

**FERROMAGNETISMO COM ANISOTROPIA NA  
APROXIMAÇÃO DE ACOPLAMENTO CONSTANTE**

**por Adolpho Hengeltraub\***

**\* Trabalho apresentado ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", UNICAMP, para obtenção do  
título de Doutor em Ciências.**

**Agosto de 1976.**

## Resumo

O estudo de propriedades termodinâmicas de um sistema ferromagnético de Heisenberg, com anisotropia uniaxial de  $\Gamma$ on individual, foi abordado por diversos autores, com técnicas de Funções de Green, além do emprego, mais simples, da aproximação de campo molecular. Esta última dá resultados insatisfatórios - pequeníssima variação das propriedades termodinâmicas para grandes variações na anisotropia - ao passo que diferentes desacoplamentos, para as Funções de Green, conduzem a resultados discordantes.

A aproximação de acoplamento constante, originalmente proposta para o caso particular de spin  $1/2$ , produz resultados - bastantes bons, especialmente para a temperatura crítica e calor específico (ordem de curto alcance). Neste trabalho é feita uma generalização da aproximação de acoplamento constante, para spin arbitrário e para tratar o termo adicional, anisotrópico, que é em seguida, empregada no cálculo das propriedades termodinâmicas de um sistema ferromagnético de spins  $1$ . Há indicações que - alguns resultados deste trabalho são melhores que os anteriormente obtidos com outras técnicas, especialmente as temperaturas críticas.

À memória de meu pai, Kalman Leib, e ao estímulo constante e  
paciente de minha mulher, Cleide, dedico este trabalho.

## Agradecimentos

Ao Prof. Nelson de Jesus Parada, orientador e amigo, pela supervisão liberal deste trabalho, meus agradecimentos. Eles também são devidos aos professores Luiz Guimarães Ferreira, Luiz Marco Brescansin e Silvio R.A. Salinas por muitas e valiosas discussões.

Às senhoritas Irani Rodrigues Valdo, Isis Maria D. Demario e Miriam Santos pelo dedicado trabalho de datilografia e ao Sr. Gilberto Feriani pelos excelentes gráficos, agradeço.

# INDICE

PREÂMBULO	1
CAPÍTULO 1 O MODELO DE HEISENBERG	
1.1 Origens do Modelo de Heisenberg	3
1.2 Fundamentação e Limite de Aplicabilidade do Modelo de Heisenberg.	10
CAPÍTULO 2 ANISOTROPIA DE YOSIDA. APROXIMAÇÕES PARA O MODELO DE HEISENBERG	
2.1 Introdução	16
2.2 Origem do Termo de Anisotropia de Yosida	17
2.3 Expansões a Altas Temperaturas	20
2.4 Expansões em Agrupamentos(clusters) a Altas Tempe	
2.5 O Método das Funções de Green	25
2.6 Teorias de Campo Efetivo	34
CAPÍTULO 3 A APROXIMAÇÃO DE ACOPLAMENTO CONSTANTE	
3.1 Introdução	45
3.2 Teoria Geral da Aproximação de Acoplamento Constante	47
3.3 Aproximação de Primeira Ordem	51
3.4 Ferromagneto com Anisotropia Uniaxial	62

## CAPÍTULO 4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

4.1	Introdução	71
4.2	Magnetização	71
4.3	Temperatura Crítica	79
4.4	Suscetibilidade Magnética	84
4.5	Parâmetro de Ordem de Curto Alcance e Energia de Anisotropia	91
4.6	Energia Interna e Calor Específico a Campo Nulo	93

	COMENTÁRIO FINAL	101
--	------------------	-----

### APÊNDICES

A.1	Ion $3d^5$	102
A.2	Campo Molecular de Oguchi	104
A.3	A Componente z do Spin Total é um Bom Número Quântico	105
A.4	Cálculos Referentes à Seção 3.2	107
A.5	Cálculos Referentes à Seção 3.3	111
A.6	Cálculos Referentes à Seção 3.4	124

	BIBLIOGRAFIA	137
--	--------------	-----

## P R E Â M B U L O

O objetivo básico deste trabalho é o cálculo de propriedades termodinâmicas de um ferromagneto de Heisenberg com anisotropia uniaxial de íon individual, no caso de  $N$  spins com  $S = 1$ . Tomou-se, como ponto de partida, o hamiltoniano de Heisenberg, (1.11)\*, com um termo de Yosida, [ 29 ]\*\*, representando a anisotropia. Não sendo possível calcular os autovalores exatos deste hamiltoniano, foi necessário escolher um método de aproximação, dentre os vários existentes. Alguns desses métodos já foram aplicados por diferentes autores, ao mesmo problema aqui discutido, conduzindo a soluções conflitantes. O caminho escolhido neste trabalho foi o de estender e modificar a aproximação devida a Kasteleijn e Kranendonk [74], por eles denominada de acoplamento constante. É um método de campo efetivo com sólida fundamentação em mecânica estatística quântica.

No Capítulo 1 é discutida a validade do uso do hamiltoniano de Heisenberg, enquanto que, formando o Capítulo 2, é feito um confronto entre as várias técnicas de aproximação disponíveis para tratar o problema do hamiltoniano de Heisenberg, incluindo-se, também, uma discussão a respeito da origem do termo

---

\* Os números entre parênteses referem-se a equações do texto.

\*\* Os números entre colchetes referem-se a citações bibliográficas.

de Yosida. No Capítulo 3 é desenvolvido o método de aproximação proposto e aplicado ao problema acima mencionado. Finalmente, no Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

1.1. Origens do Modelo de Heisenberg

O estado atual das teorias do magnetismo ordenado é descrito, clara e concisamente, por Keffer [ 1 ] em seu artigo "Spin Waves" no Handbuch der Physik :

"There is little doubt that ordered magnetic behavior is a natural consequence of the known laws of electrodynamics , together with the quantum statistics of certain many-atom systems. But the only computing machine which at present is capable of elucidating the consequences of these laws for a given magnetic material is sample of the material itself."

O trabalho de Weiss [ 2 ], publicado em 1907, é considerado como o marco inicial das teorias modernas do ferromagnetismo. Nesse trabalho Weiss procurou explicar, de maneira essencialmente fenomenológica, a propriedade que tem um ferromagneto de passar de um estado de magnetização nula para um no qual ela tem o seu valor de saturação mediante a aplicação de um campo magnético externo relativamente pequeno, isto sō acontecendo se a temperatura estiver abaixo de um valor crítico  $T_c$  denominado temperatura de Curie. Weiss postulou que um sólido ferromagnético é composto de um número grande de "micro-cristais" , cada um com uma magnetização espontânea ( não nula ) , mesmo na ausência de um campo externo. As direções das magnetizações nos diversos "micro-cristais" são distribuídas ao acaso, fazendo com que a magnetização resultante seja nula, quando não há um campo aplicado

ao sólido. Se, por outro lado, tal campo for aplicado ao sistema, os "micro-cristais" - denominados domínios, hoje em dia - acabam por orientar-se ao longo do campo externo de modo que, com pequenos valores deste, se obtêm a saturação da magnetização. Para explicar a origem da magnetização  $\vec{M}$  em um domínio, Weiss postulou a existência de um "campo molecular"  $\lambda\vec{M}$  ao qual estariam sujeitos os ímãs elementares que compõem um material ferromagnético. Assim, quando se aplica um campo externo  $\vec{H}$  cada ímã elementar fica sujeito ao campo  $\vec{H} + \lambda\vec{M}$ . Não explicou ele, entretanto, a origem desse campo molecular, limitando-se a atribuí-lo à presença dos ímãs elementares que compõem cada domínio. Anteriormente a Weiss, Langevin [ 3 ] havia apresentado um modelo para o paramagnetismo. Supondo que a distribuição de Boltzmann governa a orientação de cada dipolo magnético  $\vec{\mu}$ , de um sistema de N dipolos idênticos e não interagentes colocados em um campo externo  $\vec{H}$ , Langevin obteve a seguinte magnetização para o sistema :

$$M = N\mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) ; x = \frac{\mu H}{kT} , \quad (1.1)$$

sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura Kelvin do sistema. De acordo com Weiss, pode-se substituir H por  $H + \lambda M$  obtendo-se :

$$M = N\mu \left( \coth y - \frac{1}{y} \right) ; y = \frac{\mu(H + \lambda M)}{kT} ; \quad (1.2)$$

Para temperaturas elevadas (  $y \ll 1$  ) pode-se escrever, segundo Langevin :

$$\operatorname{cotgh} y - \frac{1}{y} \approx \frac{y}{3}, \quad (1.3)$$

que, substituído na equação (1.2), acarreta :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k} \frac{1}{T-T_c}; \quad T_c \equiv \frac{N\mu^2\lambda}{3k}, \quad (1.4)$$

sendo  $\chi \equiv M/H$  a suscetibilidade magnética, a qual torna-se infinita para  $T \approx T_c$ . Assim sendo, a teoria de Weiss prediz um ponto crítico : a temperatura  $T_c$  de Curie. Para temperaturas abaixo de  $T_c$  a aproximação (1.3) não é mais válida, devendo a magnetização ser obtida através de (1.2). Para isto, definem-se a magnetização  $\sigma$  e a temperatura  $\bar{t}$ , reduzidas :

$$\sigma \equiv \frac{M}{N\mu}; \quad \bar{t} = \frac{T}{T_c} \quad (1.5)$$

obtendo-se, no caso em que  $H = 0$ , de (1.2),

$$\sigma = \operatorname{cotgh} y - \frac{1}{y}; \quad \sigma = \frac{\bar{t}}{3} y. \quad (1.6)$$

Considerando-se  $t$  como um parâmetro, determina-se  $\sigma(\bar{t})$  pela interseção dos dois gráficos de  $\sigma$  obtidos de (1.6). O resultado é a curva indicada com  $S = \infty$  na Fig. 1.

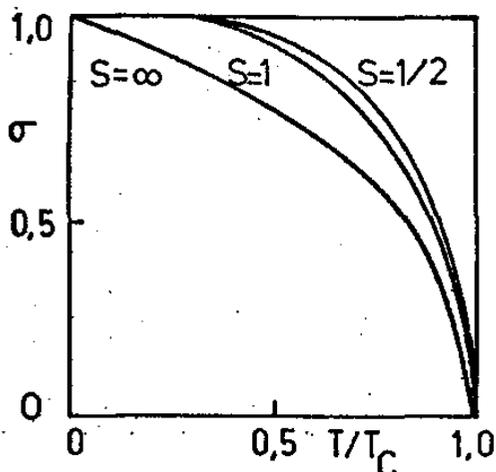


Fig.1.1 Magnetização reduzida,  $\sigma=M/N\mu$  em função de  $\bar{t}=T/T_c$ . A curva  $S=\infty$  é obtida com a teoria de Weiss.

A curva  $\sigma(\bar{t})$  é universal, já que não depende de  $\mu$ , e apresenta de maneira qualitativamente correta, a variação da magnetização com a temperatura [ 4 ]. Da equação (1.4), obtém-se que  $1/\chi$  varia linearmente com a temperatura, para  $T \sim T_c$ , o que é verificado, experimentalmente, para ferro, cobalto e níquel [ 4 ] .

O modelo de Weiss é, pois, excepcionalmente bom, já que acarreta uma descrição qualitativamente correta das principais características de um ferromagneto . Ele apresenta, porém, uma falha básica : não especifica a origem do campo molecular  $\lambda \vec{M}$ . Pior do que isto, a teoria clássica [ 5 ] dá o valor  $\lambda = 4\pi/3$ , ao passo que uma estimativa, a partir de  $\lambda = (3k/N\mu^2)T_c$ , dá  $\lambda \sim 7000$ , bastando para isso tomar  $N \sim 6 \times 10^{23}$  ímãs/mol,  $\mu \sim 10^{-20}$  erg/gauss e  $k \sim 1.4 \times 10^{-16}$  erg/K. Assim, o eletromagnetismo clássico não é capaz, por si só, de explicar a origem do campo de Weiss. Para complicar a situação mais ainda, em 1919, J.H. Van Leeuwen mostrou, em sua dissertação de doutoramento, (veja-se a Ref. 6 para maiores detalhes) que, quando se aplica a estatística de Boltzmann, tratando corretamente um sistema ( clássico ) dinâmico qualquer, resulta uma suscetibilidade magnética que é identicamente nula. Note-se que este resultado conflita com o de Langevin segundo o qual a suscetibilidade é  $\chi = N\mu^2/kT$ . A explicação está no fato de Langevin ter feito hipóteses, a respeito das possíveis orientações dos momentos magnéticos elementares, que não estão de acordo com os princípios das teorias clássicas (uma discussão muito clara deste ponto encontra-se na Seção 24 da Ref.6).

