t_w nos protocolos FC e ZFC. Em um protocolo ZFC, por exemplo, o t_w é o tempo de espera entre a redução da temperatura para $T < T_f$ e o aumento do campo externo. Em vidros de spin canônicos, mudanças na ordem de grandeza de t_w têm efeito significativo nas taxas de relaxação da magnetização em função do tempo. Embora essa classificação forneça alguns dos principais indícios do estado VS, em muitos materiais a origem do comportamento vítreo não é completamente compreendida.

Embora a caracterização experimental de vidros de spin leve em consideração aspectos concernentes à dinâmica desses sistemas, abordagens teóricas dentro de mecânica estatística de equilíbrio têm sido fundamentais para o estudo de vidros de spin. A seguir, descrevemos os modelos e métodos utilizados neste trabalho para o tratamento de efeitos de desordem em sistemas de spins interagentes que podem apresentar a fase VS. Modelos que descrevem sistemas de muitos corpos não possuem, usualmente, soluções

analíticas exatas conhecidas. As escassas soluções existentes permitem explorar casos limites muito específicos no que concerne, por exemplo, à dimensionalidade do sistema físico. Em magnetismo somente modelos 1D, 2D e com dimensão infinita têm solução analítica conhecida. Para sistemas 2D, as soluções exatas geralmente envolvem spins de Ising (BAXTER, 1982; STRECKA; JACSCUR, 2015) sem efeitos de desordem. Com isso, poucos são os materiais magnéticos reais que podem ter seu comportamento comparado ao de modelos magnéticos com solução analítica conhecida. Portanto, uma alternativa é buscar métodos que permitam aproximar a solução de modelos que fornecem descrições mais apropriadas de magnetos reais. Neste trabalho, consideramos um modelo geral com spins de Ising, descrito pelo hamiltoniano

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.1)$$

onde spins podem assumir dois estados $\sigma = \pm 1$ e J_{ij} é um acoplamento entre todos os pares de spins localizados em sítios (i e j) na rede. Para o estudo dos sistemas de interesse, apresentados no capítulo introdutório, a presença de clusters pode ser considerada um aspecto relevante. Portanto, na presente abordagem, dividiremos o sistema em clusters de spins. No contexto de sistemas que exibem o estado vidro de spin com clusters, os quais são um tópico central no presente trabalho, a presença de correlações de curto alcance sugere que a desordem dentro do cluster poderia ser descartada, pelo menos como uma forma de aproximar o comportamento desses sistemas. Com isso, adotaremos modelos que incluem efeitos de desordem apenas entre clusters de spins. Dessa forma, introduzimos um grau de liberdade adicional ao problema: o momento magnético do cluster $S_\nu = \sum_{i \in \nu} \sigma_i$, onde ν é o índice associado aos clusters na rede. O tratamento das interações desordenadas entre clusters seguirá o formalismo de campo médio proposto anteriormente para os modelos de van Hemmen e Sherrington-Kirkpatrick, como descrito nas seções a seguir. Além disso, apresentaremos métodos aproximativos para o tratamento das interações sem desordem no capítulo 3.

2.1 MODELO DE VAN HEMMEN COM CLUSTERS

Em 1982, van Hemmen propôs um modelo com solução de campo médio para vidros de spin, considerando interações desordenadas através de variáveis aleatórias nos sítios da rede (HEMMEN, 1982). O modelo de van Hemmen (vH) permite a descrição das propriedades termodinâmicas de vidros de spin com boa concordância qualitativa com resultados experimentais, tendo sido utilizado em diversos estudos recentes em mecânica estatística e matéria condensada (KLOUMANN; LIZARRAGA; STROGATZ, 2014; MORAIS

et al., 2016; BERGER et al., 2017). Neste trabalho, utilizamos uma abordagem com clusters do modelo vH tanto para o estudo de sistemas geometricamente frustrados, como a rede kagome, quanto na análise do efeito de interações competitivas nas transições inversas e nas fases induzidas por campo externo.

Em particular, o modelo vH em um formalismo com clusters será utilizado com diferentes técnicas de campo médio para tratar as interações de curto alcance. Portanto, nessa seção, apresentaremos os detalhes do estudo analítico do modelo de vH com clusters em uma perspectiva geral, permitindo posterior aplicação em conjunto com outras técnicas. Iniciamos pelo seguinte hamiltoniano

$$H = H_0 - \sum_{\nu,\lambda}^{N_{cl}} J_{\nu\lambda} S_\nu S_\lambda, \quad (2.2)$$

onde H_0 refere-se a termos descrevendo interações de curto alcance e campo magnético longitudinal que serão abordados posteriormente e $J_{\nu\lambda} = (J/N_{cl})(\xi_\nu\eta_\lambda + \xi_\lambda\eta_\nu)$ é a interação desordenada entre clusters. N_{cl} é o número de clusters da rede, onde $N_{cl} = N/n_s$, com n_s finito. ξ e η são variáveis aleatórias independentes, que seguem distribuições de probabilidade idênticas, com média zero e variância um. Neste trabalho, consideraremos a distribuição gaussiana para essas variáveis, mas a solução descrita a seguir é válida para qualquer distribuição simétrica. Fisicamente, o modelo acima pode descrever um sistema composto por N_{cl} clusters com acoplamentos desordenados entre os momentos magnéticos dos clusters.

Para uma dada distribuição de ξ e η , a função de partição do sistema pode ser escrita na seguinte forma

$$\begin{aligned} Z(\xi, \eta) &= \text{Tr} \exp \left(-\beta \left[H_0 - \sum_{\nu,\lambda}^{N_{cl}} \frac{J}{N_{cl}} (\xi_\nu\eta_\lambda + \xi_\lambda\eta_\nu) S_\nu S_\lambda \right] \right) \\ &= \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left(\frac{\beta J}{N_{cl}} \sum_{\nu,\lambda}^N (\xi_\nu\eta_\lambda S_\nu S_\lambda + \xi_\lambda\eta_\nu S_\nu S_\lambda) \right), \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Na equação acima também foi utilizado o fato de que os termos no hamiltoniano contêm apenas variáveis de spin de Ising, o que implica na comutação destes termos.

Em abordagens de campo médio, uma forma usual de obter soluções analíticas para a função de partição é utilizar transformações de Hubbard-Stratonovich (HUBBARD, 1959), que permitem transformar termos quadráticos do hamiltoniano em integrais sobre campos de Hubbard-Stratonovich. O primeiro passo para calcular a equação (2.3) é, então, reescrever o termo contendo a desordem do hamiltoniano, dado pela equação (2.2), em

termos quadráticos. Para isso, observando que:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu,\lambda} (\xi_\nu \eta_\lambda S_\nu S_\lambda + \xi_\lambda \eta_\nu S_\nu S_\lambda) &= \frac{1}{2} \left(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu + \sum_\nu \eta_\nu S_\nu \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu \right)^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\sum_\nu \eta_\nu S_\nu \right)^2 - \sum_\nu \eta_\nu \xi_\nu S_\nu^2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

podemos reescrever a função de partição na forma

$$\begin{aligned} Z(\xi, \eta) &= \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left\{ \frac{\beta J}{N_{cl}} \left[\frac{1}{2} \left(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu + \sum_\nu \eta_\nu S_\nu \right)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \left(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_\nu \eta_\nu S_\nu \right)^2 - \sum_\nu \eta_\nu \xi_\nu S_\nu^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Neste ponto, seguindo Almeida e Brady Moreira (1986), podemos utilizar a transformação de Hubbard-Stratonovich

$$\exp(\lambda a^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2} + a\sqrt{2\lambda}z\right) dz, \quad (2.6)$$

onde z é um campo introduzido na transformação. Portanto, realizaremos a transformação para cada um dos termos quadráticos $(\sum_\nu \eta_\nu S_\nu)^2$, $(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu)^2$ e $(\sum_\nu \xi_\nu S_\nu + \sum_\nu \eta_\nu S_\nu)^2$, dando origem aos campos Q_1 , Q_2 e Q_3 , respectivamente.

A função de partição, após as transformações, torna-se

$$\begin{aligned} Z(\xi, \eta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ_1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ_2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ_3}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{Q_1^2}{2} - \frac{Q_2^2}{2} - \frac{Q_3^2}{2}\right) \times \\ &\quad \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \exp \left(\sum_\nu (\xi_\nu + \eta_\nu) S_\nu \sqrt{\frac{\beta J}{N_{cl}}} Q_3 \right. \\ &\quad \left. + \sum_\nu \xi_\nu S_\nu \sqrt{\frac{-\beta J}{N_{cl}}} Q_2 + \sum_\nu \eta_\nu S_\nu \sqrt{\frac{-\beta J}{N_{cl}}} Q_1 - \frac{\beta J}{N_{cl}} \sum_\nu \eta_\nu \xi_\nu S_\nu^2 \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Convém realizar uma troca de variáveis, na qual $Q_1 = \sqrt{\beta J N_{cl}} q_1$, $Q_2 = \sqrt{\beta J N_{cl}} q_2$ e

$Q_3 = \sqrt{\beta J N_{cl} q_3}$. Assim,

$$\begin{aligned}
Z(\xi, \eta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt{\beta J N_{cl}} dq_1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt{\beta J N_{cl}} dq_2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt{\beta J N_{cl}} dq_3}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{\beta J N_{cl} q_1^2}{2} \right. \\
&\quad \left. -\frac{\beta J N_{cl} q_2^2}{2} -\frac{\beta J N_{cl} q_3^2}{2} \right) \text{Tr} \exp \left(-\beta H_0 \right) \exp \left(\sum_{\nu} (\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} \beta J q_3 \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu} i \beta J q_2 + \sum_{\nu} \eta_{\nu} S_{\nu} i \beta J q_1 - \frac{\beta J}{N_{cl}} \sum_{\nu} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \right) \\
&= \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \int_{-\infty}^{\infty} dq_3 \exp \left(-\frac{\beta J N_{cl}}{2} [q_1^2 + q_2^2 + q_3^2] \right) \times \\
&\quad \text{Tr} \exp \left(-\beta H_0 + \beta J \sum_{\nu} \left[(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1) - \frac{1}{N} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \right] \right). \tag{2.8}
\end{aligned}$$

Para resolver essas integrais, podemos considerar o método do ponto de sela, que permite aproximar

$$\int_{-\infty}^{\infty} k e^{-Nf(x)} dx \approx k \max_{-\infty < x < \infty} \{ e^{-Nf(x)} \}, N \gg 1. \tag{2.9}$$

Assim, sendo a função de partição para uma dada distribuição de ξ e η dada por

$$\begin{aligned}
Z(\xi, \eta) &= \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} \int dq_1 \int dq_2 \int dq_3 \exp \left\{ -N_{cl} \left(\frac{\beta J}{2} [q_1^2 + q_2^2 + q_3^2] \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1}{N_{cl}} \ln \text{Tr} \exp \left(-\beta H_0 + \beta J \sum_{\nu} \left[(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 \right. \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left. + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1) - \frac{1}{N_{cl}} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \right] \right) \right\}, \tag{2.10}
\end{aligned}$$

então o método do ponto de sela nos leva a

$$\begin{aligned}
Z(\xi, \eta) &= \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left\{ -N_{cl} \left(\frac{\beta J}{2} [q_1^2 + q_2^2 + q_3^2] - \frac{1}{N_{cl}} \ln \text{Tr} \exp \left(-\beta H_0 \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left. + \beta J \sum_{\nu} \left[(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1) - \frac{1}{N_{cl}} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \right] \right) \right) \right\}, \tag{2.11}
\end{aligned}$$

que deve ser extremizada em relação aos campos q_1 , q_2 e q_3 . Em particular, também podemos minimizar a energia livre por spin

$$f = \frac{F}{N} = \frac{\langle F(\xi, \eta) \rangle_{\xi, \eta}}{N} = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \langle \ln Z(\xi, \eta) \rangle_{\xi, \eta}, \tag{2.12}$$

onde $\langle \dots \rangle_{\xi, \eta}$ denota a média sobre as variáveis ξ e η . Assim,

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \left\langle \ln \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} - N_{cl} \left(\frac{\beta J}{2} [q_1^2 + q_2^2 + q_3^2] - \frac{1}{N_{cl}} \ln \text{Tr} \exp \left\{ -\beta H_0 + \beta J \sum_{\nu} \left[(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1) - \frac{1}{N_{cl}} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \right] \right\} \right) \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.13)$$

É interessante notar que o último termo dentro da exponencial é ainda um termo quadrático. No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$ e $N_{cl} \rightarrow \infty$), temos que $\frac{\beta J}{N_{cl}} \sum_{\nu} \eta_{\nu} \xi_{\nu} S_{\nu}^2 \rightarrow 0$. Também é interessante notar que $\ln \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)$ e, portanto, $\frac{1}{\beta N} \ln \left(\frac{\beta J N_{cl}}{2\pi} \right)^{3/2} \rightarrow 0$. Ainda podemos utilizar o fato de que $N = N_{cl} n_s$, como definido anteriormente, para reescrever a energia livre por spin na forma:

$$f = \frac{J}{2n_s} [q_1^2 + q_2^2 + q_3^2] - \frac{1}{\beta N} \left\langle \ln \left\{ \text{Tr} e^{-\beta H_0 + \beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]} \right\} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.14)$$

Para minimizar a energia livre, derivamos a mesma em relação aos campos q_1 , q_2 e q_3 e igualamos a zero. Com isso, obtemos que

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{i}{N_{cl}} \left\langle \frac{\text{Tr} \sum_{\nu} S_{\nu} \eta_{\nu} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}} \right\rangle_{\xi, \eta} = \frac{i}{N_{cl}} Q'_1, \\ q_2 &= \frac{i}{N_{cl}} \left\langle \frac{\text{Tr} \sum_{\nu} S_{\nu} \xi_{\nu} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}} \right\rangle_{\xi, \eta} = \frac{i}{N_{cl}} Q'_2, \text{ e} \\ q_3 &= \frac{1}{N_{cl}} \left\langle \frac{\text{Tr} \sum_{\nu} S_{\nu} (\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} q_3 + i S_{\nu} (\xi_{\nu} q_2 + \eta_{\nu} q_1)]}} \right\rangle_{\xi, \eta} = \frac{Q'_1 + Q'_2}{N_{cl}}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Porém, $Q'_1 = Q'_2$ e, por simplicidade, definimos $Q \equiv Q'_1$. Utilizando esses resultados, podemos reescrever a equação (2.14):

$$\begin{aligned} f &= \frac{J}{2n_s} \left[\left(i \frac{Q}{N_{cl}} \right)^2 + \left(i \frac{Q}{N_{cl}} \right)^2 + \left(2 \frac{Q}{N_{cl}} \right)^2 \right] \\ &\quad - \frac{1}{\beta N} \left\langle \ln \left\{ \text{Tr} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} 2 \frac{Q}{N_{cl}} + i S_{\nu} (\xi_{\nu} i \frac{Q}{N_{cl}} + \eta_{\nu} i \frac{Q}{N_{cl}})]} \right\} \right\rangle_{\xi, \eta} \\ &= \frac{J}{n_s} \left(\frac{Q}{N_{cl}} \right)^2 - \frac{1}{\beta N} \left\langle \ln \left\{ \text{Tr} e^{-\beta H_0} e^{\beta J \sum_{\nu} [(\xi_{\nu} + \eta_{\nu}) S_{\nu} \frac{Q}{N_{cl}}]} \right\} \right\rangle_{\xi, \eta}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

É importante considerar que o único termo que pode conter interações intercluster é H_0 . Neste ponto, assumimos que esse termo poderá ser desacoplado¹ na forma de

¹Neste trabalho, utilizaremos três formas de desacoplamento de clusters: uma na qual as interações sem desordem entre clusters são excluídas e outras duas nas quais as interações intracluster são aproximadas

clusters com hamiltonianos $H_0^{n_s}$. Com isso, é possível fatorar a função de partição em N_{cl} termos e concluir que $Q = N_{cl}Q_{vH}$, com

$$Q_{vH} = \left\langle \frac{\text{Tr} S_\nu^{\frac{(\xi+\eta)}{2}} e^{-\beta H_{eff}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.17)$$

onde

$$H_{eff} = H_0^{n_s} - J(\xi + \eta)S_\nu Q_{vH}, \quad (2.18)$$

é o hamiltoniano efetivo de um único cluster. Portanto, a energia livre por spin é dada por

$$f = \frac{J}{n_s} Q_{vH}^2 - \frac{1}{\beta n_s} \langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.19)$$

Eventualmente, pode se tornar conveniente normalizar a T_f , de forma tal que a mesma seja independente de n_s na ausência de campo externo e interações intracluster, garantindo $T_f/J = 1$ nesse caso limite (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2014). Isso pode ser obtido se $J \rightarrow J/n_s$. Para fins de comparação, também é interessante redefinir o parâmetro de ordem da fase vidro de spin, passando para um formato normalizado:

$$q_{vH} = \frac{Q_{vH}}{n_s} = \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} S_\nu^{\frac{(\xi+\eta)}{2}} e^{-\beta H_{eff}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}} \right\rangle_{\xi, \eta}. \quad (2.20)$$

Assim, as quantidades obtidas nesta seção podem ser reescritas assumindo $Q_{vH} \rightarrow q_{vH}n_s$. Levando em consideração a normalização de J e a definição de q_{vH} , obtemos a expressão para a energia livre por spin:

$$f = Jq_{vH}^2 - \frac{1}{\beta n_s} \langle \ln (\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}) \rangle_{\xi, \eta}, \quad (2.21)$$

onde

$$H_{eff} = H_0^{n_s} - J(\xi + \eta)S_\nu q_{vH} \quad (2.22)$$

é o hamiltoniano efetivo. No apêndice A é discutida a derivação de algumas quantidades termodinâmicas para o modelo de van Hemmen com clusters.

2.2 MODELO DE SHERRINGTON-KIRKPATRICK COM CLUSTERS

Embora o modelo de van Hemmen forneça uma descrição para as quantidades termodinâmicas em boa concordância com os resultados experimentais para vidros de spin, este pode ser resolvido de forma similar a um modelo ferromagnético com interações de

utilizando a teoria de campo médio com clusters convencional e correlacionada, como descrito no capítulo 3.

longo alcance, não apresentando a grande multiplicidade de estados metaestáveis característica de vidros de spin (CHOY; SHERRINGTON, 1984). Portanto, é importante buscar abordagens distintas para a rica fenomenologia de vidros de spin. Um dos modelos mais utilizados no estudo de vidros de spin é o modelo proposto por Sherrington e Kirkpatrick (1975). O modelo SK pode ser compreendido como uma versão de campo médio do modelo de Edwards e Anderson (1975), que pode ser resolvida exatamente. Diferentemente do modelo de van Hemmen - no qual as variáveis aleatórias estão nos sítios - o modelo SK leva em consideração a desordem nas interações, captando melhor a complexidade do estado vidro de spin. Em particular, o modelo pode ser resolvido utilizando o método das réplicas, e a solução apresentada por Sherrington e Kirkpatrick (1975) considera simetria de réplicas, o que leva a uma solução instável dentro da fase VS. A construção de diagramas de fase é realizada de forma apropriada ao considerar a abordagem de Almeida e Thouless (1978), que permite identificar regiões com soluções instáveis devido ao uso de simetria de réplicas. A descrição da termodinâmica apropriada do modelo é fornecida por Parisi (1980, 1983), através de um esquema com quebra de simetria de réplicas.

Interessados em corrigir uma discrepância entre o modelo SK e os resultados experimentais para o calor específico, Soukoulis e Levin (1977) propuseram uma abordagem com clusters desse modelo. Em particular, os resultados de Soukoulis levaram a um calor específico com máximo arredondado acima da temperatura de congelamento, algo observado em experimentos, mas que não era obtido no modelo SK canônico. No presente trabalho, vamos considerar o modelo proposto por Soukoulis e Levin (1977) para estudar o efeito da presença de clusters em sistemas desordenados. Em particular, essa abordagem permitirá incluir efeitos de correlações de curto alcance ao ser combinada com aproximações de campo médio com clusters.

A versão com clusters do modelo SK é descrita pelo hamiltoniano

$$H = H_0 - \sum_{\nu < \lambda} J_{\nu\lambda} S_\nu S_\lambda, \quad (2.23)$$

onde $J_{\nu\lambda}$ segue uma distribuição gaussiana, dada por,

$$P(J_{\nu\lambda}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{J_{\nu\lambda}^2}{2\sigma^2}} \quad (2.24)$$

onde σ é o desvio padrão. Para calcular a energia livre por spin do modelo SK, é necessário utilizar a relação

$$f = \langle f(\{J_{\nu\lambda}\}) \rangle_{J_{\nu\lambda}} = -\frac{1}{\beta N} \lim_{n \rightarrow 0} \left(\frac{\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} - 1}{n} \right) \quad (2.25)$$

onde $\langle \dots \rangle_{J_{\nu\lambda}}$ denota a média sobre a distribuição dada pela equação (2.24), Z^n é a função de partição replicada e n é o número de réplicas. Nessa abordagem, conhecida como o

método das réplicas, é necessário obter a média da função de partição replicada:

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \left\langle \text{Tr exp} \left\{ \beta \sum_{\alpha} \sum_{\nu < \lambda} J_{\nu\lambda} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\} \right\rangle_{J_{\nu\lambda}}. \quad (2.26)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} &= \int \frac{dJ_{\nu\lambda}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \text{Tr exp} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\nu < \lambda} \left[\frac{J_{\nu\lambda}^2}{\sigma^2} - 2\beta \sum_{\alpha} J_{\nu\lambda} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right] - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\} \\ &= \int \frac{dJ_{\nu\lambda}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \text{Tr exp} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\nu < \lambda} \left[\left(\frac{J_{\nu\lambda}}{\sigma} - \beta\sigma \sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right)^2 - \beta^2\sigma^2 \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right)^2 \right] \right. \\ &\quad \left. - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

A integral acima pode ser calculada exatamente, por tratar-se de uma integral gaussiana. Com isso,

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \text{Tr exp} \left\{ \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \sum_{\nu < \lambda} \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right)^2 - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\}. \quad (2.28)$$

Considerando o fato de que

$$\begin{aligned} \sum_{\nu < \lambda} \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right)^2 &= \sum_{\nu < \lambda} \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} \right) \left(\sum_{\gamma} S_{\nu}^{\gamma} S_{\lambda}^{\gamma} \right) \\ &= \sum_{\nu < \lambda} \sum_{\alpha, \gamma} S_{\nu}^{\alpha} S_{\lambda}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} S_{\lambda}^{\gamma} \\ &= \sum_{\nu < \lambda} \sum_{\alpha, \gamma} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} S_{\lambda}^{\alpha} S_{\lambda}^{\gamma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \lambda} \sum_{\alpha, \gamma} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} S_{\lambda}^{\alpha} S_{\lambda}^{\gamma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \left[\left(\sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} \right)^2 - \sum_{\nu} (S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma})^2 \right], \end{aligned} \quad (2.29)$$

passamos de um termo descrevendo interações entre clusters que pertencem à mesma réplica para termos com interações entre clusters que pertencem a réplicas distintas. Com isso, podemos escrever

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \text{Tr exp} \left\{ \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \left[\left(\sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} \right)^2 - \sum_{\nu} (S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma})^2 \right] - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\}. \quad (2.30)$$

Neste ponto, convém definir $\sigma = J'/\sqrt{N_{cl}}$ e, portanto, $\sigma^2 = J'^2/N_{cl}$. Além disso, podemos utilizar transformações de Hubbard-Stratonovich (ver a equação (2.6)) para os termos quadráticos $(\sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma})^2$. É importante notar que o termo $\sum_{\nu} (S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma})^2$ é da ordem de N_{cl} , enquanto $(\sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma})^2$ é da ordem de N_{cl}^2 . Portanto, para N_{cl} suficientemente grande, temos que

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \int \prod_{\alpha\gamma} \frac{dQ_{\alpha\gamma}}{\sqrt{2\pi}} \text{Tr} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\gamma} Q_{\alpha\gamma}^2 + \frac{\sqrt{2}\beta J'}{\sqrt{N_{cl}^2}} \sum_{\alpha,\gamma} \sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} Q_{\alpha\gamma} - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right\}. \quad (2.31)$$

Definindo $q_{\alpha\gamma}$ tal que $Q_{\alpha\gamma} \equiv \beta J' q_{\alpha\gamma} \sqrt{N_{cl}/2}$, temos que

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \int \prod_{\alpha\gamma} \frac{dq_{\alpha\gamma}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\beta J' \sqrt{N_{cl}}}{\sqrt{2}} \exp \left\{ -N_{cl} \left(\frac{\beta^2 J'^2}{4} \sum_{\alpha,\gamma} q_{\alpha\gamma}^2 - \frac{1}{N_{cl}} \ln \text{Tr} \exp \left[\frac{\beta^2 J'^2}{2} \sum_{\alpha,\gamma} \sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} q_{\alpha\gamma} - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right] \right) \right\}. \quad (2.32)$$

Considerando que $N_{cl} \rightarrow \infty$, podemos resolver as integrais acima através do método do ponto de sela (ver a equação (2.9)). Seguindo Nishimori (2001), obtemos,

$$\langle Z^n \rangle_{J_{\nu\lambda}} = \exp \left\{ -N_{cl} \left(\frac{\beta^2 J'^2}{4} \sum_{\alpha,\gamma} q_{\alpha\gamma}^2 - \frac{1}{N_{cl}} \ln \text{Tr} \exp \left[\frac{\beta^2 J'^2}{2} \sum_{\alpha,\gamma} \sum_{\nu} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} q_{\alpha\gamma} - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right] \right) \right\}, \quad (2.33)$$

onde os parâmetros $q_{\alpha\gamma}$ precisam ser tais que extremizem a função de partição.

Agora é possível realizar uma escolha com relação ao caráter das réplicas. A escolha mais simples, adotada por Sherrington e Kirkpatrick (1975), consiste em considerar a simetria de réplicas, de forma que $q_{\alpha\gamma} = q$ e $q_{\alpha\alpha} = \bar{q}$, o que implica em

$$\sum_{\alpha,\gamma} q_{\alpha\gamma}^2 = \sum_{\alpha} \bar{q}^2 + \sum_{\alpha \neq \gamma} q^2 = n\bar{q}^2 + n(n-1)q^2 \quad (2.34)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\gamma} q_{\alpha\gamma} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} &= \bar{q} \sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} + q \sum_{\alpha,\gamma} S_{\nu}^{\alpha} S_{\nu}^{\gamma} = \bar{q} \sum_{\alpha} (S_{\nu}^{\alpha})^2 + q \left[\left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} \right)^2 - \sum_{\alpha} (S_{\nu}^{\alpha})^2 \right] \\ &= (\bar{q} - q) \sum_{\alpha} (S_{\nu}^{\alpha})^2 + q \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Com isso,

$$\begin{aligned} \langle Z^n \rangle_{J\nu\lambda} = & \exp \left\{ -N_{cl} \frac{\beta^2 J^2}{4} (n\bar{q}^2 + n(n-1)q^2) + \ln \text{Tr} \exp \left[\frac{\beta^2 J^2}{2} \sum_{\nu} \left((\bar{q} - q) \sum_{\alpha} (S_{\nu}^{\alpha})^2 \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + q \left(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} \right)^2 \right) - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Para linearizar o termo $(\sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha})^2$, usamos a transformação de Hubbard-Stratonovich (ver a equação (2.6)), o que nos permite escrever

$$\begin{aligned} \langle Z^n \rangle_{J\nu\lambda} = & \exp \left\{ -N_{cl} \frac{\beta^2 J^2}{4} (n\bar{q}^2 + n(n-1)q^2) \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \ln \text{Tr} \exp \left[\frac{\beta^2 J^2}{2} (\bar{q} - q) \sum_{\nu} \sum_{\alpha} (S_{\nu}^{\alpha})^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \beta J' z \sqrt{q} \sum_{\nu} \sum_{\alpha} S_{\nu}^{\alpha} - \beta \sum_{\alpha} H_0^{\alpha} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Neste ponto, é importante considerar que o termo relacionado a interações de curto alcance e campo externo H_0^{α} pode ser dividido em N_{cl} termos sem interações entre clusters H_0^{cl} . Isso será realizado posteriormente através de técnicas de campo médio. No momento, podemos expressar a energia livre por cluster (SOUKOU LIS, 1978), que é dada por

$$\beta f_{cl} = -\frac{1}{N_{cl}} \lim_{n \rightarrow 0} \left(\frac{\langle Z^n \rangle_{J\nu\lambda} - 1}{n} \right) = \frac{\beta^2 J^2}{4} (\bar{q}^2 - q^2) - \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \ln \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}^{RS}} \quad (2.38)$$

onde o hamiltoniano efetivo na aproximação com simetria de réplicas é dado por

$$H_{eff}^{RS} = -J' z \sqrt{q} S - \frac{\beta J^2}{2} (\bar{q} - q) S^2 + H_0^{cl}, \quad (2.39)$$

$$q = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\text{Tr} S \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{eff}^{RS})} \right)^2, \quad (2.40)$$

e

$$\bar{q} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\text{Tr} S^2 \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}. \quad (2.41)$$

Em particular, as equações para q e \bar{q} são obtidas ao extremizar a energia livre (SOUKOU LIS, 1978).

3 ANTIFERROMAGNETOS DE ISING E MÉTODOS APROXIMATIVOS COM CLUSTERS

Neste capítulo serão descritos os métodos aproximativos utilizados neste trabalho para o tratamento de interações antiferromagnéticas. Esses métodos são usualmente aplicados na aproximação do comportamento de sistemas com interações de curto alcance sem desordem. Particularmente, iniciaremos pela teoria de campo médio com clusters¹ (TCMC) na seção 3.1. A seguir, discutiremos, na seção 3.2, a teoria de campo médio com clusters correlacionados² (TCMCC), a qual permite obter melhores resultados para temperaturas críticas e correlações entre primeiros vizinhos em modelos de spins interagentes quando comparada a outros métodos de campo médio, como a TCMC. Para o estudo dos efeitos de desordem, consideramos os modelos de van Hemmen e de Sherrington-Kirkpatrick, que foram abordados em um formalismo com clusters nas seções 2.1 e 2.2, respectivamente.

3.1 TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS

A teoria de campo médio (TCM) (WEISS, 1907) é, geralmente, o ponto de partida no estudo de sistemas de muitos corpos que não possuem soluções analíticas conhecidas. Essa técnica permite obter um modelo efetivo solúvel que pode ser descrito como um sítio sob a ação de um campo efetivo proveniente da vizinhança. Em muitos casos, essa aproximação leva a resultados qualitativamente corretos, porém a acurácia na estimativa de temperaturas críticas tende a ser menor quanto menor a dimensionalidade do sistema. De fato, para o modelo de Ising unidimensional, a TCM falha qualitativamente ao indicar a existência de uma transição de fase em temperatura finita.

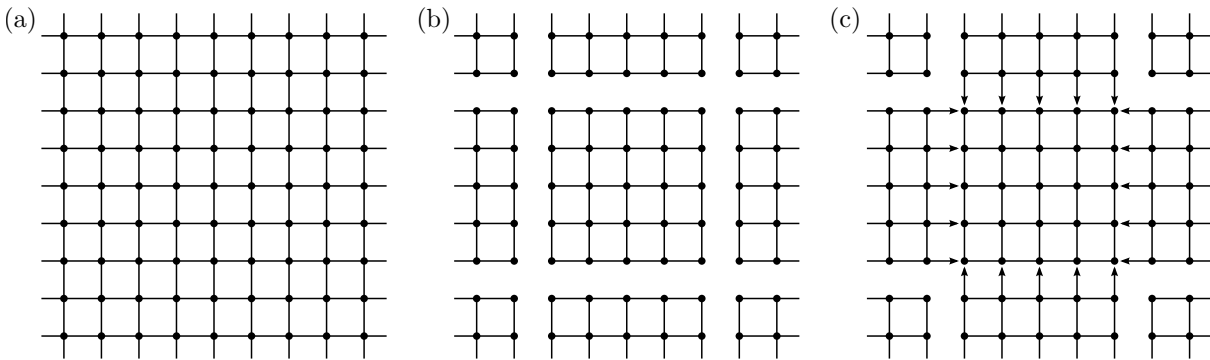
Uma alternativa para melhorar quantitativamente os resultados da TCM é considerar clusters de spins ao invés de um único spin sob a ação de um campo efetivo. Dessa forma, é possível calcular exatamente as interações dentro do cluster e aproximar as interações entre clusters através de campos efetivos. Essa abordagem foi inicialmente proposta por Oguchi (1955) para estudar o antiferromagnetismo no modelo de Heisenberg. A seguir, apresentamos uma abordagem variacional para a teoria de campo médio com clusters (TCMC) como apresentada por Jin et al. (2013). Iniciamos pelo hamiltoniano de um sistema com spins de Ising na presença de um campo externo longitudinal:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (3.1)$$

¹Tradução nossa para cluster mean-field theory.

²Tradução nossa para correlated cluster mean-field theory.

Figura 3.1 – Rede quadrada com interações entre primeiros vizinhos ilustrada como (a) sistema original, (b) sistema de referência e (c) problema efetivo.