A situação do modelo de Weiss, na década de 20, era

quase insustentável quando, em 1928, Heisenberg [ 7 ] e, independentemente, Frenkel [ 8 ], publicaram suas teorias a respeito do ferromagnetismo. Heisenberg mostrou que a gênese do campo molecular de Weiss pode ser atribuída ao fenômeno essencialmente quântico de intercâmbio ou "exchange". Ele afirmou, em seu trabalho, que bastam a interação coulombiana e o princípio de exclusão de Pauli - que dá origem a termos de intercâmbio - para que sejam obtidos os mesmos efeitos que são produzidos pelo campo molecular. Baseando-se em trabalhos de Wigner, Hund e de Heitler e London [ 9 ], Heisenberg estudou um sistema de N átomos, cada um com um elétron de valência, dispostos em uma rede cristalina. Na aproximação de altas temperaturas, obteve [ 10 ] fórmulas semelhantes às de Weiss, com

$$\lambda \approx \frac{zJ}{2N\mu_B^2} \quad (1.7)$$

onde z é o número de primeiros vizinhos de cada átomo,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e

$$J \equiv J(k\ell) = \frac{1}{2} \int \psi_k^\alpha \psi_k^\beta \psi_\ell^\alpha \psi_\ell^\beta \left( \frac{2e^2}{r_{k\ell}} + \frac{2e^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{r_{\alpha k}} - \frac{e^2}{r_{\alpha\ell}} - \frac{e^2}{r_{\beta k}} - \frac{e^2}{r_{\beta\ell}} \right) d\tau_\alpha d\tau_\beta$$

o intercâmbio de Heitler-London para os "núcleos"  $\alpha$  e  $\beta$  com elétrons k e  $\ell$ . Com  $\lambda = 7000$  e  $z = 8$  a expressão (1.7) dá  $J \approx 0.1 \text{ eV}$ , o que não constitui um absurdo para interações coulombianas.

Heisenberg utilizou, como função de onda do cristal, produtos de funções de onda atômicas, as quais não são ortogonais entre si. Considerou que isto só introduziria erros em 2ª ordem, ao passo que o seu cálculo era em 1ª ordem de teoria de perturbação.

A etapa final, no sentido de completar o que hoje é denominado modelo de Heisenberg, é devida a Van Vleck [ 6 ]. O seu mérito está em ter reconhecido a aplicabilidade, a problemas de ferromagnetismo, do resultado de um teorema apresentado por Dirac. De fato, em 1929, Dirac [11] mostrou que a energia de intercâmbio de um sistema de N elétrons, que têm funções de onda individuais  $|\alpha_i\rangle$ , ortogonais, tem a forma

$$E_{in} = - \frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs} \langle 1 + \vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_s \rangle \quad (1.9)$$

sendo  $\vec{S}_r = (\hbar/2) \vec{\sigma}_r$ , o operador de spin de um elétron que está no estado orbital  $\underline{r}$ , e

$$V_{rs} = \langle x | V P_{rs} | x \rangle \quad (1.10)$$

o elemento de matriz do potencial V de interação entre os elétrons, multiplicado pelo operador  $P_{rs}$  que permuta as coordenadas orbitais  $\underline{r}$  e  $\underline{s}$  na função de onda  $|x\rangle = |\alpha_1^1\rangle |\alpha_2^2\rangle \dots |\alpha_N^N\rangle$ . Tomando  $V = e^2/r_{rs}$ , e lembrando que as funções de onda  $|\alpha_i\rangle$  são ortogonais, obtêm-se  $V_{rs} = J(rs)$ , sendo  $J(rs)$  dado por (1.8), para o caso de funções de onda ortogonais e quando não se leva em conta a interação eletrostática entre os "núcleos".

Desprezando o termo constante de  $E_{in}$ , em (1.9), pode-se obter o hamiltoniano

$$H_{in} = - 2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad , \quad (1.11)$$

se for feita a substituição  $\vec{\sigma}_i \rightarrow \vec{S}_i$  do operador de spin de um elétron pelo operador do spin total do íon que está na posição  $i$ , de acordo com Van Vleck [ 4 ]. O hamiltoniano (1.11) será referido como "hamiltoniano de Heisenberg", embora, a bem da justiça, ele deva ser denominado hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck.

Como observação final convém ressaltar que o modelo de Heisenberg, na forma em que está escrito em (1.11), foi obtido levando-se em conta apenas a interação de intercâmbio, de origem coulombiana, entre elétrons de átomos primeiros vizinhos. Quando alguma outra interação é importante é provável que a expressão do hamiltoniano deva ser mudada.

## 1.2. Fundamentação e Limite de Aplicabilidade do Modelo de Heisenberg

O modelo de Heisenberg tem sido usado, com grande sucesso, na determinação das propriedades de sistemas que apresentam comportamento magnético forte : ferro, antiferro e ferrimagnetismo [ 12, 13, 14 ]. Em geral, os bons resultados são obtidos com métodos de aproximação, tanto para o hamiltoniano como para a função de partição, que são relativamente elaborados, como será discutido no próximo capítulo.

Uma das limitações do modelo reside no fato dele estar baseado na hipótese de que os eletrons responsáveis pelo comportamento magnético estão ligados a átomos de uma rede cristalina. Há, entretanto, materiais em que o comportamento magnético é fortemente influenciado, e mesmo determinado, por eletrons itinerantes [ 15 ]. Neste caso, torna-se necessária a utilização de um modelo diferente [ 16 ].

É justificável, em princípio, a aplicação do modelo a isolantes ou a metais de terras raras [ 15 ]. Nestes últimos a influência dos eletrons de condução é pequena, pois o comportamento magnético é determinado basicamente por eletrons, localizados em orbitais atômicos 4f, que formam uma camada incompleta, havendo camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  mais externas, completas. Estas reduzem a influência dos eletrons itinerantes, em comparação com o caso semelhante dos metais do grupo de ferro, em que a camada incompleta é a mais externa. Nos metais de terras raras, entretanto, a interação spin-órbita é bastante forte - mais forte do que a influência do campo cristalino [ 17 ] - o que torna questionável a aplicabilidade pura e simples do hamiltoniano de Heisenberg [ 18 ].

Mesmo no âmbito restrito acima delineado, a aplicabilidade do modelo de Heisenberg foi duramente questionada. A razão básica estava na hipótese formulada por Heisenberg [ 7 ], de que a não ortogonalidade das funções de onda de elétrons de átomos magnéticos primeiros vizinhos podia ser desprezada. Ele não considerou potências maiores que a primeira da integral de sobreposição ( overlap ):

$$S = \int \psi_k^{\kappa} (1) \psi_{\lambda}^{\epsilon} (1) d\tau_1 \quad (1.12)$$

onde  $\psi_k^{\kappa}$  é a função de onda do elétron  $\kappa$  ligado ao núcleo  $k$ .

Slater [ 19 ], em 1930, argumentou que podia ser perigoso trabalhar com funções de onda não ortogonais para os  $n$  elétrons ( localizados ) de um cristal. Segundo ele fatores, que na aproximação de Heitler-London para a energia da molécula de hidrogênio são da forma  $1/(1 \pm S^2)$ , tomam nesse caso a forma  $1/[1 + nS^2 + \dots]$ . Concluiu então, que modelos baseados na aproximação de Heitler-London, desprezando-se termos devidos à não ortogonalidade das funções de onda eletrônicas, poderiam levar a graves erros, questionando, assim, a validade do modelo de Heisenberg.

Tentando verificar a veracidade ou não da afirmação de Slater, Inglis [ 20 ] estudou o que resolveu denominar de estados moleculares análogos ao ferromagnetismo : estados de energia mais baixa e de multiplicidade alta. Foi levado a este estudo pela dificuldade de tratar o problema de elétrons em um cristal e por pensar que, considerando moléculas com números crescentes de elétrons, poderia ter uma idéia do que deveria acontecer em um cristal. Estudou moléculas di, tri e tetra-atômicas, e concluiu que a influência de potências maiores que a primeira da integral de sobreposição de

funções de onda eletrônicas na expressão da energia eletrônica, cresce com o número de elétrons. Estava-se, portanto, após a publicação do trabalho de Inglis, em plena era da "catástrofe da não ortogonalidade", com opiniões e indícios apontando na direção da não validade do trabalho de Heisenberg [7] e da não aplicabilidade do hamiltoniano de Dirac (1.11) a problemas de ferromagnetismo, pois este havia sido obtido para elétrons com funções de onda ortogonais, o que não é verificado para elétrons ligados a átomos diferentes.

O modelo de Heisenberg foi reabilitado, em 1936, por Van Vleck [2]. Por razões análogas às de Inglis, ele não fez cálculos rigorosos, mas estimativas, que o levaram a concluir que, quando a não ortogonalidade das funções de onda eletrônicas é levada em conta, a energia eletrônica passa a ser igual a que havia sido calculada, desprezando-se potências maiores que a primeira da integral de sobreposição, multiplicada por um fator que é  $(1+3S^2+\dots)$  no caso de uma cadeia atômica linear, e  $[1+(2z-1)S^2+\dots]$ , em configurações tridimensionais, sendo  $z$  o número de primeiros vizinhos. Em nenhum caso, entretanto, obteve ele uma expressão do tipo  $[1+nS^2+\dots]$ , prevista por Slater.

Apesar das indicações obtidas por Van Vleck, faltava ainda uma prova rigorosa da validade do modelo de Heisenberg. Em 1952, Slater [22], na Conferência de Washington sobre Magnetismo, realizada na Universidade de Maryland, fez uma nova análise crítica, concluindo que não havia justificativa ampla para o modelo. Propôs que se fizesse uma teoria de bandas de energia usando funções de onda determinantis - determinantes de Slater - formadas a partir de funções de onda ortogonais de um elétron. Curiosamente, no mesmo ano da publicação do trabalho de Slater, foi realiza

da por Carr [ 23 ] uma análise do problema do magnetismo em um sistema de  $n$  átomos, cada um tendo um elétron em uma camada incompleta. Usou, como função de onda  $\psi$ , um determinante de Slater formado por funções de onda de um elétron,  $\phi_i(\vec{x}_i)\xi_i$  onde  $\xi_i$  é a parte de spin. Calculou a energia média

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1.13)$$

com

$$H = W - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.14)$$

sendo  $W$  a energia eletrostática dos núcleos,  $V_i$  a energia coulombiana do elétron  $i$  no campo dos núcleos e  $e^2/r_{ij}$  a energia de interação coulombiana dos elétrons  $i$  e  $j$ . Mostrou ele que

$$E = E_0 - \sum_{j>i} J_{ij} \langle P_{ji}^{ij} \rangle + \sum_{k>j>i} [ J_{jki}^{ijk} \langle P_{jki}^{ijk} \rangle + J_{kij}^{ijk} \langle P_{kij}^{ijk} \rangle ] + R \quad (1.15)$$

onde  $J_{ij}$  e  $J_{jki}^{ijk}$  são integrais de intercâmbio a dois e três corpos, respectivamente, e  $\langle P_{ji}^{ij} \rangle$  e  $\langle P_{jki}^{ijk} \rangle$  os valores médios dos operadores que permutam dois e três corpos respectivamente. Mostrou ainda que, para se desprezar  $R$ , é suficiente ter

$$p S_{ab} < 1, \quad (1.16)$$

sendo  $p$  igual ao número de funções de onda vizinhas que têm integral de intercâmbio não nula com  $\phi_a$ , e

$$S_{ab} = \int \phi_a^* \phi_b d\tau . \quad (1.17)$$

Para que as integrais de intercâmbio a três corpos possam ser desprezadas, concluiu Carr, que uma relação análoga a (1.16) deve ser satisfeita, com a diferença de que  $p$ , nesse caso, deve ser o número de funções de onda que têm integral de sobreposição não nula simultaneamente com  $\phi_a$  e  $\phi_b$  e que têm o mesmo spin. Carr tomou de acordo com Dirac [ 11 ],

$$P_{ji}^{ij} = \frac{1}{2} + 2\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

obtendo - na aproximação até exchange a dois corpos -

$$E = E_0 - \sum_{j>i} J_{ij} \left( \frac{1}{2} + 2 \langle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \rangle \right) , \quad (1.18)$$

que corresponde à energia obtida a partir do hamiltoniano de Dirac, a menos dos termos constantes  $E_0$  e  $\frac{1}{2} \sum_{j>i} J_{ij}$ . Carr afirmou que a sua prova é válida para o caso em que há mais de um elétron na camada incompleta de cada átomo e para o caso em que  $\psi$  é uma combinação linear de determinantes de Slater. O mesmo problema foi retomado por Nesbet [ 24 ], em 1958, que calculou a energia de um cristal, com átomos ou ions que têm camadas incompletas, na aproximação Hartree-Fock e analisou a parte da energia dependente dos spins usando técnicas de operadores de projeção desenvolvidos por Löwdin. Ele obteve, portanto, o hamiltoniano de Heisenberg, para o

primeiro caso acima, a partir de primeiros princípios. Finalmente Mullin, em 1964, usando técnicas de expansões em "clusters" para a energia dada em (1.13), mas com  $\psi$  dada por uma combinação linear de determinantes de Slater, mostrou que o modelo de Heisenberg também vale no último caso acima, [ 25 ]