Fonte: Autor.

onde σ_i representa o spin de Ising no sítio i , o qual pode assumir valores ± 1 . h é o campo magnético externo e J_{ij} representa a interação de troca entre spins nos sítios i e j . O desenvolvimento a seguir será feito sem impor restrições para a primeira soma na equação (3.1), o que permite obter resultados analíticos aplicáveis a sistemas com interações entre primeiros vizinhos e/ou vizinhos mais distantes. A função de partição do modelo descrito acima, dada por $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$, pode ser escrita como uma soma sobre estados de spin, uma vez que estamos trabalhando com spins clássicos³. Isso significa que

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}, \quad (3.2)$$

onde E_{σ} representa a energia do sistema descrito na equação (3.1) para uma dada configuração de spins σ . Neste ponto, convém escolher um sistema de referência, cuja energia (E_{σ}^0) possa ser calculada exatamente. Escolhemos um sistema de referência dividido em N_{cl} clusters de spins, cujo hamiltoniano é dado por

$$H^0 = \sum_{\nu}^{N_{cl}} \left[- \sum_{i,j \in \nu}^{n_s} J_{ij} \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\nu} - h \sum_{i \in \nu}^{n_s} \sigma_i^{\nu} - \sum_{i \in \nu}^{n_s} \lambda_i \sigma_i^{\nu} \right], \quad (3.3)$$

onde ν é o índice associado aos clusters, n_s é o número de spins por cluster e λ_i são parâmetros variacionais independentes acoplados a cada spin. Na figura 3.1 (a), fornecemos um exemplo de sistema original, uma rede quadrada com interações entre primeiros vizinhos. Na figura 3.1 (b), ilustramos um possível sistema de referência, uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 25$. Em particular, $E_{\sigma}^0 = \sum_{\nu}^{N_{cl}} E_{\sigma,\nu}^0$, onde $E_{\sigma,\nu}^0$ é a energia associada a cada cluster do sistema de referência para uma dada configuração σ .

³O spin dos elétrons é uma propriedade quântica. O caráter clássico atribuído a modelos com spins de Ising se deve à ausência de termos que não comutam no hamiltoniano.

Analogamente, para o sistema original, temos que $E_\sigma = \sum_\nu^{N_{cl}} E_{\sigma,\nu}$.

É possível reescrever a equação (3.2) na seguinte forma:

$$Z = \frac{Z_0}{Z_0} \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma}, \quad (3.4)$$

onde $Z_0 = \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma^0}$ é a função de partição do sistema de referência. Sem perda de generalidade, podemos multiplicar o lado direito da equação (3.4) por $e^{-\beta E_\sigma^0 + \beta E_\sigma^0}$, obtendo

$$Z = \frac{Z_0}{Z_0} \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma} e^{-\beta E_\sigma^0 + \beta E_\sigma^0} = Z_0 \frac{\sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma^0} e^{-\beta(E_\sigma - E_\sigma^0)}}{Z_0} = Z_0 \langle e^{-\beta(H - H^0)} \rangle_0, \quad (3.5)$$

onde $\langle \dots \rangle_0$ denota a média com relação ao sistema de referência, dado pela equação (3.3). Neste ponto, podemos utilizar a relação $\langle e^{-\beta(H - H^0)} \rangle_0 \geq e^{-\beta \langle H - H^0 \rangle_0}$. Com isso, usando a equação (3.5) temos que $Z \geq Z_0 e^{-\beta \langle H - H^0 \rangle_0}$, o que permite estimar um limite superior (F^*) para a energia livre $F = -\ln(Z)/\beta$:

$$F \leq F^* = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_0) + \langle H - H^0 \rangle_0. \quad (3.6)$$

Convém ressaltar que o primeiro termo no lado direito da equação acima - que é conhecida como a desigualdade de Bogoliubov - corresponde à energia livre do sistema de referência (F_0) (JIN et al., 2013). Como assumimos que a energia associada a cada estado de spin do sistema de referência pode ser obtida exatamente, seja analiticamente ou computacionalmente, então F_0 também pode ser obtido. O segundo termo corresponde à média da diferença entre as energias do sistema original e o de referência, o que pode ser reescrito, considerando que $\langle H - H^0 \rangle_0 = \langle H \rangle_0 - \langle H^0 \rangle_0$. Para o sistema de referência, temos que

$$\begin{aligned} \langle H^0 \rangle_0 &= \left\langle \sum_\nu^{N_{cl}} \left[- \sum_{i,j \in \nu}^{n_s} J_{ij} \sigma_i^\nu \sigma_j^\nu - h \sum_{i \in \nu}^{n_s} \sigma_i^\nu - \sum_{i \in \nu}^{n_s} \lambda_i \sigma_i^\nu \right] \right\rangle_0 \\ &= \sum_\nu^{N_{cl}} \left[- \sum_{i,j \in \nu}^{n_s} J_{ij} \langle \sigma_i^\nu \sigma_j^\nu \rangle_0 - h \sum_{i \in \nu}^{n_s} \langle \sigma_i^\nu \rangle_0 - \sum_{i \in \nu}^{n_s} \lambda_i \langle \sigma_i^\nu \rangle_0 \right] \\ &= N_{cl} \left[- \sum_{i,j}^{n_s} J_{ij} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - h \sum_i^{n_s} \langle \sigma_i \rangle_0 - \sum_i^{n_s} \lambda_i \langle \sigma_i \rangle_0 \right], \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde foi utilizado o fato de que o hamiltoniano do sistema de referência pode ser dividido em N_{cl} hamiltonianos de cluster, devido à ausência de interações entre clusters no sistema de referência. Para o sistema original, é conveniente separar a soma sobre todas as interações em duas somas, uma para interações dentro do cluster e outra para interações

entre clusters. Com isso, temos que,

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_0 &= \left\langle \sum_{\nu}^{N_{cl}} \left[- \sum_{i,j \in \nu}^{n_s} J_{ij} \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\substack{i \in \nu \\ j \in \mu}} J_{ij} \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\mu} - h \sum_i^{n_s} \sigma_i^{\nu} \right] \right\rangle_0 \\ &= \sum_{\nu}^{N_{cl}} \left[- \sum_{i,j \in \nu}^{n_s} J_{ij} \langle \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\nu} \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\substack{i \in \nu \\ j \in \mu}} J_{ij} \langle \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\mu} \rangle_0 - h \sum_i^{n_s} \langle \sigma_i^{\nu} \rangle_0 \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde μ refere-se a clusters na vizinhança de ν e o fator $1/2$ no segundo termo do lado direito evita a contagem dupla das interações entre clusters. Considerando que as médias são calculadas em relação ao sistema de referência, no qual não há interações entre clusters, podemos reescrever a função correlação entre clusters: $\langle \sigma_i^{\nu} \sigma_j^{\mu} \rangle_0 = \langle \sigma_i^{\nu} \rangle_0 \langle \sigma_j^{\mu} \rangle_0$. Além disso, como os clusters são idênticos, é possível obter a magnetização $\langle \sigma_j^{\mu} \rangle_0$ a partir de um sítio equivalente do cluster ν . Assim, $\langle H \rangle_0$ pode ser dividido em N_{cl} termos idênticos, o que permite escrever

$$\langle H \rangle_0 = N_{cl} \left[- \sum_{i,j}^{n_s} J_{ij} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 - h \sum_i^{n_s} \langle \sigma_i \rangle_0 \right], \quad (3.9)$$

onde $(i, j)'$ refere-se a interações entre spins de clusters distintos, no qual o sítio vizinho de i (j) foi substituído por um equivalente que pertence ao mesmo cluster de i . Como o sistema de referência é composto por N_{cl} clusters idênticos e não interagentes, a função partição Z_0 é fatorável. Assim, $F^* = N_{cl} F_{cl}^*$, onde F_{cl}^* é o limite superior da energia livre por cluster do sistema original. Usando as equações (3.9) e (3.7) na equação (3.6), temos que

$$F_{cl}^* = -\frac{1}{\beta} \ln (Z_0^{cl}) - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 + \sum_i^{n_s} \lambda_i \langle \sigma_i \rangle_0. \quad (3.10)$$

Para minimizar F_{cl}^* em relação às variáveis λ_i , é necessário identificar um conjunto

destes parâmetros que satisfaça $\frac{\partial F_{cl}^*}{\partial \lambda_k} = 0$. Calculamos a derivada parcial:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{cl}^*}{\partial \lambda_k} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \left(-\frac{1}{\beta} \ln(Z_0^{cl}) - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 + \sum_i^{n_s} \lambda_i \langle \sigma_i \rangle_0 \right) \\
&= \beta \sum_i^{n_s} \lambda_i (\langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0) - \beta \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle_0 (\langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0) \\
&= \beta \left(\sum_i^{n_s} \lambda_i - \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle_0 \right) (\langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0) \\
&= \beta \sum_i^{n_s} \left(\lambda_i - \sum_{(j)^i} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle_0 \right) (\langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0), \tag{3.11}
\end{aligned}$$

onde $(j)^i$ denota uma soma sobre todos os sítios j que são equivalentes a vizinhos do sítio i em clusters vizinhos. Para satisfazer a condição de mínimo, é necessário que

$$\lambda_i = \sum_{(j)^i} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle_0. \tag{3.12}$$

Substituindo esse resultado no hamiltoniano do sistema de referência, chegamos ao hamiltoniano efetivo de um único cluster

$$H_{eff} = - \sum_{i,j}^{n_s} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i^{n_s} \sigma_i - \sum_{(i,j)'}^{n_s} h_{eff}^j \sigma_i, \tag{3.13}$$

onde

$$h_{eff}^j = J_{ij} \langle \sigma_j \rangle \tag{3.14}$$

é o campo efetivo proveniente do sítio j , sendo

$$\langle \sigma_j \rangle = \frac{\sum_{\sigma} \sigma_j e^{-\beta H_{eff}}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta H_{eff}}} \tag{3.15}$$

a magnetização (ou o campo médio proveniente) do sítio j . Portanto, é possível resolver o problema efetivo de um único cluster com n_s sítios ao calcular autoconsistentemente as magnetizações locais da equação (3.14). A autoconsistência é atingida quando, para um dado conjunto de campos efetivos h_{eff}^j (a ser utilizado na equação (3.13)), as magnetizações locais $\langle \sigma_i \rangle$ (equação (3.15)) obtidas satisfazem a equação (3.14).

Nossa estimativa para a energia livre por cluster é dada por

$$F_{cl}^* = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}) + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J_{ij} \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle, \tag{3.16}$$

de onde é possível derivar qualquer quantidade termodinâmica de interesse. Neste ponto, é interessante perceber que todos os resultados da teoria de campo médio convencional podem ser reproduzidos se um cluster de um sítio ($n_s = 1$) for considerado. Além disso, a limitação da TCMCC reside na habilidade de computar a base de 2^{n_s} estados de spins. É interessante notar que, devido à escolha de H^0 , ao aumentar os clusters no sistema de referência, é possível aproximar-se do sistema original. Em particular, a extrapolação dos resultados para o limite $n_s \rightarrow \infty$ tem permitido a aplicação da TCMC em problemas bastante atuais, como o modelo XXZ na rede triangular antiferromagnética (YAMAMOTO; MARMORINI; DANSHITA, 2014, 2015). Na figura 3.1 (c), ilustramos o modelo efetivo de um único cluster, em que um cluster com $n_s = 25$ está sob a ação de campos efetivos provenientes da vizinhança.

3.2 TEORIA DE CAMPO MÉDIO COM CLUSTERS CORRELACIONADOS

Embora o aumento de n_s permita melhorar os resultados da TCMC, as estimativas para temperaturas críticas ainda não apresentam uma grande precisão devido às limitações de capacidade computacional. De fato, mesmo no caso simples de spins de Ising, os tamanhos acessíveis computacionalmente não consistem em mais do que algumas dezenas de spins. Uma alternativa à abordagem variacional é propor uma nova definição para o campo efetivo que atua sobre os clusters, visando melhorar a aproximação dos resultados desejados. Essas abordagens, em geral, envolvem campos efetivos que respeitam uma certa condição e que são resolvidos autoconsistentemente. Um exemplo de método de campo médio autoconsistente é a técnica Bethe-Peierls-Weiss (BETHE, 1935; PEIERLS, 1936; WEISS, 1948), na qual um cluster com $n + 1$ sítios é utilizado, sendo que um sítio é situado no centro do cluster com n sítios em torno. Além disso, os sítios estão sob a ação de campos efetivos, os quais são calculados respeitando a condição de que a magnetização do sítio central deve ser igual à magnetização dos sítios mais externos. Além das interações intracluster serem calculadas exatamente, a definição dos campos efetivos faz com que o método Bethe-Peierls-Weiss leve a resultados melhores na estimativa da temperatura de Curie, quando comparada com métodos de campo médio convencional, como a TCM. Desde a proposta inicial de Hans A. Bethe, muitos métodos aproximativos autoconsistentes têm sido desenvolvidos, permitindo melhoramentos na abordagem de campo médio convencional no que concerne às estimativas para temperaturas críticas e campos externos críticos. Em particular, a teoria de campo médio com clusters correlacionados (TCMCC) (YAMAMOTO, 2009) é uma técnica que permite grande precisão na obtenção de temperaturas críticas e envolve um baixo custo computacional, permitindo a aplicação em problemas mais complexos, como o estudo de sistemas desordenados e com flutuações quânticas. Por exemplo, a TCMCC foi aplicada pelo autor da presente tese em um es-

tudo recente de sistemas desordenados, no qual foram avaliados efeitos de correlações de curto alcance e tamanho de clusters no aparecimento da fase VSC (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2014).

A TCMCC consiste na imposição de uma condição autoconsistente para os campos efetivos, de tal forma que, para cada estado dos spins do cluster central, um campo efetivo diferente atuará sobre esse cluster. Essa condição autoconsistente correlacionada ao estado dos spins foi proposta inicialmente por Wysin e Kaplan (2000) para o caso canônico ($n_s = 1$) e estendida para $n_s > 1$ por Yamamoto (2009). Particularmente, não há uma expressão geral para os campos efetivos quando $n_s > 1$, uma vez que esses dependerão da geometria de rede, do tamanho e formato dos clusters⁴. A seguir, discutimos a aplicação da TCMCC para dois sistemas relevantes neste trabalho, as redes quadrada e kagome com spins de Ising.

3.2.1 Rede quadrada antiferromagnética

Para a rede quadrada, podemos aplicar a TCMCC dividindo a rede infinita em clusters com $n_s = 4$. Como estamos interessados, principalmente, em sistemas com interações antiferromagnéticas, dividimos a rede quadrada em sub-redes, as quais são indicadas na figura 3.2 pelos símbolos \circ (sub-rede A) e \bullet (sub-rede B). Nessa abordagem, o hamiltoniano efetivo do cluster central ν é dado por

$$H_{eff}^\nu = \sum_{\rho \in \nu} \left[-J_1 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \in \rho; j \in \bar{\rho}}} \sigma_i^\rho \sigma_j^{\bar{\rho}} - h \sum_{i \in \rho} \sigma_i^\rho - \sum_{\substack{i,j \\ i \in \rho; j \in \bar{\rho}}} h_{eff}^{\sigma_i^\rho \sigma_j^{\bar{\rho}}} \sigma_i^\rho \right], \quad (3.17)$$

onde J_1 é a interação de troca entre primeiros vizinhos, ρ e $\bar{\rho}$ são índices de sub-redes e

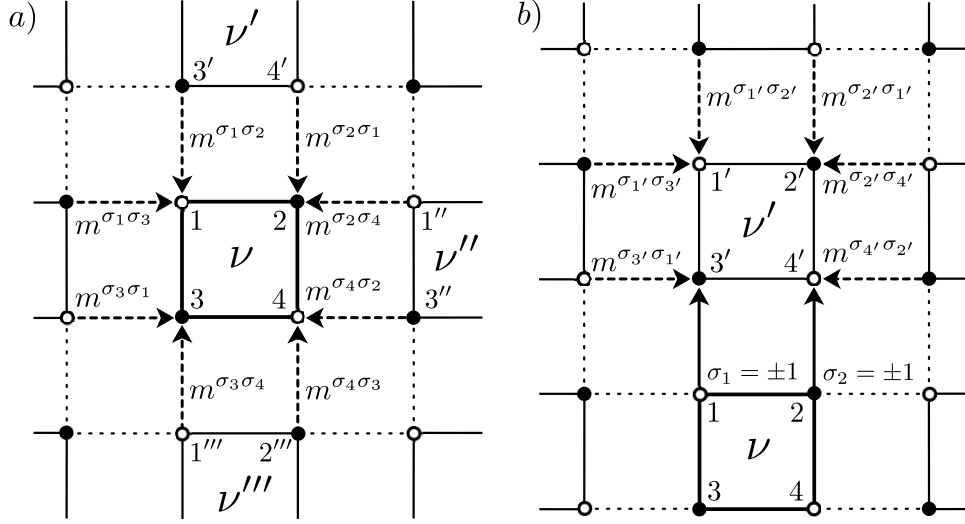
$$h_{eff}^{\sigma_i^\rho \sigma_j^{\bar{\rho}}} = J_1 m_\rho^{\sigma_i^\rho \sigma_j^{\bar{\rho}}} \quad (3.18)$$

é o campo efetivo proveniente dos clusters na vizinhança de ν . Nesse caso, é necessário calcular para cada sub-rede um conjunto de campos médios

$$m_\rho^{\sigma_i^\rho \sigma_j^{\bar{\rho}}} = \begin{cases} m_\rho^{++} & (\sigma_i^\rho = +1, \sigma_j^{\bar{\rho}} = +1) \\ m_\rho^{+-} & (\sigma_i^\rho = +1, \sigma_j^{\bar{\rho}} = -1) \\ m_\rho^{-+} & (\sigma_i^\rho = -1, \sigma_j^{\bar{\rho}} = +1) \\ m_\rho^{--} & (\sigma_i^\rho = -1, \sigma_j^{\bar{\rho}} = -1). \end{cases} \quad (3.19)$$

⁴Um exemplo de como n_s pode alterar significativamente o número de parâmetros autoconsistentes foi explorada por (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2014) para a rede quadrada desordenada.

Figura 3.2 – Representação esquemática para a rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$. Os campos médios são indicados por setas tracejadas; círculos vazados (\circ) e sólidos (\bullet) indicam as sub-redes associadas à fase antiferromagnética. Em (a) são exibidos os campos médios atuando sobre o cluster central ν . Em (b), são explicitados os campos atuando sobre o cluster vizinho (ν'), para o qual as setas sólidas indicam interações entre os clusters ν e ν' substituídas por s (σ_1) e s' (σ_2) com a finalidade de obter os campos médios.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2014).

Os campos médios $m_{\rho}^{\sigma_i^{\rho} \sigma_j^{\bar{\rho}}}$ são obtidos através do valor médio dos spins nos sítios dos clusters na vizinhança de ν (veja a figura 3.2). Por exemplo, quando $\sigma_1^A = +1$ e $\sigma_2^B = -1$, o campo médio proveniente do cluster ν' , que atua sobre σ_1^A (ou σ_2^B), será $m_A^{\sigma_1^A \sigma_2^B} = m_A^{+-}$ (ou $m_B^{\sigma_2^B \sigma_1^A} = m_B^{-+}$). Para obter $m_A^{\sigma_1^A \sigma_2^B}$ utilizaremos o valor médio de $\sigma_{3'}^B$ do cluster ν' , de forma que

$$m_A^{ss'} = \langle \sigma_{3'}^B \rangle \Big|_{\sigma_1^A=s, \sigma_2^B=s'} = \frac{\text{Tr} \sigma_{3'}^B e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}, \quad (3.20)$$

onde

$$\begin{aligned} H_{ss'}^{\nu'} &= \sum_{\rho \in \nu'} \left[-J_1 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \in \rho; j \in \bar{\rho}}} \sigma_i^{\rho} \sigma_j^{\bar{\rho}} - h \sum_{i \in \rho} \sigma_i^{\rho} - \sum_{\substack{i,j \\ i \in \rho; j \in \bar{\rho} \\ (\{i,j\} \neq \{3',4'\}, \{4',3'\})}} h_{eff}^{\sigma_i^{\rho} \sigma_j^{\bar{\rho}}} \sigma_i^{\rho} - s J_1 \sigma_{3'}^B - s' J_1 \sigma_{4'}^A \right] \\ &= -J_1 (\sigma_{1'}^A \sigma_{2'}^B + \sigma_{2'}^B \sigma_{4'}^A + \sigma_{4'}^A \sigma_{3'}^B + \sigma_{3'}^B \sigma_{1'}^A) - J_1 (m^{\sigma_{1'}^A \sigma_{2'}^B} + m^{\sigma_{1'}^A \sigma_{3'}^B}) \sigma_{1'}^A \\ &\quad - J_1 (m^{\sigma_{2'}^B \sigma_{1'}^A} + m^{\sigma_{2'}^B \sigma_{4'}^A}) \sigma_{2'}^B - J_1 (s + m^{\sigma_{3'}^B \sigma_{1'}^A}) \sigma_{3'}^B - J_1 (s' + m^{\sigma_{4'}^A \sigma_{2'}^B}) \sigma_{4'}^A \quad (3.21) \end{aligned}$$

é o hamiltoniano efetivo do cluster vizinho ν' , conforme ilustrado na figura 3.2. s e s'

substituem os campos médios provenientes de ν que atuam sobre os sítios 3 e 4 do cluster ν' . Para cada valor possível de $\{s, s'\}$, obtem-se um campo médio $m_A^{ss'}$ que atuará sobre o spin σ_1^A . Para obter os campos médios que atuam sobre σ_2^B , calculamos

$$m_B^{s's} = \langle \sigma_{4'}^A \rangle \Big|_{\sigma_1^A=s, \sigma_2^B=s} = \frac{\text{Tr} \sigma_{4'}^A e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}, \quad (3.22)$$

onde $H_{ss'}^{\nu'}$ é dado pela equação (3.21). Como os spins no cluster $n_s = 4$ da figura 3.2 são topologicamente equivalentes, não é necessário calcular um conjunto de campos médios $m_{\rho}^{\sigma_i^{\rho} \sigma_j^{\bar{\rho}}}$ para cada sítio de ν . Para esse sistema dois conjuntos de campos médios, um para cada sub-rede, são suficientes para explorar o caso $J_1 < 0$. Porém, na ausência de campo externo, $m_{\rho}^{ss'} = -m_{\bar{\rho}}^{\bar{s}\bar{s}'}$, com $s = -\bar{s}$ e $s' = -\bar{s}'$, o que significa que, por exemplo, $m_A^{+-} = -m_B^{-+}$. Com isso, se $h = 0$, apenas 4 campos médios são independentes no caso antiferromagnético (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2014).

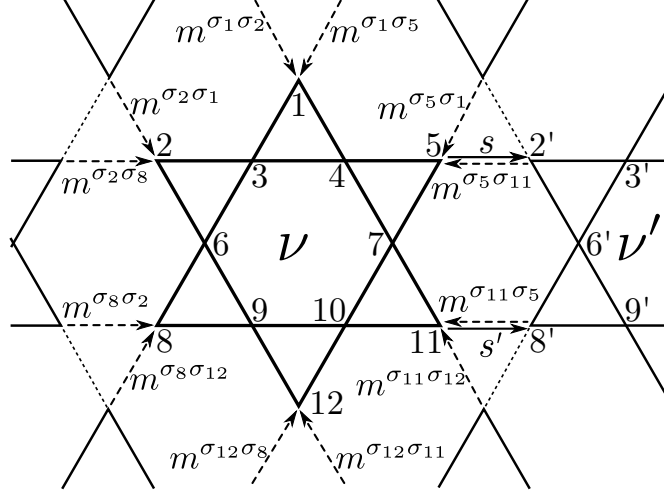
3.2.2 Rede kagome antiferromagnética

Para a rede kagome antiferromagnética, a abordagem via TCMCC pode ser feita considerando um cluster com $n_s = 12$, conforme descrito na figura 3.3. Na presença de interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos, a rede kagome apresenta frustração geométrica, o que leva à ausência de ordem de longo alcance mesmo em $T = 0$ (KANÔ; NAYA, 1953). Dessa forma, é razoável supor que o conjunto de campos médios será independente do sítio, uma vez que o sistema estará em um estado paramagnético para qualquer temperatura e todos os sítios sob a ação de campos médios (na borda do cluster) são topologicamente equivalentes. Porém, abordagens de campo médio podem levar ao ordenamento de longo alcance nesse sistema, como mostrado por Takagi e Mekata (1993), o que torna necessário considerar o mínimo possível de vínculos entre os campos médios. Para o problema em questão, isso implica em obter dois conjuntos de campos médios para cada sítio da borda do cluster ν , totalizando 48 campos médios. No entanto, ao realizar esses cálculos numéricos, verificamos que os conjuntos de campos médios são idênticos para todos os sítios da borda. Com isso, a aplicação da TCMCC para a rede kagome antiferromagnética pode ser descrita considerando o seguinte hamiltoniano efetivo do cluster central ν

$$H_{eff}^{\nu} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle \in \nu} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i \in \nu} \sigma_i - \sum_{i,j \in \bar{\nu}} h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} \sigma_i, \quad (3.23)$$

onde o índice de sub-redes utilizado no hamiltoniano efetivo para a rede quadrada foi suprimido e $\bar{\nu}$ denota a borda do cluster ν . Os campos médios são obtidos seguindo proce-

Figura 3.3 – Representação esquemática para a rede kagome dividida em clusters com $n_s = 12$. Os campos médios são indicados por setas tracejadas. As setas sólidas indicam interações entre os clusters ν e ν' substituídas por s e s' com a finalidade de obter os campos médios.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

dimento análogo ao descrito para a rede quadrada. Por exemplo, podemos obter campos médios a partir do valor médio de $\sigma_{2'}$ do cluster ν'

$$m^{ss'} = \langle \sigma_{2'} \rangle \Big|_{\sigma_5=s, \sigma_{11}=s'} = \frac{\text{Tr} \sigma_{2'} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}, \quad (3.24)$$

onde

$$H_{ss'}^{\nu'} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle \in \nu'} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i \in \nu'} \sigma_i - \sum_{\substack{i,j \in \nu' \\ (\{i,j\} \neq \{2',8'\}, \{8',2'\})}} h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} \sigma_i - s J_1 \sigma_{2'} - s' J_1 \sigma_{8'}. \quad (3.25)$$

Ao resolver as equações (3.24) e (3.25) autoconsistentemente, podemos obter exatamente o hamiltoniano efetivo do cluster ν (equação (3.23)). Assim, é possível calcular as quantidades termodinâmicas de interesse. Aspectos computacionais da implementação da TCMCC são discutidos no apêndice D. Nossos resultados para as redes kagome e quadrada utilizando a TCMCC são apresentados na seção 4.2.

4 DESORDEM EM SISTEMAS MAGNÉTICOS COM FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA

A presença frequente do comportamento vítreo magnético em sistemas geometricamente frustrados tem atraído diversos esforços teóricos e experimentais. O aparecimento desse fenômeno mesmo em níveis de desordem muito baixos tem levantado questionamentos acerca da possibilidade da existência de uma fase vítrea na ausência de desordem (CHANDRA; COLEMAN; RITCHEY, 1993). Esta perspectiva vai de encontro a grande parte da estrutura teórica desenvolvida nas últimas quatro décadas, na qual a presença de desordem é considerada um aspecto fundamental para o aparecimento da fase VS (MY-DOSH, 2015). Uma outra linha de trabalho baseia-se no fato de que a eliminação completa de desordem em um material real é impraticável. Nessa linha, destaca-se o trabalho de Ratcliff et al. (2002), que propõe a existência de hipersensibilidade à desordem em sistemas geometricamente frustrados, os quais exibiriam congelamento de clusters de spins mesmo quando a desordem é extremamente pequena.

Recentemente, alguns trabalhos teóricos têm indicado a possibilidade do aparecimento do comportamento VS na rede pirocloro para baixos níveis de desordem (ANDREANOV et al., 2010), porém, poucos esforços têm sido direcionados ao aparecimento da fase VSC, que é observada em muitos sistemas geometricamente frustrados (VIJAYANANDHINI et al., 2009; MAJI; SURESH; NIGAM, 2011; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KOTESWARARAO, 2014; CHAKRABARTY; MAHAJAN; KUNDU, 2014a). Em um trabalho recente, o efeito da desordem de Sherrington-Kirkpatrick entre clusters foi considerado na rede quadrada $J_1 - J_2$ (ZIMMER et al., 2014). Embora o modelo adotado não permita o aparecimento de ordem de longo alcance, por não considerar interações de curto alcance entre clusters, os resultados mostram que quando a frustração geométrica é máxima, uma fase VSC é encontrada para uma desordem infinitesimal. Na seção 4.1 do presente trabalho, consideramos uma perspectiva mais realista no que diz respeito às interações de curto alcance, incluindo interações entre clusters, o que permite o aparecimento de ordens convencionais de longo alcance. Nesta seção, partimos de uma abordagem mais geral, considerando um modelo que permite controlar o nível de frustração geométrica com base na razão entre as interações de curto alcance entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos. Com isso, podemos analisar diferentes níveis de frustração geométrica, bem como seus efeitos na competição entre ordens convencionais e a fase VSC.

Além disso, motivados pelos experimentos com o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012), realizamos um estudo dos efeitos de desordem entre clusters na rede kagome antiferromagnética de Ising, que é discutido na seção 4.2. Nessa seção, apresentamos resultados considerando as desordens de van Hemmen e Sherrington-Kirkpatrick, descrevendo em detalhe a termodinâmica do sistema, bem como as similaridades entre nossos resultados e os obtidos com o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012).

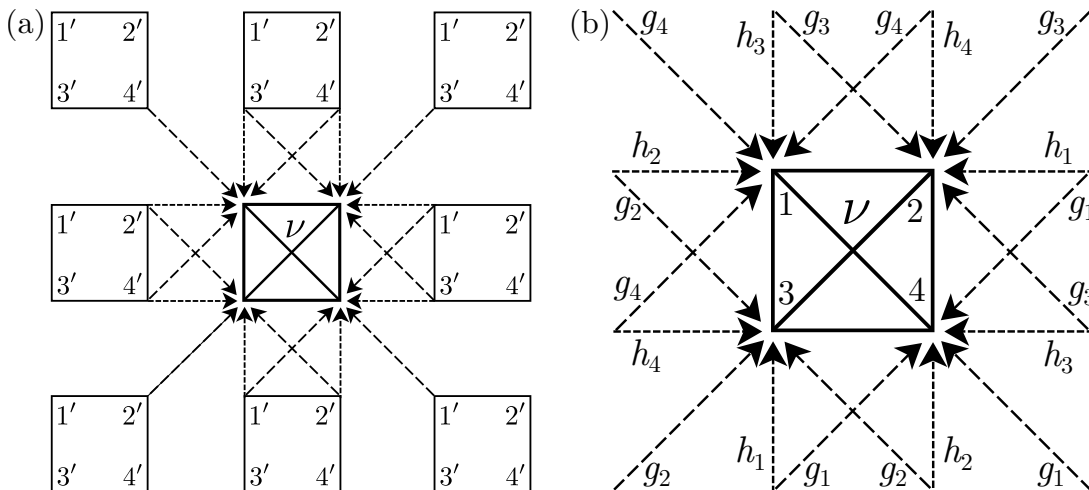
4.1 REDE QUADRADA J_1 - J_2 DESORDENADA

Uma forma de avaliar os efeitos de frustração é introduzir um parâmetro que permita controlar o nível de frustração. É possível realizar isso ao considerar interações antiferromagnéticas entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos na rede quadrada, de tal forma que a razão $r = J_2/J_1$ permite sair de um regime sem frustração geométrica ($r = 0$) para um regime altamente frustrado ($r = 0.5$). Como pretendemos investigar efeitos de frustração geométrica em sistemas desordenados que podem apresentar a fase VSC, utilizaremos o modelo J_1 - J_2 em uma rede quadrada com desordem entre clusters, descrito pelo hamiltoniano

$$H = - \sum_{\nu} \sum_{i,j}^{n_s} J_{ij} \sigma_{i\nu} \sigma_{j\nu} - J_1 \sum_{(i\nu,j\lambda)} \sigma_{i\nu} \sigma_{j\lambda} - J_2 \sum_{((i\nu,j\lambda))} \sigma_{i\nu} \sigma_{j\lambda} - \sum_{\nu,\lambda} J_{\nu\lambda} S_{\nu} S_{\lambda}. \quad (4.1)$$

A desordem desse modelo é incluída através da interação intercluster $J_{\nu\lambda}$, que é dada conforme o modelo de van Hemmen com clusters, apresentado na seção 2.1. Para as interações sem desordem (J_1 e J_2), utilizaremos a TCMC, descrita na seção 3.1, e que foi utilizada recentemente no estudo do modelo J_1 - J_2 na rede quadrada para sistemas Ising (JIN et al., 2013) e Heisenberg (REN; TONG; XIE, 2014) sem desordem. Utilizando a abordagem de campo médio com clusters para o modelo vH, o hamiltoniano efetivo é dado pela equação (2.18), onde o termo de curto alcance $H_0^{n_s}$ é aproximado através da TCMC. Em particular, consideramos nessa abordagem o cluster com $n_s = 4$ ilustrado na figura 4.1, que permite descrever as fases magnéticas observadas nesse modelo e captar efeitos

Figura 4.1 – Representação esquemática para uma rede quadrada dividida em clusters com $n_s = 4$. Os campos efetivos são indicados por setas. No painel (a) são exibidos o cluster central e sua vizinhança, enquanto no painel (b) são identificados os campos efetivos.



de frustração.

Nesta metodologia, a energia livre por spin é dada por

$$f = \frac{J}{n_s} Q_{vH}^2 + \frac{J_1}{n_s} (m_1 + m_4)(m_2 + m_3) + \frac{3J_2}{n_s} (m_1 m_4 + m_2 m_3) - \frac{\langle \ln \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}} \rangle_{\xi, \eta}}{n_s \beta}, \quad (4.2)$$

onde

$$H_{eff} = -J_1 \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{((i,j))} \sigma_i \sigma_j - J(\xi + \eta) Q_{vH} S_\nu - \sum_{(i,j)'} h_{eff}^j \sigma_i, \quad (4.3)$$

é o hamiltoniano efetivo do modelo J_1 - J_2 na rede quadrada com desordem intercluster (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015b), no qual (i, j) e $((i, j))$ refere-se à soma entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Ressaltamos que $(i, j)'$ refere-se à soma sobre todas as interações de curto alcance entre clusters e $S_\nu = \sum_{i \in \nu} \sigma_i$ é o momento magnético do cluster. Além disso, $h_{eff}^j = J_{ij} \langle \langle \sigma_j \rangle \rangle_{\xi, \eta}$ é o campo efetivo proveniente de sítios pertencentes a clusters vizinhos. É importante notar que $\langle \dots \rangle_{\xi, \eta}$ denota a média sobre as variáveis aleatórias ξ e η . Como os clusters são idênticos, esses campos podem ser calculados utilizando spins do cluster central. Como h_{eff}^j depende de J_{ij} , utilizamos h_i (ou g_i) para identificar campos efetivos provenientes de primeiros (ou segundos) vizinhos, conforme ilustrado na figura 4.1. Por exemplo, os campos efetivos que atuam sobre σ_1 são $h_2 = J_1 \langle \langle \sigma_2 \rangle \rangle_{\xi, \eta}$, $h_3 = J_1 \langle \langle \sigma_3 \rangle \rangle_{\xi, \eta}$ e $g_4 = J_2 \langle \langle \sigma_4 \rangle \rangle_{\xi, \eta}$.

Figura 4.2 – Diagrama de fase temperatura *versus* $r = J_2/J_1$ do modelo de Ising na rede quadrada J_1 - J_2 . Transições de segunda e primeira ordem são indicadas por linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. O ponto tricrítico é indicado pelo círculo sólido (●).

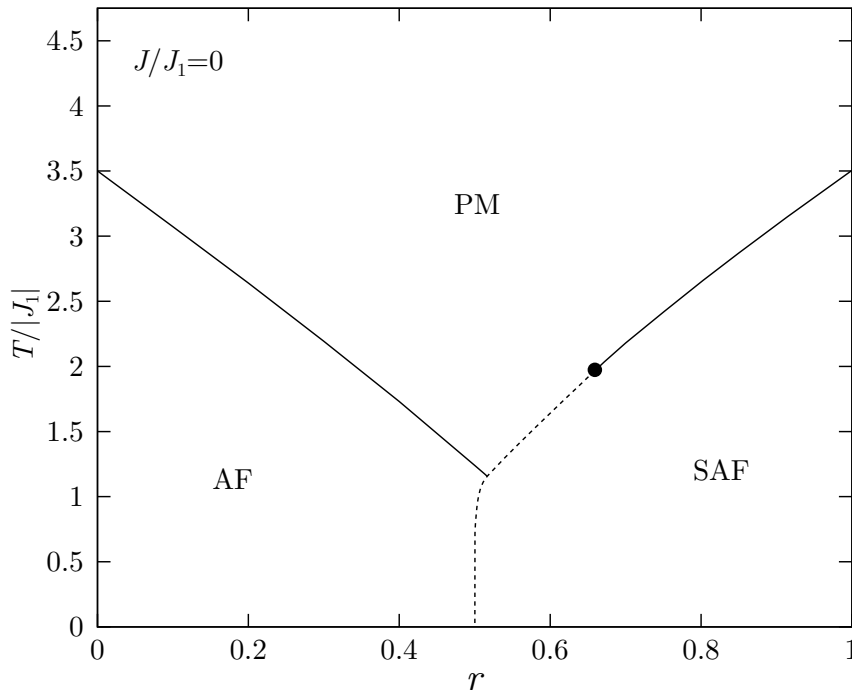
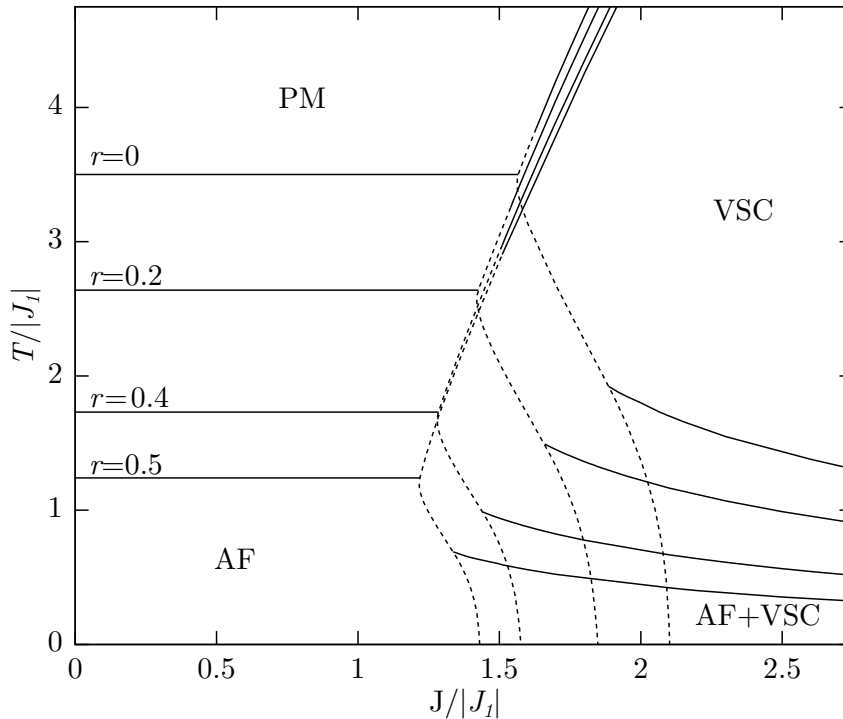


Figura 4.3 – Diagramas de fases de temperatura $T/|J_1|$ versus desordem $J/|J_1|$ para diversos valores de r . Linhas sólidas indicam transições contínuas e linhas tracejadas indicam transições descontínuas.

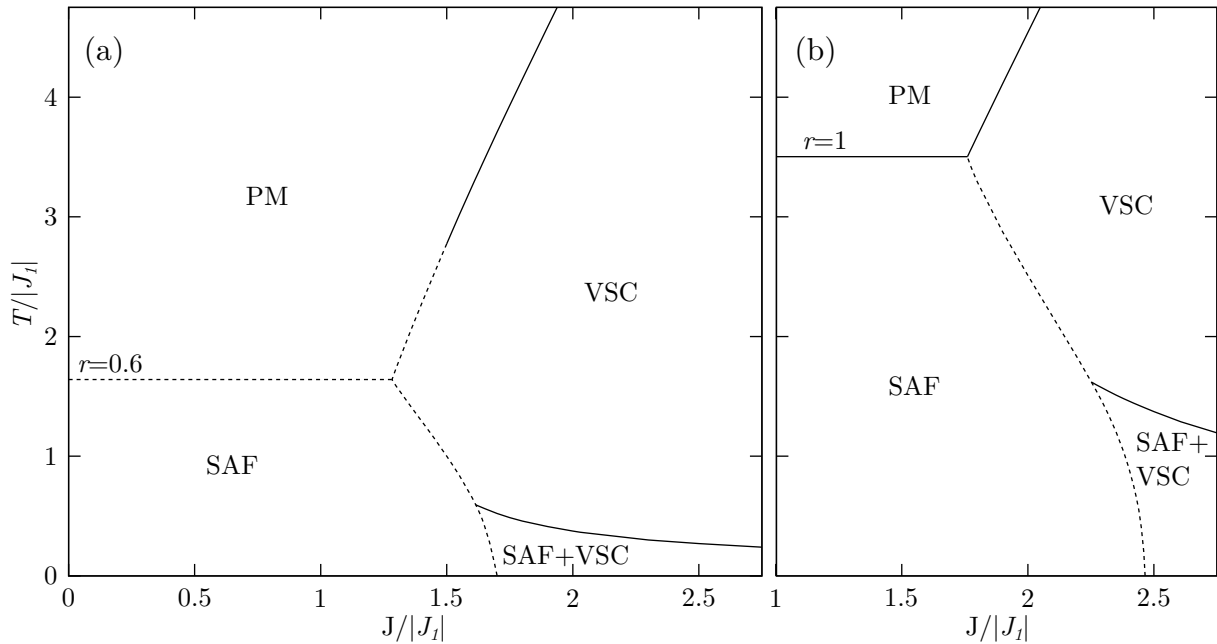


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2015b).

O modelo efetivo é resolvido ao calcular autoconsistentemente as magnetizações locais $m_i = \langle \langle \sigma_i \rangle \rangle_{\xi, \eta}$, o parâmetro de ordem VSC Q_{vH} - dado pela equação (2.17) - e o hamiltoniano efetivo, descrito na equação (4.3). Após, é possível calcular os observáveis de interesse. Dependendo dos valores de J_1 , J_2 , J e da temperatura, diferentes fases podem ser encontradas nesse modelo. Um exemplo de fase convencional possível, é a fase antiferromagnética (AF), que é caracterizada por primeiros vizinhos antiparalelos, cujo parâmetro de ordem é dado por $m_{AF} = (m_1 + m_4 - m_2 - m_3)/4$. Outro ordenamento possível é caracterizado pelo antialinhamento de segundos vizinhos, formando linhas horizontais ou verticais de spins alinhados no mesmo sentido. Um parâmetro de ordem possível para esse estado, chamado de superantiferromagnético (SAF) (FAN; WU, 1969), é dado por $m_{SAF} = (|m_1 - m_4| + |m_2 - m_3|)/4$. Uma discussão sobre a obtenção dos diagramas de fases apresentados a seguir é fornecida no apêndice C.

Na ausência de desordem ($J = 0$), é possível analisar efeitos de frustração geométrica no modelo J_1 - J_2 ao obter um diagrama de fase temperatura versus parâmetro de frustração $r = J_2/J_1$, o qual é exibido na figura 4.2, para $J_1 = -1$. O caso $J_1 = 1$ foi explorado por Jin et al. (2013). No limite $r = 0$, a redução da temperatura leva o sistema da fase paramagnética para a fase antiferromagnética ($m_{AF} \neq 0$), através de uma transição de fase contínua que ocorre a uma dada temperatura de Néel (T_N). Conforme r se aproxima

Figura 4.4 – Diagramas de fase de temperatura $T/|J_1|$ versus desordem $J/|J_1|$ para $r = 0.6$ (a) e $r = 1$ (b). Linhas sólidas indicam transições contínuas e linhas tracejadas indicam transições descontínuas.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2015b).

de 0.5, T_N torna-se menor, até atingir um valor mínimo em $r \approx 0.5$. Para $r \gtrsim 0.5$ o sistema passa a apresentar o estado superantiferromagnético ($m_{SAF} > 0$). Transições de primeira ordem aparecem para $r \gtrsim 0.5$, as quais são identificadas ao comparar as energias livres (veja a equação (4.2)) das fases. Além disso, a transição entre as fases PM e SAF ocorre em uma temperatura que cresce conforme r aumenta.

É importante ressaltar que se espera a ausência de uma temperatura de transição finita em $r = 0.5$, devido à frustração (JIN et al., 2013), o que não é obtido na presente abordagem. No entanto, os resultados apresentados pela TCMC permitem analisar qualitativamente os efeitos de frustração ao passar de uma região sem frustração ($r = 0$) para uma região de alta frustração ($r \approx 0.5$). É importante notar que o efeito de $J_2 < 0$ é introduzir uma competição no sistema, impossibilitando a satisfação de todas as interações simultaneamente. Neste sentido, r permite introduzir um efeito semelhante ao que ocorre em sistemas geometricamente frustrados.

Na figura 4.3 são apresentados diagramas de fase temperatura $T/|J_1|$ versus $J/|J_1|$ para vários valores de r , com $0 \leq r \leq 0.5$. A interação entre primeiros vizinhos é fixada $J_1 = -1$ e seu módulo é utilizado como referência na escala de energia. O modelo apresenta uma competição entre antiferromagnetismo e comportamento VSC, sendo que uma fase VSC aparece para uma desordem suficientemente alta. Um resultado interessante ocorre para baixas temperaturas e altas desordens, quando uma fase mista (AF+VSC)

aparece no diagrama de fase. Essa fase é caracterizada pela magnetização de sub-redes ($m_{AF} \neq 0$) e pelo comportamento vítreo ($Q_{vH} \neq 0$).

Quando $r \gtrsim 0.5$, os diagramas de fase são qualitativamente análogos aos obtidos para $0 \leq r \leq 0.5$, como mostra a figura 4.4. Porém, nesse caso, uma fase SAF ocorre para $J/|J_1|$ pequeno e uma fase mista, com $m_{SAF} > 0$ e $Q_{vH} \neq 0$, ocorre para desordens altas e temperaturas baixas. De fato, uma comparação entre os painéis (a) e (b) da figura 4.4 mostra que o aumento de r leva a um aumento da temperatura de transição para a fase mista.

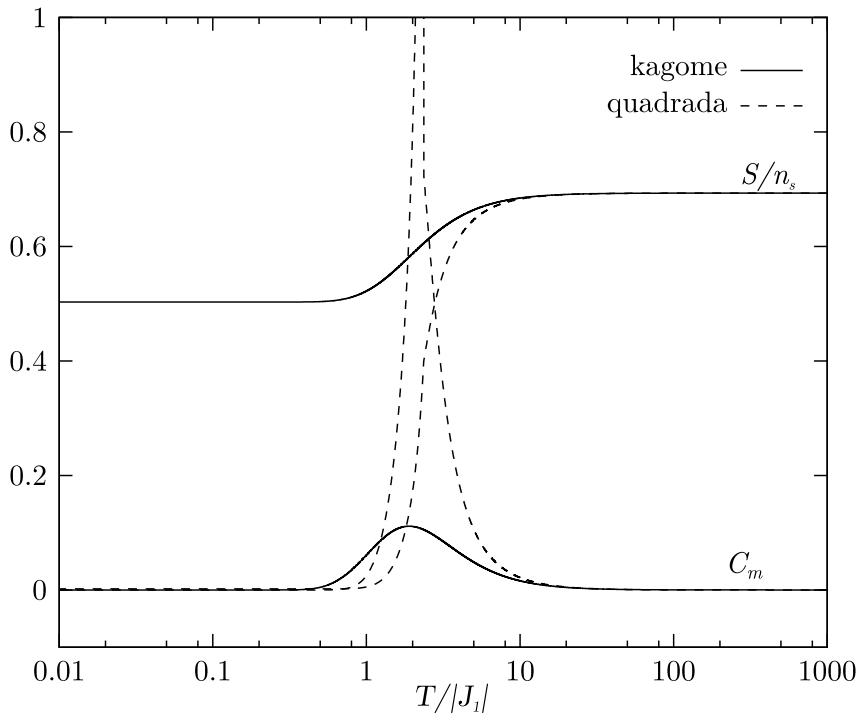
Um resultado particularmente importante é obtido ao analisar o efeito de r sobre o valor mínimo de desordem J/J_1 necessário para observar a fase VSC. De fato, essa análise fornece o nosso principal resultado do estudo desse modelo desordenado: o valor de desordem necessário para obter o comportamento VSC diminui conforme $r \rightarrow 0.5$. Isso significa que o aumento da frustração leva ao aparecimento do estado VSC para valores menores de desordem. É notável também uma redução na T_f quando r aumenta. Porém, esse fenômeno está associado à compensação do momento magnético do cluster, favorecida pelo aumento de $|J_2|^1$. Contudo, é importante ressaltar que a redução da T_N , gerada pelo aumento da frustração, é muito mais significativa se comparada à diminuição da T_f , gerada pelo mecanismo de compensação favorecido por J_2 . Esses resultados indicam que materiais com interações frustradas (nesse caso, J_1 e J_2) podem exibir a fase VSC em níveis de desordem mais baixos do que em sistemas sem frustração, em concordância com os resultados experimentais obtidos para vários magnetos geometricamente frustrados que apresentam comportamento VSC mesmo quando os níveis de desordem identificados são baixos, como ZnCr_2O_4 (RATCLIFF et al., 2002), $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ (VIJAYANANDHINI et al., 2009), Nd_5Ge_3 (MAJI; SURESH; NIGAM, 2011), CoAl_2O_4 (HANASHIMA et al., 2013), $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ (STEWART et al., 2011), $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (TATHAMAY et al., 2013), FeAl_2O_4 (NAIR; K.; STRYDOM, 2015), $\text{LiZn}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (KUNDU et al., 2018).

4.2 REDE KAGOME COM INTERAÇÕES ANTIFERROMAGNÉTICAS E DESORDEM

A rede kagome com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos apresenta um alto nível de frustração geométrica. Em particular, essa rede com spins de Ising é um dos sistemas em que a frustração geométrica é mais severa, uma vez que o número reduzido de graus de liberdade dos momentos magnéticos torna ainda mais difícil acomodá-los em um estado de menor energia. Como consequência, esse sistema exibe correlações que decaem exponencialmente com a distância (MOESSNER; SONDHII; CHANDRA,

¹Uma discussão mais completa com relação aos efeitos de correlações antiferromagnéticas no momento magnético do cluster e efeitos de tamanho de cluster no estabelecimento da fase VSC foi realizada por Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2014)

Figura 4.5 – Entropia por spin (S/n_s) e calor específico (C_m) como função da temperatura para as redes quadrada (linha tracejada) e kagome (linha sólida) na ausência de desordem, com $J_1 = -1$.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

2000), não exibindo ordem de longo alcance mesmo em $T = 0$, como mostra a solução exata para essa rede, obtida por Kanô e Naya (1953). Em baixas temperaturas, no entanto, esse sistema exibe um estado paramagnético coletivo, chamado de líquido de spin clássico (LSC) (MIZOGUCHI; JAUBERT; UDAGAWA, 2017). O estado fundamental desse sistema é caracterizado por uma alta entropia residual ($S(T = 0) = S_{res} = 0.502k_B N$ (KANÔ; NAYA, 1953)), o que implica em uma degenerescência macroscópica em $T = 0$. O estabelecimento do estado LSC é geralmente indicado por um máximo arredondado no calor específico magnético seguido por um platô de entropia finita em baixas temperaturas (SAVARY; BALENTS, 2017). A seguir, apresentamos um estudo da rede kagome anti-ferromagnética, focando na incorporação de efeitos de desordem e no aparecimento do comportamento VSC.

Com o objetivo de incorporar as características geométricas da rede kagome em nossa abordagem, propomos a aplicação da TCMCC no estudo desse sistema, conforme apresentamos na seção 3.2.2. Essa técnica permite ir além das abordagens de campo médio convencionais, principalmente no que concerne à inclusão de características geométricas e correlações de curto alcance. Com isso, a TCMCC leva a estimativas muito precisas para temperaturas críticas. No presente trabalho, estenderemos a aplicação desse método a sistemas geometricamente frustrados, focando no estudo da rede kagome com

interações antiferromagnéticas. Em particular, o procedimento para obtenção das quantidades termodinâmicas apresentadas a seguir é discutido em mais detalhes no apêndice B.

Na figura 4.5, apresentamos a entropia por spin (S/n_s) e o calor específico (C_m) como funções da temperatura para as redes kagome e quadrada com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos ($J_1 < 0$). Na rede quadrada, a qual não apresenta frustração geométrica, o calor específico exibe uma descontinuidade na T_N , o que indica a transição entre as fases PM e AF. Além disso, próximo à transição de fase, a entropia sofre uma queda abrupta quando a temperatura é reduzida. Esses resultados concordam qualitativamente com os esperados para uma transição entre as fases PM e AF. Além disso, a TCMCC também leva a uma estimativa para a temperatura de Néel ($T_N/|J_1| = 2.362$) muito próxima da exata ($T_N^{\text{exata}}/|J_1| = 2.269$), obtida por Onsager (1944).

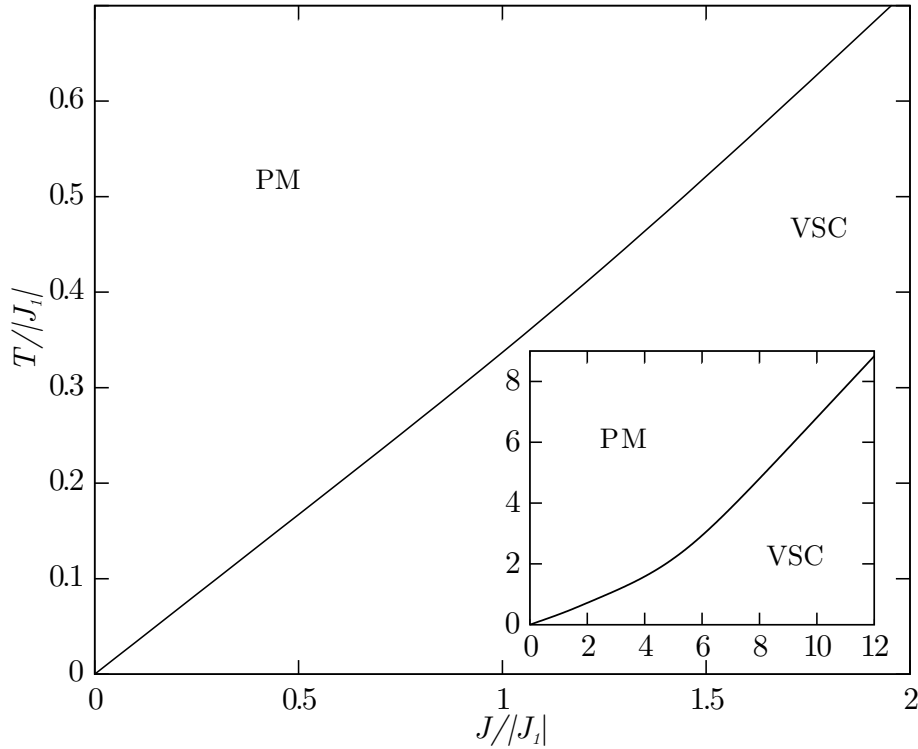
Na rede kagome antiferromagnética, a presença de frustração geométrica leva a um comportamento magnético muito diferente do observado em sistemas antiferromagnéticos não frustrados, como a rede quadrada. A TCMCC capta as propriedades topológicas dessa rede, levando a resultados termodinâmicos que concordam qualitativamente com os exatos (KANÔ; NAYA, 1953). Por exemplo, a entropia do sistema apresenta um platô em baixas temperaturas com valor finito, como observado na figura 4.5. Como esse sistema não apresenta ordem de longo alcance, o platô de entropia estende-se até $T = 0$, indicando a alta degenerescência do estado fundamental. Em particular, a entropia residual obtida através da TCMCC ($S_{\text{res}} \approx 0.50$) é muito próxima do resultado exato para a rede kagome (KANÔ; NAYA, 1953). Também é interessante notar que entre os platôs de entropia, o calor específico exibe um máximo arredondado, o que pode ser considerado um indício do estabelecimento de um estado líquido de spin clássico (SAVARY; BALENTS, 2017; CANALS et al., 2016; POHLE; BENTON; JAUBERT, 2016; BALENTS, 2010). Com isso, esse máximo do calor específico é usualmente apontado como a temperatura do *crossover* (T^*) entre o estado paramagnético de altas temperaturas e o estado LSC.

4.2.1 Desordem de van Hemmen

Ao considerarmos a desordem de van Hemmen na rede kagome, podemos realizar um procedimento analítico idêntico ao descrito na seção 2.1, apenas incluindo os termos de curto alcance aproximados dentro da teoria de campo médio com clusters correlacionados, conforme apresentamos na seção 3.2.2. Com isso, o hamiltoniano efetivo do cluster central ν passa a ser

$$H_{eff} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle \in \nu} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i,j \in \nu} h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} \sigma_i - J(\xi + \eta) S q_{vH}. \quad (4.4)$$

Figura 4.6 – Diagrama de fase temperatura ($T/|J_1|$) versus desordem (J/J_1) para a rede kagome com interações antiferromagnéticas. A inserção exibe o diagrama de fase para mais altas desordens.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2015a).

É importante notar que nessa abordagem com desordem, os campos médios, assim como as quantidades termodinâmicas de interesse, precisarão levar em consideração a média sobre a desordem. Com isso, por exemplo, os campos médios para a rede kagome (veja a figura 3.3) podem ser obtidos calculando

$$m^{ss'} = \langle \langle \sigma_{2'} \rangle \rangle_{\xi, \eta} \Big|_{\sigma_5=s, \sigma_{11}=s'} = \left\langle \frac{\text{Tr} \sigma_{2'} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{ss'}^{\nu'}}} \right\rangle_{\xi, \eta}, \quad (4.5)$$

onde

$$H_{ss'}^{\nu'} = -J_1 \sum_{\langle i, j \rangle \in \nu'} \sigma_i \sigma_j - \sum_{\substack{i, j \in \nu' \\ (\{i, j\} \neq \{2', 8'\}, \{8', 2'\})}} h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} \sigma_i - J_1 (s \sigma_{2'} + s' \sigma_{8'}) - J(\xi + \eta) S q_{vH}, \quad (4.6)$$

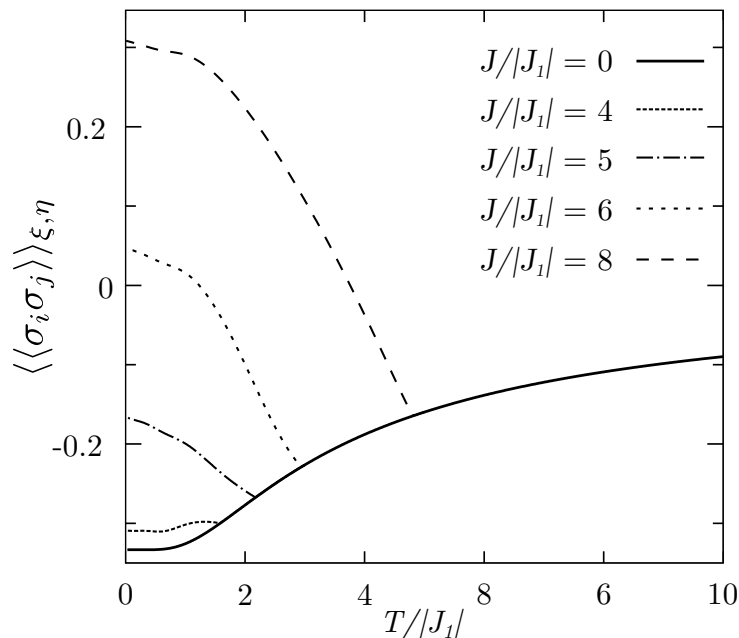
é o hamiltoniano efetivo do cluster vizinho ν' . O parâmetro de ordem da fase VSC é dado pela equação (2.20).

Na figura 4.6 é exibido o diagrama de fase temperatura $T/|J_1|$ versus desordem $J/|J_1|$, o qual mostra que a presença de qualquer quantidade de desordem introduz uma

transição de fases para um estado VSC a uma temperatura suficientemente baixa. Esse resultado pode ser comparado aos obtidos para a rede quadrada com o mesmo tipo de desordem entre clusters, apresentado na seção 4.1. Enquanto na rede quadrada uma fase antiferromagnética (ou superantiferromagnética) é observada para desordens baixas², na rede kagome antiferromagnética qualquer quantidade de desordem entre clusters é suficiente para estabilizar uma fase VSC. Outro resultado particularmente interessante é a existência de duas inclinações de $T_f(J)$, como evidencia a inserção da figura 4.6, indicando a existência de dois regimes VSC.

Uma quantidade importante no estudo de líquidos de spin é a correlação entre spins. Por exemplo, líquidos de spin clássicos exibem um rápido decaimento das correlações com a distância. O fato de considerarmos um cluster relativamente pequeno ($n_s = 12$) não permite explorar esse decaimento. Porém, é possível avaliar como as correlações entre primeiros vizinhos são afetadas pela desordem. Na figura 4.7, apresentamos os resultados para essas correlações como função da temperatura na presença de diferentes intensidades de desordem entre clusters. Na ausência de desordem, o valor das correlações no limite de $T \rightarrow 0$ é idêntico ao resultado exato (BARRY; KHATUN, 1997), $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = -1/3$, como mostra a linha sólida na figura 4.7. Isso também permite utilizar as correlações na obtenção de propriedades termodinâmicas, como descrito no apêndice B.

Figura 4.7 – Efeitos de diferentes intensidades de desordem sobre a correlação entre primeiros vizinhos intracluster como função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2015a).

²Na seção 4.1, os resultados foram obtidos para a rede quadrada através da TCMC, contudo, qualitativamente, os resultados para essa rede não mudam quando a TCMCC é aplicada. De fato, a TCMCC já foi aplicada no estudo do modelo vH com clusters na rede quadrada em outro contexto (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2014).

Um resultado importante é que para $J/|J_1| \lesssim 4$, as correlações de curto alcance são pouco afetadas pela desordem. Porém, valores maiores de $J/|J_1|$ levam a uma mudança significativa das correlações entre primeiros vizinhos, que podem apresentar valores positivos abaixo da T_f para desordens suficientemente altas. O comportamento das correlações permite interpretar os dois regimes indicados pelas diferentes inclinações da T_f na figura 4.6. Para desordens mais fracas, o estabelecimento da fase VSC é determinado pela presença de frustração geométrica, uma vez que a desordem não é suficiente para modificar o sinal das correlações intracluster, que permanecem antiferromagnéticas. No entanto, quando a desordem torna-se energeticamente mais relevante que J_1 , um alto momento magnético do cluster é favorecido, o que é manifesto através das correlações intracluster ferromagnéticas. Portanto, quando a frustração geométrica tem papel importante na estabilização de um estado VSC, nossos resultados indicam que fortes correlações de curto alcance antiferromagnéticas ainda serão observadas no sistema. Esses resultados permitem traçar comparativos com alguns resultados experimentais, principalmente com aqueles obtidos para o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012). Em particular, nossa abordagem teórica sugere que a presença de correlações de curto alcance abaixo da temperatura de congelamento indicam o estabelecimento de uma fase vidro de spin com clusters induzida por desordens fracas. Nossos resultados também indicam que em regimes de desordem mais intensa, as correlações de curto alcance serão fortemente afetadas, levando ao possível desaparecimento de assinaturas de um estado LSC do sistema. Para o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, resultados de espalhamento de nêutrons sugerem a presença de correlações de curto alcance em baixas temperaturas ($T \approx 4K$). Portanto, nossos resultados indicam que o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ pode ser uma rede kagome antiferromagnética fracamente desordenada, onde indícios dos estados VSC ($T_f \approx 3K$) e LSC estão presentes (FUJIHALA et al., 2012).

4.2.2 Desordem de Sherrington-Kirkpatrick

A seguir, estudaremos a rede kagome antiferromagnética com desordem intercluster seguindo o modelo SK. O hamiltoniano que adotaremos é dado por

$$H = -J_1 \sum_{\nu} \sum_{(i_{\nu}, j_{\nu})}^{n_s} \sigma_{i_{\nu}} \sigma_{j_{\nu}} - J_1 \sum_{(\nu < \lambda)} \sum_{(i_{\nu}, j_{\lambda})} \sigma_{i_{\nu}} \sigma_{j_{\lambda}} - \sum_{\nu < \lambda} J_{\nu\lambda} S_{\nu} S_{\lambda}, \quad (4.7)$$

onde (\dots) representa a soma sobre primeiros vizinhos e $S_{\nu} = \sum_i^{n_s} \sigma_{i_{\nu}}$ é o momento magnético total do cluster ν . Nesse modelo, consideramos interações antiferromagnéticas J_1 entre spins de Ising e acoplamentos desordenados entre pares de spins ($J_{\nu\lambda}$). As interações desordenadas são tratadas seguindo a abordagem de Soukoulis (1978), discutida na

seção 2.2, na qual assumimos simetria de réplicas. As interações de curto alcance são tratadas seguindo a TCMCC, descrita na seção 3.2.