Independentemente dos trabalhos já citados, Arai [ 26 ], expandindo a energia média (1.13) em termos de representações do grupo de permutações, obteve uma série, cujo primeiro termo é o hamiltoniano de Heisenberg. Sendo  $\psi$  que cada coeficiente da série é determinado univocamente e é limitado. Enfatizou ainda que o uso de orbitais não ortogonais não leva a catástrofe da não ortogonalidade. Também Mizuno e Izuyama [ 27 ] concluíram que não há ocorrência da catástrofe no modelo de Heitler-London para um sistema de N partículas com spin, mostrando que as matrizes densidade reduzidas, a um e a dois corpos, escritas em termos de orbitais não ortogonais, são finitas e bem definidas.

Finalmente, convém enfatizar que todas as demonstrações de validade do hamiltoniano de Heisenberg, (1.11) são baseadas em cálculos de valores médios quânticos da energia, do tipo (1.13) onde o hamiltoniano H contém apenas interações coulombianas, de elétrons localizados. Se porém há outras interações que, em certos casos, são importantes - como acontece com a interação spin-órbita nos metais de terras raras - é de se esperar [ 18 ] que não se conserve mais a forma simples (1.11), válida para as interações coulombianas.

ANISOTROPIA DE YOSIDA. APROXIMAÇÕES PARA O MODELO DE HEISENBERG.

2.1 Introdução

Neste Capítulo é feita, em primeiro lugar, uma breve discussão da origem do termo de Yosida, o qual descreve a anisotropia uniaxial de ion individual. Em seguida, uma vez estabelecida a aplicabilidade do modelo de Heisenberg à descrição de sistemas ferromagnéticos de spins localizados, é apresentada uma resenha dos métodos de aproximação que têm sido aplicados ao modelo. Existem, basicamente, cinco destes métodos dos quais quatro são aqui analisados sucintamente, a saber :

- as expansões ( da função de partição ) a altas temperaturas;
- as expansões em agrupamentos ( clusters ) a altas temperaturas da energia livre;
- o método das funções de Green, e
- as teorias de campo efetivo.

O quinto método é o da teoria de ondas de spin - válida apenas a baixas temperaturas [ 1 ] - que não é aqui analisado já que o interesse central neste trabalho consiste na determinação da temperatura de transição, da suscetibilidade e do calor específico a altas temperaturas.

No fim de cada Seção dedicada a um dos métodos de aproximação, e sempre que for cabível, são analisados resultados obtidos, por diversos autores, para as propriedades termodinâmicas de um ferromagneto de Heisenberg com anisotropia uniaxial

de ion individual descrita por um termo de Yosida.

## 2.2 Origem do Termo de Anisotropia de Yosida

Em 1951, Gorter e colaboradores [ 28 ] observaram o fenômeno de spin-flop em mono-cristais antiferromagnéticos de  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com campo crítico da ordem de 7000 Oerstedes. Tentando explicar o comportamento das suscetibilidades paralela e perpendicular em função do campo magnético externo, Yosida [ 29 ] as calculou a partir do hamiltoniano.

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B h \sum_i S_i^z - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (2.1)$$

sendo o  $g$  o fator giromagnético,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $\vec{h}$  o campo magnético aplicado na direção  $z$ . Foi a primeira vez que se considerou, adicionados ao hamiltoniano de Heisenberg, termos de anisotropia uniaxial de ion individual do tipo

$$H_y = -D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (2.2)$$

Yosida introduziu estes termos por que Nagamiya [ 30 ] havia mostrado que só é possível explicar certos valores da suscetibilidade magnética se existir anisotropia no sistema magnético. Os seus cálculos foram inspirados no  $\text{Mn F}_2$  que tem a estrutura da rutila, com os íons de manganês formando uma rede cristalina de corpo centrado, e cada ion  $\text{Mn}^{2+}$  cercado por seis íons  $\text{F}^-$ . A interação de cada  $\text{Mn}^{2+}$  com o campo cristalino e a interação spin-órbita foram

consideradas passíveis de serem descritas pelo hamiltoniano de ion individual

$$H_{ij} = -D_z S_z^2 - D_\xi S_\xi^2 - D_n S_n^2 + A (S_1^4 + S_2^4 + S_3^4) \quad (2.3)$$

no qual aparecem as constantes D e A, as componentes  $S_z$ ,  $S_\xi$  e  $S_n$  do operador de spin  $\vec{S}$  segundo eixos ortorrômnicos, e  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  as componentes do spin ao longo de eixos cúbicos. Os termos quadráticos foram atribuídos à ação da interação spin-órbita e do campo cristalino ortorrômnico, e, os termos restantes, à parte cúbica do campo cristalino. Argumentando que, sendo o  $MnF_2$  um cristal de simetria tetragonal, a parte dominante em  $H_{ij}$  é formada pelos termos quadráticos, e que os eixos  $\xi$  e  $n$  têm direções diferentes para os dois ions  $Mn^{2+}$  de cada célula primitiva, decidiu ele reter apenas o primeiro termo,  $-D(S_z)^2$ , de modo a manter a simetria tetragonal do cristal. (Veja-se o Apêndice 1 para uma discussão deste ponto). Desta maneira, Yosida chegou à expressão (2.2) para a energia total devida à anisotropia em cada ion, a qual deve ser somada ao hamiltoniano, isotrópico, de Heisenberg (1.11) e ao hamiltoniano de Zeeman, para se obter o hamiltoniano (2.1). A partir deste, conseguiu ele calcular a suscetibilidade magnética, a altas temperaturas, expandindo a função de partição em potências de  $\beta = 1/kT$ , até o termo em  $\beta^2$ :

$$Z = \text{Tr} [\exp(-\beta H)] \approx \text{Tr} \left[ 1 - \beta H + \frac{1}{2} \beta^2 H^2 \right]. \quad (2.4)$$

Utilizou fórmulas deduzidas por Van Vleck [31] para traços de operadores de momento angular. Sendo a aproximação contida em (2.4) grosseira, os resultados obtidos são apenas qualitativos.

A temperatura de transição, na qual a suscetibilidade magnética diverge, é igual à obtida com a aproximação do campo molecular. (Veja-se a Seção 2.6.1). Os valores calculados para a diferença entre as suscetibilidades paralela e perpendicular,  $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ , não concordam com os obtidos experimentalmente, sendo que a diferença só não é nula quando  $D \neq 0$ .

Um ano mais tarde, Kubo [ 32 ] também utilizou o hamiltoniano ( 2.1 ) no estudo de ondas de spin em antiferromagnetos a temperaturas um pouco acima de 0K. A anisotropia foi introduzida com o objetivo de estudar as suscetibilidades paralela e perpendicular, no caso simples de duas sub-redes, como já haviam feito Yosida e Nagamiya a altas temperaturas. Entretanto, Kubo verificou que a anisotropia era nesse caso essencial, pelo menos na aproximação em que, no hamiltoniano, são levados em conta apenas produtos de até dois operadores de bosons, os quais são introduzidos quando se escreve os operadores de spin segundo expressões propostas por Holstein e Primakoff [ 33 ]. Nesta aproximação, quando se faz  $D \rightarrow 0$ , a magnetização das sub-redes,  $M_s$ , e a suscetibilidade magnética paralela,  $\chi_{||}$ , divergem a  $T = 0K$ . Para temperaturas não nulas,  $M_s$  e  $\chi_{||}$  divergem para redes uni e bidimensionais. Se  $D \neq 0$ , mesmo com  $|D| \ll |J|$ , essas grandezas permanecem finitas. Pára ainda, entretanto, a dúvida se a presença da anisotropia é essencial, ou se ela apenas remenda os buracos produzidos pelas aproximações feitas.

Ao que parece foi Narath [ 34 ] quem, pela primeira vez, estudou um ferromagneto com anisotropia uniaxial. O seu trabalho é comentado na Seção 2.5, dedicada ao método das funções de Green. Há, na realidade, um grande número de trabalhos, de diferentes autores, nos quais são calculadas propriedades termodi

nâmicas de ferro e antiferromagnetos com anisotropia uniaxial, descritos por um hamiltoniano como ( 2.1 ). Em cada uma das próximas Seções deste Capítulo será feita uma resenha de trabalhos em que são estudados os sistemas assim descritos, sendo o método de aproximação exposto no início da respectiva Seção.

### 2.3 Expansões a Altas Temperaturas

A expansão da função de partição em série de potências de  $1/T$  foi proposta por Kramers e aplicada por Opechowski [35]. Para altas temperaturas, com

$$kT > |J| ,$$

mas com  $\mu h/kT$  arbitrário, Opechowski calculou algumas propriedades termodinâmicas de um ferromagneto de Heisenberg, de spin  $1/2$ , na presença de um campo externo  $\vec{h}$  na direção  $z$ . Tomou o hamiltoniano do sistema igual a (2.1), com  $D = 0$ . Definiu

$$\epsilon_0 = - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

$$\epsilon_H = - a \sum_i S_i^z \quad ; \quad a \equiv \mu_B \frac{h}{J}$$

$$\bar{P} = \frac{\text{Tr}[P \exp(-\epsilon_H/T)]}{\text{Tr}[\exp(-\epsilon_H/T)]}$$

$$\exp(-NG/T) \equiv \overline{\exp(-\epsilon_0/T)}$$

onde  $T$  representa, na verdade,  $kT/J$ .