O hamiltoniano efetivo do cluster ν é dado por

$$H_{eff}^{RS}(z) = -J_1 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i,j \in \bar{\nu}} h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} \sigma_i - \frac{\beta J^2}{2} (\bar{q} - q) S^2 - J \sqrt{q} z S, \quad (4.8)$$

onde os campos efetivos $h_{eff}^{\sigma_i \sigma_j} = J_1 m^{\sigma_i \sigma_j}$ são determinados de acordo com a TCMCC:

$$m^{ss'} = \int_{-\infty}^{\infty} Dz \frac{\text{Tr} \sigma_{i\nu'} \exp(-\beta H_{\nu'}^{RS}(s, s'))}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{\nu'}^{RS}(s, s'))}. \quad (4.9)$$

$H_{\nu'}^{RS}(s, s')$ é o hamiltoniano do cluster vizinho ν' , o qual é construído seguindo procedimento análogo ao introduzido na seção 3.2. Na abordagem com clusters correlacionados do modelo SK também é necessário obter os parâmetros autoconsistentes

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} Dz \left(\frac{\text{Tr} S \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{eff}^{RS})} \right)^2 \quad (4.10)$$

e

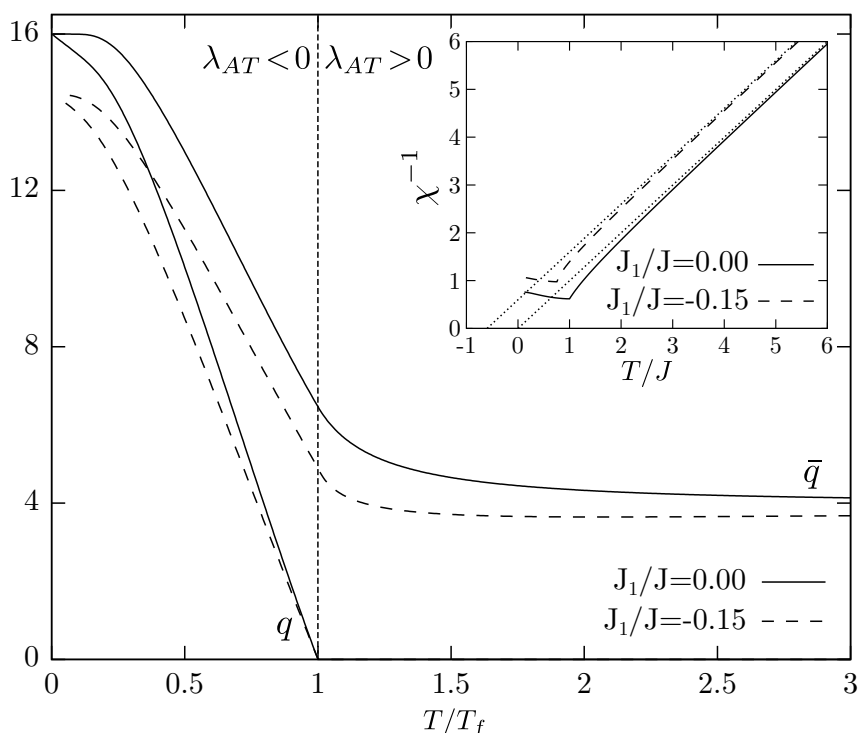
$$\bar{q} = \int_{-\infty}^{\infty} Dz \frac{\text{Tr} S^2 \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{eff}^{RS})}, \quad (4.11)$$

onde $Dz = dz e^{-z^2/2} / \sqrt{2\pi}$. Isso significa que, calculando q , \bar{q} e $m^{ss'}$ (com $s = \pm 1$ e $s' = \pm 1$) em uma abordagem autoconsistente, é possível obter o hamiltoniano efetivo da equação (4.8). Aspectos computacionais da implementação desta metodologia são apresentados no apêndice D. A seguir, discutiremos a aplicação da TCMCC nas redes quadrada e kagome com a finalidade de comparar efeitos da desordem SK nos dois sistemas. Mais detalhes sobre o cálculo de quantidades termodinâmicas e análise de estabilidade da solução com simetria de réplicas são apresentados no apêndice B.

4.2.2.1 Rede quadrada desordenada

Na rede quadrada, a ausência de frustração geométrica permite explorar a competição entre antiferromagnetismo convencional e o estado VSC. Em particular, escolhemos o valor do parâmetro associado à desordem J de tal forma que $T_f = 1$ para $J_1 = 0$. Isso permite comparativos entre os resultados para as redes quadrada e kagome, como será feito na próxima seção. Na figura 4.8 é possível notar o efeito das interações antiferromagnéticas de curto alcance no estado VSC através do comportamento de \bar{q} e q . Em particular, \bar{q} exibe uma forte dependência com a temperatura e com as interações antiferromagnéticas, ao contrário do que ocorre no modelo SK canônico ($n_s = 1$), no qual $\bar{q} = 1$. Com isso, a

Figura 4.8 – Parâmetros de ordem q e \bar{q} como função da temperatura normalizada (T/T_f) para duas intensidades das interações de curto alcance. Abaixo de $T/T_f = 1$ o sistema apresenta o estado vidro de spin com clusters, com $\lambda_{AT} < 0$. A inserção exibe o inverso da susceptibilidade magnética com a extrapolação linear de altas temperaturas (linha pontilhada).



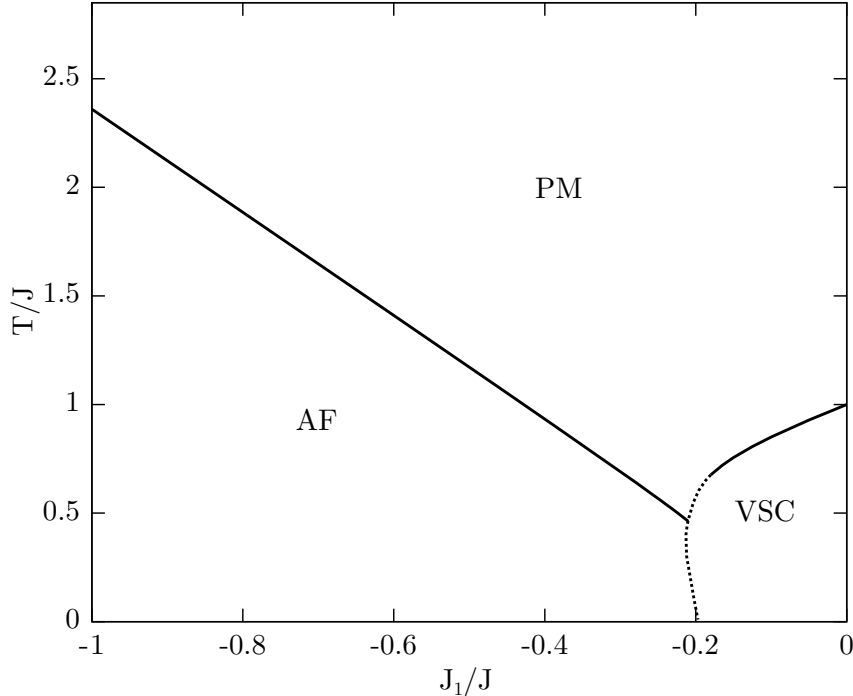
Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

fase paramagnética é afetada pela presença de desordem nessa abordagem com clusters. A presença de interações antiferromagnéticas ($J_1 < 0$) leva à redução da T_f e do valor de q e \bar{q} . Isso indica a presença de competição entre as interações antiferromagnéticas e a desordem intercluster. Em particular, o acoplamento antiferromagnético tende a favorecer um momento magnético reduzido, o que é manifesto pela redução do valor de \bar{q} , que é diretamente associado ao momento do cluster. É importante notar que abaixo da temperatura de congelamento o autovalor de Almeida e Thouless (λ_{AT}) - o qual é definido no apêndice B - apresenta valor negativo. Isso indica a quebra de simetria de réplicas e, portanto, a instabilidade da solução com simetria de réplicas. Portanto, restringimos nossa análise detalhada da termodinâmica para $T > T_f$.

Indícios dos acoplamentos de curto alcance também podem ser observados na susceptibilidade magnética. Por exemplo, a temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} pode ser calculada utilizando χ^{-1} , que segue a lei de Curie-Weiss³ em altas temperaturas, como mostra a inserção da figura 4.8. O valor negativo de θ_{CW} , encontrado para $J_1/J = -0.15$

³A lei de Curie-Weiss implica que a susceptibilidade magnética é dada por $\chi(T) = C/(T - \theta_{CW})$, onde C é uma constante dependente do material, θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss e T é a temperatura absoluta.

Figura 4.9 – Diagrama de fase T/J versus J_1/J para a rede quadrada. Linhas sólidas indicam transições de fase contínuas. A linha pontilhada é o limite de estabilidade da fase VSC. Por conveniência, escolhemos a intensidade de desordem J de tal forma que $T_f = 1$ para $J_1 = 0$.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

indica uma tendência antiferromagnética no sistema. θ_{CW} também pode ser utilizado para calcular um parâmetro relacionado à frustração geométrica

$$f = |\theta_{CW}|/T_c, \quad (4.12)$$

onde T_c refere-se à temperatura de transição para um estado ordenado qualquer (RAMIREZ, 1994). Uma forte supressão de ordenamento devido à frustração geométrica é indicado, geralmente, por $f \gtrsim 5$ (RAMIREZ, 1994; BALENTS, 2010). Para a rede quadrada desordenada, os resultados na figura 4.8 correspondem a $f \lesssim 1$, o que é uma consequência da ausência de frustração geométrica⁴.

Na figura 4.9, apresentamos o diagrama de fase temperatura *versus* interações antiferromagnéticas para a rede quadrada com desordem SK entre clusters. Na ausência de interações antiferromagnéticas, as interações desordenadas introduzem o estado VSC, caracterizado por $q > 0$ e um valor negativo de λ_{AT} . Portanto, a solução com simetria de réplicas é instável para toda a fase VSC. Porém, a termodinâmica para $T > T_f$ e a lo-

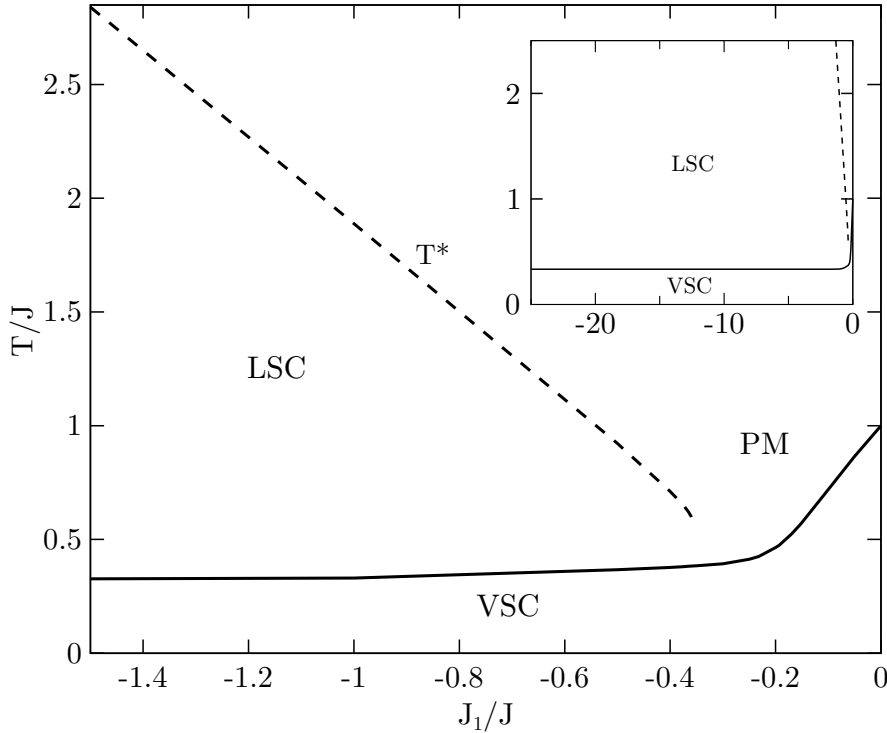
⁴Realizamos extrapolações de χ^{-1} para valores menores de J_1/J na rede quadrada, os quais não são exibidos por não serem relevantes à discussão no presente trabalho. Em particular, os resultados obtidos levaram a $f < 2$, confirmando a ausência de supressão de ordenamento por frustração geométrica no sistema.

calização de transições de fase contínuas independe do caráter definido para as réplicas. Quando interações antiferromagnéticas são consideradas, a T_f é reduzida até um valor suficientemente pequeno de J_1/J , no qual o ordenamento antiferromagnético - caracterizado pela presença de magnetização de sub-rede ($m_s > 0$) e ausência de quebra de simetria de réplicas ($q = 0$ e $\lambda_{AT} > 0$) - torna-se estável. Entre as fases VSC e AF é observada uma região com transições descontínuas, de forma que a linha pontilhada na figura 4.9 (a) indica um limite de estabilidade da solução associada à fase VSC. Esses resultados indicam uma forte competição entre a fase AF e o estado VSC. Nesse sistema, a redução do momento magnético do cluster (\bar{q}), introduzida pelas interações antiferromagnéticas, é capaz de eliminar o comportamento VSC. Vale notar que resultados análogos são obtidos no contexto do modelo de van Hemmen para a rede quadrada antiferromagnética, como apresentado na seção 4.1, o que indica que nossas conclusões para a rede quadrada são robustas perante escolhas diferentes de desordem.

4.2.2.2 Rede kagome desordenada

Na rede kagome desordenada, a presença de interações antiferromagnéticas gera frustração geométrica, introduzindo um cenário particularmente interessante. Na figura 4.10, é apresentado o diagrama de fase temperatura *versus* interação antiferromagnética. Para $J_1/J \approx 0$, a temperatura de congelamento é reduzida significativamente conforme o módulo da interação antiferromagnética aumenta, o que é um resultado qualitativamente idêntico ao obtido para a rede quadrada (ver o diagrama de fase da figura 4.9). Porém, quando J_1/J se aproxima de -0.5 , a temperatura de congelamento torna-se fracamente dependente de J_1 . Além disso, conforme a intensidade da interação antiferromagnética cresce, T_f/J torna-se unicamente dependente de J , como exibido na inserção da figura 4.10. Isso implica que o estado VSC é sempre o estado fundamental quando uma desordem infinitesimal está presente. Esses resultados concordam qualitativamente com os estudos analítico e numérico na rede pirocloro antiferromagnética em um regime de desordem fraca. Nesse caso, Andreanov et al. (2010) mostraram que a T_f é proporcional à amplitude da flutuação da interação, quando distribuições de desordem gaussiana e homogênea são consideradas. Portanto, é razoável considerar que a dependência de T_f com J pode ser robusta para outros tipos de desordem (homogênea ou bimodal) no presente modelo. Porém, este é um ponto a ser investigado, o que poderia ser realizado através de abordagens numéricas, como simulações de Monte Carlo (CRESPO; ANDREANOV; SERIANI, 2013). Além disso, como discutiremos abaixo, para uma intensidade suficientemente grande das interações antiferromagnéticas, encontramos assinaturas de um estado LSC acima da T_f . O *crossover* entre a fase paramagnética de altas temperaturas e o estado LSC é indicado pela linha tracejada (T^*) no diagrama de fase da figura 4.10.

Figura 4.10 – Diagrama de fase T/J versus J_1/J para a rede kagome. A linha sólida indica transições de fases contínuas e a linha tracejada é uma aproximação para o *cross-over* entre os estados paramagnético de altas temperaturas e o líquido de spin clássico, respectivamente. A inserção mostra o diagrama de fase para $J \ll |J_1|$. Por conveniência, escolhemos a intensidade de desordem J de tal forma que $T_f = 1$ para $J_1 = 0$.

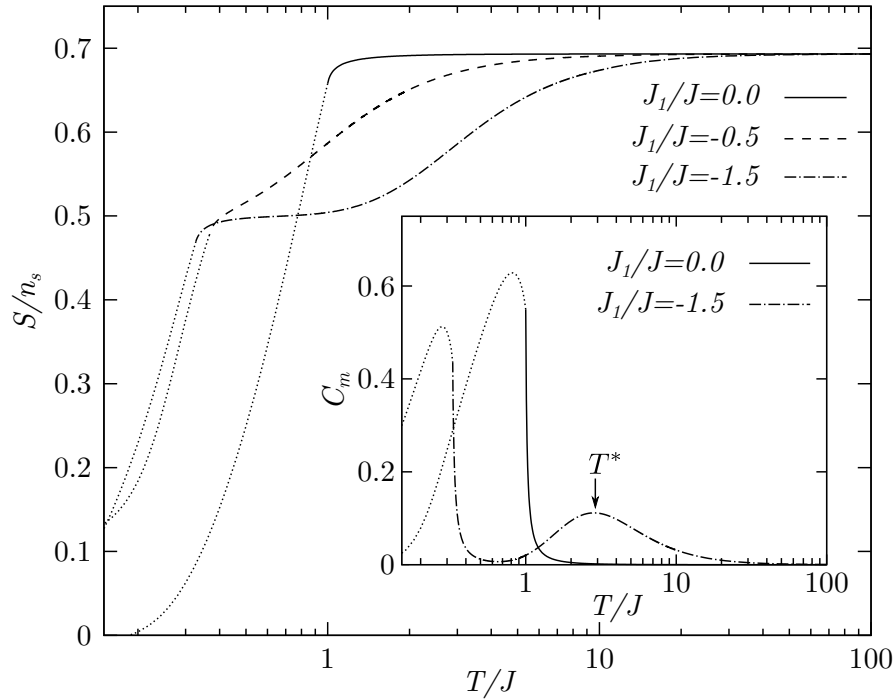


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

Na figura 4.11 são exibidos os resultados da entropia em função da temperatura para diferentes intensidades das interações antiferromagnéticas. Para baixas intensidades de $|J_1|/J$, a entropia apresenta o platô usual de altas temperaturas ($S/n_s \approx \ln 2$), com uma redução nas proximidades de T_f . É importante ressaltar que, abaixo de T_f , a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$), mas o indício de queda da entropia associado ao estabelecimento da fase VSC é visível mesmo acima da T_f . De fato, essa redução entrópica está associada ao aumento do calor específico, como pode ser observado na inserção da figura 4.11 para $J_1/J = 0$.

Um cenário entrópico diferente surge para $J_1/J \lesssim -0.5$, o qual é caracterizado por um segundo platô, que surge em temperaturas intermediárias. Este platô em $S/n_s \approx 0.5$ ocorre entre a T_f e um segundo máximo do calor específico (ver os resultados para $J_1/J = -1.5$ na inserção na figura 4.11). Também é interessante notar que no regime de temperatura em que se encontra o platô intermediário de entropia, o calor específico apresenta um valor baixo. Esses resultados para entropia e calor específico lembram aqueles obtidos para a kagome antiferromagnética sem desordem (ver a figura 4.5) e podem ser relacionados ao aparecimento de um comportamento líquido de spin clássico (SAVARY;

Figura 4.11 – Entropia por spin como função da temperatura para diferentes intensidades de interações de curto alcance na rede kagome. A inserção mostra o calor específico como função da temperatura. O máximo do calor específico obtido em temperaturas acima da T_f é indicado por uma seta (T^*). As linhas pontilhadas indicam valores das quantidades para os quais a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$).

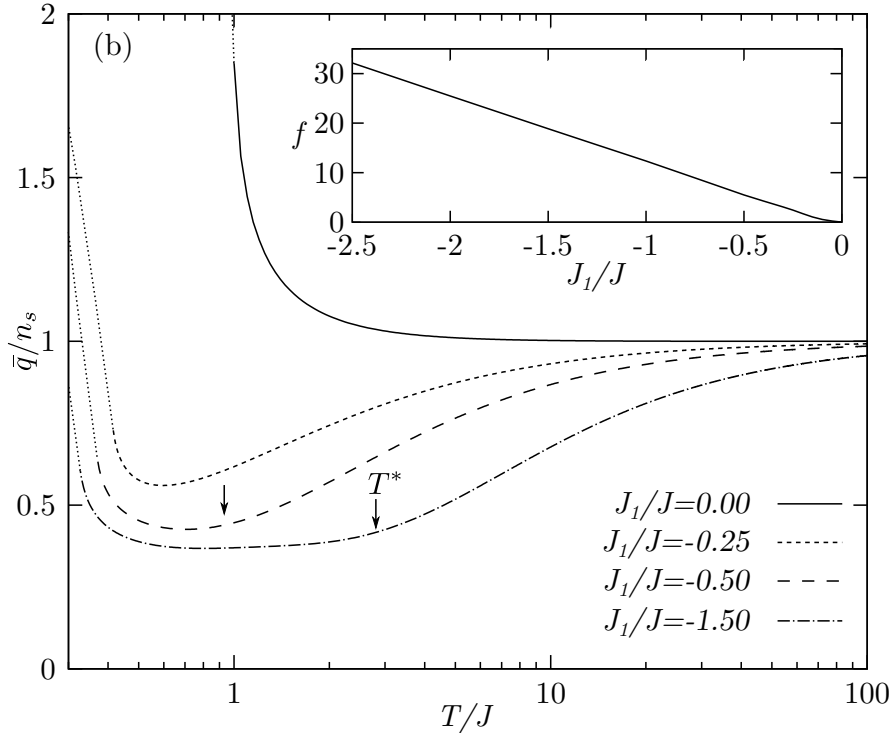


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

BALENTS, 2017; CANALS et al., 2016; POHLE; BENTON; JAUBERT, 2016; BALENTS, 2010). Portanto, identificamos o máximo de C_m em temperaturas intermediárias como a temperatura de *crossover* (T^*) entre o estado paramagnético de altas temperaturas e o regime LSC. Além disso, T^* torna-se linearmente dependente de J_1/J para $J_1/J \lesssim -0.5$, de forma que para $J_1/J \rightarrow -\infty$, obteremos a mesma razão T^*/J_1 da figura 4.5. Isso reforça que o segundo máximo de C_m pode ser relacionado ao estabelecimento de um comportamento LSC. Portanto, os resultados para C_m e S indicam que na região de temperaturas intermediárias $T_f < T < T^*$, a termodinâmica do sistema é fortemente influenciada pela frustração geométrica quando $J_1/J \lesssim -0.5$.

Outra manifestação da frustração geométrica pode ser observada no parâmetro \bar{q} - definido na equação (4.11) - o qual é associado ao momento magnético total do cluster. Quando as interações antiferromagnéticas são fracas, \bar{q} apresenta um comportamento similar ao observado na rede quadrada, como indicam os resultados para $J_1/J = -0.25$ na figura 4.12. Nessa figura, a temperatura em que o sistema passa de um estado PM para o LSC é indicada por setas para cada intensidade de J_1/J . Um resultado interessante é que \bar{q} torna-se fracamente dependente da temperatura dentro do regime LSC, ou seja, para $T_f < T < T^*$ (ver a figura 4.12 para $J_1/J = -0.50$ e -1.50). Além disso, é nesse regime

Figura 4.12 – Parâmetro \bar{q} normalizado para diferentes intensidades de J_1/J . As linhas pontilhadas indicam valores para os quais a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$). Setas indicam T^* , que corresponde ao máximo do calor específico obtido em temperaturas acima da T_f . A inserção mostra o parâmetro de frustração geométrica como função de J_1/J .

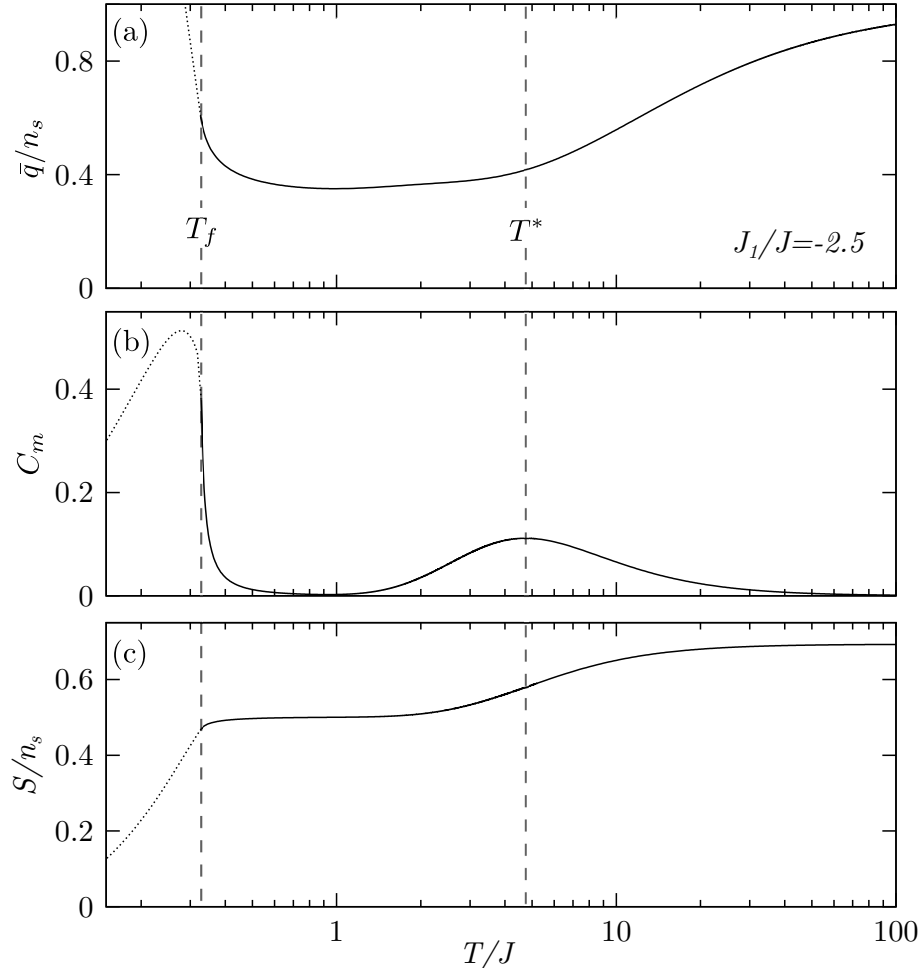


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

que \bar{q} atinge seu valor mínimo no espectro de temperatura, indicando que as interações antiferromagnéticas superam os efeitos da temperatura, afetando fortemente o comportamento do sistema. Porém, ao invés de reduzir o momento magnético do cluster a um valor nulo, o que impediria o ordenamento VSC, a frustração geométrica leva a estados com momento total do cluster diferente de zero. Em outras palavras, alguns dos estados degenerados introduzidos pela alta frustração geométrica levam a clusters descompensados, levando a $\bar{q} \neq 0$.

Para confirmar a presença de efeitos de frustração geométrica, também analisamos o comportamento do parâmetro de frustração na inserção da figura 4.12. Um resultado é que, para módulos da interação antiferromagnética grandes o suficiente, o parâmetro de frustração passa a ser linearmente dependente de J_1/J . Isso ocorre devido ao fato de que, nesse regime, enquanto a temperatura de transição independe de J_1/J , θ_{CW} é proporcional a J_1/J . Um resultado particularmente interessante é que o parâmetro de frustração atinge o valor considerado como índice de significativa supressão de ordem devido à frustração geométrica ($f \approx 5$) para $J_1/J \approx -0.5$. É justamente para esse valor de acoplamento antiferromagnético que manifestações da frustração geométrica passam a

Figura 4.13 – Dependência térmica (a) do momento magnético do cluster normalizado, (b) calor específico e (c) da entropia para $J_1/J = -2.5$. As linhas pontilhadas indicam regiões em que a solução com simetria de réplicas é instável ($\lambda_{AT} < 0$). Linhas verticais tracejadas indicam a localização de T_f e T^* .



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2017).

ser observadas na entropia, no calor específico magnético e no momento magnético total do cluster.

É interessante discutir o limite de forte frustração geométrica, focando no comportamento das quantidades termodinâmicas para $T_f < T < T^*$. Para tal, apresentamos a dependência térmica de \bar{q} , C_m e S/n_s na figura 4.13 para $J_1/J = -2.5$, que corresponde ao parâmetro de frustração geométrica $f \approx 32$, como mostra a inserção da figura 4.12. No regime de altas temperaturas, as interações podem ser desprezadas devido às grandes flutuações térmicas, o que leva o sistema a exibir uma alta entropia, a qual depende fracamente da temperatura. Nesse regime, o momento magnético do cluster, associado a \bar{q} é fracamente dependente da temperatura, assim como o calor específico, o qual se aproxima de zero conforme $T \rightarrow \infty$. Para temperaturas menores, \bar{q} exibe uma redução significativa, o que é acompanhado por um máximo no calor específico (associado à tem-

peratura de crossover T^*) e uma diminuição na entropia. Abaixo desse máximo do calor específico, \bar{q} torna-se novamente pouco dependente da temperatura e um platô de entropia finita pode ser observado. Nessa região, a fraca dependência do momento magnético do cluster indica o domínio das interações antiferromagnéticas sobre o comportamento magnético do sistema. No entanto, quando a temperatura é reduzida abaixo de $T/J \approx 1$, um aumento no calor específico e uma segunda redução entrópica ocorrem. Nesse cenário, \bar{q} aumenta quando a temperatura é reduzida mesmo antes da quebra de simetria de réplicas (T_f) ocorrer.

Uma possível explicação para esses resultados no regime de alta frustração geométrica é que, quando a temperatura é baixa o suficiente, o acoplamento desordenado (regrado pela intensidade de J) leva o sistema a escolher alguns dentre os muitos estados degenerados. Em particular, a desordem leva à seleção de estados nos quais o momento magnético do cluster é não nulo, fazendo com que \bar{q} aumente. Como consequência, manifestações no calor específico e uma queda entrópica são observados. É importante notar que essa seleção de estados com cluster descompensados só pode ser dirigida por baixos níveis de desordem se a frustração geométrica levar a um grande número de estados degenerados, incluindo estados com clusters descompensados. Portanto, a alta degenerescência encontrada na rede kagome de Ising pode ser um aspecto fundamental para que tal mecanismo seja encontrado nessa rede.

Nossos resultados, embora tenham sido obtidos para um modelo particular, permitem comparações com os experimentos para o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012). Em particular, a perspectiva de que a presença de clusters pode trazer hipersensibilidade à desordem permitiria descrever o comportamento desse material como um potencial candidato a apresentar um estado fundamental vidro de spin com cluster mesmo quando níveis de desordem baixíssimos estão presentes. Os resultados experimentais sugerem a existência de um platô entrópico em temperaturas intermediárias e uma queda entrópica significativa em temperaturas próximas da transição vítrea (ver a figura 3 no trabalho de Fujihala et al. (2012)). É importante notar que devido à dificuldade de extrair o calor específico magnético em temperaturas mais altas, a integração do calor específico magnético é limitado ao regime de baixas temperaturas. Dessa forma, é razoável esperar uma segunda elevação da entropia (associada a uma elevação do calor específico magnético) em temperaturas mais altas do que aquelas exploradas por Fujihala et al. (2012). Além disso, indícios de um estado líquido de spin são encontrados nos resultados de espalhamento de nêutrons. Isso sugere que o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ pode exibir uma transição de um regime LSC para um estado VSC quando a temperatura é reduzida.

5 DESORDEM E FRUSTRAÇÃO GEOMÉTRICA EM MAGNETOS COM CLUSTERS

Magnetos com clusters são uma classe de sistemas em que grupos (ou clusters) de momentos magnéticos interagem mais fortemente entre si do que com spins que pertencem a outros grupos. A existência de materiais que podem ser aproximados como magnetos com clusters tem gerado um crescente interesse no entendimento teórico de modelos com clusters (FURRER; WALDMANN, 2013). No entanto, poucos estudos têm sido dedicados ao entendimento de efeitos de desordem nessa classe de sistemas. Portanto, buscamos estudar efeitos de interações desordenadas em sistemas compostos por clusters, adicionando, eventualmente, frustração geométrica através de interações intra-cluster. No presente trabalho, adotamos modelos de spins interagentes nos quais efeitos de desordem entre clusters são incluídos. É importante notar que, ao contrário do capítulo anterior, interações de curto alcance entre clusters (sem desordem) não são consideradas nas seções a seguir. Isso significa que ordenamento de longo alcance convencional não é obtido, porém estados VSC podem ser observados. Nossos resultados indicam que uma riqueza fenomenológica muito interessante surge ao ajustar a relação entre interações intracluster e intercluster e/ou introduzindo efeitos de campo externo. Na seção 5.1, investigamos a possibilidade de realização de transições inversas em magnetos com clusters. Em seguida, na seção 5.2, apresentamos uma abordagem com clusters que permite estudar fases VSC induzidas por campo magnético externo.

5.1 TRANSIÇÕES INVERSAS

A seguir, apresentamos nossos resultados para os efeitos de frustração geométrica no congelamento inverso. Para isso, adotamos uma rede *checkerboard* dividida em clusters. O modelo considera interações dentro do cluster entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos e acoplamentos entre clusters do tipo van Hemmen (HEMMEN, 1982), o que traz efeitos de desordem, conforme descrito na seção 2.1. A escolha desse acoplamento desordenado para o estudo das transições inversas se dá pela sua simplicidade e pela possibilidade de obtenção de toda informação termodinâmica dentro da fase VSC, uma vez que não é necessária a utilização do método das réplicas. Nesta seção, um dos objetivos será analisar o efeito do tamanho dos clusters. Para realizar uma comparação apropriada de eventuais mudanças qualitativas no diagrama de fase causadas por n_s , é conveniente normalizar a escala de energia de tal forma que T_f seja independente de n_s na ausência de campo externo e interações intracluster. Isso pode ser obtido seguindo o procedimento descrito no final da seção 2.1. Em particular, a energia livre do sistema é

dada pela equação (2.21), onde

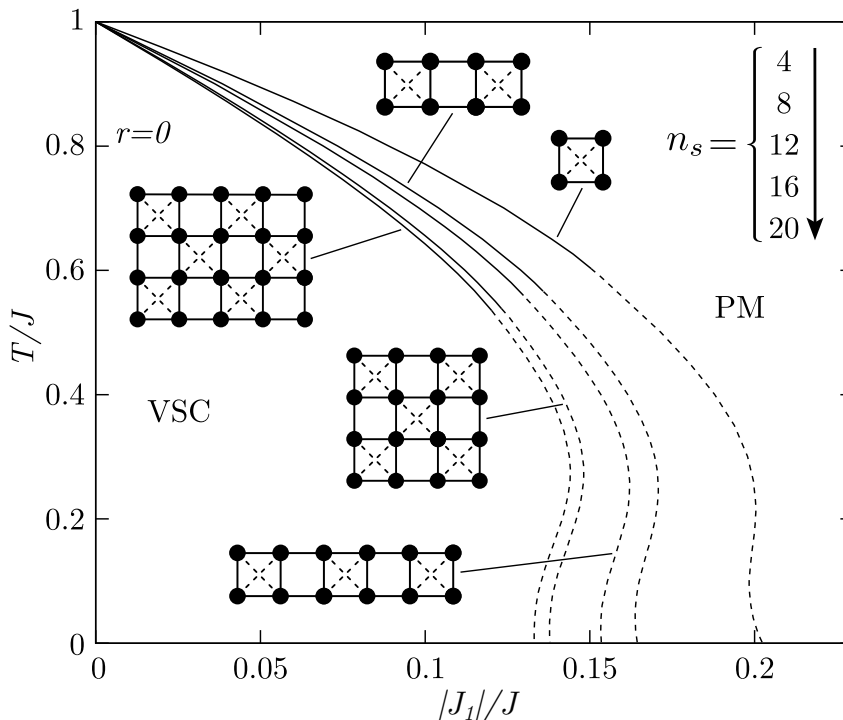
$$H_{eff} = -J_1 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{((i,j))}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i^{n_s} \sigma_i - J(\xi + \eta) S_\nu q_{vH}, \quad (5.1)$$

é o hamiltoniano efetivo e q_{vH} é o parâmetro de ordem vidro de spin com clusters normalizado (veja a equação (2.20)). A seguir, apresentamos e discutimos os resultados para o modelo de van Hemmen com clusters, definido na equação (5.1), na ausência de campo externo.

5.1.1 Clusters sem frustração geométrica

Na figura 5.1(a), mostramos os diagramas de fases T/J versus J_1/J na ausência de frustração geométrica ($r = J_2/J_1 = 0$) para vários n_s . Nessa figura também são apresentados os clusters considerados, nos quais as linhas sólidas e tracejadas indicam interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos, respectivamente. Transições de segunda ordem entre as fases PM e VSC ocorrem quando J_1/J é pequeno. O aumento da

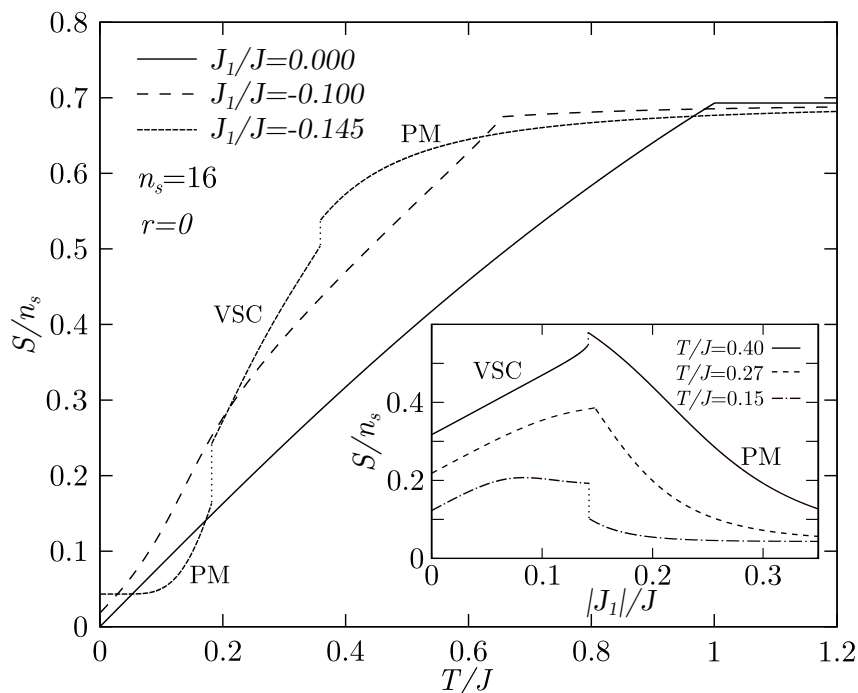
Figura 5.1 – Diagramas de fase temperatura *versus* a intensidade da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para diversos tamanhos de cluster n_s sem frustração geométrica $r = 0$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem.



intensidade da interação antiferromagnética leva à redução da temperatura crítica T_f/J até um ponto tricrítico, no qual a transição torna-se de primeira ordem. Na região com transições descontínuas, uma reentrância - uma transição da fase VSC para a fase PM - ocorre quando a temperatura é reduzida. Essa reentrância não usual, de um estado usualmente mais ordenado para um usualmente menos ordenado, é chamada de congelamento inverso. Em particular, uma segunda reentrância, com uma transição PM-VSC, pode ocorrer ao reduzir ainda mais a temperatura, introduzindo um estado fundamental VSC. É interessante notar que J_1 contribui para a redução do momento magnético do cluster ao favorecer energeticamente spins anti-alinhados. Em particular, para os clusters considerados em nosso estudo (veja a figura 5.1), J_1 favorece a compensação do momento magnético do cluster. Por outro lado, J favorece estados com um momento magnético do cluster descompensado. Isso significa que as interações antiferromagnéticas intracluster competem com a desordem, o que justifica a redução da T_f introduzida pelo aumento de $|J_1|$.

Outra possível consequência do fato de que J e J_1 não podem ser satisfeitos simultaneamente é um aumento entrópico. Na figura 5.2, mostramos o comportamento da entropia como função da temperatura para diferentes valores de $|J_1|/J$ para $n_s = 16$. Para $|J_1|/J = 0$, a entropia do sistema exibe um comportamento usual, com $S = \ln 2$ em altas temperaturas e $S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. Um resultado particularmente interessante ocorre quando $|J_1|/J = 0.1$: quando $T \rightarrow 0$, embora em um estado VSC, a entropia permanece

Figura 5.2 – Entropia em função da temperatura para diferentes valores de J_1/J e $n_s = 16$ com $r = 0$. A inserção mostra o comportamento da entropia como função de $|J_1|/J$ para diferentes valores de temperatura.



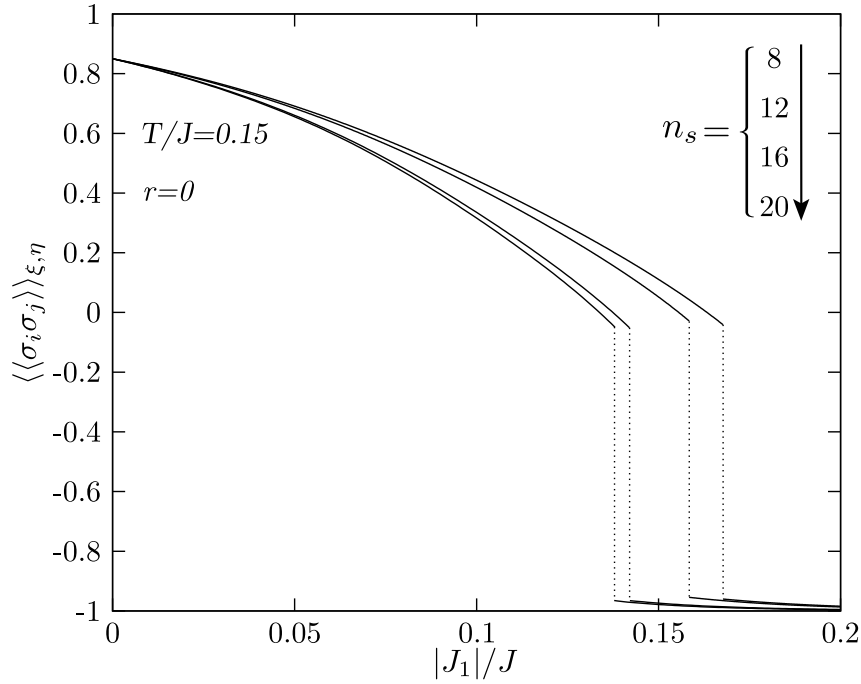
finita. Isso significa que o estado fundamental do sistema passa a ser degenerado quando $J_1 < 0$. Nossa interpretação desse resultado é que essa entropia residual ocorre devido à incapacidade de satisfazer simultaneamente os acoplamentos J_1 e J . Embora J seja mais relevante que J_1 em baixas temperaturas, a entropia residual indica que a termodinâmica do sistema pode ser fortemente afetada pelas interações intracluster.

Outro comportamento entrópico bastante relevante é observado quando $J_1/J = -0.145$. Nesse caso, a redução da temperatura leva o sistema a exibir duas transições de primeira ordem, sendo que a observada em temperatura mais baixa é uma transição inversa. Nessa transição, a entropia da fase VSC é mais alta que a da fase PM, caracterizando a inversão entrópica típica de transições inversas. Essa inversão entrópica também pode ser visualizada se analisarmos o comportamento da entropia em função de $|J_1|/J$, exibido na inserção da figura 5.2. Os resultados mostram que a presença de J_1 pode levar a um aumento da entropia da fase VSC. Por outro lado, a entropia da fase paramagnética é reduzida quando $|J_1|/J$ aumenta. Para $T/J = 0.40$, o sistema exibe uma transição de fases convencional quando $|J_1|/J$ aumenta, que é caracterizada por uma entropia da fase VSC menor que a entropia da fase PM. Porém, para $T/J = 0.15$, o congelamento inverso é observado, implicando em uma entropia da fase VSC maior que a da fase PM na região de transição. É razoável considerar que, em alguma temperatura entre as duas mencionadas acima, as entropias de ambas as fases sejam idênticas na transição, o que ocorre em $T/J \approx 0.27$, como indica o resultado na inserção da figura 5.2. Em outras palavras, quando o sistema passa de um regime de transições convencionais para transições inversas, uma descontinuidade em $S(J_1)$ não é observada mesmo quando o sistema passa por uma transição de fase de primeira ordem.

A correlação entre primeiros vizinhos dentro do cluster também pode ser usada para discutir o efeito das interações antiferromagnéticas (veja a figura 5.3). Na ausência dessas interações, as correlações dentro da fase VSC são ferromagnéticas como consequência dos estados favorecidos pela desordem entre clusters serem caracterizados por um alto momento total do cluster. Porém, o aumento de $|J_1|/J$ favorece correlações antiferromagnéticas. Portanto, a competição entre desordem e J_1 leva a uma situação conflitante, com correlações próximas de zero e uma alta entropia dentro da fase VSC nas proximidades das transições de fase. O aumento de $|J_1|/J$ também pode levar a um estado PM com correlações negativas: $\langle\langle\sigma_i\sigma_j\rangle\rangle_{\xi,\eta} \approx -1$. Esses resultados indicam que a fase PM de baixa temperatura é composta por clusters completamente compensados.

Nós também investigamos o efeito do tamanho de cluster no congelamento inverso. Como mostrado na figura 5.1, o aumento de n_s leva à redução da região VSC no diagrama de fase. Além disso, o crescimento do cluster implica na redução da correlação spin-spin intracluster próximo à transição de fases, como mostra a figura 5.3. Isso significa que o aumento do tamanho do cluster intensifica os efeitos de J_1 . Também é possível observar que a segunda reentrância, em temperaturas muito baixas, torna-se menos evidente quando n_s

Figura 5.3 – Função correlação intracluster como função do módulo da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para diversos tamanhos de cluster.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Morais e Zimmer (2016).

aumenta até desaparecer para $n_s = 20$. Como consequência, a transição inversa torna-se mais pronunciada quando n_s aumenta. Esses resultados são comparáveis aos obtidos em um estudo recente no qual a desordem SK foi considerada (SILVA et al., 2012a). Nesse estudo, Silva et al. (2012a) encontraram que o congelamento inverso ocorre apenas para um cluster grande o suficiente e torna-se mais pronunciado conforme n_s aumenta. Isso sugere que nossos resultados não são uma particularidade do tipo de acoplamento desordenado entre clusters considerado no presente trabalho.

Para interpretar nossos resultados e os de Silva et al. (2012a), propomos que os efeitos do tamanho de cluster podem ser analisados através de um parâmetro de degenerescência relativa

$$\gamma = \omega_{S \neq 0} / \omega_{S=0}, \quad (5.2)$$

no qual $\omega_{S \neq 0}$ (ou $\omega_{S=0}$) é o número de estados com cluster descompensado (ou compensado). Obtivemos que γ cresce conforme n_s aumenta (veja a tabela 5.1). É importante para a presente discussão o fato de que uma segunda reentrância também é encontrada em sistemas desordenados com spin-1. Além disso, nesses sistemas, essa segunda reentrância desaparece quando a degenerescência de estados interagentes é maior do que a de estados não interagentes (CRISANTI; LEUZZI, 2005). Embora tenhamos analisado um modelo bastante diferente, nossos resultados sugerem que γ pode ser relacionado ao parâmetro de degenerescência relativa proposto por Schupper e Shnerb (2004, 2005)

para modelos de spin-1. Assim, o tamanho de cluster pode ter um papel importante nas transições inversas.

Tabela 5.1 – Comparação da degenerescência relativa γ e da entropia residual por spin na ausência de desordem e com $J_1 = J_2 = -1$ para os clusters descritos na figura 5.1.

n_s	4	8	12	16	20
γ	1.667	2.657	3.433	4.092	4.675
$S(T = 0)/n_s$	0.448	0.288	0.241	0.227	0.191

Fonte: Adaptado de Schmidt, Morais e Zimmer (2016).

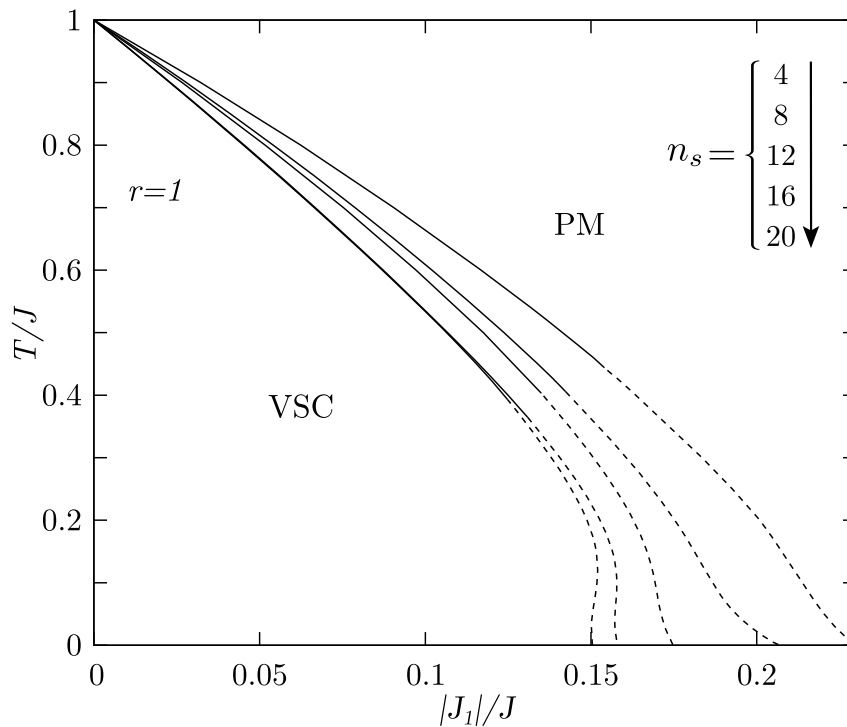
5.1.2 Clusters com frustração geométrica

A presença de interações antiferromagnéticas entre segundos vizinhos introduz frustração geométrica na rede *checkerboard*. Particularmente, para $r = 1$, o estado fundamental do sistema é altamente degenerado, sendo composto por estados em que cada quadrado com interações cruzadas tem magnetização zero (MOESSNER; SONDHAI, 2001). Além disso, os clusters da rede *checkerboard* considerados nessa abordagem foram escolhidos de modo a garantir que o estado fundamental contivesse apenas estados com o momento magnético dos clusters totalmente compensados ($S = 0$) para $r = 1$ e $J = 0$. Essa escolha é fundamental, uma vez que clusters descompensados podem eliminar as transições inversas (SILVA et al., 2012a), não permitindo isolar os efeitos entrópicos da frustração geométrica em nossa análise.

Na figura 5.4, apresentamos os diagramas de fase T/J versus $|J_1|/J$ para diversos tamanhos de cluster com frustração geométrica. Os resultados mostram que o congelamento inverso não ocorre para clusters com n_s pequeno. Para interpretar esses resultados consideramos o efeito do tamanho do cluster sobre a entropia do sistema. A figura 5.5 apresenta resultados que ajudam a compreender os diagramas de fase para o caso geometricamente frustrado. Por exemplo, é possível observar que a presença de frustração geométrica intracluster leva a uma fase PM de baixas temperaturas com entropia maior que a fase VSC para tamanhos de cluster pequenos (veja, por exemplo, os resultados para $n_s = 8$ na figura 5.5). Como consequência do conteúdo entrópico gerado pela frustração geométrica a inversão entrópica associada ao congelamento inverso não pode ocorrer, o que impede essa transição inversa quando o sistema é composto por clusters pequenos.

Para compreender em mais detalhes o efeito de frustração geométrica no conteúdo entrópico nas proximidades da transição de fase em baixas temperaturas, a inserção da figura 5.5 mostra a entropia por spin S/n_s como função de r para as fases PM e VSC. É interessante analisar os resultados para $n_s = 12$, para o qual o crescimento de r aumenta a entropia de ambas as fases até $r \approx 1$, que corresponde ao máximo de frustração geomé-

Figura 5.4 – Diagramas de fase temperatura *versus* intensidade da interação antiferromagnética normalizada ($|J_1|/J$) para o caso geometricamente frustrado $r = 1$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem.

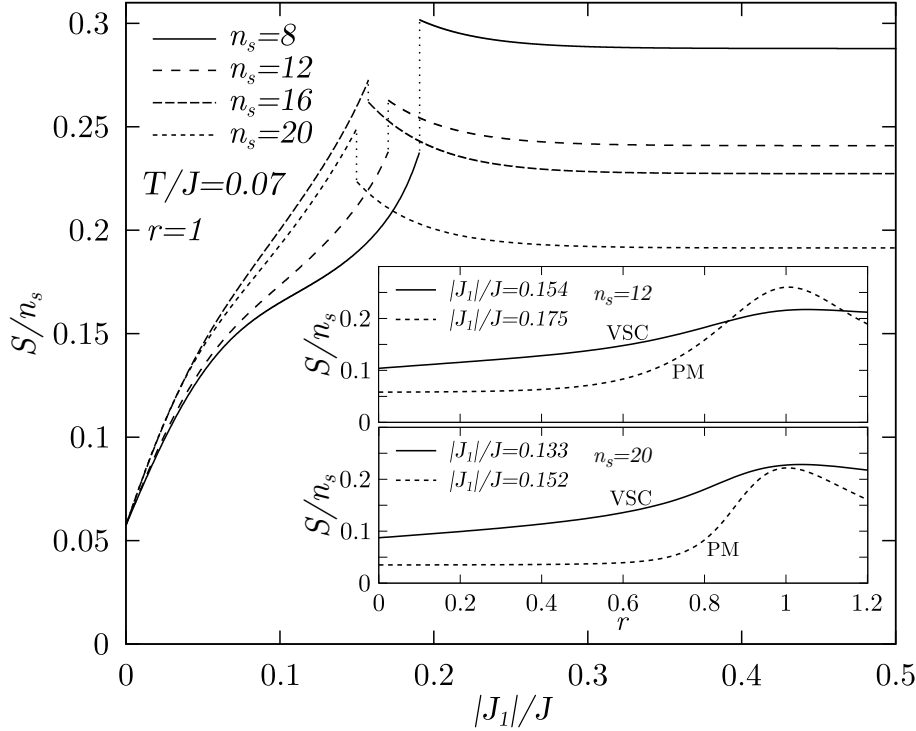


Fonte: Adaptado de Schmidt, Morais e Zimmer (2016).

trica. Isso indica que a frustração geométrica afeta a entropia da fase VSC. Porém, quando $r \approx 1$, esse efeito é mais pronunciado na fase PM, produzindo uma fase desordenada com entropia mais alta que a VSC.

Um resultado particularmente interessante é observado ao aumentar o tamanho dos clusters. A figura 5.4 mostra os diagramas de fase para o caso geometricamente frustrado para vários tamanhos de cluster. Como resultado, encontramos que o aumento de n_s pode trazer de volta o congelamento inverso, como observado para $n_s \geq 16$. De fato, também é possível observar a inversão entrópica típica do congelamento inverso na figura 5.5, na qual a entropia da fase VSC torna-se maior que a da fase PM nas transições de fase em baixas temperaturas para $n_s \geq 16$. É importante notar também que o aumento de n_s reduz a entropia da fase PM (veja a tabela 5.1), bem como leva a inversão entrópica das fases PM e VSC próximo da transição de fase. Para reforçar o cenário introduzido pelo aumento de n_s , é interessante analisar a diferença entre o comportamento da entropia como função de r para $n_s = 12$ e 20 , como mostram as inserções na figura 5.5. Para esse cálculo, selecionamos valores de $|J_1|/J$ que atendessem dois critérios: o resultado obtido é a solução de menor energia livre em todo o espectro de r considerado; e proximidade com a transição de fase. Enquanto a entropia da fase PM é maior que a da fase VSC para $r \approx 1$ se $n_s = 12$, isso não ocorre para $n_s = 20$.

Figura 5.5 – Entropia em função da interação antiferromagnética para vários n_s em $T/J = 0.07$. As inserções mostram o comportamento da entropia como função de $r = J_2/J_1$ para diferentes valores $|J_1|/J$ e dois tamanhos de cluster: $n_s = 12$ (inserção superior) e $n_s = 20$ (inserção inferior).



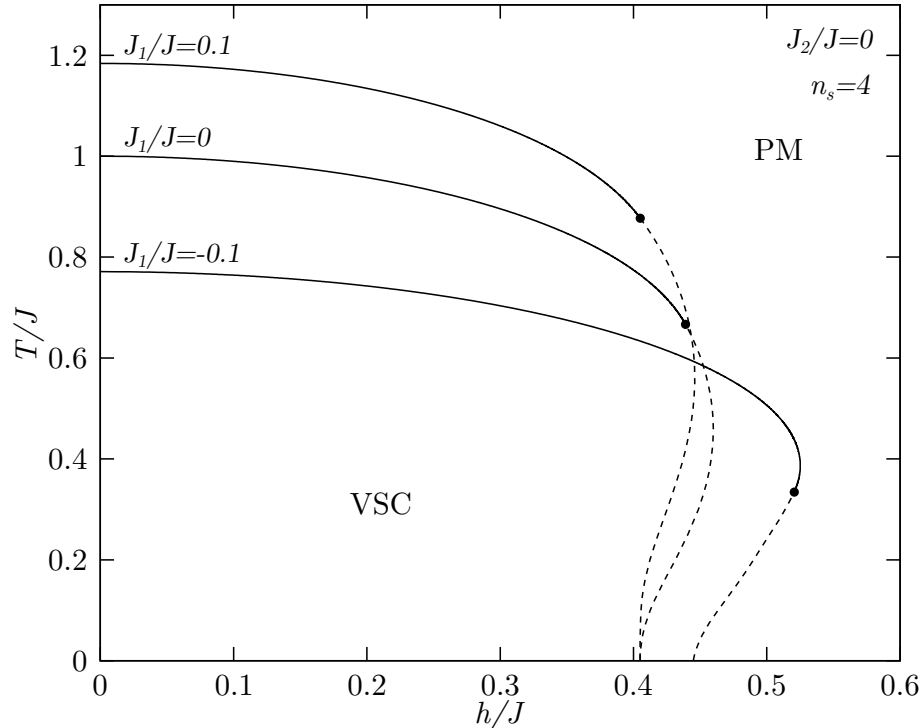
Fonte: Adaptado de Schmidt, Morais e Zimmer (2016).

Com isso, o congelamento inverso pode aparecer no caso geometricamente frustrado para clusters suficientemente grandes. Nossos resultados reforçam nossa análise dos efeitos de tamanho de clusters com base no parâmetro de degenerescência relativa γ , mostrando concordância também com a descrição de Schupper e Shnerb (2004), os quais propuseram que uma alta degenerescência de estados interagentes pode favorecer transições inversas. É importante ressaltar, no entanto, que nossa abordagem conecta a degenerescência relativa ao tamanho do cluster, e não a um parâmetro artificial, como proposto no contexto de modelos spin-1 (SCHUPPER; SHNERB, 2004, 2005; CRISANTI; LEUZZI, 2005).

5.1.3 Efeitos de campo magnético externo

A presença de um campo magnético externo (h) pode levar a mudanças significativas no conteúdo entrópico de fases magnéticas. Em particular, campos suficientemente altos podem eliminar a entropia residual observada em sistemas geometricamente frustrados. Nesta seção, investigaremos efeitos de campo magnético externo no modelo efetivo

Figura 5.6 – Diagramas de fase temperatura *versus* campo magnético externo para $n_s = 4$, $J_2 = 0$ e diversos valores de acoplamento J_1/J . As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. Pontos tricríticos são indicados por círculos.



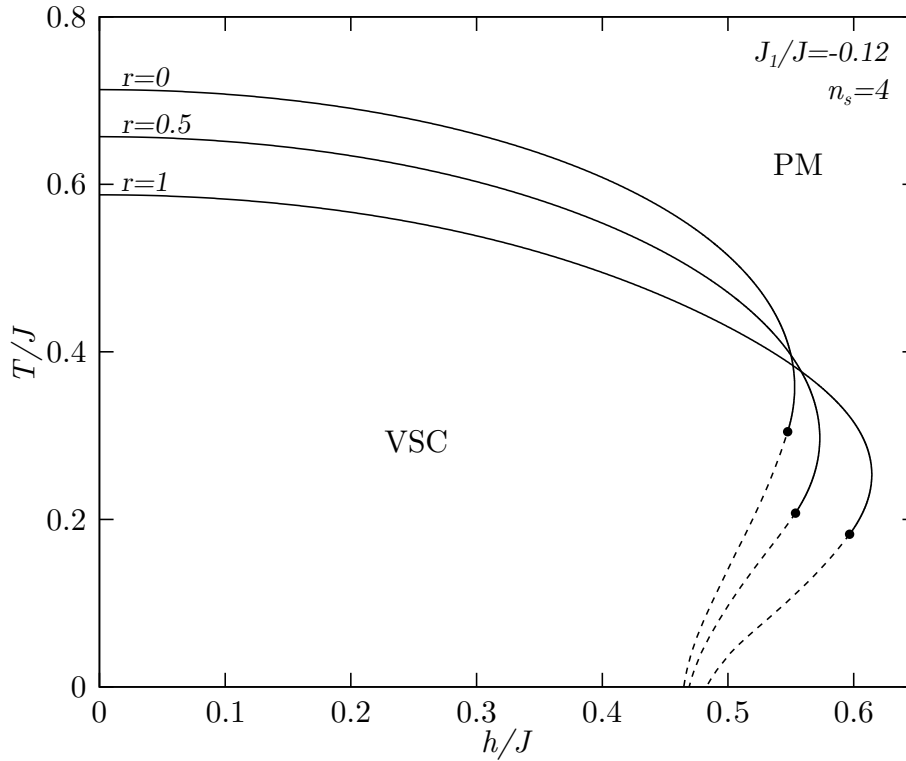
Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

da equação (5.1). Serão comparados diferentes cenários introduzidos por interações intra-cluster (J_1 e J_2), focando no limite em que essas interações são fracas quando comparadas ao acoplamento desordenado (J).

Na figura 5.6, são apresentados os diagramas de fase temperatura *versus* campo magnético externo para $n_s = 4$ (veja a figura 5.1) e diferentes J_1/J . Nesse caso, as interações entre segundos vizinhos (J_2) não são consideradas. É possível observar que na ausência de interações antiferromagnéticas ($J_1 = J_2 = 0$) uma reentrância é observada para $0.405 \lesssim h/J \lesssim 0.460$. Embora em discordância com os resultados esperados para vidros de spin convencionais, esse resultado alinha-se com estudos anteriores que sugerem que a presença de desordem nas interações é um ingrediente importante para o aparecimento de transições inversas (CRISANTI; LEUZZI, 2005; PAOLUZZI; LEUZZI; CRISANTI, 2010; THOMAS; KATZGRABER, 2011). O foco do presente trabalho é compreender como interações dentro do cluster afetam esse comportamento reentrante.

Na figura 5.6, são exibidos os diagramas de fase para interações ferromagnéticas ($J_1/J = 0.1$) e antiferromagnéticas ($J_1/J = -0.1$) entre primeiros vizinhos. Para campos magnéticos fracos, a T_f é aumentada na presença de interações ferromagnéticas intra-cluster, o que é consequência do aumento do momento magnético do cluster, favorecido

Figura 5.7 – Diagramas de fase temperatura *versus* campo magnético externo para $n_s = 4$, $J_1 = -0.12$ e diversos valores de $r = J_2/J_1$. As linhas sólidas (ou tracejadas) representam transições de segunda (ou primeira) ordem. Pontos tricríticos são indicados por círculos.

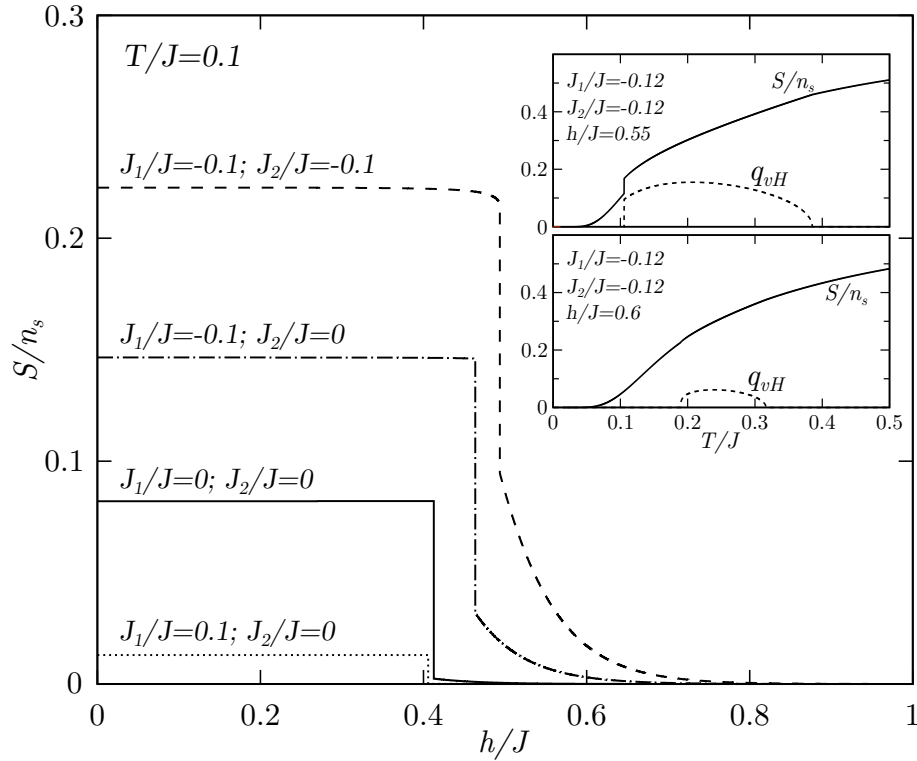


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

por $J_1 > 0$. Interações antiferromagnéticas, no entanto, reduzem a T_f , como já discutido nas seções anteriores. É possível observar que, para campos magnéticos altos, as interações antiferromagnéticas dentro do cluster tornam a fase VSC mais resistente a campos magnéticos intensos. Além disso, na presença de interações antiferromagnéticas, o comportamento reentrante é observado em um espectro maior de h/J . Isso permite afirmar que interações antiferromagnéticas, que competem com J , favorecem o comportamento reentrante quando comparadas a interações ferromagnéticas ou ao caso sem interações intracluster. Também é interessante notar que, para certos valores de h/J , transições reentrantes contínuas são observadas quando interações antiferromagnéticas estão presentes.

Na figura 5.7, são exibidos os diagramas de fase para diferentes valores do parâmetro associado à frustração geométrica ($r = J_2/J_1$) e $n_s = 4$. Nossos resultados mostram que a frustração geométrica intensifica o comportamento reentrante, uma vez que o espectro de h/J no qual o congelamento inverso é observado aumenta se $r \rightarrow 1$. Além disso, transições inversas contínuas aparecem nos diagramas de fase para campos altos. Uma possível interpretação desses resultados pode ser realizada com base no processo de polarização do momento magnético do cluster. Embora a frustração geométrica leve a uma redução do momento magnético do cluster, reduzindo a T_f para campos fracos, é

Figura 5.8 – Entropia por spin como função do campo externo para diferentes acoplamentos intracluster. A inserção mostra as dependências da entropia e do parâmetro de ordem de van Hemmen com a temperatura.