Propondo a expansão

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} A_n / T^{n-1}$$

obteve a seguinte expressão para a energia livre por spin

$$\frac{F}{J} = -\frac{T}{N} \ln \text{Tr} [\exp(-\epsilon_H/T)] + \sum_{n=1}^{\infty} A_n/T^{n-1}$$

onde  $A_n$  é o coeficiente de  $N$  na expressão  $(-1)^{n+1} \bar{\epsilon}_0^n/n!$ ,  $n=1,2,\dots$ . A dificuldade do método, entretanto, está no cálculo dos  $\bar{\epsilon}_0^n$ . Tem-se:

$$\bar{\epsilon}_0^1 = -\frac{1}{2} N z \tau^2$$

$$\bar{\epsilon}_0^2 = \frac{1}{4} N z [3 + 4(z-1)\tau^2 + (1-4z)\tau^4] + \frac{1}{4} (Nz)^2 \tau^4,$$

$$\tau \equiv \text{tgh}(a/T),$$

onde  $z$  é o número de primeiros vizinhos. A partir daí obtém-se:

$$A_1 = -\frac{1}{2} z\tau; \quad A_2 = -\frac{1}{8} z [3 + 4(z-1)\tau^2 + (1-4z)\tau^4],$$

os quais, juntamente com a expressão exata

$$\text{Tr} [\exp(-\epsilon_H/T)] = [2 \cosh(a/T)]^N,$$

permitem o cálculo da magnetização obtida por Heisenberg [7]. Calculando, adicionalmente,  $\bar{\epsilon}_0^3$  e  $\bar{\epsilon}_0^4$ , determinou Opechowski,  $A_3$  e  $A_4$  e a energia livre  $F$  e, a partir desta última, a suscetibilidade magnética,  $\chi$ , para estruturas hcp e fcc, obtendo:

$$T\chi \equiv T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial a^2} \right|_{a=0} = 1 + \frac{6}{T} + \frac{30}{T^2} + \frac{138}{T^3} + \frac{1193}{2T^4} \quad (2.5)$$

Definindo a temperatura de Curie,  $T_c$ , como o valor de  $T$  que anula  $1/T\chi$ , obteve, nas diversas ordens de aproximação:

$$T_c^{(1)} = 6; \quad T_c^{(2)} = 4,7; \quad T_c^{(3)} = 4,3, \quad (2.6)$$

definindo-se  $T_c^{(i)}$  como a temperatura de Curie na aproximação que inclui termos até  $1/T^i$ . Opechowski não encontrou, entretanto, um

valor real e positivo para  $T_C^{(4)}$ . Van Vleck, aparentemente inconformado com este resultado inesperado, refêz os cálculos, juntamente com P.R. Weiss. Encontraram um erro no termo  $1/T^4$  apresentado em (2.5), que foi modificado para  $2365/4T^4$ . Mesmo assim, continuou não havendo uma temperatura de Curie na aproximação de 4ª ordem [36]. Este fato levou Van Vleck [4] a afirmar que o método de expansão em série a altas temperaturas não tinha um futuro promissor. Zehler [37], entretanto, onze anos mais tarde, retomou o problema e verificou que Van Vleck e P.R. Weiss também haviam errado! O termo de 4ª ordem é realmente  $2445/4T^4$ . Com este termo correto obteve:

$$T_C^{(1)} = 6 ; \quad T_C^{(2)} = 4,73 ; \quad T_C^{(3)} = 4,26 ; \quad T_C^{(4)} = 4,25 \quad (2.7)$$

esclarecendo assim o aparente mistério que envolvia os cálculos de Opechowski.

Brown e Luttinger [38] empregaram o método de expansão a altas temperaturas, expandindo a suscetibilidade magnética em série de potências de  $t \equiv kT/J$ , para spin  $S$ , qualquer:

$$\chi = g^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3Jt} \sum_{n=0}^{\infty} a_n / t^n \quad (2.8)$$

com

$$a_n = - \frac{3}{S(S+1)} \left[ \frac{d^2 A_n}{d\lambda^2} \right]_{h=0} ; \quad \lambda_0 = \frac{g\mu_B h}{Jt} , \quad (2.9)$$

onde foi utilizada a mesma notação anterior. Os cinco primeiros coeficientes,  $a_0, a_1, \dots, a_4$ , foram calculados para redes bidimensionais e para redes sc, bcc e fcc. De posse da expressão da suscetibilidade até 4ª ordem (termo  $a_4/t^4$ ), as temperaturas de transição foram calculadas para ferromagnetos com spins de 1/2 até 3, para todas as redes mencionadas. Para antiferromagnetos não foi

possível, entretanto, obter as temperaturas de transição, pois, nesse caso, a suscetibilidade tem um máximo finito na temperatura de transição e diferentes critérios utilizados para a localização do máximo conduzem a diferentes valores para a temperatura crítica.

Brown [39] calculou o coeficiente  $a_5$  de (2.8), melhorando a convergência, exceto nas redes bidimensionais.

Os coeficientes até  $a_6$ , inclusive, foram calculados por Rushbrooke e Wood [40], para diversas redes uni, bi e tridimensionais e para spins de 1/2 até 3. Calcularam as temperaturas críticas para os diversos casos e os seus resultados são considerados padrão, exceto para spin 1/2. Para este caso, há um trabalho, em 1967, de Baker Gilbert, Eve e Rushbrooke [41], os quais calcularam os 9, e, em alguns casos, os 10 primeiros coeficientes da série da suscetibilidade e do calor específico. Ajustaram, também, o expoente crítico da suscetibilidade

$$\frac{kT}{N\mu^2} \chi = \frac{1,10}{(1 - T_c/T)^{1,43}}, \quad T \geq T_c \quad (2.10)$$

O método de expansão em série a altas temperaturas é, em princípio, o mais preciso dos métodos de aproximação que foram desenvolvidos para calcular propriedades termodinâmicas de sistemas descritos pelo hamiltoniano de Heisenberg. Há, porém, grandes dificuldades envolvidas no emprego deste método. Uma delas é a convergência lenta, oscilatória, das temperaturas críticas. Assim, por exemplo, para redes sc com spin 1, a temperatura crítica, nas diversas ordens de aproximação, é dada na Ref. [40], por

$$T_c^{(1)} = 8,0 ; \quad T_c^{(2)} = 5,1547 ; \quad T_c^{(3)} = 5,9316 ; \quad T_c^{(4)} = 5,3631 ;$$

$$T_C^{(5)} = 5,6814 \quad ; \quad T_C^{(6)} = 5,1856 \quad ,$$

com a notação utilizada na relação (2.6). Apesar do grande desenvolvimento das técnicas de cálculo empregadas, a parte computacional exige um enorme dispêndio de trabalho e de tempo. A publicação de autoria de Baker, Gilbert, Eve e Rushbrooke [41] representa a síntese do esforço concentrado, durante um período de três anos, de pessoas com muita experiência no uso de técnicas computacionais. Um trabalho deste fôlego só se justifica quando é voltado a problemas de amplo campo de interesse.

## 2.4 Expansões em Agrupamentos (clusters) a Altas Temperaturas

A expansão da função de partição em agrupamentos ("clusters") de duas ou mais partículas, a altas temperaturas, foi obtida por Strieb, Callen e Horowitz [42]. O objetivo que estes autores tinham em vista era o de tratar perturbativamente o hamiltoniano de Heisenberg, expandindo a energia livre em agrupamentos ligados ("linked-clusters"), de modo a obter aproximações em agrupamentos de duas ou três partículas, semelhantes às que são discutidas na Seção 2.6 e no Capítulo 3, sem introdução de hipóteses ad hoc, tais como campos moleculares. Trataram os autores perturbativamente o hamiltoniano de Heisenberg com campo externo  $\vec{h}$  na direção  $z$ :

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j - g\mu_B h \sum_i S_i^z, \quad (2.11)$$

escrevendo

$$H = H_0 + V$$

$$H = E_0 + L \sum_i \sigma_i$$

$$E_0 = -g\mu_B h N \bar{S} - J_0 \bar{S}^2 N; \quad L = g\mu_B h + 2J_0 \bar{S}; \quad J_0 \equiv \sum_i J_{ij}$$

$$\sigma_i \equiv \bar{S} - S_i^z$$

$$V = -2 \sum_{i,j} J_{ij} [\sigma_i \sigma_j + \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j - S_i^z S_j^z],$$

onde  $N$  é o número de spins e  $\bar{S}$  é um parâmetro determinado por minimização da energia livre, e definiram a energia livre perturbativa,  $F'$ ,

$$-BF' \equiv -(\beta F - \beta F_0)$$

com

$$-\beta F = \ln \text{Tr} \exp(-\beta H) ; \quad -\beta F_0 = \ln \text{Tr} \exp(-\beta H_0) .$$

Da comutação de  $H_0$  e  $V$  obtiveram

$$-\beta F' = \ln \text{Tr} [\rho_0 \exp(-\beta V)] ; \quad \rho_0 = \frac{\exp(-\beta H_0)}{\text{Tr}[\exp(-\beta H_0)]}$$

Em seguida,  $-\beta F'$  foi expandida em série de agrupamentos ligados ("linked clusters"). Na aproximação de agrupamentos de 2 spins - considerando apenas a interação de intercâmbio entre primeiros vizinhos - obtiveram os mesmos resultados que se obtêm com a aproximação de acoplamento constante (Capítulo 3), para spin 1/2. Calcularam, ainda, o caso da aproximação de agrupamentos de três spins, mas as temperaturas críticas obtidas nesta ordem de aproximação são mais altas que as calculadas na aproximação anterior (agrupamentos de duas partículas), quando, na verdade, deveriam ser ainda mais baixas, se comparadas com as temperaturas críticas obtidas por Rushbrooke e Wood [40]. É possível que os resultados, que eventualmente venham a ser obtidos, para a temperatura crítica, com agrupamentos de número crescente de spins oscilem assintoticamente em torno de um dado valor limite, mas o que sabe, com segurança, é que os resultados em 3ª ordem são piores que os obtidos em 2ª ordem. Deve-se ressaltar, porém, que os cálculos envolvidos neste método de aproximação são extremamente elaborados.

Callen e Callen [43] estenderam o método anterior para incluir interações entre segundos vizinhos, na aproximação de agrupamentos de duas partículas, com o objetivo de explicar algumas propriedades dos compostos  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$  e  $\text{EuTe}$ , o que fizeram com sucesso. Nesse trabalho foram desenvolvidos cálculos detalhados para spin qualquer, o que levou os autores a

afirmar que haviam generalizado a aproximação de acoplamento constante.

Callen e Callen [44], novamente, propuseram uma extensão da aproximação de agrupamentos de duas partículas, para o caso de antiferromagnetos, com apenas duas sub-redes, de spin 1/2. Mesmo calculando com interações entre primeiros e segundos vizinhos, as temperaturas críticas (de Néel) diferem apenas de cerca de 10% das obtidas com a aproximação do campo molecular de Weiss (Seção 2.6.1). Verificaram, os autores, a existência de um anti-ponto de Néel, espúrio, (uma outra temperatura de transição, mais baixa), que não deve existir, para que a entropia não viole a 3ª lei da termodinâmica.

## 2.5 O Método das Funções de Green

A discussão de propriedades termodinâmicas de sistemas descritos pelo hamiltoniano de Heisenberg também tem sido feita através do emprego de funções de Green a dois tempos e dependentes da temperatura (FG). Esta é a única sistemática que, em princípio, não tem restrições de validade, sendo aplicável a altas, médias e baixas temperaturas. Há, entretanto, dificuldades no cálculo das FG, o qual só se torna exequível quando certas hipóteses (desacoplamentos) ad hoc são feitas, substituindo-se FG complicadas por outras mais simples. Não há nenhum critério geral que discipline essas substituições, ao passo que os resultados dependem drasticamente delas.

As FG normalmente empregadas, no estudo de propriedades de sistemas que apresentam magnetismo forte, são as FG retardada,  $G_r$ , e avançada,  $G_a$ , definidas [45] como

$$G_r(t, t') \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_r \equiv -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (2.12a)$$

$$G_a(t, t') \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_a \equiv i\theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (2.12b)$$

sendo  $A(t)$  e  $B(t')$  dois operadores na representação de Heisenberg

$$A(t) \equiv e^{iHt} A e^{-iHt} \quad , \quad (2.18)$$

A um operador na representação de Schrödinger, e  $H$  o hamiltoniano do sistema. Na definição das FG aparecem as médias estatísticas

$$\langle A \rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr} [A \exp(-\beta H)] \quad ,$$

com

$$Z = \text{Tr} [\exp(-\beta H)] \quad ; \quad \beta = 1/kT \quad ,$$

e a função de Heaviside

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{se } t > 0 \\ 0, & \text{se } t < 0 \end{cases} \quad .$$

Partindo da equação de movimento de um operador na representação de Heisenberg

$$i \frac{dA(t)}{dt} = [A(t), H] \equiv A(t)H - HA(t) \quad , \quad (2.13)$$

verifica-se que as FG, retardada e avançada, satisfazem a equação diferencial

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \delta(t-t') \langle [A(t); B(t')] \rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle \quad (2.14)$$