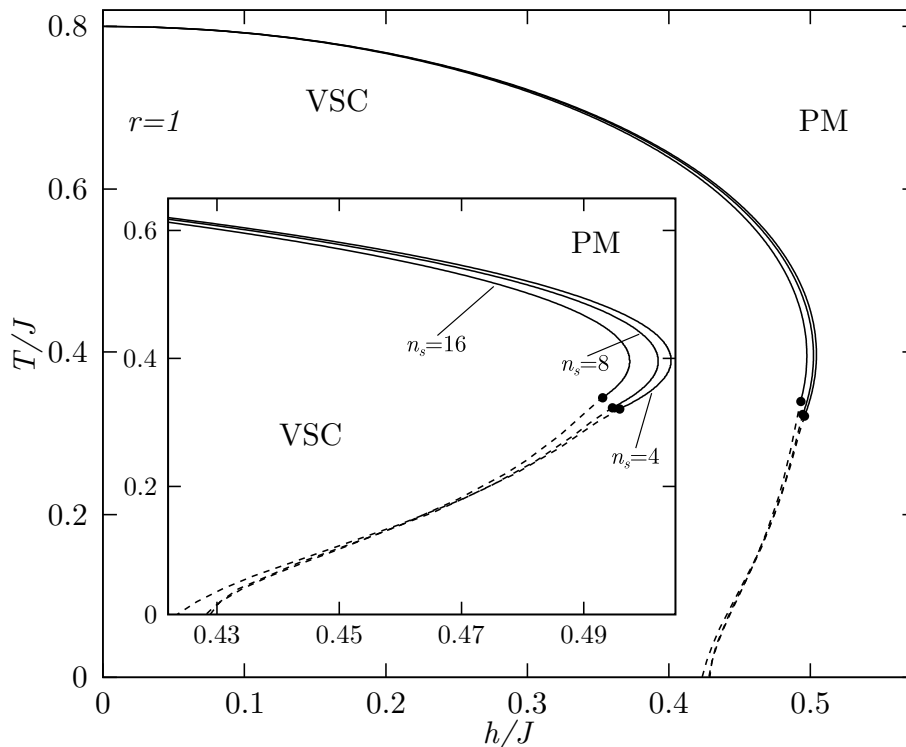
Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

possível identificar uma resistência maior ao processo de polarização do momento magnético do cluster, tornando possível o aparecimento de um estado VSC ativado por flutuações térmicas em campos altos.

Para discutir o processo envolvendo o congelamento inverso, exibimos o comportamento da entropia por spin na figura 5.8. Para baixas temperaturas, a entropia da fase VSC é fracamente dependente do campo magnético externo. Porém, a entropia da fase PM exibe uma rápida redução quando h/J aumenta. É possível notar também uma forte dependência da entropia com as interações dentro do cluster. Em particular, interações ferromagnéticas reduzem a entropia da fase VSC enquanto interações antiferromagnéticas aumentam essa quantidade termodinâmica. Além disso, quando frustração geométrica está presente (como mostrado para $J_2/J = J_1/J = -0.1$), a entropia da fase VSC é ainda maior quando comparada ao caso com $r = 0$.

Para discutir o papel da frustração geométrica no comportamento do sistema sob efeito de um campo magnético externo, calculamos a entropia por spin e o parâmetro de ordem do sistema como função da temperatura, como mostra a inserção da figura 5.8. Em particular, a fase PM de baixas temperaturas, caracterizada por $q_{vH} = 0$, exibe uma entropia menor que a fase VSC ($q \neq 0$), o que é característico do congelamento inverso.

Figura 5.9 – Diagramas de fase temperatura *versus* campo magnético externo para diferentes tamanhos de cluster com $r = 1$. Os clusters são ilustrados na figura 5.1.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

Um resultado particularmente interessante é observado para $h/J = 0.6$: a entropia e o parâmetro de ordem variam continuamente durante todo o processo de transição inversa. É importante ressaltar que transições inversas contínuas são observadas em sistemas de spin-1 desordenados na presença de um campo cristalino apenas se uma vantagem entrópica artificial é fornecida para os estados interagentes (CRISANTI; LEUZZI, 2005). Aqui, esse fenômeno surge espontaneamente a partir da competição entre interações intracluster e intercluster em um sistema desordenado na presença de um campo externo.

É interessante analisar possíveis efeitos do tamanho de clusters nos diagramas de fase T versus h . Na figura 5.9, apresentamos esses diagramas de fase para $n_s = 4, 8$ e 16 na presença de frustração geométrica. Para realizar um comparativo apropriado, selecionamos valores pequenos de interações antiferromagnéticas, de tal forma que $T_f/J = 0.8$ para $h/J = 0$. É possível notar que os diagramas de fase são qualitativamente idênticos. Conforme n_s aumenta, um campo magnético mais fraco é capaz de eliminar a fase VSC e menor é a região na qual as reentrâncias são observadas. Contudo, notamos também que o congelamento inverso ainda ocorre para um intervalo de h/J maior do que no caso sem interações dentro do cluster. Outro aspecto importante é que as transições inversas contínuas estão presentes para todos os tamanhos de cluster considerados. Com isso, propomos que a competição entre interações desordenadas (entre clusters) e antiferro-

magnéticas (intracluster) pode ser um elemento central das transições inversas quando um campo magnético externo é considerado.

Nossa análise do efeito do tamanho de clusters indica que a vantagem entrópica introduzida por n_s - como observada nos diagramas de fase das figuras 5.1 e 5.4 - não favorece o congelamento inverso em diagramas de fase T/J versus h/J . Isso reforça a interpretação de que transições inversas em sistemas sob efeito de um campo magnético externo não são induzidas pelos mesmos mecanismos encontrados em sistemas com estados não-interagentes (SCHUPPER; SHNERB, 2004).

5.2 VIDRO DE SPIN INDUZIDO POR CAMPO

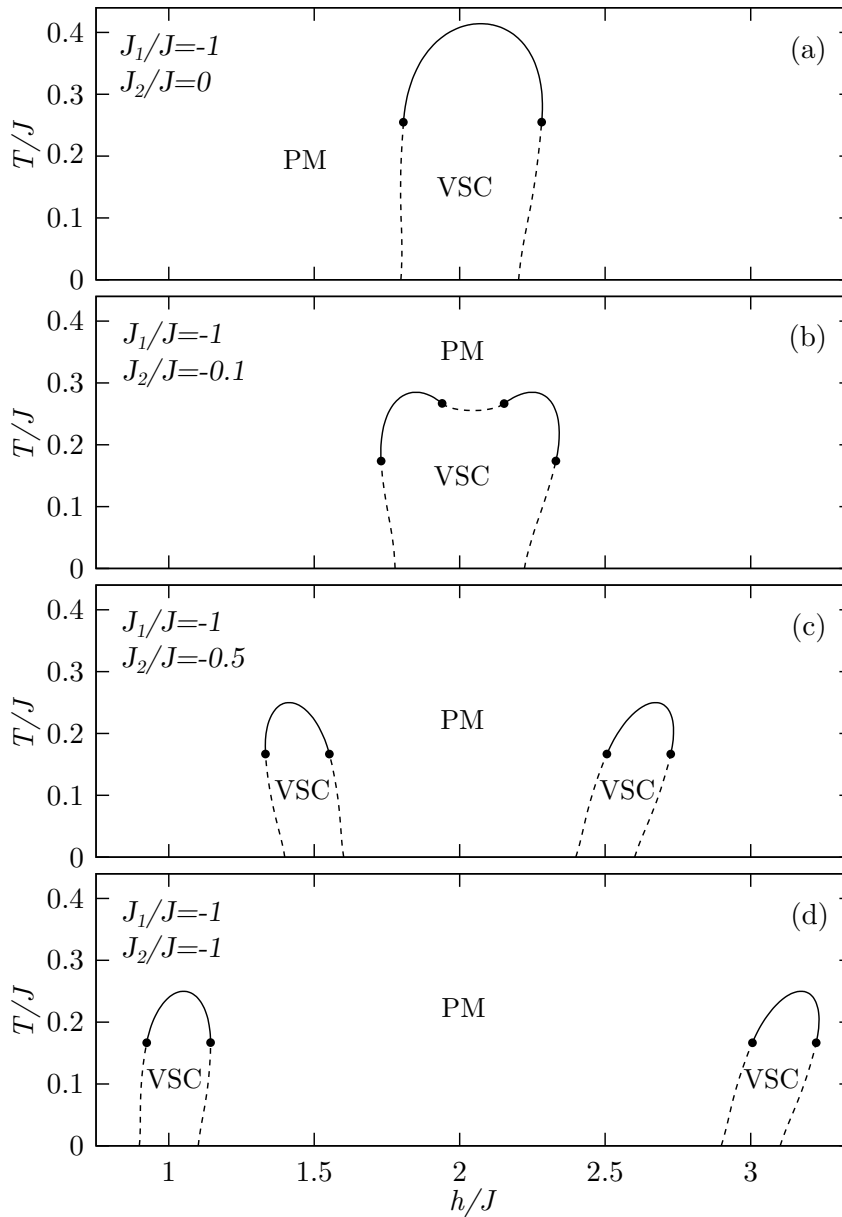
Motivados pela carência de abordagens teóricas que tratem do fenômeno das fases vítreas magnéticas induzidas por campo magnético externo (GHARA et al., 2014; CHEN et al., 2018), estudamos modelos desordenados com clusters antiferromagnéticos sob efeito de campo externo. Em particular, focamos no limite de desordens fracas nas formulações com cluster dos modelos vH - abordado na seção 5.2.1 - e SK - estudado na seção 5.2.2.

5.2.1 Modelo de van Hemmen com clusters antiferromagnéticos

Para um estudo inicial de fases induzidas por campos, magnéticos vamos considerar o modelo de van Hemmen com clusters introduzido na seção 2.1. O hamiltoniano efetivo é dado pela equação (5.1), contendo termos de interações entre primeiros (J_1) e segundos (J_2) vizinhos, bem como o acoplamento desordenado J e o campo externo h . Os resultados para esse modelo foram discutidos em detalhes para o limite sem campo externo, nas seções 5.1 e 5.1.2, e no limite de interações intracluster fracas, na seção 5.1.3. Na ausência de campo externo, quando $J_1/J \approx -0.25$, a fase VSC não é encontrada em nenhum regime de temperatura para os tamanhos de cluster estudados, como mostram os diagramas de fase nas figuras 5.1 e 5.4. Por outro lado, quando as interações intracluster são fracas, o aumento do campo externo leva à destruição do estado VSC, como mostram os diagramas de fase nas figuras 5.6, 5.7 e 5.9. Como estamos interessados em mecanismos para indução da fase VSC por campo externo, vamos investigar esse modelo em um regime em que as interações intracluster introduzem uma forte competição com as interações desordenadas.

Na figura 5.10, apresentamos os diagramas de fase da temperatura em função do campo externo para um cluster com $n_s = 4$ (ilustrado na figura 5.1) e interações intracluster antiferromagnéticas. Fixamos $J_1/J = -1$, o que garante a ausência de fase VSC em

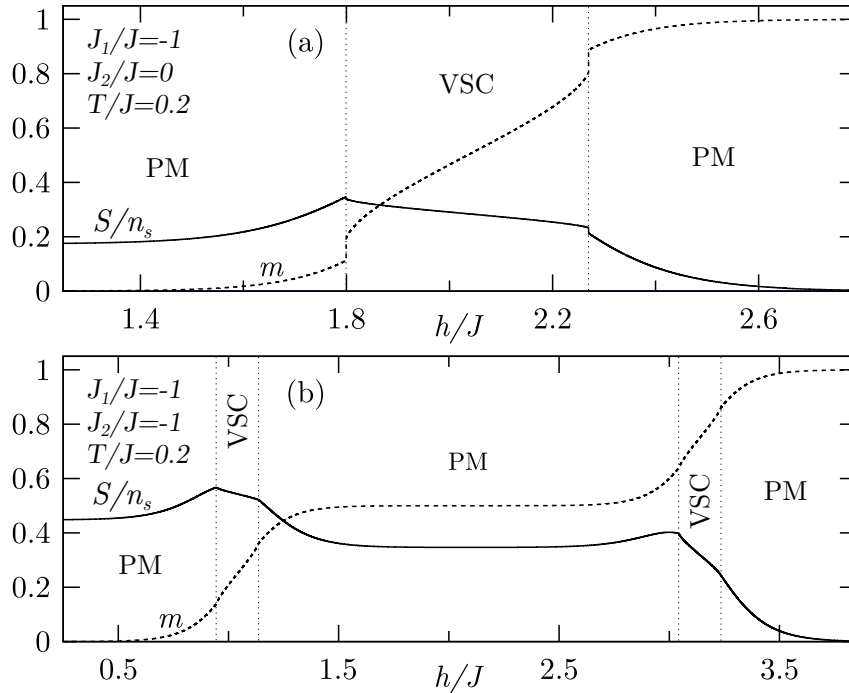
Figura 5.10 – Diagramas de fase temperatura *versus* campo magnético externo para o cluster com $n_s = 4$ (ilustrado na figura 5.1) com $J_1/J = -1$ e diversos valores de J_2 .



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

$h = 0$ se $J_2 \leq 0$, devido à compensação do momento magnético do cluster. Em particular, no painel (a), apresentamos o diagrama de fase para a ausência de interações entre segundos vizinhos. É possível observar que para $1.8 \lesssim h/J \lesssim 2.3$, uma fase VSC ocorre em baixas temperaturas. Quando $J_2/J = -0.1$ (veja a figura 5.10 (b)), a fase VSC pode ser observada em um intervalo maior de h/J e a T_f exibe dois máximos separados por uma região com transições de primeira ordem em torno de $h/J \approx 2$. Para valores suficientemente grandes de $|J_2|/J$, duas regiões do diagrama apresentam fases VSC, como mostram os painéis (c) e (d). A seguir, discutimos esses resultados em termos de algumas propriedades termodinâmicas.

Figura 5.11 – Magnetização e entropia por spin como função do campo externo para o cluster com $n_s = 4$ (ilustrado na figura 5.1) com $J_1/J = -1$, $T/J = 0.2$ e interações entre segundos vizinhos: (a) $J_2/J = 0$ e (b) $J_2/J = -1$.

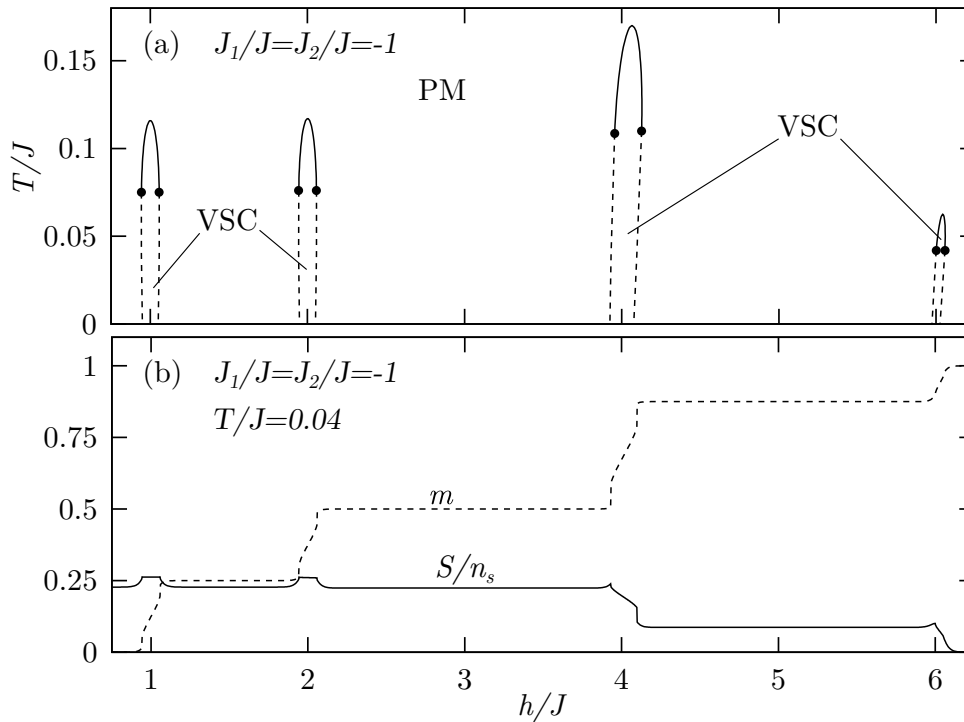


Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

Apresentamos o comportamento da magnetização e da entropia por spin como funções do campo externo na figura 5.11. No regime de baixas temperaturas ($T/J = 0.2$), um dos efeitos da interação antiferromagnética é produzir uma compensação do momento magnético do cluster que resiste à presença de campos magnéticos fracos, o que implica em $m \approx 0$. Quando h/J cresce, a magnetização do sistema aumenta e esse processo de polarização também leva a um aumento da entropia por spin, o que pode ser justificado pela competição entre interações antiferromagnéticas e campo magnético externo. Para $J_1/J = -1$ e $J_2/J = 0$ (como mostra a figura 5.11 (a)), magnetização e entropia exibem uma descontinuidade para $h/J \approx 1.8$, onde uma transição descontínua entre as fases PM e VSC ocorre. A fase induzida por campo ocorre para intensidades de h/J em que a magnetização do sistema exibe valores intermediários, ou seja, um regime onde os clusters não estão completamente compensados, nem completamente polarizados. De fato, se $J = 0$, a magnetização do sistema exibe um salto em $h/|J_1| = 2$ se $T = 0$. É para valores de campo externo nas proximidades de $h/|J_1| = 2$ que ocorre a fase induzida por campo externo, se $J > 0$. Esses resultados indicam que o processo de polarização do cluster permite que o acoplamento desordenado estabilize um estado VSC. Para campos magnéticos mais fortes, o sistema passa a apresentar apenas um estado PM completamente polarizado (i.e. $m = 1$) com baixa entropia.

Quando interações antiferromagnéticas de segundos vizinhos são consideradas, a

Figura 5.12 – Resultados para o cluster com $n_s = 16$ (ilustrado na figura 5.1) para o caso geometricamente frustrado ($J_1/J = J_2/J = -1$). No painel (a) é exibido o diagrama de fase T/J versus h/J e no painel (b) são mostrados os comportamentos da magnetização e da entropia por spin como função do campo externo.



Fonte: Adaptado de Schmidt, Zimmer e Magalhaes (2018).

frustração geométrica passa a afetar o comportamento do sistema. Em particular, o cluster com $n_s = 4$ pode ser descrito como um tetraedro¹, cujas propriedades termodinâmicas na ausência de desordem já foram estudadas por Karřlová, Strečka e Richter (2017). Em particular, se $J = 0$ e $T = 0$, o sistema apresenta dois saltos na magnetização: entre $m = 0$ e $m = 1/2$, em $h/|J_1| = 1$; e entre $m = 1/2$ e $m = 1$, em $h/|J_1| = 3$. Novamente, esses são os valores de campo em torno dos quais as fases VSC são induzidas. Nossos resultados na figura 5.11 (b) mostram o comportamento da magnetização e entropia por spin na presença de frustração geométrica e desordem. É possível notar que assinaturas da estrutura de platôs podem ser observadas, como os indícios de um platô com $m = 1/2$, acompanhado de um platô de entropia finita entre as regiões com fases induzidas. Esses resultados reforçam a hipótese de que o processo de polarização do momento magnético do cluster está diretamente associado ao aparecimento de fases VSC induzidas por campo magnético externo.

Quando outros tamanhos de cluster são considerados, o efeito de campo externo sobre a magnetização do sistema muda significativamente. Como o aparecimento de

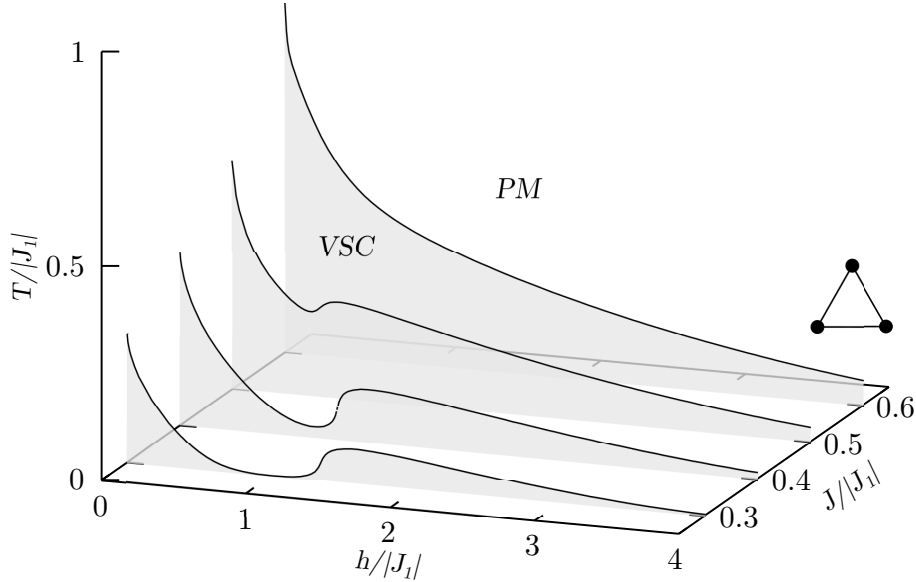
¹A rede *checkerboard* é por vezes denominada de rede pirocloro bidimensional. De fato, é possível obter a rede *checkerboard* ao projetar em um plano a rede pirocloro tridimensional (MOESSNER; SONDHII, 2001).

saltos e platôs de magnetização podem ser associados ao aparecimento de fases VSC, n_s também é importante para os diagramas de fase T/J versus h/J . Na figura 5.12 (a), é exibido o diagrama de fase para $n_s = 16$ na presença de frustração geométrica ($J_1/J = J_2/J = -1$). Nesse caso, quatro domos da fase VSC são observados em baixas temperaturas. Cada um dos domos está associado a um salto de magnetização do caso sem desordem, cujas assinaturas podem ser identificadas na figura 5.12 (b). Também é possível notar que a degenerescência associada às regiões com platôs de magnetização é manifesta através de uma alta entropia por spin, mesmo em temperaturas baixas (na figura 5.12 (b), $T/J = 0.04$). É interessante notar que o domo em $h/J \approx 4$ é caracterizado por temperaturas de congelamento mais altas que os outros domos. Esse domo ocorre para valores de campo nas proximidades de um salto de magnetização entre os platôs $m = 1/2$ e $m = 7/8$. Em particular, esse salto de magnetização é o maior dentre os exibidos por esse sistema, o que permite afirmar que quanto maior o salto de magnetização mais altas serão as temperaturas em que será possível observar o congelamento induzido por campo externo. Para confirmar essa relação, podemos verificar que o domo que ocorre para $h/J \approx 6$ é o menor dos quatro domos e está associado ao menor salto de magnetização, que ocorre entre os platôs com $m = 7/8$ e $m = 1$. É importante ressaltar que os resultados para $n_s = 16$ reforçam que o processo de polarização entre platôs de magnetização está relacionado ao aparecimento de fases VSC induzidas por campo externo.

5.2.2 Modelo de Sherrington-Kirkpatrick com clusters antiferromagnéticos

Uma das abordagens teóricas anteriores para o problema das fases induzidas por campo externo foi proposta por Vieira, Nobre e Costa (2000), que consideraram um modelo com acoplamentos do tipo SK entre spins vetoriais e termos anisotrópicos. Nesta seção, propomos uma abordagem sem a necessidade de termos anisotrópicos. Além disso, no lugar de spins vetoriais, consideramos spins de Ising buscando introduzir um modelo mínimo para o fenômeno das fases vítreas induzidas por campo externo. Considerando os resultados descritos na seção anterior para o modelo de van Hemmen com clusters, adotamos o formalismo com clusters do modelo SK, como introduzido na seção 2.2. Em particular, buscamos demonstrar com esse estudo que o aparecimento de fases induzidas por campo também pode ser observado nessa abordagem com clusters. Portanto, é interessante escolher estruturas de clusters simples, que permitam explorar efeitos de interações dentro dos clusters. Para tal, escolhemos dois sistemas: um composto por clusters triangulares ($n_s = 3$) e outro com clusters quadrados ($n_s = 4$). Após realizar o tratamento analítico do modelo de Sherrington-Kirkpatrick com clusters, proposto por Soukoulis (1978) e descrito

Figura 5.13 – Diagrama de fase temperatura *versus* campo magnético externo *versus* desordem para o cluster triangular com $J_1 = -1$. As regiões em cor cinza são caracterizadas por $\lambda_{AT} < 0$, indicando o aparecimento de um estado VSC. Transições de primeira (ou segunda) ordem são indicadas por linhas tracejadas (ou sólidas).



Fonte: Autor.

na seção 2.2, chegamos ao hamiltoniano efetivo

$$H_{eff}^{RS}(z) = -J_1 \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - \frac{\beta J^2}{2} (\bar{q} - q) S^2 - J \sqrt{q} z S - h S, \quad (5.3)$$

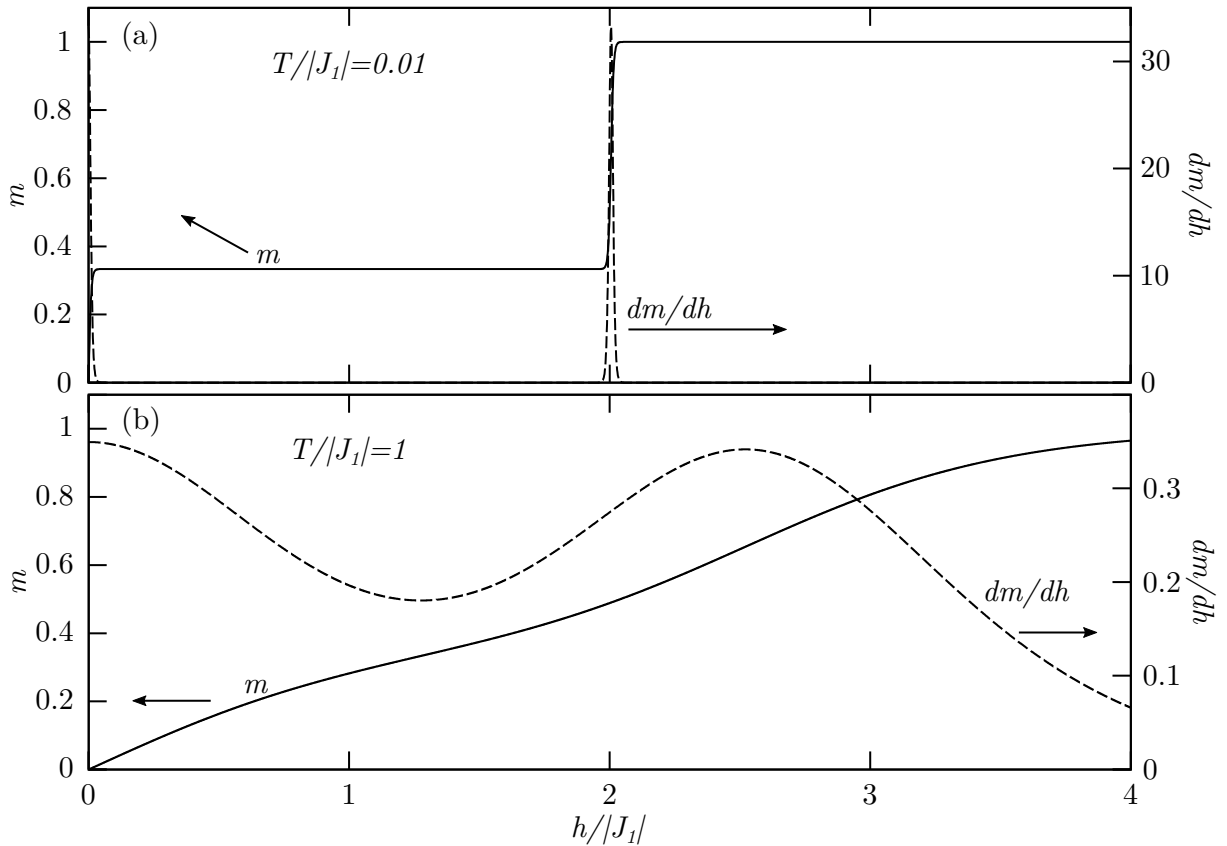
onde $q = \langle \langle S \rangle \rangle_z^2$ e $\bar{q} = \langle \langle S^2 \rangle \rangle_z$, com $\langle \dots \rangle_z$ denotando a média sobre z , que segue uma distribuição gaussiana com média zero e variância um. Além da análise do parâmetro de ordem q , transições de fase foram identificadas através da energia livre por spin,

$$f = \frac{k_B T}{n_s} \left[\frac{\beta^2 J^2}{4} (\bar{q}^2 - q^2) - \int_{-\infty}^{+\infty} Dz \ln \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}^{RS}} \right], \quad (5.4)$$

e do autovalor proposto por de Almeida e Thouless (1978), λ_{AT} , que é dado pela equação (B.4).

Na figura 5.13, reunimos diagramas de fase $T/|J_1|$ *versus* $h/|J_1|$ para diferentes valores de desordem $J/|J_1|$ e para $n_s = 3$. Em particular, as áreas cinzas identificam regiões para as quais $\lambda_{AT} < 0$, o que caracteriza o aparecimento de uma fase VSC. Quando a desordem é forte o suficiente, o diagrama no plano $T/|J_1|$ *versus* $h/|J_1|$ não difere qualitativamente daquele obtido para vidros de spin canônicos (ALMEIDA; THOULESS, 1978), nos quais a T_f diminui com o aumento de h . Um diagrama que caracteriza esse regime de desordem mais forte é exibido na figura 5.13, para $J/|J_1| = 0.6$. Porém, quando reduzimos a razão $J/|J_1|$, obtemos diagramas de fase qualitativamente distintos daqueles

Figura 5.14 – Magnetização e derivada da magnetização (dm/dh) como função do campo externo do sistema composto por clusters triangulares sem desordem ($J = 0$) e com interações intracluster antiferromagnéticas $J_1 = -1$ para (a) $T/|J_1| = 0.01$ e (b) $T/|J_1| = 1$.

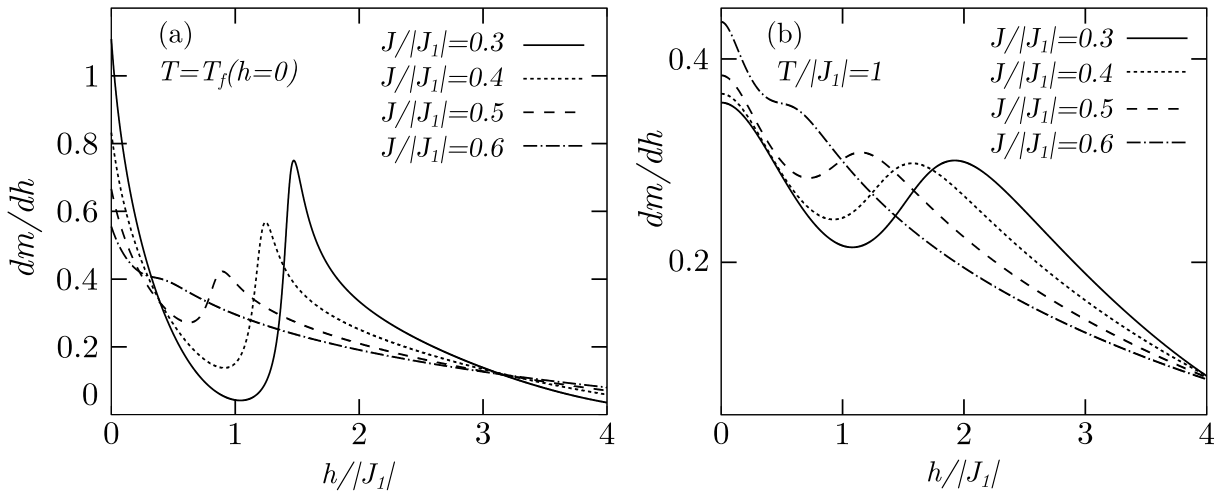


Fonte: Autor.

encontrados para o modelo SK canônico. Em particular, uma reentrância é observada para $J/|J_1| \leq 0.5$. É importante ressaltar que o cluster triangular não leva à destruição da fase VSC em $h = 0$, porém, é possível observar que, para desordens fracas, a T_f diminui para campos fracos e volta a aumentar para campos intermediários. De fato, conforme $J/|J_1|$ diminui, a região com quebra de simetria de réplicas induzida por campo externo aproxima-se de $h/|J_1| \approx 2$. Esse é um resultado particularmente interessante quando analisado levando em consideração o comportamento da magnetização por spin do sistema sem desordem, como faremos a seguir.

Na figura 5.14, apresentamos a magnetização e a derivada da magnetização em relação ao campo como funções do campo externo para o sistema triangular sem desordem em duas temperaturas. Para baixas temperaturas $T/|J_1| = 0.01$, o sistema exibe dois saltos de magnetização, em $h/|J_1| = 0$ e $h/|J_1| = 2$. O primeiro salto está associado à quebra de invariância por inversão de spin, o que leva a um platô de magnetização $m = 1/3$, para $h/|J_1| > 0$. Quando $h/|J_1| > 2$ o campo magnético é forte o suficiente para suprimir o efeito das interações intracluster, levando à completa polarização do momento magnético

Figura 5.15 – Derivada da magnetização como função do campo externo para o sistema composto por clusters triangulares para diversos valores de desordem em (a) temperaturas iguais à temperatura de congelamento na ausência de campo externo e (b) $T/|J_1| = 1$.



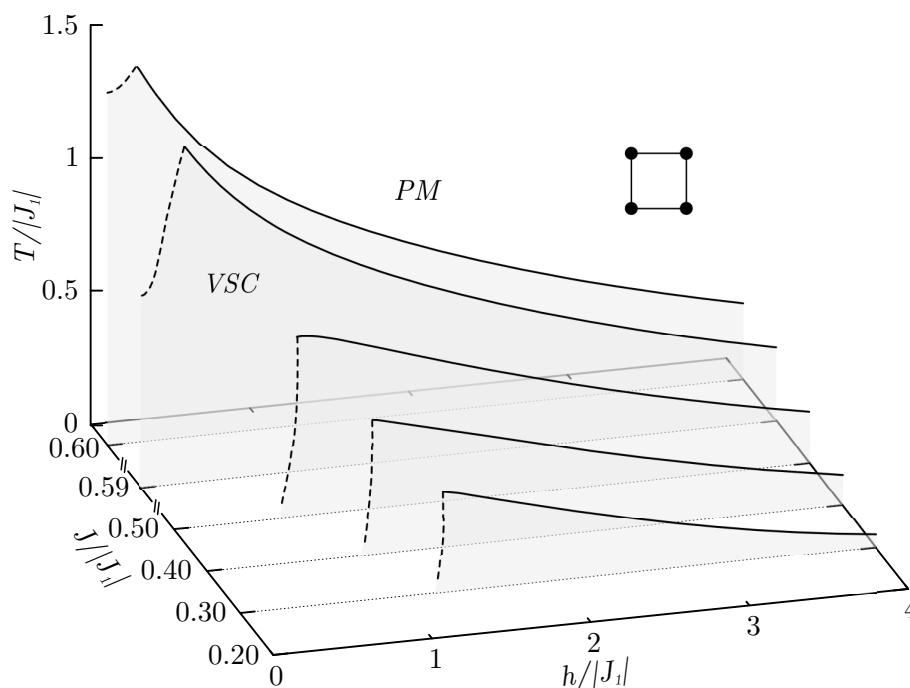
Fonte: Autor.

do cluster. A derivada da magnetização² dm/dh exibe picos agudos associados aos saltos de magnetização. O comportamento da magnetização nesse regime de temperatura é fortemente dependente da estrutura do cluster e das interações intracluster. Na figura 5.14 (b), consideramos o comportamento da magnetização e sua derivada para temperaturas mais altas ($T/|J_1| = 1$). Encontramos que indícios dos saltos de magnetização não são visíveis em m , porém dm/dh permanece exibindo dois máximos, que podem ser considerados manifestações das interações intracluster. Os diagramas de fase na figura 5.13 podem ser interpretados levando em consideração a existência do salto de magnetização na ausência de desordem. Quando $J/|J_1|$ diminui, as interações intracluster tornam-se mais relevantes, e a fase induzida por campo externo passa a ocorrer para valores de campo mais próximos de $h/|J_1| = 2$. Isso indica que a fase induzida por campo está associada ao processo de polarização do momento magnético do cluster, de forma semelhante ao que ocorre no modelo de van Hemmen com clusters, como discutido na seção anterior.

Para identificar possíveis indícios de fases VSC induzidas por campo externo, estudamos o comportamento de dm/dh como função do campo externo para diferentes intensidades de desordem. Na figura 5.15 (a), apresentamos os resultados para temperaturas que correspondem à temperatura de congelamento na ausência de campo externo. É importante notar que a $T_f(h = 0)$ depende de J , conforme mostra a figura 5.13. O principal resultado é o fato de que para desordens mais fracas, um pico de dm/dh para $h \neq 0$ é observado. Para o caso $J/|J_1| = 0.6$, esse máximo desaparece. É importante notar que

²Nos referimos à derivada da magnetização, no limite de campo zero, como sendo a susceptibilidade magnética χ . Aqui, no entanto, estamos considerando essa derivada em função de h .

Figura 5.16 – Diagrama de fase temperatura *versus* campo magnético externo *versus* desordem para o cluster quadrado com $J_1 = -1$. As regiões em cor cinza são caracterizadas por $\lambda_{AT} < 0$, indicando o aparecimento de um estado VSC. Transições de primeira (segunda) ordem são indicadas por linhas tracejadas (sólidas). O eixo $J/|J_1|$ foi alterado para mais clara visualização.

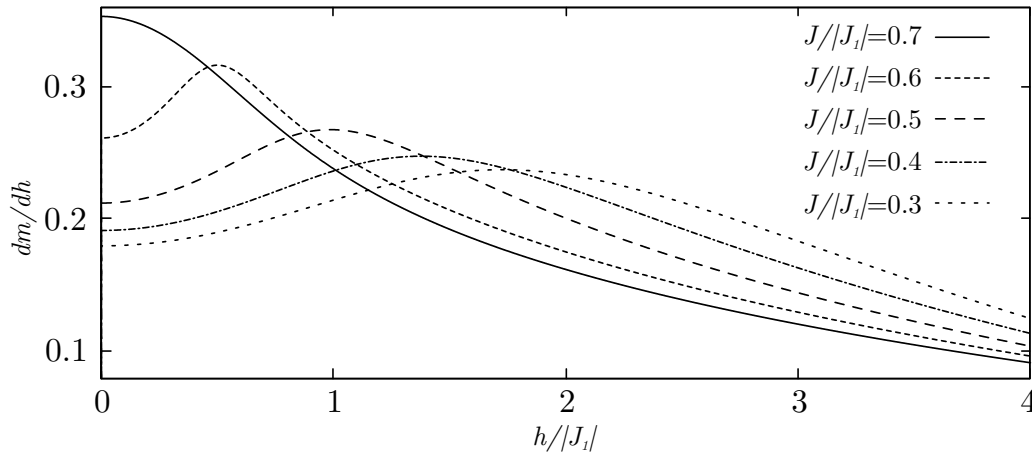


Fonte: Autor.

para esse valor de desordem não há fase VSC induzida por campo externo (ver a figura 5.13). Isso sugere que assinaturas na magnetização podem ser utilizadas como indício de um cenário favorável a fases VSC induzidas por campo externo.

Como estamos interessados em regimes de desordem fraca e a T_f é proporcional à desordem nesse regime, é interessante investigar regimes de temperaturas mais altas, os quais seriam mais acessíveis experimentalmente. Escolhemos $T/|J_1| = 1$, que pode ser compreendido como um regime de temperatura em que as interações intracluster ainda são relevantes, mas acima das temperaturas de congelamento obtidas nos diagramas de fase da figura 5.13. Na figura 5.15 (b), apresentamos o comportamento de dm/dh como função de $h/|J_1|$ para esse regime de temperatura. Os resultados obtidos mostram que mesmo em temperaturas acima da T_f , o mesmo comportamento qualitativo é observado. É possível notar que o máximo em dm/dh induzido por campo externo é observado apenas para os valores de desordem que permitem o aparecimento de fases VSC induzidas por campo externo, como mostra a figura 5.13. Esse máximo indica que as interações intracluster ainda são relevantes para o comportamento magnético do sistema, uma vez que um comportamento semelhante é observado na ausência de desordem, como mostra a figura 5.14. Esses resultados sugerem que sistemas antiferromagnéticos desordena-

Figura 5.17 – Derivada da magnetização como função do campo externo para o sistema composto por clusters quadrados para diversos valores de desordem em $T/|J_1| = 2$.



Fonte: Autor.

dos com clusters que apresentam picos em dm/dh para valores finitos de campo externo em conjunto com assinaturas de comportamento vítreo magnético são candidatos para a observação de fases VSC induzidas por campo externo.

Também exploramos um formato de cluster em que as interações antiferromagnéticas geram a compensação total do momento magnético do cluster. Os diagramas de fase para esse cluster - uma plaqueta quadrada com interações de primeiros vizinhos - são exibidos na figura 5.16. Para esse sistema, interações antiferromagnéticas podem destruir o estado VSC, como mostraram Silva et al. (2012b). Na ausência de campo externo, um cenário de forte competição entre as interações ocorre para $J/|J_1| \approx 0.60$, o que ocasiona o aparecimento de transições de fase de primeira ordem. É justamente nesse cenário competitivo que um fenômeno particularmente interessante emerge para campos magnéticos fracos: o aumento de $h/|J_1|$ eleva a temperatura de congelamento. Além disso, pequenas variações em $J/|J_1|$ nessa região competitiva podem levar a grandes variações no intervalo de $h/|J_1|$ em que fases induzidas ocorrem, como mostram os diagramas para $J/|J_1| = 0.60$ e 0.59 . Para desordens mais intensas, como $J/|J_1| = 0.7$ (não exibido na figura 5.16), quando o campo externo aumenta, apenas a redução usual de T_f ocorre, de forma análoga ao obtido para $n_s = 3$, quando $J/|J_1| = 0.60$ (veja a figura 5.13). Para intensidades menores de desordem, como $J/|J_1| = 0.50$, não há fase VSC na ausência de campo magnético, mas um campo finito pode levar ao aparecimento de fases VSC. Na figura 5.16, é visível que a região com fase induzida aproxima-se de $h/|J_1| \approx 2$ conforme a intensidade da desordem diminui. É nesse valor de campo externo que ocorre a polarização do cluster no limite $J/|J_1| \rightarrow 0$. Manifestações do regime com fase VSC induzida por campo são observadas no comportamento da magnetização, como indicam os resultados na figura 5.17. Em particular, dm/dh exibe um máximo induzido por campo externo para valores de desordem em que há a indução do estado vítreo por campo externo de forma

análoga ao que ocorre para $n_s = 3$.

É importante ressaltar que os resultados apresentados acima envolvem várias aproximações, como não considerar interações AF entre clusters. Porém, alguns dos resultados obtidos são semelhantes aos obtidos para os compostos $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ (GHARA et al., 2014) e $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (CHEN et al., 2018), especialmente para a plaqueta quadrada com $J/|J_1| = 0.6$ no regime de campos baixos. Nesses materiais, o pico da susceptibilidade magnética - associado a um possível estabelecimento de uma fase vítrea magnética - ocorre em temperaturas maiores conforme o campo aumenta a partir de zero. Para o composto $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ a temperatura de congelamento aparenta ter um máximo para um valor finito de campo externo. Para $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, o intervalo pequeno de campo externo considerado por Chen et al. (2018) não permite identificar uma redução da temperatura de congelamento, o que pode ocorrer para campos magnéticos mais fortes. Além disso, resultados susceptibilidade magnética sugerem a presença de clusters e interações antiferromagnéticas nesses compostos. Portanto, os resultados para os compostos $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ (GHARA et al., 2014) e $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (CHEN et al., 2018) se alinham a nossa proposta de que a presença de clusters antiferromagnéticos em sistemas desordenados pode levar ao aparecimento de fases VSC induzidas por campo magnético externo.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, estudamos sistemas desordenados e geometricamente frustrados em diferentes cenários relevantes para os campos de matéria condensada e mecânica estatística. No capítulo 4, apresentamos resultados para a relação entre desordem e frustração geométrica com enfoque no aparecimento da fase VSC em baixos níveis de desordem, um problema com grande motivação experimental (MYDOSH, 2015). Visando oferecer uma perspectiva mais geral de efeitos de frustração, apresentamos resultados para um modelo J_1 - J_2 na rede quadrada desordenada com spins de Ising (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015b), no qual a variação da razão $r = J_2/J_1$ introduz diferentes níveis de frustração (veja a seção 4.1). Nós encontramos que, quando a frustração geométrica é máxima ($r = 0.5$), o nível de desordem necessário para obter a fase VSC é menor do que no caso sem frustração geométrica ($r = 0$). Esses resultados sugerem que, na presença de frustração geométrica, a ordem de longo alcance antiferromagnética pode ser desestabilizada mais facilmente pela desordem, o que se alinha à perspectiva apresentada por Ratcliff et al. (2002), na qual materiais geometricamente frustrados poderiam exibir hipersensibilidade à desordem, de forma que o congelamento de clusters ocorreria mesmo em níveis de desordem muito baixos.

Uma discussão mais aprofundada é dedicada à rede kagome de Ising, a qual exibe um alto nível de frustração geométrica. Para esse sistema, consideramos os efeitos da desordem de van Hemmen (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2015a) e de Sherrington-Kirkpatrick (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2017), adotando um formalismo com clusters para cada um dos tipos de desordem (veja a seção 4.2). Nosso principal resultado é que uma desordem infinitesimal é capaz de induzir o aparecimento da fase VSC no estado fundamental. Além disso, no regime de alta frustração geométrica, encontramos que T_f é proporcional à intensidade de desordem J e que um comportamento líquido de spin clássico pode ser estabelecido em uma temperatura T^* proporcional à interação antiferromagnética J_1 . Embora tenhamos considerado modelos bastante específicos, identificamos um mecanismo que pode estar presente em muitos sistemas reais, como o composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012), no qual indícios de um estado líquido de spin clássico são observados em temperaturas acima do comportamento vítreo. Nossa análise da termodinâmica, incluindo calor específico e entropia, indica que o material $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ pode apresentar a fase VSC ainda que níveis de desordem baixíssimos estejam presentes. Porém, se as interações antiferromagnéticas forem intensas o suficiente, características de um líquido de spin clássico, como um platô de entropia finito e um máximo arredondado do calor específico, poderão ser observados para $T \gg T_f$ nesse sistema. Além disso, nossos resultados sugerem que clusters de spins muito pequenos e fortemente correlacionados podem estar presentes, como indicam os resultados

de difração de nêutrons e rotação/relaxação de spin de muon (FUJIHALA et al., 2012), provendo hipersensibilidade à desordem. É importante notar que os modelos considerados envolvem tipos diferentes de acoplamento desordenado, sugerindo que o mecanismo observado é robusto perante diferentes tipos de desordem. Porém, mais investigações experimentais são necessárias para uma melhor descrição dos comportamentos vítreo e líquido de spin clássico no composto $\text{Co}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (FUJIHALA et al., 2012). Além disso, mais estudos analíticos e numéricos, incluindo diferentes tipos de desordem e flutuações quânticas, poderão auxiliar na descrição desse sistema. Uma extensão possível do presente estudo poderia ser realizada ao incluir efeitos de flutuações quânticas, permitindo o aparecimento de outros fenômenos interessantes, como as transições de fase quânticas (ZIMMER; SCHMIDT; MAZIERO, 2016).

No capítulo 5, apresentamos um estudo do efeito de frustração geométrica em sistemas com clusters e desordem. Parte desse estudo foi realizado no modelo de van Hemmen com clusters na rede *checkerboard* (SCHMIDT; MORAIS; ZIMMER, 2016). Nessa rede, de forma similar à rede quadrada J_1 - J_2 , é possível controlar frustração geométrica ao variar a razão entre os acoplamentos ($r = J_2/J_1$). Porém, o máximo de frustração dessa rede corresponde a $r = 1$. Em um primeiro estudo, obtivemos os diagramas T versus J_1 para investigar a possibilidade de reentrâncias. Verificamos que o cenário competitivo entre interações intracluster e desordem intercluster leva ao congelamento inverso na ausência de frustração geométrica. Quando a frustração geométrica é levada em consideração, o congelamento inverso ocorre apenas quando os clusters são maiores que um certo tamanho ($n_s \geq 16$). Os resultados para a termodinâmica do sistema indicam que a frustração geométrica aumenta a entropia das fases PM e VSC, porém esse aumento é mais pronunciado na fase desordenada, impedindo uma fase PM com entropia menor que a fase VSC quando os clusters são pequenos. Além disso, propomos que o crescimento do tamanho do cluster introduz um aumento da degenerescência relativa entre estados descompensados e compensados, de tal forma que clusters maiores podem trazer uma vantagem entrópica para a fase VSC, favorecendo o congelamento inverso. Essa hipótese alinha-se aos resultados prévios para sistemas spin-1, no qual a imposição de um parâmetro de degenerescência relativa favorece o aparecimento de transições inversas (SCHUPPER; SHNERB, 2004, 2005; CRISANTI; LEUZZI, 2005). Ainda no modelo vH com clusters, investigamos as transições inversas em diagramas T versus h , focando nos efeitos da competição entre interações entre clusters e intracluster (SCHMIDT; ZIMMER; MAGALHAES, 2018). Encontramos que interações competitivas favorecem o congelamento inverso para campos magnéticos finitos. Nesse contexto, no entanto, o tamanho dos clusters parece não ter papel importante nas transições inversas. Embora tenhamos considerado uma abordagem particular, nossos resultados reforçam que sistemas desordenados com clusters antiferromagnéticos (incluindo aqueles com frustração geométrica) são candidatos para exibir congelamento inverso.

Finalmente, também investigamos o fenômeno das fases vítreas magnéticas induzidas por campo externo (seção 5.2). Nesse caso, adotamos um formalismo com clusters antiferromagnéticos e desordem, motivados pelas observações experimentais nos compostos $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$ (GHARA et al., 2014) e $\text{TbIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (CHEN et al., 2018). Nesse contexto, focamos no limite de desordens fracas nas formulações com cluster dos modelos vH (seção 5.2.1) e SK (seção 5.2.2). Em ambas as abordagens, encontramos indícios de que o processo de polarização do momento magnético do cluster entre platôs de magnetização é um mecanismo que leva ao aparecimento de fases VSC induzidas por campo externo. Em particular, frustração geométrica mostrou-se um ingrediente capaz de aumentar o número de fases induzidas por campo externo ao introduzir mais platôs de magnetização. Além disso, no modelo SK com cluster obtivemos indícios de que máximos na derivada dm/dh induzidos por campo externo, podem indicar um cenário favorável para fases VSC induzidas por campo externo em sistemas desordenados. Investigações futuras incluindo clusters maiores e uma análise mais completa da estabilidade da solução com simetria de réplicas permitirão detalhar melhor a fenomenologia aqui apresentada. Em uma perspectiva mais geral, a presente tese mostra que a combinação de interações antiferromagnéticas e desordem é uma fonte de diversos fenômenos magnéticos interessantes. Em particular, nossos resultados indicam que a presença de graus de liberdade compostos, associados ao momento magnético dos clusters, pode ser um ingrediente importante nessa rica fenomenologia.

Com relação a perspectivas futuras, acreditamos que muitos dos estudos apresentados nesta tese podem ser ampliados. Além dos trabalhos propostos acima, uma questão interessante diz respeito à estabilidade da fase vítrea induzida por campo externo quando interações antiferromagnéticas entre clusters são introduzidas. Um resultado possível é que a energia livre do estado antiferromagnético seria menor que a da fase VSC, tornando o fenômeno descrito na presente tese bastante difícil de ser realizado em materiais magnéticos. Porém, em um estudo recente, mostramos que a rede cúbica de corpo centrado exibe um comportamento VSC induzido por campo externo quando um acoplamento desordenado de van Hemmen é considerado entre clusters (FRANTZ; SCHMIDT; ZIMMER, 2019). Um trabalho análogo, mas considerando acoplamentos desordenados seguindo o modelo SK, também contribuiria para o entendimento desse tópico de pesquisa. Outra linha de pesquisa particularmente interessante é o estudo de modelos em que campos transversos e/ou aleatórios são considerados no modelo SK com clusters. Isso permitiria investigar se esses campos também levam ao aparecimento de fases VSC induzidas por campo externo. Um resultado recente para o modelo J_1 - J_2 de Ising quântico indica que campos transversos podem transformar transições de primeira ordem em transições de segunda ordem (KELLERMANN; SCHMIDT; ZIMMER, 2018). Essa criticalidade induzida por flutuações quânticas foi recentemente explorada no contexto de sistemas ferroelétricos (CHANDRA et al., 2018). Uma questão interessante diz respeito ao efeito de desordem

nesse fenômeno, algo a ser explorado em um trabalho futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. R. L. de; Brady Moreira, F. G. Magnetic field effects on a classical anisotropic spin-glass model. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 63, p. 365–367, 1986. ISSN 1431-584X.

ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 11, n. 5, p. 983, 1978.

ANDREANOV, A. et al. Spin-glass transition in geometrically frustrated antiferromagnets with weak disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 014406, Jan 2010.

ATKINSON, K. E. **An Introduction to Numerical Analysis**. [S.I.]: IE-WILEY, 1989.

BALENTS, L. Spin liquids in frustrated magnets. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 464, p. 199, Mar 2010.

BARRY, J. H.; KHATUN, M. Exact solutions for correlations in the kagomé ising antiferromagnet. **International Journal of Modern Physics B**, v. 11, n. 01n02, p. 93–101, 1997.

BAXTER, R. J. **Exactly Solved Models in Statistical Mechanics**. New York: Academic Press, 1982.

BERGER, I. C. et al. Inverse freezing in a van hemmen fermionic ising spin glass model under transverse and random magnetic fields. **Philosophical Magazine**, Taylor Francis, v. 97, n. 26, p. 2347–2360, 2017.

BETHE, H. A. Statistical Theory of Superlattices. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 150, n. 871, p. 552–575, 1935. ISSN 0080-4630.

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.

CANALS, B. et al. Fragmentation of magnetism in artificial kagome dipolar spin ice. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, p. 11446, maio 2016.

CEPAS, O.; CANALS, B. Heterogeneous freezing in a geometrically frustrated spin model without disorder: Spontaneous generation of two time scales. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 024434, Jul 2012.

CHAKRABARTY, T.; MAHAJAN, A. V.; KOTESWARARAO, B. $\text{Li}_2\text{ZnV}_3\text{O}_8$: 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 $\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_8$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 40, p. 405601, 2014.

_____. Cluster spin glass behavior in geometrically frustrated $\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_8$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 40, p. 405601, 2014.

CHANDRA, P. et al. Quantum Annealed Criticality. **arXiv e-prints**, p. arXiv:1805.11771, maio 2018.

CHANDRA, P.; COLEMAN, P.; RITCHEY, I. The anisotropic kagome antiferromagnet: a topological spin glass? **J. Phys. I (France)**, v. 3, p. 591, 1993.

CHANDRAGIRI, V. et al. Magnetism of a rhombohedral-type pyrochlore-derived Kagome series, $Mn_2R_3Sb_3O_{14}$ (R = Rare-earths). **Materials Research Express**, v. 3, n. 6, p. 066102, 2016.

CHANDRAGIRI, V.; IYER, K. K.; SAMPATHKUMARAN, E. Insight into the magnetism of a distorted Kagome lattice, $Dy_3Ru_4Al_{12}$, based on polycrystalline studies. **Intermetallics**, v. 76, p. 26–32, 2016. ISSN 0966-9795.

CHEN, P. et al. Frustration and glasslike character in $rn_{1-x}mn_xo_3$ (r = tb, dy, gd). **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 20, p. 12501–12508, 2018.

CHOY, T. C.; SHERRINGTON, D. The van hemmen model-a true spin glass? **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 17, n. 4, p. 739, 1984.

CLARK, L. et al. From Spin Glass to Quantum Spin Liquid Ground States in Molybdate Pyrochlores. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 113, p. 117201, Sep 2014.

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

COSTA, F. A. da. Tricriticality and reentrance in an $S = 1$ spin glass. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 82, p. 052402, Aug 2010.

CRESPO, Y.; ANDREANOV, A.; SERIANI, N. Competing antiferromagnetic and spin-glass phases in a hollandite structure. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 014202, Jul 2013.

CRISANTI, A.; LEUZZI, L. Stable Solution of the Simplest Spin Model for Inverse Freezing. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 95, p. 087201, Aug 2005.

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

ERICHSEN, R.; THEUMANN, W. K.; MAGALHAES, S. G. Inverse melting and inverse freezing in a three-state spin-glass model with finite connectivity. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 87, p. 012139, Jan 2013.

FAN, C.; WU, F. Y. Ising model with second-neighbor interaction. i. some exact results and an approximate solution. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 179, p. 560–569, Mar 1969.

FISHER, D. S.; HUSE, D. A. Ordered phase of short-range ising spin-glasses. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 56, p. 1601–1604, Apr 1986.

FRANTZ, G.; SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. Glassy behavior induced by magnetic field in a weakly disordered antiferromagnet. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 516, p. 464 – 471, 2019. ISSN 0378-4371.

FUJIIHALA, M. et al. Short-range correlations and persistent spin fluctuations in the undistorted kagome lattice Ising antiferromagnet $Co_3Mg(OH)_6Cl_2$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 85, p. 012402, Jan 2012.

FURRER, A.; WALDMANN, O. Magnetic cluster excitations. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 85, p. 367–420, Mar 2013.

GABAY, M.; TOULOUSE, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 47, p. 201–204, Jul 1981.

GATTESCHI, D.; SESSOLI, R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. **Angew. Chem., Int. Ed.**, Wiley, v. 42, p. 268, 2003.

GHARA, S. et al. Reentrant spin-glass state and magnetodielectric effect in the spiral magnet $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 024413, Jul 2014.

GILBERT, W. **De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure**. [S.l.]: Peter Short, 1600. v. 1.

GSCHNEIDNERJR, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 6, p. 1479, 2005.

HAGIHALA, M. et al. Successive antiferromagnetic transitions with multi- k and noncoplanar spin order, spin fluctuations, and field-induced phases in deformed pyrochlore compound $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 82, p. 214424, Dec 2010.

HANASHIMA, K. et al. Spin Glass Order by Antisite Disorder in the Highly Frustrated Spinel Oxide CoAl_2O_4 . **Journal of the Physical Society of Japan**, 82, n. 2, p. 024702, 2013.

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

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

JIN, S. et al. Phase transitions in the frustrated Ising model on the square lattice. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 144406, Apr 2013.

KANÔ, K.; NAYA, S. Antiferromagnetism. The Kagomé Ising Net. **Progress of Theoretical Physics**, v. 10, n. 2, p. 158–172, 1953.

KARĚOVÁ, K.; STREČKA, J.; RICHTER, J. Enhanced magnetocaloric effect in the proximity of magnetization steps and jumps of spin-1/2 xxz heisenberg regular polyhedra. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 12, p. 125802, 2017.

KATAYAMA, K.; HOEIGUCHI, T. Ghatak-Sherrington Model with Spin S. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 68, n. 12, p. 3901–3910, 1999.

KELLERMANN, N.; SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. M. Quantum Ising model on the frustrated square lattice. **arXiv e-prints**, p. arXiv:1811.04111, nov. 2018.

KHAN, N. et al. Critical exponents and irreversibility lines of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ single crystal. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 183909, 2013.

KIM, D.-H. Inverse transitions in a spin-glass model on a scale-free network. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 022803, Feb 2014.

KLOUMANN, I. M.; LIZARRAGA, I. M.; STROGATZ, S. H. Phase diagram for the kuramoto model with van hemmen interactions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 012904, Jan 2014.

KUNDU, S. et al. $\text{LiZn}_2\text{V}_3\text{O}_8$: A new geometrically frustrated cluster spin-glass. **ArXiv e-prints**, p. arXiv:1807.05612, jul. 2018.

LACROIX, C.; MENDELS, P.; MILA, F. (Ed.). **Introduction to Frustrated Magnetism**. [S.l.]: Springer, 2011. ISBN 3642105882.

LAGE, E. J. S.; ALMEIDA, J. R. L. de. Stability conditions of generalised ising spin glass models. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 15, n. 33, p. L1187, 1982.

LAHTINEN, V.; PACHOS, J. K. A Short Introduction to Topological Quantum Computation. **SciPost Phys.**, SciPost, v. 3, p. 021, 2017.

LEE, P. A. From high temperature superconductivity to quantum spin liquid: progress in strong correlation physics. **Reports on Progress in Physics**, v. 71, n. 1, p. 012501, 2008.

LEUZZI, L.; PAOLUZZI, M.; CRISANTI, A. Random Blume-Capel model on a cubic lattice: First-order inverse freezing in a three-dimensional spin-glass system. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 014107, Jan 2011.

MAGALHAES, S. G.; MORAIS, C. V.; ZIMMER, F. M. Role of the transverse field in inverse freezing in the fermionic Ising spin-glass model. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 77, p. 134422, Apr 2008.

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.

MAKSIMOV, I. et al. Irreversibility lines of the heavy fermion spin glass URh_2Ge_2 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 312–313, p. 289–291, 2002. ISSN 0921-4526. The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.

MENDOZA-COTO, A. et al. Modulated systems in external fields: Conditions for the presence of reentrant phase diagrams. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 94, p. 054404, Aug 2016.

MIZOGUCHI, T.; JAUBERT, L. D. C.; UDAGAWA, M. Clustering of topological charges in a kagome classical spin liquid. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 119, p. 077207, Aug 2017.

MOESSNER, R.; SONDHI, S. L. Ising models of quantum frustration. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 63, p. 224401, May 2001.

MOESSNER, R.; SONDHI, S. L.; CHANDRA, P. Two-dimensional periodic frustrated ising models in a transverse field. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 84, p. 4457–4460, May 2000.

MONOD, P.; BOUCHIAT, H. Equilibrium magnetization of a spin glass : is mean-field theory valid ? **J. Physique Lett.**, v. 43, n. 2, p. 45–53, 1982.

MOORE, M. A.; BRAY, A. J. The nature of the spin-glass phase and finite size effects. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 18, n. 23, p. L699, 1985.

MORAIS, C. et al. Inverse transitions in the Ghatak–Sherrington model with bimodal random fields. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 392, n. 8, p. 1770, 2013.

MORAIS, C. V. et al. Inverse freezing in the Ghatak-Sherrington model with a random field. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 85, p. 031133, Mar 2012.

MORAIS, D. M. de et al. The van hemmen model and effect of random crystalline anisotropy field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 253 – 258, 2016. ISSN 0304-8853.

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

NAIR, H. S.; K., R. K.; STRYDOM, A. M. Spin freezing in the spin-liquid compound FeAl_2O_4 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, 91, p. 054423, Feb 2015.

NISHIMORI, H. **Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing: An Introduction**. Oxford: Oxford University Press, 2001.

NISHINO, M. et al. Multistability in an unusual phase diagram induced by the competition between antiferromagnetic-like short-range and ferromagnetic-like long-range interactions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 98, p. 144402, Oct 2018.

OGUCHI, T. A theory of antiferromagnetism, ii. **Progress of Theoretical Physics**, v. 13, n. 2, p. 148–159, 1955.

ONSAGER, L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 65, p. 117–149, Feb 1944.

ORIGNAC, E.; CITRO, R.; GIAMARCHI, T. Critical properties and bose-einstein condensation in dimer spin systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 140403, Apr 2007.

PAOLUZZI, M.; LEUZZI, L.; CRISANTI, A. Thermodynamic First Order Transition and Inverse Freezing in a 3D Spin Glass. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 104, p. 120602, Mar 2010.

PARISI, G. The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 13, n. 3, p. 1101, 1980.

_____. Order parameter for spin-glasses. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 50, p. 1946–1948, Jun 1983.

PEIERLS, R. On Ising's model of ferromagnetism. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, v. 32, n. 3, p. 477–481, 10 1936.

POHLE, R.; BENTON, O.; JAUBERT, L. D. C. Reentrance of disorder in the anisotropic shuriken Ising model. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 94, p. 014429, Jul 2016.

QUEIROZ, S. L. A. de. Scaling behavior of a square-lattice Ising model with competing interactions in a uniform field. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 84, p. 031132, Sep 2011.

RAMIREZ, A. P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets. **Annual Review of Materials Science**, v. 24, n. 1, p. 453–480, 1994.

RATCLIFF, W. et al. Freezing of spin correlated nanoclusters in a geometrically frustrated magnet. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 65, p. 220406, Jun 2002.

REN, Y.-Z.; TONG, N.-H.; XIE, X.-C. Cluster mean-field theory study of $J_1 - J_2$ Heisenberg model on a square lattice. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 11, p. 115601, 2014.

RIKVOLD, P. A. et al. Equilibrium, metastability, and hysteresis in a model spin-crossover material with nearest-neighbor antiferromagnetic-like and long-range ferromagnetic-like interactions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 93, p. 064109, Feb 2016.

ROSS, K. A. et al. Static and dynamic XY -like short-range order in a frustrated magnet with exchange disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, 93, p. 014433, Jan 2016.

SARATZ, N. et al. Experimental phase diagram of perpendicularly magnetized ultrathin ferromagnetic films. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 104, p. 077203, Feb 2010.

SAUNDERS, T. E.; CHALKER, J. T. Spin Freezing in Geometrically Frustrated Antiferromagnets with Weak Disorder. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 98, p. 157201, Apr 2007.

SAVARY, L.; BALENTS, L. Quantum spin liquids: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 1, p. 016502, 2017.

SCHMIDT, M.; MORAIS, C. V.; ZIMMER, F. M. Effect of geometrical frustration on inverse freezing. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 93, p. 012147, Jan 2016.

SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. 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.

_____. Spin glass induced by infinitesimal disorder in geometrically frustrated kagome lattice. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 438, p. 416–423, 2015. ISSN 0378-4371.

_____. Weak randomness in geometrically frustrated systems: spin-glasses. **Physica Scripta**, v. 90, n. 2, p. 025809, 2015.

_____. Spin liquid and infinitesimal-disorder-driven cluster spin glass in the kagome lattice. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 16, p. 165801, 2017.

_____. Field-induced cluster spin glass and inverse symmetry breaking enhanced by frustration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 449, p. 440 – 446, 2018. ISSN 0304-8853.

SCHUPPER, N.; SHNERB, N. M. Spin Model for Inverse Melting and Inverse Glass Transition. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 93, p. 037202, Jul 2004.

_____. Inverse melting and inverse freezing: A spin model. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 72, p. 046107, Oct 2005.

SEN, A.; MOESSNER, R. Topological Spin Glass in Diluted Spin Ice. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, 114, p. 247207, Jun 2015.

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

SILVA, C. F. et al. Inverse freezing in a cluster Ising spin-glass model with antiferromagnetic interactions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 86, p. 051104, Nov 2012.

_____. Inverse freezing in a cluster Ising spin-glass model with antiferromagnetic interactions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 86, p. 051104, Nov 2012.

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.

SOULETIE, J.; THOLENCE, J. L. Critical slowing down in spin glasses and other glasses: Fulcher versus power law. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 32, p. 516–519, Jul 1985.

STEWART, J. R. et al. Spin dynamics, short-range order, and spin freezing in $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 024405, Jan 2011.

STRECKA, J.; JACSCUR, M. A brief account of the Ising and Ising-like models: mean-field, effective-field and exact results. **Acta Physica Slovaca**, Slovak Academy of Sciences, v. 65, p. 235–367, 2015.