Esta equação mostra que a determinação de uma FG a dois operadores envolve o conhecimento de uma FG a mais de dois operadores: o último termo do lado direito dá relação (2.14). Em geral, a equação diferencial para uma FG com  $m$  operadores contém FG com mais do que  $m$  operadores. Resulta disto que, quando se pretende calcular uma FG, a partir da equação diferencial que

se obtêm aplicando a relação (2.13) à FG, obtêm-se uma sucessão infinita de equações diferenciais acopladas. Para ilustrar as implicações deste fato na aplicação do método de FG a problemas de magnetismo forte, pode-se tomar, como exemplo, a publicação de Tahir-Khelli e ter Haar [46]. Eles estudaram as propriedades de um sistema ferromagnético de spins  $S$  localizados em uma rede cristalina, com um campo magnético  $\vec{h}$  na direção  $z$ , supondo o hamiltoniano do sistema dado por (2.11). Eles escolheram

$$A(t) = S_g^+(t) = e^{iHt} S_g^+ e^{-iHt} ; S_g^+ \equiv S_g^x \pm i S_g^y ,$$

onde  $\vec{S}_g \equiv (S_g^x, S_g^y, S_g^z)$  é o operador de spin localizado na posição  $g$  da rede cristalina. Definiram a FG

$$G_{ge}(t, t') \equiv \langle\langle S_g^+(t); B_e(t') \rangle\rangle ,$$

deixando para especificar  $B_e(t')$  numa fase mais adiantada dos cálculos. Reescrevendo o hamiltoniano (2.11) na forma

$$H = - 2 \sum_{i,j} J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^z S_j^z) - \mu_B h \sum_i S_i^z ,$$

pode-se verificar [47] que calculada a transformada de Fourier da equação (2.14), obtêm-se

$$(E - \mu_B h) G_{ge}(E) = \frac{1}{2\pi} \langle [S_g^+, B_e] \rangle - 4 \sum_j J_{jg} [G_{gje}(E) - G_{jge}(E)] , \quad (2.15)$$

onde, por definição,

$$G_{gje}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle S_g^z(0) S_j^+(0); B_e(t) \rangle\rangle e^{iEt} dt \quad (2.16)$$

Vê-se claramente, em (2.15) e (2.16), que a equação para a FG a dois operadores,  $G_{ge}(E)$ , envolve FG a mais de dois operadores,  $G_{gje}$  e  $G_{jge}$ . Para resolver a equação (2.15) Tahir-Khelli e ter Haar propuseram a seguinte substituição

$$\langle\langle S_g^z S_j^+; B_e \rangle\rangle_E \xrightarrow{g \neq j} \langle S_g^z \rangle \langle\langle S_j^+; B_e \rangle\rangle_E = \langle S^z \rangle \langle\langle S_j^+; B_e \rangle\rangle_E \quad (2.17)$$

admitindo, adicionalmente, que o valor médio estatístico  $\langle S_g^z \rangle$  não depende da particular posição  $g$  da rede. Efetuando-se a substituição (2.17) em (2.15), resulta:

$$(E - \mu_B h - 4J_0 \langle S^z \rangle) G_{ge}(E) = \frac{1}{2\pi} \langle [S_g^+, B_e] \rangle - 4 \langle S^z \rangle \sum_j J_{jg} G_{je}(E) \quad (2.18)$$

com

$$J_0 = \sum_j J_{jg}$$

A equação acima não envolve FG a mais de dois operadores, o que significa que não existe mais uma sucessão infinita de equações acopladas. As substituições que, como (2.17), permitem desacoplar as equações, dão-se o nome de desacoplamentos ("decouplings"). O desacoplamento contido em (2.17) é conhecido como Random Phase Approximation (RPA). A equação (2.18), obtida através do desacoplamento RPA, pode ser resolvida [50], após uma escolha conveniente de  $B_e$ , obtendo-se, como consequência, as funções termodinâmicas desejadas.

A situação, que acaba de ser descrita, é típica. Todos os cálculos com FG envolvem um desacoplamento que influi drasticamente na qualidade dos resultados. Assim, Bogolyubov e Tyablikov [48] (spin 1/2) e Tahir-Khelli e ter Haar [46] (spin qualquer), empregando desacoplamentos RPA, obtiveram resultados apenas razoáveis para a magnetização a baixas temperaturas, quando comparados com os resultados rigorosos de Dyson [49] obtidos através de cálculos da interação de ondas de spin. Por outro lado, esses mesmos autores calcularam temperaturas de transição bastante boas, bem próximas às de Brown e Luttinger [38], obtidas com expansões a altas temperaturas. Callen [51], com um desacoplamento mais elaborado, que visava melhores resultados tanto a altas, como a baixas

temperaturas, obteve bons resultados para a magnetização a baixas temperaturas apenas para spins maiores ou iguais a 1. Para  $S = 1/2$  o resultado obtido é ainda pior que o de Bogolyubov e Tyablikov [48]. Para a temperatura de transição obteve ele valores altos demais, para qualquer spin. Dembinski [52], objetivando melhorar os resultados para  $S = 1/2$ , propôs um outro desacoplamento que produziu uma boa magnetização a baixas temperaturas e uma temperatura de transição igual à obtida com RPA, mas apenas para  $S = 1/2$ . Coutinho e Fittipaldi [53] estudaram dois acoplamentos diferentes chegando a obter, no trabalho mais recente, e para spin  $1/2$ , bons resultados para a temperatura de transição e para a magnetização a baixas temperaturas, mas as energias re-normalizadas das ondas de spin não apresentaram o comportamento correto a baixas temperaturas [54].

O panorama acima evidencia que o método das FG apresenta ainda problemas técnicos fundamentais, já que nenhuma das inúmeras tentativas realizadas produziu um desacoplamento único, em 1ª ordem, que permitisse obter bons resultados para qualquer spin e para qualquer temperatura. Existem também, desacoplamentos feitos em 2ª ordem [55]. Destes, o de Cooke e Gersch [13], válido para spin arbitrário, produz bons resultados para  $S = 1/2$ , com temperaturas de transição com precisão comparável às de Rushbrooke e Wood [40]. Os cálculos, porém, são extremamente elaborados.

Há um número relativamente grande de publicações em que o método das FG é aplicado a ferromagnetos com anisotropia uniaxial, descritos pelo hamiltoniano (2.1). Aparentemente, o primeiro autor a fazer este estudo foi Narath [34], que calculou a temperatura de Curie dos ferromagnetos  $\text{CrI}_3$  e  $\text{CrBr}_3$ , usando o hamiltoniano (2.1), modificado pela introdução de duas constantes de intercâmbio entre primeiros vizinhos, devido à estrutura

desses cristais. Utilizou Narath o desacoplamento RPA para as FG provindas dos termos de intercâmbio do hamiltoniano. Para as FG devidas ao termo de anisotropia utilizou ele um desacoplamento que equivale a substituir

$$(S^Z)^2 \rightarrow \langle S^Z \rangle S^Z$$

no hamiltoniano, o que é altamente criticável. Mesmo assim, obteve excelente concordância com os valores experimentais para as temperaturas de transição, tendo utilizado, para as integrais de intercâmbio, para a anisotropia e para o fator giromagnético, valores obtidos de experiências realizadas em baixas temperaturas. Em consequência disto, os bons resultados obtidos não permitiram concluir que as aproximações efetuadas foram boas.

Dois anos depois da publicação dos cálculos de Narath, Lines [56] propôs um outro desacoplamento para as FG devidas ao termo de anisotropia uniaxial, tendo em vista que o efeito da anisotropia obtido por Narath é dez vezes maior que o calculado com a aproximação do campo molecular (ACM). Lines obteve, realmente, temperaturas de transição, em função da anisotropia, intermediárias entre as de Narath e as da ACM. Para as FG devidas aos termos de intercâmbio utilizou o desacoplamento RPA.

Murao e Matsubara [57] voltaram a utilizar o desacoplamento RPA, mas adicionando um outro termo anisotrópico,  $E[(S^X)^2 - (S^Y)^2]$ , ao hamiltoniano (2.1), para spin 1. No caso  $E = 0$ ,  $D \neq 0$  (anisotropia uniaxial), tanto a magnetização como a temperatura crítica diferem pouco das obtidas com a ACM.

Uma contribuição importante ao estudo do problema em pauta é aquela devida a Devlin [58]. Ele mostrou que não é necessário desacoplar as FG que têm origem no termo de anisotropia, podendo-se tratá-las exatamente. As FG devidas aos termos de intercâmbio, porém, tiveram que ser desacopladas. Para  $S = 1$ ,

obteve ele temperaturas críticas, em função da anisotropia, próximas das de Lines [56] e magnetização, em função da anisotropia e da temperatura, comparáveis com as que são calculadas com a aproximação de campo molecular.

Haley e Erdős [59] desenvolveram um formalismo de operadores matriciais e o aplicaram ao problema em discussão, argumentando, para justificar a nova tentativa, que os trabalhos anteriores haviam produzidos resultados discrepantes. Utilizaram FG e aproximações que, no caso isotrópico ( $D = 0$ ), reproduzem os resultados de Tahir-Khelli e ter Haar [46]. Não analisaram, porém, em detalhe, os resultados para  $D \neq 0$ .

Tanaka e Kondo [60] voltaram a utilizar o desacoplamento RPA para as FG provindas dos termos de intercâmbio e a tratar, de maneira exata, as FG geradas pelo termo de Yosida. Efeituaram eles cálculos para spin qualquer, restringindo parte delas para  $S = 1$ , não detalhando, entretanto, os resultados.

Duda e Puzskarski [61] complicaram um pouco a parte anisotrópica, introduzindo um termo do tipo  $B \sum_i (S_i^y)^2$ . Desacoplaram todas as FG, inclusive as oriundas dos termos anisotrópicos, usando RPA para as FG provindas dos termos de intercâmbio.

Tanaka e Kondo [62] voltaram a apresentar algoritmos para tratar, de maneira exata, as FG originadas pelo termo de anisotropia.

Hengeltraub, Tenan, Ramos e Algarte [63] analisaram o problema para um modelo de dois spins, caso em que há solução exata. A conclusão obtida foi que, para se melhorar os resultados, é necessário desacoplar bem as FG oriundas do termo de intercâmbio do hamiltoniano, o que não se sabe fazer de maneira geral e ampla, como já foi indicado anteriormente, pois os desacoplamentos em 1ª ordem são baseados em argumentos intuitivos,

não justificados a priori. Conclui-se que, apesar do razoável número de publicações existente, não se pode afirmar que as propriedades termodinâmicas de um ferromagneto de Heisenberg, com anisotropia uniaxial descrita por um termo de Yosida, tenham sido satisfatoriamente estudadas através do método das FG.

## 2.6 Teorias de Campo Efetivo

### 2.6.1 - Introdução

As teorias de campo efetivo têm sua origem no modelo proposto por Weiss [2], o qual já foi apresentado, na sua formulação original, clássica, na Seção 1.1. A versão quântica desse modelo consiste em se efetuar uma aproximação no hamiltoniano de Heisenberg, e é exposta na sub-seção 2.6.2. As sub-seções seguintes, até o fim deste Capítulo, contêm aperfeiçoamentos da aproximação do campo molecular de Weiss. A aproximação de acoplamento constante, que também pode ser pensada como uma aproximação de campo efetivo, será apresentada no Capítulo 3, por duas razões: é a aproximação que foi escolhida, neste trabalho, para ser aplicada ao hamiltoniano (2.1) e é uma aproximação que tem uma fundamentação sólida em mecânica estatística quântica, ao contrário das apresentadas nesta Seção.

### 2.6.2 - Campo Molecular de Weiss

A aproximação de campo molecular de Weiss (ACW), segundo Van Vleck [4], foi proposta por Stoner [64]. Ela se aplica ao hamiltoniano  $H_i$  do spin  $i$ , que é obtido de (2.11) :

$$H_i = - 2 \xi_i \cdot \sum_j J_{ij} \xi_j - g\mu_B h S_i^z \quad (2.19)$$

Em essência, a ACW consiste em desprezar as correlações instantâneas entre os spins, o que é feito, formalmente, escrevendo

$$H_i \approx -2 \xi_i \cdot \sum_j J_{ij} \langle \xi_j \rangle - g\mu_B h S_i^z, \quad (2.20)$$

onde  $\langle \xi_j \rangle$  é o valor médio estatístico de  $\xi_j$ . Na aproximação em que são levadas em conta apenas as interações isotrópicas entre o spin  $i$  e seus  $z$  primeiros vizinhos, a relação (2.20) toma a forma

$$H_i \approx -2z J \xi_i \cdot \langle \xi_j \rangle - g\mu_B h S_i^z, \quad (2.21)$$

$$H_i \approx -[2zJ \sigma + g\mu_B h] S_i^z, \quad (2.22)$$

tendo-se feito a substituição de  $J_{ij}$  por  $J$ , porque, para interações isotrópicas, a constante de intercâmbio  $J_{ij}$  independe de  $j$ , e, além disso, a invariância por translação no cristal impõe que ela não dependa do índice  $i$ . Na passagem de (2.21) para (2.22) foram feitas, ainda, as hipóteses de que o valor médio  $\langle \xi_j \rangle$  não depende de  $j$  — é o mesmo para todos os spins do sistema — e que  $\langle \xi_j \rangle$  está orientado na direção do eixo  $z$ , sendo  $\sigma = \langle S^z \rangle$ . Pode-se escrever, de (2.22), que

$$H_i \approx -g\mu_B S_i^z H_e \quad (2.23)$$

$$H_e \equiv h + \frac{2zJ\sigma}{g\mu_B} \equiv h + \lambda M \quad (2.24)$$

sendo  $H_e$  o campo molecular de Weiss e  $M \equiv N g \mu_B \sigma$ , o momento magnético do sistema de  $N$  spins. A constante de Weiss  $\lambda$  é definida por

$$\lambda = \frac{2zJ}{Ng^2 \mu_B^2}. \quad (2.25)$$

Note-se que, supondo como na Seção 1.1,  $\lambda \approx 7.000$ ,  $N = 6 \times 10^{23}$  spins/mol,  $g = 2$ ,  $\mu_B \approx 10^{-20}$  erg/gauss e  $z = 6$ , tem-se  $J \approx 0,1$  eV. Uma estimativa melhor será feita mais adiante, a partir do valor da temperatura crítica.