TAKAGI, T.; MEKATA, M. Magnetic Ordering of Ising Spins on Kagomé Lattice with the 1st and the 2nd Neighbor Interactions. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 62, n. 11, p. 3943–3953, 1993.

TATHAMAY, B. et al. Novel dielectric anomalies due to spin-chains above and below Néel temperature in $Ca_3Co_2O_6$. **Scientific Reports**, v. 3, p. 3104, 2013.

THOMAS, C. K.; KATZGRABER, H. G. Simplest model to study reentrance in physical systems. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 84, p. 040101, Oct 2011.

VELASQUE, L. A.; STARIOLO, D. A.; BILLONI, O. V. Inverse transition in the dipolar frustrated Ising ferromagnet: The role of domain walls. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 214408, Dec 2014.

VIEIRA, S. R.; NOBRE, F. D.; COSTA, F. A. da. m-Vector spin glasses in the presence of uniaxial anisotropies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 210, p. 390–402, 2000. ISSN 0304-8853.

VIJAYANANDHINI, K. et al. Spin glass to cluster glass transition in geometrically frustrated $CaBaFe_{4-x}Li_xO_7$ ferrimagnets. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 224407, Jun 2009.

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.

WYSIN, G. M.; KAPLAN, J. Correlated molecular-field theory for Ising models. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 61, p. 6399–6403, Jun 2000.

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

YAMAMOTO, D.; MARMORINI, G.; DANSHITA, I. Quantum Phase Diagram of the Triangular-Lattice XXZ Model in a Magnetic Field. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 112, p. 127203, Mar 2014.

_____. Microscopic Model Calculations for the Magnetization Process of Layered Triangular-Lattice Quantum Antiferromagnets. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 114, p. 027201, Jan 2015.

YIN, J.; LANDAU, D. P. Phase diagram and critical behavior of the square-lattice Ising model with competing nearest-neighbor and next-nearest-neighbor interactions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 80, p. 051117, Nov 2009.

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

_____. Random Ising antiferromagnet on Bethe-like lattices with triangular loops. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 447, p. 270 – 275, 2016. ISSN 0378-4371.

_____. Instability of paramagnetic state toward glassy state in random Ising antiferromagnet on tetrahedron cactus lattices. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 490, p. 458 – 464, 2018. ISSN 0378-4371.

ZIMMER, F.; BERGER, I.; MAGALHAES, S. Inverse freezing in the van Hemmen fermionic Ising spin glass with a transverse magnetic field. **Physics Letters A**, v. 376, n. 4, p. 566–572, 2012.

ZIMMER, F. M.; SCHMIDT, M.; MAZIERO, J. Quantum correlated cluster mean-field theory applied to the transverse Ising model. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 93, p. 062116, Jun 2016.

ZIMMER, F. M. et al. Interplay between spin-glass clusters and geometrical frustration. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 022120, Feb 2014.

APÊNDICE A – TERMODINÂMICA DO MODELO DE VAN HEMMEN COM CLUSTERS

A entropia por spin do modelo de van Hemmen pode ser obtida através da energia livre, dada pela equação (2.21). Essa equação pode ser reescrita em uma forma conveniente para o procedimento a seguir, de forma que,

$$\begin{aligned}
 f &= -\frac{k_B T}{n_s} \left(\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta} - \beta J q^2 n_s \right) \\
 &= -\frac{k_B T}{n_s} \left(\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \ln \{ e^{-\beta J q^2 n_s} \} \right) \\
 &= -\frac{k_B T}{n_s} \left(\left\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta J q^2 n_s} e^{-\beta H_{eff}} \} \right\rangle_{\xi, \eta} \right) \\
 &= -\frac{k_B T}{n_s} \left(\left\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta (H_{eff} + J q^2 n_s)} \} \right\rangle_{\xi, \eta} \right) \\
 &= -\frac{k_B T}{n_s} \left(\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} \right)
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

onde $H_{MF} = H_{eff} + J q^2 n_s$, com H_{eff} dado pela equação (2.22), e denotamos o parâmetro de ordem de van Hemmen por q , o qual é dado pela equação (2.20). Conhecendo a energia livre, é possível obter a entropia seguindo por dois caminhos distintos, mas equivalentes. Um destes caminhos é utilizar a relação $f = u - T s$, que permite escrever

$$s = \frac{u - f}{T} \tag{A.2}$$

onde

$$u = \frac{\partial \beta f}{\partial \beta} = -\frac{1}{n_s} \frac{\partial \left(\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} \right)}{\partial \beta} \tag{A.3}$$

Lembrando que a média sobre a desordem¹ implica em uma integral sobre as variáveis ξ e η e que o traço é uma soma sobre estados de spin, podemos escrever

$$\begin{aligned}
 u &= -\frac{1}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \frac{\partial (\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}})}{\partial \beta} \right\rangle_{\xi, \eta} \\
 &= -\frac{1}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \text{Tr} \frac{\partial (e^{-\beta H_{MF}})}{\partial \beta} \right\rangle_{\xi, \eta} \\
 &= \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \text{Tr} \frac{\partial (\beta H_{MF})}{\partial \beta} e^{-\beta H_{MF}} \right\rangle_{\xi, \eta}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

¹A média sobre a desordem implicará, para ξ e η gaussiano, em uma integração sobre uma variável gaussiana x uma vez que se ξ e η são gaussianos com variância um e média zero, então $(\xi + \eta)/\sqrt{2}$ também será.

Neste ponto, é necessário obter

$$\frac{\partial(\beta H_{MF})}{\partial\beta} = \beta \frac{\partial(H_{MF})}{\partial\beta} + H_{MF} \frac{\partial(\beta)}{\partial\beta} = \beta \frac{\partial(H_{MF})}{\partial\beta} + H_{MF} \quad (\text{A.5})$$

É importante lembrar que H_{MF} depende de q , o qual depende de β . Explicitamente,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\beta H_{MF})}{\partial\beta} &= \beta \frac{\partial(-Jq(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + H_0 + Jq^2 n_s)}{\partial\beta} + H_{MF} \\ &= -\beta J(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i \frac{\partial q}{\partial\beta} + \beta 2Jn_s q \frac{\partial q}{\partial\beta} + H_{MF} \\ &= \beta \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-J(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2Jn_s q \right) + H_{MF} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Assim,

$$u = \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \text{Tr} \left[\beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2n_s q \right) + H_{MF} \right] e^{-\beta H_{MF}} \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (\text{A.7})$$

Reescrevendo H_{MF} e lembrando que q não é afetado pelas médias termodinâmica ou sobre as variáveis ξ e η ,

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \left[\beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2n_s q \right) + H_{MF} \right] e^{-\beta(H_{eff} + Jq^2 n_s)}}{\text{Tr} e^{-\beta(H_{eff} + Jq^2 n_s)}} \right\rangle_{\xi, \eta} \\ &= \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{e^{-\beta Jq^2 n_s} \text{Tr} \left[\beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2n_s q \right) + H_{MF} \right] e^{-\beta H_{eff}}}{e^{-\beta Jq^2 n_s} \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \\ &= \frac{1}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \left[\beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2n_s q \right) + H_{MF} \right] e^{-\beta H_{eff}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \\ &= \frac{1}{n_s} \left\langle \left\langle \beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(-(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + 2n_s q \right) + H_{MF} \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} \\ &= \frac{1}{n_s} \left[\beta J \frac{\partial q}{\partial\beta} \left(\left\langle \left\langle -(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} + 2n_s q \right) + \langle\langle H_{MF} \rangle\rangle_{\xi, \eta} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

onde $\langle\langle \dots \rangle\rangle_{\xi, \eta}$ denota ambas as médias, sobre a desordem e sobre a distribuição de Boltzmann cujos valores de energia são dados por H_{eff} . Usando a expressão para q , identificamos que o primeiro termo cuja média deve ser calculada corresponde a $-2n_s q$. Assim, os termos entre parênteses são eliminados, restando apenas,

$$u = \frac{1}{n_s} \langle\langle H_{MF} \rangle\rangle_{\xi, \eta} = \frac{1}{n_s} \langle\langle H_{eff} + Jq^2 n_s \rangle\rangle_{\xi, \eta} = \frac{1}{n_s} \langle\langle H_{eff} \rangle\rangle_{\xi, \eta} + Jq^2. \quad (\text{A.9})$$

Assim,

$$\begin{aligned}
s &= \frac{u - f}{T} \\
&= \frac{\frac{1}{n_s} \langle \langle H_{eff} \rangle \rangle_{\xi, \eta} + Jq^2 - \left(Jq^2 - \frac{k_B T}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta} \right)}{T} \\
&= \frac{1}{n_s T} \langle \langle H_{eff} \rangle \rangle_{\xi, \eta} + \frac{k_B}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta}.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Uma segunda rota para obter a entropia é a derivação direta de f :

$$\begin{aligned}
s &= -\frac{\partial f}{\partial T} \\
&= -\frac{\partial \left[-\frac{k_B T}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} \right]}{\partial T} \\
&= \frac{k_B}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \frac{k_B T}{n_s} \frac{\partial \left[\langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} \right]}{\partial T} \\
&= \frac{k_B}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \frac{k_B T}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tre}^{-\beta H_{MF}}} \frac{\partial \text{Tre}^{-\beta H_{MF}}}{\partial T} \right\rangle_{\xi, \eta} \\
&= \frac{k_B}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \frac{k_B T}{n_s} \left\langle \frac{1}{\text{Tre}^{-\beta H_{MF}}} \text{Tr} \frac{\partial (-\beta H_{MF})}{\partial T} e^{-\beta H_{MF}} \right\rangle_{\xi, \eta} \\
&= \frac{k_B}{n_s} \langle \ln \{ \text{Tre}^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \frac{k_B T}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \left[-\beta \frac{\partial (H_{MF})}{\partial T} + \frac{\partial (-\beta)}{\partial T} H_{MF} \right] e^{-\beta H_{MF}}}{\text{Tre}^{-\beta H_{MF}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \tag{A.11}
\end{aligned}$$

Calculando as derivadas parciais, temos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial (H_{MF})}{\partial T} &= \frac{\partial (-Jq(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + H_0 + Jq^2 n_s)}{\partial T} \\
&= -J \frac{\partial (q)}{\partial T} (\xi + \eta) \sum_i \sigma_i + J2q \frac{\partial (q)}{\partial T} n_s \\
&= -J \frac{\partial (q)}{\partial T} \left[(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i - 2qn_s \right]
\end{aligned} \tag{A.12}$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial (-\beta)}{\partial T} &= -\frac{\partial (k_B T)^{-1}}{\partial T} \\
&= -\frac{1}{k_B} \frac{\partial T^{-1}}{\partial T} \\
&= -\frac{1}{k_B} (-1T^{-2}) \\
&= \frac{1}{k_B T^2}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Assim,

$$\frac{s}{k_B} = \frac{\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{MF}} \} \rangle_{\xi, \eta}}{n_s} + \frac{T}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \left(\beta J \frac{\partial(q)}{\partial T} [(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i - 2qn_s] + \frac{H_{MF}}{k_B T^2} \right) e^{-\beta H_{MF}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (\text{A.14})$$

Usando a equação (A.1), identificamos que o primeiro termo à direita da igualdade da equação acima é $-\beta f$. Rearranjando os termos, temos

$$\frac{s}{k_B} = -\beta f + \frac{J}{k_B n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} \frac{\partial(q)}{\partial T} [(\xi + \eta) \sum_i \sigma_i - 2qn_s] e^{-\beta H_{MF}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \right\rangle_{\xi, \eta} + \frac{\beta}{n_s} \left\langle \frac{\text{Tr} H_{MF} e^{-\beta H_{MF}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}} \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (\text{A.15})$$

Neste ponto, vale lembrar que q não segue uma distribuição qualquer e não é afetado pelas médias termodinâmicas ou sobre a desordem. O mesmo vale para derivadas de q . Além disso, podemos utilizar $H_{MF} = H_{eff} + Jq^2 n_s$ no penúltimo e último termos da equação acima, o que permite escrever

$$\frac{s}{k_B} = -\beta f + \frac{J}{k_B n_s} \frac{\partial(q)}{\partial T} \left\langle \left\langle (\xi + \eta) \sum_i \sigma_i - 2qn_s \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} + \frac{\beta}{n_s} \left\langle \left\langle H_{MF} \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} \quad (\text{A.16})$$

uma vez que o termo envolvendo uma exponencial de $Jq^2 n_s$ pode ser fatorado e eliminado do cálculo de valores médios. Podemos usar a equação para o parâmetro de ordem de van Hemmen (veja equação (2.20)) e chegar a conclusão que $\langle \langle (\xi + \eta) \sum_i \sigma_i \rangle \rangle_{\xi, \eta} = 2qn_s$. Isso nos permite escrever que

$$\left\langle \left\langle (\xi + \eta) \sum_i \sigma_i - 2qn_s \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} = \left\langle \left\langle (\xi + \eta) \sum_i \sigma_i \right\rangle \right\rangle_{\xi, \eta} - 2qn_s = 0. \quad (\text{A.17})$$

Utilizando o resultado acima e a equação A.9, a entropia em unidades de k_B passa a ser

$$\frac{s}{k_B} = -\beta f + \beta u. \quad (\text{A.18})$$

O fato dessa equação ser equivalente à equação (A.10) mostra que as duas abordagens apresentadas são equivalentes. Portanto, a entropia por spin do modelo de van Hemmen com clusters é dada por

$$\frac{s}{k_B} = \frac{1}{n_s} \left(\langle \ln \{ \text{Tr} e^{-\beta H_{eff}} \} \rangle_{\xi, \eta} + \beta \langle \langle H_{eff} \rangle \rangle_{\xi, \eta} \right). \quad (\text{A.19})$$

APÊNDICE B – QUANTIDADES TERMODINÂMICAS E ANÁLISE DA SOLUÇÃO COM SIMETRIA DE RÉPLICAS DO MODELO DE SHERRINGTON-KIRKPATRICK COM CLUSTERS CORRELACIONADOS

Na abordagem da teoria de campo médio com clusters correlacionados não há expressão variacional para a energia livre. No entanto, é possível calcular a energia interna considerando as diferentes contribuições provenientes da desordem e das interações de curto alcance. Assim, seguindo Soukoulis (1978), a energia interna por sítio é dada por $u = U/n_s$

$$u = -\frac{\kappa J_1}{n_s} \int_{-\infty}^{\infty} Dz \left\langle \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_i \sigma_j \right\rangle_{H_{eff}^{RS}(z)} + \frac{\beta J^2}{2n_s} (q^2 - \bar{q}^2), \quad (\text{B.1})$$

onde a média é calculada com relação ao hamiltoniano efetivo da solução com simetria de réplicas ($H_{eff}^{RS}(z)$), $Dz = dz e^{-z^2/2}/\sqrt{2\pi}$ e a soma é realizada sobre os pares de primeiros vizinhos dentro do cluster. κ leva em consideração as interações entre clusters, de forma que $\kappa = 4/3$ (ou $\kappa = 2$) para a rede kagome (ou a rede quadrada). É importante notar que esses valores de κ são específicos para as escolhas de clusters nas figuras 3.2 e 3.3. O calor específico pode ser derivado da energia interna por sítio

$$c_m = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_h. \quad (\text{B.2})$$

Essa quantidade é também chamada de calor específico magnético. Para o modelo SK com clusters correlacionados, obtivemos essa quantidade a partir de derivação numérica. Isso permitiu estimar a entropia por sítio ao obter, também numericamente, a seguinte integral

$$\frac{S}{n_s} = \int_0^T \frac{c_m}{T'} dT' = \ln(2) - \int_T^\infty \frac{c_m}{T'} dT', \quad (\text{B.3})$$

onde usamos o fato de que a entropia por spin de um sistema composto por spins de Ising, no limite $T \rightarrow \infty$, é igual a $\ln 2$. A escolha de integração partindo de altas temperaturas ao invés de iniciar pelo estado fundamental é apropriada por duas razões. Primeiro, na ausência de desordem, essa abordagem permite estimar a entropia residual - a entropia do estado fundamental - fornecida pela TCMCC para a rede kagome antiferromagnética. O segundo motivo é que, na presença de desordem, a instabilidade da solução com simetria de réplicas se manifesta através de quantidades termodinâmicas com resultados inapropriados. Em geral, isso ocorre em regiões de baixas temperaturas, permitindo o cálculo de quantidades termodinâmicas em regimes de alta temperatura.

A análise de estabilidade termodinâmica pode ser realizada através do autovalor de

de Almeida-Thouless (ALMEIDA; THOULESS, 1978; LAGE; ALMEIDA, 1982; KATAYAMA; HOEIGUCHI, 1999). O modo do *replicon* é dado por

$$\lambda_{AT} = (\beta J)^2 - (\beta J)^4 \int Dz \left(\langle S^2 \rangle_{H_{eff}^{RS}(z)} - \langle S \rangle_{H_{eff}^{RS}(z)}^2 \right)^2. \quad (\text{B.4})$$

Se $\lambda_{AT} < 0$, a solução é instável. É importante notar que, ao contrário do caso Ising canônico (no qual $\langle \sigma^2 \rangle = 1$), $\langle S^2 \rangle_{H_{eff}^{RS}(z)}$ é uma função dos parâmetros do sistema.

Por fim, podemos calcular também a magnetização por sítio, que é dada por

$$m = \frac{1}{n_s} \int_{-\infty}^{\infty} Dz \frac{\text{Tr} \sum_{(i)} \sigma_i e^{-\beta H_{eff}^{RS}(z)}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{eff}^{RS}(z)}}, \quad (\text{B.5})$$

e a susceptibilidade magnética a campo zero pode ser obtida por derivação numérica da equação acima

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0}. \quad (\text{B.6})$$

Para a rede quadrada com interações antiferromagnéticas, é interessante obter a magnetização de sub-redes, dada por $m_s = (m_a - m_b)/2$, onde m_a (ou m_b) corresponde à magnetização da sub-rede a (ou b), conforme ilustrado na figura 3.2. De fato, m_s é o parâmetro de ordem da fase antiferromagnética.

APÊNDICE C – CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE FASE: O MODELO DE VAN HEMMEN NA REDE QUADRADA FRUSTRADA

No presente apêndice discutimos a construção dos diagramas de fase apresentados na seção 4.1. Em particular, apresentamos na figura C.1 os resultados para $J/|J_1| = 2$ e $r = 0$. No painel (a) é exibido o diagrama de fase unidimensional, o qual exhibe as fases do sistema no espectro de temperatura relevante para a discussão a seguir. Para construir um diagrama de fase é importante explorar as fases possíveis, o que no modelo efetivo em questão implica em obter diferentes soluções para os parâmetros autoconsistentes. Por exemplo, uma solução possível é a trivial¹ ($q_{vH} = 0$ e $m_{AF} = 0$), que caracteriza a fase PM. A energia livre para essa solução é apresentada nos painéis (b) e (c) da figura C.1 (veja a linha pontilhada). Outra solução possível em temperaturas baixas é assumir $Q_{vH} = 0$ e $m_{AF} \neq 0$, o que corresponde a uma solução antiferromagnética, cujo comportamento dos parâmetros de ordem é exibido no painel (d). A energia livre dessa solução corresponde à linha sólida nos painéis (b) e (c). Também é possível considerar que $Q_{vH} \neq 0$ e $m_{AF} \neq 0$ em baixas temperaturas, o que implica nos parâmetros de ordem apresentados no painel (e) e na energia livre identificada pela linha com traços e pontos. Essa solução corresponde a uma fase mista (indicada por AF+VSC no diagrama de fase do painel (a)). Finalmente, também podemos considerar uma solução em baixas temperaturas com $Q_{vH} \neq 0$ e $m_{AF} = 0$, que corresponde à solução VSC pura, cuja energia livre é dada pela linha tracejada.

Do ponto de vista computacional, uma estratégia para obter cada uma das soluções acima é iniciar a autoconsistência com valores para os parâmetros que satisfazem a solução desejada. Ao aumentar a temperatura, é aconselhável utilizar o resultado dos parâmetros da última temperatura considerada, objetivando que a próxima solução autoconsistente corresponda à fase desejada. Em geral, se a diferença entre temperaturas for pequena, o aumento da temperatura permitirá permanecer na solução de baixas temperaturas até que a solução trivial seja obtida em altas temperaturas.

Para construir o diagrama de fase, vamos iniciar pelo regime de baixas temperaturas. Nesse regime, como mostra a figura C.1 (b), a solução associada à fase AF é a que apresenta a menor energia livre. Conforme T aumenta, a energia livre das soluções AF+VSC e VSC aproximam-se da energia livre associada à solução AF. Para uma dada temperatura, as energias livres das soluções AF e AF+VSC se cruzam - no ponto indicado pela seta no painel (c) - e a energia livre associada à fase mista passa a ser a menor. Isso caracteriza uma transição de primeira ordem (ou descontínua). Embora a energia livre associada à fase VSC também cruze com a energia livre da fase AF, o mínimo global

¹Por simplicidade, não vamos discutir aqui a possibilidade de soluções com $m_{SAF} \neq 0$. Uma vez que estamos tratando de um diagrama para $r = 0$, podemos descartar essa solução.

Figura C.1 – Resultados para o modelo de van Hemmen com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos ($J_1 = -1$), sem interações entre segundos vizinhos ($r = 0$) e com desordem entre clusters ($J = 2$). Em (a) é exibido o diagrama de fase para os parâmetros descritos acima, considerando apenas a variação da temperatura normalizada $T/|J_1|$. Transições de fase contínuas (ou descontínuas) são indicadas por linhas verticais sólidas (ou pontilhadas). Os outros painéis mostram os resultados para energia livre (em (b) e (c)) e parâmetros de ordem (em (d), (e) e (f)) que permitem construir o diagrama de fase, conforme discutido no texto. Em particular, o painel (b) exhibe a convenção de linhas adotada na figura para cada solução inicial considerada em temperaturas baixas. A seta no painel (c) indica a localização da temperatura em que uma transição de primeira ordem ocorre.

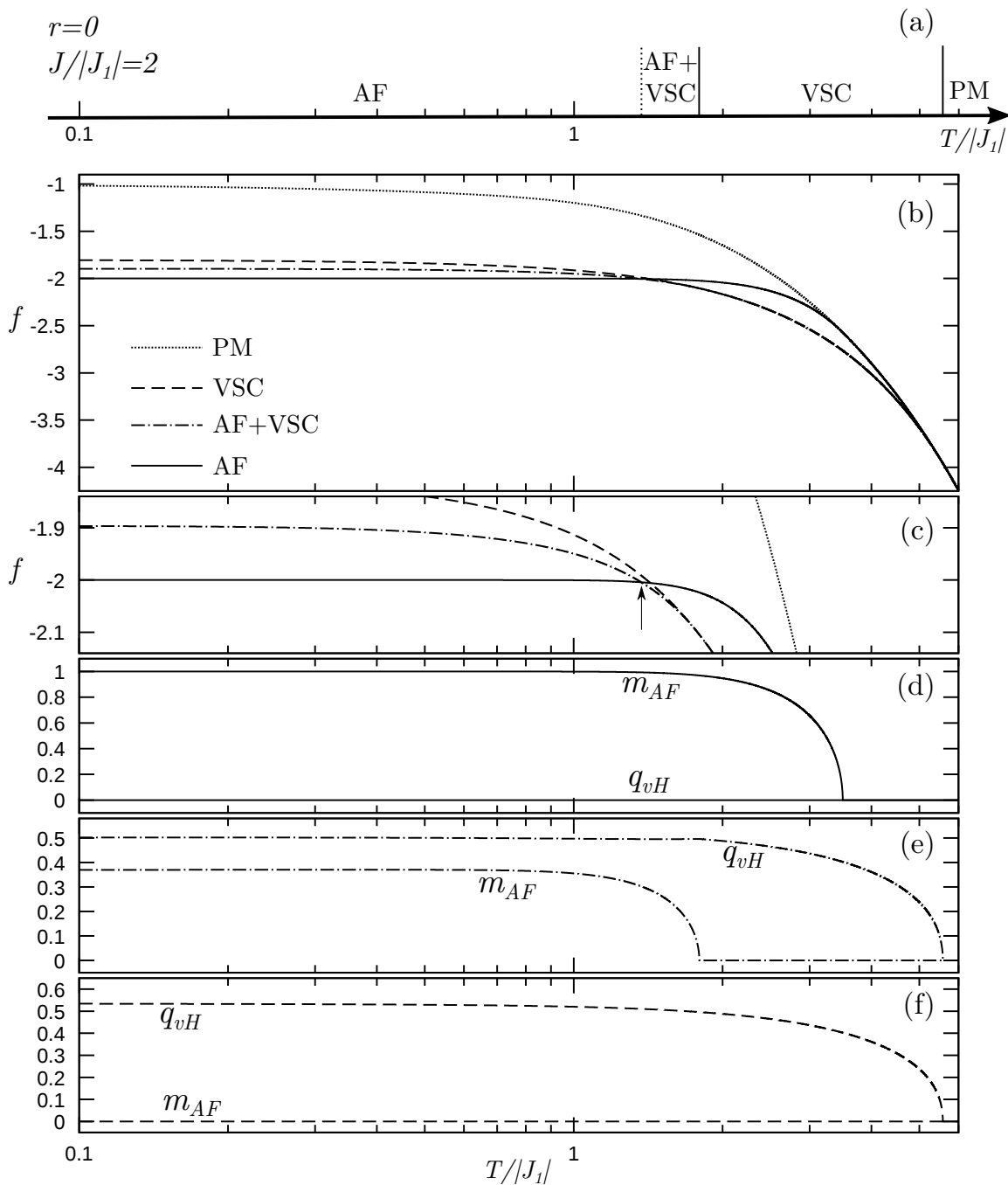
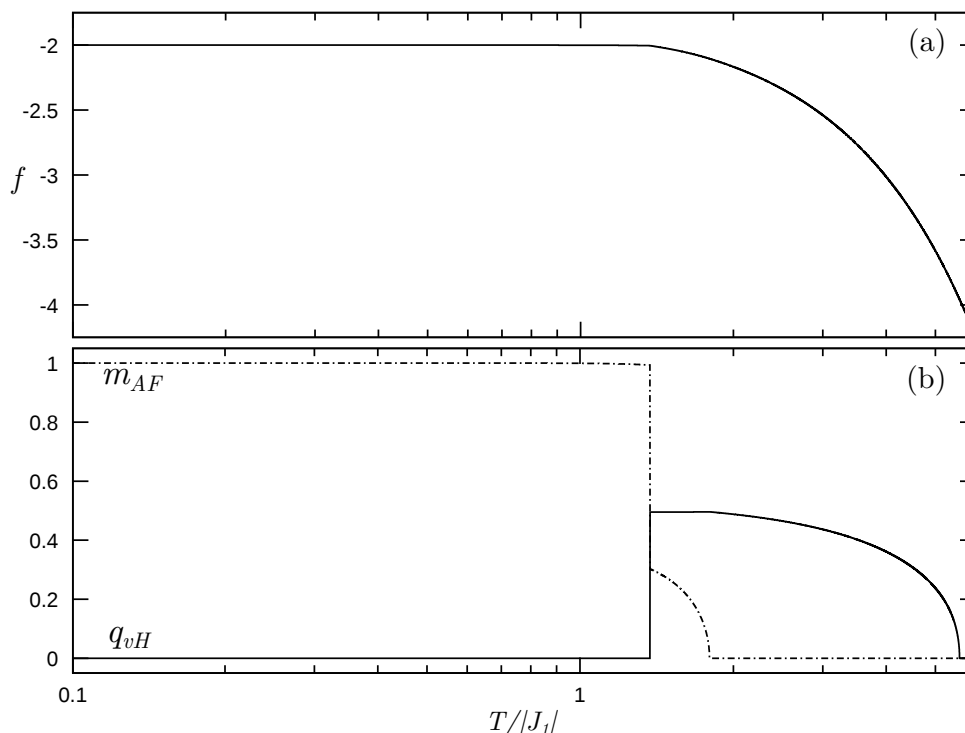


Figura C.2 – Resultados para o modelo de van Hemmen com $J_1 = -1$, $r = 0$ e $J = 2$. Em (a) é exibida a energia livre e em (b) os parâmetros de ordem correspondentes.



Fonte: Autor.

permanece sendo associado à fase mista, como pode ser observado no painel (c). Porém, as energias livres das fases mista e VSC pura se aproximam conforme a temperatura aumenta, até que passam a ter o mesmo valor. A temperatura em que isso ocorre é identificada através da análise do comportamento do parâmetro de ordem m_{AF} (veja o painel (e)), o qual vai a zero na transição entre a fase mista e a VSC pura. Essa transição é de segunda ordem (ou contínua). No ponto em que ocorre a transição para a fase VSC, o parâmetro de ordem q_{vH} passa a ter o mesmo valor nos painéis (e) e (f). Como $m_{AF} = 0$, as energias livres são idênticas, como exibido nos painéis (b) e (c). Essa solução, com $q_{vH} \neq 0$ permanece correspondendo ao menor valor de energia livre até que o aumento de temperatura reduza q_{vH} até zero. Isso ocorre através de uma variação contínua desse parâmetro, caracterizando uma transição de segunda ordem, como mostrado no painel (f).

Em particular, a descrição das transições de fase acima levarão a pontos representados em uma linha vertical ($J/J_1 = 2$) no diagrama $T/|J_1|$ versus $J/|J_1|$ para $r = 0$, o qual é exibido na figura 4.3. De fato, para cada diagrama associado a um valor de r , é necessário obter as transições para vários valores de $J/|J_1|$ seguindo procedimento análogo ao descrito acima. É importante ressaltar que a figura C.1 não exibe valores dos parâmetros de ordem que correspondem a soluções apropriadas do modelo. Em particular, a solução apropriada para a energia livre - que corresponde ao menor valor de energia livre dentre todas as soluções possíveis - e para os parâmetros de ordem são mostrados na figura C.2.

APÊNDICE D – ASPECTOS COMPUTACIONAIS

A viabilidade computacional dos problemas abordados é um aspecto relevante na presente tese. Os problemas numéricos subjacentes aos modelos considerados foram resolvidos escrevendo algoritmos em linguagem Fortran 90. Três aspectos foram identificados como relevantes para o custo computacional: o tamanho dos clusters; o número de parâmetros autoconsistentes; e a presença de desordem. Com relação ao tamanho de clusters, é importante notar que um cluster com n_s sítios implica em $2^{n_s} \approx 10^6$ estados. Esse número de estados torna-se relevante quando se leva em consideração a necessidade de autoconsistência no cálculo das equações bem como o processo de integração. Outro aspecto relevante diz respeito ao número de parâmetros a serem obtidos. Para o estudo da rede kagome com desordem SK (seção 4.2), seis parâmetros foram obtidos (q , \bar{q} , m^{++} , m^{-+} , m^{+-} e m^{--}). A autoconsistência foi resolvida utilizando o método iterativo (ATKINSON, 1989) e aspectos envolvendo a convergência foram relevantes. Por exemplo, no regime de baixas temperaturas, a utilização de um método iterativo para os parâmetros autoconsistentes q e \bar{q} do modelo SK com clusters apresentou uma persistente convergência para a solução paramagnética, especialmente em baixas temperaturas ($T \ll J$). Esses problemas foram contornados utilizando uma abordagem com mistura de soluções, a qual consiste em atualizar o valor dos parâmetros autoconsistentes (q e \bar{q}) utilizando uma média ponderada dos valores da iteração atual e da anterior. Embora isso aumente o custo computacional, devido à lenta convergência, permite encontrar a solução autoconsistente VSC com mais facilidade. Finalmente, é importante notar que os efeitos de desordem nos problemas efetivos envolve a realização de integrais numéricas. Embora diferentes técnicas de integração tenham sido utilizadas durante a elaboração desta tese, a regra de Simpson (ATKINSON, 1989) mostrou-se suficiente para obtenção de resultados com a acurácia necessária dentro de um tempo computacional acessível. Em geral, a integração torna-se computacionalmente mais custosa nos regimes de baixas temperaturas, como consequência, principalmente, do comportamento dos parâmetros autoconsistentes.

Embora detalhes na programação podem fazer grande diferença no custo computacional, discutiremos a seguir estimativas para o custo computacional dos problemas abordados. Estas estimativas serão feitas considerando um notebook pessoal com processador Intel i7-7500U com velocidade de 2.70 GHz e memória RAM de 8 GB. Os cálculos mais simples envolvem os limites sem desordem, como obtido para a rede kagome de Ising (seção 4.2) e rede quadrada J_1 - J_2 (seção 4.1). Para exemplificar, estimamos que 1 hora de computação é suficiente para obter o diagrama de fases da figura 4.2. Incluir efeitos de desordem van Hemmen no modelo J_1 - J_2 eleva significativamente o custo computacional. Por exemplo, estimamos que cada diagrama de fase da figura 4.3 demanda 10 horas de computação. Os estudos da rede kagome com desordem SK e da rede checkerboard

com desordem vH e $n_s = 20$, foram os que demandaram maior custo computacional. No caso do modelo SK na rede kagome, embora o cluster tenha um tamanho intermediário ($n_s = 12$) o número de parâmetros autoconsistentes eleva significativamente o custo computacional. No modelo vH com $n_s = 20$, apenas um parâmetro autoconsistente é calculado mas o tamanho do cluster implica em um grande número de estados a serem considerados. Estimamos que 1000 horas de computação são necessários para obter os diagramas de fase (ver figuras 4.10, 5.1, 5.4 e 5.5) e termodinâmica (ver figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 5.3) para cada um desses sistemas.