O hamiltoniano  $H_i$ , dado por (2.23), é facilmente diagonalizável, sendo seus autovalores as energias

$$E_m = -g\mu_B H_e m \quad ; \quad m = -S, -S+1, \dots, +S, \quad (2.26)$$

onde  $(\tilde{S}_i)^2 = S(S+1)$ . A função de partição do spin  $i$  é obtida então, de (2.26):

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H_i) = \sum_{m=-S}^{+S} \exp(\beta g\mu_B H_e m)$$

$$Z = \frac{\sinh[(2S+1)x/2S]}{\sinh[x/2S]} \quad ; \quad x = \beta g\mu_B S H_e \quad ; \quad \beta = 1/kT \quad (2.27)$$

bastando, para isso, utilizar a fórmula que dá a soma dos termos de uma progressão geométrica [65]. Da energia livre  $F = -(1/\beta)\ln Z$  obtêm-se

$$\sigma = (1/g\mu_B) (\partial F/\partial h) = S B_S(x) \quad (2.28)$$

sendo  $B_S(x)$  a função de Brillouin

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S} \quad (2.29)$$

O momento magnético  $M = Ng\mu_B \sigma$  é obtido determinando-se os valores de  $\sigma$  que satisfazem simultaneamente as equações

$$\sigma = S B_S(x) \quad (2.30)$$

$$\sigma = x/2zJBS - g\mu_B h/2zJ$$

onde  $\beta$  figura como um dos parâmetros. A Fig.1.1, do Capítulo 1, apresenta gráficos de  $\sigma(T)/\sigma(0)$  para  $S = 1/2$  e 1. Para temperaturas elevadas, próximas da temperatura de transição  $T_c$ , espera-se que  $\sigma \approx 0$ , se  $h \approx 0$ . Neste caso, usando-se a relação [65]

$$\coth z \approx \frac{1}{z} + \frac{z}{3} + \dots \quad ; \quad |z| < \pi$$

obtem-se

$$B_S(x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} \frac{(2S+1)^2 - 1}{3(2S)^2} x \quad .$$

que, substituída em (2.28), permite escrever

$$\sigma \approx \frac{S+1}{3} x = \frac{S+1}{3} \beta g \mu_B S \left( h + \frac{2zJ\sigma}{g\mu_B} \right) . \quad (2.31)$$

Desta expressão calcula-se facilmente (se  $h \neq 0$ ,  $h \approx 0$ )

$$\sigma = \frac{g\mu_B S(S+1)/3}{kT - 2zJS(S+1)/3} h ; \quad T = T_c \quad e \quad h \approx 0 \quad .$$

A suscetibilidade magnética  $\bar{\chi}$ , para  $h \approx 0$ ,

$$\chi \equiv \frac{M}{h} = Ng\mu_B \frac{\sigma}{h} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3}{kT - 2zJS(S+1)/3} \quad , \quad (2.32)$$

podendo ser reescrita, mais sucintamente, como

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

$$C \equiv Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k \quad (2.33)$$

$$\theta \equiv 2zJS(S+1)/3k \quad .$$

A relação (2.33) evidencia que, para  $T = \theta$ , a suscetibilidade magnética não é definida, o que significa que há uma transição de fase na temperatura (crítica)

$$T_c = \theta = \frac{2zJS(S+1)}{3k}$$

A mesma temperatura crítica,  $T_c = \theta$ , é obtida fazendo-se  $h = 0$  em (2.31). A expressão (2.33) para a suscetibilidade magnética descreve bem os resultados experimentais, mesmo para metais ferromagnéticos, em temperaturas acima da de transição [4,12]. As temperaturas críticas, dadas por (2.34) são, entretanto, altas demais, como mostra a Tabela 1 para  $S = 1/2$ .

Rede	$(kT_c/J)^{ACW}$	$(kT_c/J)^{EAT}$
s.c.	3,0	$1,68 \pm 0,01$
b.c.c.	4,0	$2,53 \pm 0,015$

Tabela 1: Temperaturas críticas na aproximação do campo molecular de Weiss (ACW) e no método de expansão a altas temperaturas (EAT), Ref. 14,  $S=1/2$ .

O calor específico magnético, a campo externo nulo, calculado na ACW, também descreve, de maneira grosseira, os resultados experimentais. De fato, a energia magnética do sistema de  $N$  spins é,

$$U = \frac{N}{2} \langle H_i \rangle = -NzJ\sigma \langle S_i^z \rangle = -NzJ \sigma^2, \quad (2.35)$$

e dela obtém-se o calor específico magnético

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -2NzJ \sigma \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (2.36)$$

que se anula para  $T > T_c$  (pois  $\sigma = 0$ ) e para  $T = 0$  K (onde a função  $\sigma(T)$  tem um máximo)

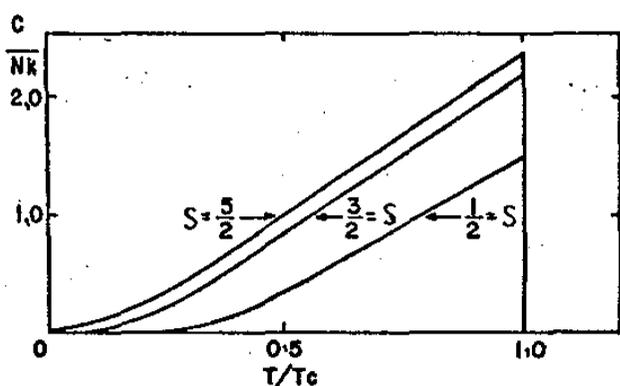


Fig. 2.1 - Calor específico magnético na ACW.

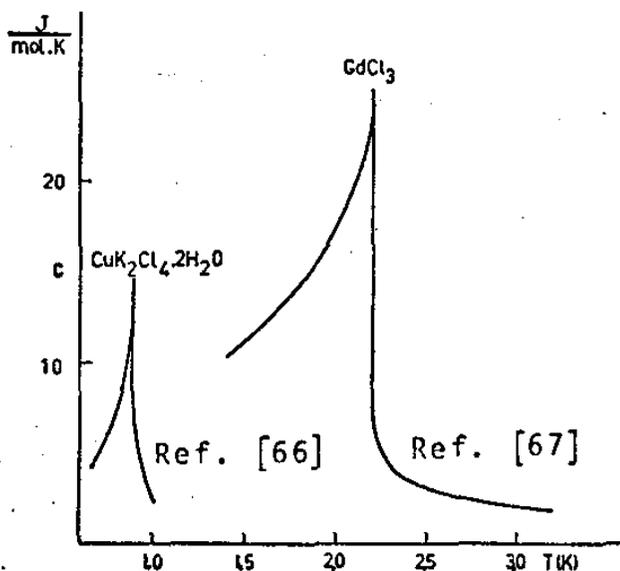


Fig. 2.2 - Valores experimentais para o calor específico magnético.

A comparação entre as Fig. 2.1 e Fig. 2.2 mostra que a ACW não reproduz os valores não nulos, obtidos experimentalmente, do calor específico magnético acima da temperatura de transição. Isto é uma consequência direta da aproximação feita na passagem de (2.19) para (2.20) e que corresponde a desprezar as correlações entre pares de spins primeiros vizinhos. Note-se que é em consequência desta aproximação que  $U$  é proporcional a  $\sigma^2$  e que, portanto,  $C$  é proporcional a  $\sigma$ . Será visto, nas próximas sub-seções deste capítulo, que o calor específico é diferente de zero, acima da temperatura de transição, quando a correlação entre pares de spins primeiros vizinhos é considerada. Deve ser enfatizado, finalmente, que embora a relação (2.34) determine temperaturas de transição altas demais, os valores de  $J$  obtidos estão dentro de limites razoáveis. Assim, no caso em que  $g = 2$ ,  $z = 8$ ,  $S = 1$  e  $k = (4/3)10^{-16}$  erg/K obtêm-se  $T_c \approx (8 \times 10^{16} J) K$ . Pode-se daí observar que é necessário  $J = 10^{-14}$  erg  $\approx 6 \times 10^{-3}$  eV, valor bastante razoável, para que se tenha  $T_c = 800$  K.

A ACW pode ser facilmente aplicada ao hamiltoniano (2.11). Entretanto, deve-se observar que, neste caso, ela não consiste numa simples linearização do hamiltoniano. De fato, escrevendo-se o hamiltoniano do spin  $i$ , a partir de (2.1),

$$H_i = -2J \vec{S}_i \cdot \sum_j \vec{S}_j - D(S_i^Z)^2 - g\mu_B h S_i^Z \quad (2.37)$$

e linearizando-o, de maneira análoga ao que foi feito na obtenção de (2.20), obtêm-se

$$H_i \approx -2z J \sigma S_i^Z - D \sigma S_i^Z - g\mu_B h S_i^Z$$

com  $\sigma = \langle S_j^Z \rangle = \langle S_i^Z \rangle$ . Pode-se reescrever este hamiltoniano na forma

$$H_i \approx -2z J' \sigma S_i^Z - g\mu_B h S_i^Z ; \quad J' = J + \frac{D}{2z} \quad (2.38)$$

o que evidencia que (2.20) e (2.38) diferem apenas pela mudança no valor da constante de intercâmbio. Para que este resultado trivial não seja obtido, é preciso tratar o termo em D de maneira exata, o que é possível fazendo-se a ACW apenas no termo de intercâmbio:

$$H_i = -2z J \sigma S_i^z - D(S_i^z)^2 + g\mu_B h S_i^z \quad (2.39)$$

Os auto-valores de  $H_i$  são, então:

$$E_i = -(2z J \sigma + g\mu_B h) m - D m^2 \quad ; \quad m = -S, -S+1, \dots, +S,$$

e com eles é possível calcular-se a função de partição, sendo que, neste caso, não existe uma fórmula fechada. Algumas propriedades termodinâmicas — a temperatura de transição, a suscetibilidade magnética e o calor específico —, calculadas a partir de (2.39) para  $S = 1$ , são apresentadas no Capítulo 3, onde são comparadas com os resultados lá obtidos. Observa-se que na ACW a anisotropia tem muito pouca influência nos resultados.

Para finalizar esta sub-seção, deve ser mencionado que E.R. Callen [68] estudou a variação da temperatura de transição com a direção de magnetização em um ferromagneto de spin 1, descrito pelo hamiltoniano (2.1), com anisotropia uniaxial, usando a ACW. A aproximação é grosseira demais para se poder utilizar os resultados por ele obtidos.

### 2.6.3 - O Método de Oguchi

Procurando levar em conta a correlação entre spins, Oguchi [69] considerou, de maneira "exata", a interação entre dois spins, primeiros vizinhos, escrevendo o hamiltoniano

$$H_{in}^{(2)} = -2J \xi_1 \cdot \xi_2 - g\mu_B H_{ef} (S_1^z + S_2^z) \quad (2.40)$$

com

$$H_{ef} = h + \frac{2(z-1)J}{g\mu_B} \langle S^z \rangle \quad (2.41)$$

(ver Apêndice 2), sendo  $\vec{h}$  um campo magnético aplicado na direção do eixo z.

A magnetização, por sua vez, é proporcional a  $\langle S^z \rangle$ , o qual é dado por

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \langle S_1^z + S_2^z \rangle = \frac{1}{2} \frac{\text{Tr}[(S_1^z + S_2^z) \exp(-\beta H_{in}^{(2)})]}{\text{Tr}[\exp(-\beta H_{in}^{(2)})]} \quad (2.42)$$

produzindo uma equação implícita para  $\langle S^z \rangle$ , pois este último aparece em  $H_{ef}$ , dado por (2.41), e, portanto, em  $H_{in}^{(2)}$ , dado por (2.40). Não é difícil calcular o traço em (2.42), se a representação das auto-funções simultâneas de  $\xi_1^2$ ,  $\xi_2^2$  e de  $(\xi_1 + \xi_2)^2$  é utilizada. As temperaturas críticas, nas quais  $\langle S^z \rangle$  dado por (2.42) se anula, são, entretanto, altas demais: diferem apenas de 2% a 5% das obtidas a ACW, para estruturas cúbicas. O calor específico magnético, calculado nesta aproximação, não se anula para temperaturas acima da de transição. Para spin 1/2 costuma-se definir o parâmetro de ordem de curto alcance  $\tau$  por

$$\tau \equiv 4 \langle \xi_1 \cdot \xi_2 \rangle \quad (2.43)$$

Com campo magnético externo nulo, a energia interna do sistema de spins, com interação de intercâmbio isotrópica entre primeiros vizinhos, é dada por:

$$\begin{aligned} U = \langle H \rangle &\equiv \langle -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \xi_i \cdot \xi_j \rangle = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \xi_i \cdot \xi_j \rangle = \\ &= -2J \cdot \frac{Nz}{2} \langle \xi_1 \cdot \xi_2 \rangle = -\frac{NzJ}{4} \tau \quad (2.44) \end{aligned}$$

lembrando que existem  $Nz/2$  pares de spins primeiros vizinhos.  $\tau$  não é constante para temperaturas acima da de transição, como mostra a Fig. 2.3, de

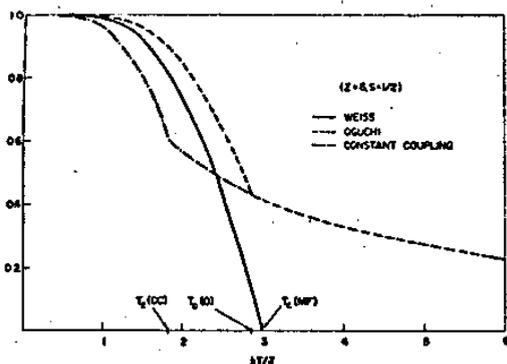


Fig. 2.3 - Variação do parâmetro de ordem de curto alcance,  $\tau = 4\langle\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\rangle$ , com a temperatura, Ref. [12].

modo que o calor específico  $C = \partial U/\partial T$ , que é proporcional a  $\partial\tau/\partial T$ , não se anula para  $T > T_c$ . Esta é, na verdade, a única diferença importante entre a aproximação de Oguchi e a ACW, pois a magnetização é quase idêntica nas duas aproximações, o mesmo ocorrendo com a suscetibilidade magnética.

A aproximação de Oguchi foi aplicada por Cooper [70], ao hamiltoniano de Heisenberg com anisotropia uniaxial, descrita por termos de Yosida, no caso antiferromagnético. Estudou ele um sistema de spins 1 com o parâmetro de anisotropia,  $D = 2,5 J$ , bastante grande. Obteve diferenças de cerca de 1%, para  $T/T_c \approx 0,8$ , entre a magnetização calculada na ACW, com  $D = 0$ , e a calculada na aproximação de Oguchi, com  $D = 2,5J$ . Para outras temperaturas esta diferença é ainda menor. A temperatura crítica, calculada na aproximação de Oguchi, com  $D = 2,5J$ , ( $kT_c/J = 11,24$ ), quase não difere da obtida na ACW ( $kT_c/J = 11,42$ ) com mesmo valor de  $D$ . Conclui-se pois, que a aproximação de Oguchi e a ACW, que praticamente dão resultados idênticos no caso isotrópico, também não dão resultados muito diferentes quando aplicadas ao caso em que há anisotropia uniaxial descrita por um termo de Yosida.

#### 2.6.4 - A Aproximação de Bethe-Peierls-Weiss

A aproximação de Oguchi, se por um lado tem a virtude de reproduzir o andamento do calor específico a altas temperaturas, por outro lado é inconsistente. De fato, considera ela de maneira "exata" apenas um par de spins primeiros vizinhos quando, em geral, não há um critério que permita individualizar o dito par. P.R. Weiss [71] propôs uma aproximação em pares na qual esta inconsistência não aparece. Na realidade o estudo de Weiss foi publicado sete anos antes do de Oguchi!

A aproximação de Weiss baseia-se em técnicas utilizadas por Bethe e por Peierls [72] no estudo da transição ordem-de-sordem em ligas binárias. Weiss considerou a interação "exata" entre  $m + 1$  spins de um grupo formado por um spin "central"  $\vec{S}_0$  e seus  $m$  primeiros vizinhos  $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_m$ .

$$H_{gr} = -2J \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_T - g\mu_B \vec{h}_0 S_0^Z - g\mu_B \vec{h}_1 S_T^Z \quad (2.45)$$

$$\vec{S}_T = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_m$$

onde  $\vec{h}_0$  é o campo magnético externo na direção do eixo  $z$ , e  $\vec{h}_1$  a soma de  $\vec{h}_0$  com o campo médio produzido por todos os outros spins não pertencentes ao grupo de  $m + 1$  spins escolhido. O campo  $\vec{h}_1$  é determinado impondo-se que

$$\langle S_0^Z \rangle = \langle S_i^Z \rangle \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, m \quad ,$$

ou seja, que o momento magnético médio seja o mesmo para todos os  $m + 1$  spins do grupo.

Este método de aproximação é muito mais trabalhoso que todos os outros métodos de campo efetivo, tanto os já discutidos, como a aproximação de acoplamento constante, que é apresentada no Capítulo 3. A dificuldade de cálculo está na diagonalização

do hamiltoniano (2.45), a qual é muito mais trabalhosa que a correspondente operação nos outros casos. O método, porém, produz temperaturas de transição comparáveis às que se obtêm com a aproximação de acoplamento constante, que são as mais precisas que se consegue com teorias de campo efetivo. Também, o calor específico apresenta uma ordem de curto alcance e a temperatura paramagnética (é  $T = \theta$ , quando se calcula, a altas temperaturas,  $1/\chi \approx T - \theta$ ) é 5% mais alta que a ferromagnética (na qual a magnetização a campo nulo se anula) quando calculados na aproximação em pauta, para spin 1/2. Estas são características experimentais, que são também obtidas com a aproximação de acoplamento constante, mas não com a ACW. O método, porém, apresenta uma característica que Strieb, Callen e Horowitz [42] classificam de catastrófica, ou seja, existe um anti-ponto de Curie: a baixas temperaturas o sistema deixa de ser ferromagnético, o que viola a 3ª lei da Termodinâmica.

A APROXIMAÇÃO DE ACOPLAMENTO CONSTANTE

3.1 Introdução

A aproximação de acoplamento constante (AAC) tem uma história curiosa. Van Vleck [73], no "Colloque International de Magnetisme" de Grenoble, em 1958, apresentou uma resenha dos progressos realizados, na teoria de magnetismo localizado, desde o Colóquio anterior, de 1950, até aquela data. Entre as aproximações para o hamiltoniano de Heisenberg apresentou ele a AAC, desenvolvida por Kasteleijn e Kranendonk [74], a partir de um método de aproximação aplicado por Fowler e Guggenheim [75] na determinação das propriedades de um sistema de Ising. Em seguida à exposição de Van Vleck, houve um debate, aberto por Kikuchi, que afirmou que os resultados de Kasteleijn e Kranendonk haviam sido obtidos anteriormente por Yvon, Kikuchi e Nakamura. Aparentemente Yvon [76] desenvolveu um método de expansão em agrupamentos, semelhante ao de Strieb, Callen e Horowitz [42], tendo obtido, na aproximação de agrupamentos de dois spins, para spins  $1/2$  em diversas estruturas cristalinas, os mesmos valores para a temperatura crítica que Kasteleijn e Kranendonk. De acordo com Kikuchi [77], o método de Nakamura [78] e a AAC são idênticos. Estudando uma rede cristalina de N. átomos, com uma camada s (incompleta) com apenas um elétron por átomo, Kikuchi [77] verificou a coincidência dos seus resultados para as propriedades termodinâmicas, com os da AAC aplicada ao hamiltoniano de Heisenberg (com  $J > 0$ ) com spins  $1/2$ . Em seu trabalho ele admitiu que os elétrons têm apenas interações coulombianas e tomou, como parâmetros, as probabilidades dos quatro auto-esta -

dos da componente  $z$  do spin total de um par de elétrons ligados a átomos primeiros vizinhos. Calculou, então a energia livre do sistema de elétrons, usando uma aproximação que havia desenvolvido para tratar um sistema de Ising. Em seguida, ele determinou os quatro parâmetros impondo que a energia livre fosse mínima em relação a cada um deles. Resultados idênticos aos da AAC são também obtidos, para o modelo de Heisenberg com intercâmbio isotrópico, com a aproximação em agrupamentos de dois spins de Strieb, Callen e Horowitz [42] e com uma teoria de campo efetivo desenvolvida por Elliot e Marshall [79], que foi empregada, por Elliot [80], no estudo de ferromagnetos, acima da temperatura de transição. Recentemente, Saville [81] usou a AAC no cálculo de momentos para estudar o espalhamento Raman a dois magnons em  $\text{NiF}_2$ . Finalmente, cumpre notar que Kasteleijn e Kranendonk [82] estenderam a AAC para antiferromagnetos de Heisenberg de spin  $1/2$ .

Na Seção 3.2 é desenvolvida a teoria geral da AAC, para o hamiltoniano (2.1), que é aplicada ao caso de spins  $1$  na Seção 3.4. Trata-se, na realidade, de uma extensão da AAC feita para se poder adicionar, ao hamiltoniano de Heisenberg, um termo de Yosida e para tratar o caso de spins  $1$ . (Para spins  $1/2$  o termo de Yosida é constante). Há uma aproximação mais grosseira, também devida a Kasteleijn e Kranendonk [74], — que será referida como aproximação de primeira ordem (APO) — que, quando utilizada para calcular propriedades de ferromagnetos, descritos pelo hamiltoniano de Heisenberg isotrópico (1.11), dá os mesmos resultados que a ACW, da Seção 2.6.1. Ela também foi proposta apenas para spins  $1/2$  e será estendida para qualquer valor dos spins, na Seção 3.3. Esta extensão é essencial para que se possa também generalizar a AAC para valores arbitrários dos spins.

### 3.2 Teoria Geral da Aproximação de Acoplamento Constante

Nas teorias de campo efetivo começa-se sempre fazendo alguma aproximação no hamiltoniano de Heisenberg. A aproximação de acoplamento constante, por seu lado, consiste de uma aproximação feita na matriz densidade  $\rho$  :

$$\rho = Z^{-1} \exp(-\beta H) \quad , \quad (3.1)$$

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H) = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad ,$$

correspondente ao hamiltoniano (2.1) :

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \xi_i \cdot \xi_j - g\mu_B h \sum_i S_i^z - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad ,$$

onde  $\langle i,j \rangle$  indica pares de spins primeiros vizinhos. A soma em  $k$ , na expressão (3.1) para a função de partição  $Z$ , é feita sobre todos os auto-estados de  $H$ . Devido à comutação do operador  $\sum_i S_i^z$ , componente  $z$  do spin total, com o hamiltoniano (2.1) (ver Apêndice 3), pode-se agrupar os auto-estados de  $H$  segundo cada um dos  $2Ns + 1$  auto-valores daquele operador, sendo  $\xi_i^z = s(s+1)$ , com  $i = 1, 2, \dots, N$ . Define-se o parâmetro de ordem de longo alcance  $\sigma$  por:

$$\sigma = \frac{m}{Ns} \quad , \quad m = -Ns, -Ns+1, \dots, Ns \quad (3.2)$$

que será usado em lugar dos auto-valores  $m$ . A função de partição, dada por (3.1), pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\sigma} Z_{\sigma} \quad , \quad (3.3)$$

com  $\sigma$  percorrendo todos os valores dados em (3.2), sendo

$$Z_{\sigma} = \sum_k^{\sigma \text{ fixo}} \exp(-\beta E_k) \quad (3.4)$$

a função de partição restrita ao grupo de auto-estados do hamiltoniano (2.1), com auto-valores  $E_k$ , que têm o mesmo auto-valor

$m = Ns\sigma$  de  $\sum_i S_i^Z$ . Em lugar de se tentar obter a função de partição  $Z$ , diretamente, será calculada a energia livre, ou, o que é a mesma coisa,  $\ln Z$ . Para isto usa-se a aproximação usual

$$\ln Z \approx \ln Z_{\bar{\sigma}} \quad , \quad (3.5)$$

sendo  $\bar{\sigma}$  o valor de  $\sigma$  para o qual  $\ln Z_{\sigma}$  é máximo, no limite  $N \rightarrow \infty$ .

Derivando-se  $Z_{\sigma}$ , dado por (3.4), em relação a  $\beta$ , obtêm-se

$$\frac{\partial \ln Z_{\sigma}}{\partial \beta} = Z_{\sigma}^{-1} \sum_k^{\text{fixo}} (-E_k) \exp(-E_k) \equiv -\bar{E}_{\sigma} \quad , \quad (3.6)$$

com  $\bar{E}_{\sigma}$  representando o valor médio do hamiltoniano (2.1), calculado com os auto-valores  $E_k$  correspondentes a auto-estados simultâneos de  $H$  e de  $\sum_i S_i^Z$  que têm o mesmo auto valor  $m = Ns\sigma$ . Integrando a equação (3.6), com  $\sigma$  e  $h$  fixos, obtêm-se

$$\ln Z_{\sigma} = - \int_0^{\beta} \bar{E}_{\sigma} d\beta' + \ln g(\sigma) \quad , \quad (3.7)$$

tendo-se representado o número de estados com  $\sigma$  fixo, e com  $\beta = 0 (T = +\infty)$ , por  $g(\sigma)$ . Na Seção 3.3  $g(\sigma)$  é calculado explicitamente para spins  $s$ , e verifica-se que, além de  $\sigma$ , há  $2s - 1$  parâmetros termodinâmicos na expressão de  $g(\sigma)$ . As equações (3.5) e (3.7) permitem, em princípio, que se calcule  $\ln Z$ , desde que se tenha a expressão de  $\bar{E}_{\sigma}$ . Para se obter este valor médio, com a metodologia da AAC, é necessário demonstrar o teorema enunciado a seguir.

Se  $\Omega$  é um operador do tipo

$$\Omega = \sum_{\langle i,j \rangle} \Omega_{ij}^{(2)} \quad (3.8)$$

onde  $\Omega_{ij}^{(2)}$  é um operador definido para as posições  $i$  e  $j$  da rede, sendo a soma feita apenas para pares de primeiros vizinhos, então vale a relação

$$\frac{\text{Tr}' [\rho \Omega]}{\text{Tr}' \rho} = \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} \Omega^{(2)}] \quad (3.9)$$

Na expressão (3.9),  $\text{Tr}'$  é o traço calculado em um grupo de estados têm o mesmo valor de  $\sigma$ ;  $\rho$  é dado por (3.1);

$$\rho^{(2)} = \frac{\exp(-\beta H_e)}{\text{Tr} \exp(-\beta H_e)} \quad (3.10)$$

$$\Omega^{(2)} \equiv \Omega_{12}^{(2)},$$

sendo, ainda,  $z$  o número de primeiros vizinhos. No Apêndice 4 é demonstrada validade de (3.9) com

$$\langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} | m'_1 m'_2 \rangle = \frac{z}{z_\sigma} \sum_{\sigma \text{ fixo}} \langle m_1 m_2 m_3 \dots m_N | \rho | m'_1 m'_2 m_3 \dots m_N \rangle \quad (3.11)$$

onde

$$|m_1 m_2 \dots m_N \rangle \equiv |m_1 \rangle |m_2 \rangle \dots |m_N \rangle \quad (3.12)$$

$$S_i^z |m_i \rangle = m_i |m_i \rangle$$

Também, no Apêndice 4, mostra-se que uma forma plausível para  $H_e$  é

$$H_e = -2B_1 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 2\mu_B A_1 (S_1^Z + S_2^Z) - 2B_2 \left\{ (S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2 \right\} - 2A_2 S_1^Z S_2^Z \quad , \quad (3.13)$$

sendo os coeficientes A e B funções de  $\beta$  e  $\sigma$  que, em princípio, podem ser calculadas a partir de (3.11), mas que — no espírito da AAC — são tomadas como parâmetros. A aproximação de acoplamento constante consiste em admitir que

$$B_1 = J ; \quad A_2 = 0 ; \quad 2B_2 = \frac{D}{z} \quad , \quad (3.14)$$

sendo que  $A_1$  é determinado impondo-se que a energia livre seja mínima com relação a  $\sigma$ . No trabalho de Kasteleijn e Kranendonk [74] não aparece o parâmetro  $B_2$  porque, para spin 1/2, tem-se

$$-2B_2 \left\{ (S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2 \right\} = -B_2 = \text{constante} \quad .$$

Com a escolha (3.14) tem-se:

$$H_e = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 2\mu_B A_1 (S_1^Z + S_2^Z) - \frac{D}{z} \left\{ (S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2 \right\} \quad . \quad (3.15)$$

Note-se que, de (2.1 ),

$$H \equiv \sum_{\langle i,j \rangle} H_{ij} \quad (3.16)$$

$$H_{ij} \equiv -2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{2\mu_B h}{z} (S_i^Z + S_j^Z) - \frac{D}{z} \left\{ (S_i^Z)^2 + (S_j^Z)^2 \right\} \quad ,$$

tendo-se dividido por z, o 2º e o 3º termos, porque, ao se somar os pares, cada spin é contado z vezes. Tem-se, de (3.6) e (3.9):

$$\bar{E}_\sigma = \frac{\text{Tr}' [\rho H]}{\text{Tr}' \rho} = \frac{Nz}{2} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} H^{(2)} \right] \quad , \quad (3.17)$$

com

$$H^{(2)} \equiv H_{12} \quad , \quad (3.18)$$

sendo  $H_{12}$  obtido de  $H_{ij}$ , dado por (3.16), fazendo-se  $i = 1$  e  $j = 2$ . Em (3.17),  $\rho^{(2)}$  é dada por (3.10) e (3.15). Assim, a equação (3.17) permite calcular  $\bar{E}_\sigma$  que, substituído em (3.7), determi

na  $\ln Z$ , se  $g(\sigma)$  é conhecido. O parâmetro  $A_1$  é finalmente obtido, impondo-se que

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \sigma} Z_{\sigma} \equiv 0 \quad . \quad (3.19)$$

Com  $\ln Z_{\sigma}$  escolhido pela imposição (3.19) tem-se, de (3.5), a expressão para  $\ln Z$ .

Kasteleijn e Kranendonk propuzeram este método de aproximação em duas etapas, sendo a 2ª a que acaba de ser exposta. Na primeira etapa tomaram, em (3.13),

$$B_1 = A_2 = B_2 = 0 \quad , \quad (3.20)$$

sendo que para spin 1/2 não há o termo em  $B_2$ . Esta aproximação, denominada aproximação de primeira ordem (APO), é discutida na Seção 3.3, para spin qualquer. Lá é mostrado explicitamente que, para spins  $s \geq 1$ , a expressão que dá o número de estados  $g(\sigma)$ , com  $\beta = 0$ , envolve  $2s - 1$  parâmetros, cuja determinação, por ser bastante elaborada, torna razoavelmente complicada a teoria da APO, embora as aplicações sejam bastante simples.

Deve ser enfatizado, finalmente, que as aproximações envolvidas no processo de cálculo de  $\ln Z$  acima exposto, estão trazidas nas condições (3.13) e (3.14), ou seja, na matriz densidade.

### 3.3 Aproximação de Primeira Ordem (APO)

Esta aproximação, proposta por Kasteleijn e Kranendonk [74] para o modelo de Heisenberg com intercâmbio isotrópico e para spin 1/2, foi estendida, por Hengeltraub e Parada, para spin 1 [83] e, posteriormente para spin  $s$  [84], arbitrário. A extensão da APO para  $s \geq 1$  é um importante passo na direção da extensão da AAC, aplicável ao hamiltoniano de Heisenberg com intercâmbio isotrópico

entre primeiros vizinhos, para um sistema ferromagnético de spins  $s$ .

Já foi visto, na Seção 3.2, que a APO consiste em tomar

$$H_e = -2\mu_B A_1 (S_1^Z + S_2^Z). \quad (3.21)$$

Para maior clareza, a exposição é dividida em três partes: spin 1/2, spin 1 e spin  $s$ , arbitrário. Nos três casos é utilizada a representação das auto-funções simultâneas de  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ ,

$$\vec{L} \equiv \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad ; \quad L_z \equiv S_1^Z + S_2^Z \quad (3.22)$$

$$\vec{L}^2 |L, M\rangle = L(L+1) |L, M\rangle \quad ; \quad L = 0, 1, \dots, 2s \quad (3.23)$$

$$L_z |L, M\rangle = M |L, M\rangle \quad ; \quad M = -L, -L+1, \dots, L$$

Será considerado o hamiltoniano isotrópico

$$H = -2J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2\mu_B h \sum_i S_i^Z,$$

sendo  $\vec{h}$  o campo magnético orientado na direção do eixo  $z$ .

### 3.3.1 Spin 1/2

Tem-se, das relações (3.10), (3.21) e (3.22), que a matriz densidade, no sub-espço de dois spins, é dada por

$$\rho^{(2)} = Z_e^{-1} \exp(2x L_z), \quad (3.24)$$

onde

$$Z_e = \text{Tr} \exp(2x L_z), \quad (3.25)$$

$$x = \beta \mu_B A_1. \quad (3.26)$$

Os cálculos são detalhados no Apêndice 5. Mostra-se lá, que:

$$Z_e = 4 \cosh^2 x, \quad (3.27)$$

e que de (3.17), (3.18), (3.16) e (3.24) obtêm-se

$$\sigma = \operatorname{tgh} x \quad (3.28)$$

$$\bar{E}_\sigma = -\frac{N}{2} \left\{ \frac{zJ}{2} \operatorname{tgh}^2 x + 2\mu_B h \operatorname{tgh} x \right\} \quad (3.29)$$

Substituindo (3.28) em (3.29), chega-se ao seguinte resultado

$$\bar{E}_\sigma = -\frac{N}{2} \left\{ \frac{zJ}{2} \sigma^2 + 2\mu_B h \sigma \right\} \quad (3.30)$$

Para se calcular  $\ln Z_\sigma$ , utilizando a relação (3.7), necessário se torna determinar o número de estados de  $N$  spins  $1/2$ , com  $\beta = 0$  ( $T = +\infty$ ). No Apêndice 5 mostra-se que, no limite  $N \rightarrow \infty$ , tem-se

$$g(\sigma) = N(\ln N - 1) - \frac{N}{2} (1 + \sigma) \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 + \sigma) - 1 \right\} - \frac{N}{2} (1 - \sigma) \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 - \sigma) - 1 \right\} \quad (3.31)$$

Finalmente, de (3.7), (3.30) e (3.31) obtêm-se :

$$\begin{aligned} \ln Z_\sigma &= \frac{N}{2} \left\{ \frac{zJ}{2} \sigma^2 + 2\mu_B h \sigma \right\} \beta + N(\ln N - 1) - \frac{N}{2} (1 + \sigma) \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 + \sigma) - 1 \right\} \\ &\quad - \frac{N}{2} (1 - \sigma) \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 - \sigma) - 1 \right\} \quad (3.32) \end{aligned}$$

relação que permite obter, através de (3.19), a equação

$$\frac{N}{2} \left\{ zJ\sigma + 2\mu_B h \right\} \beta + \frac{N}{2} \ln \frac{1-\sigma}{1+\sigma} = 0 \quad (3.33)$$

onde  $\sigma$  representa, na realidade,  $\bar{\sigma}$  §. De (3.33) obtêm-se facilmente

$$\sigma = \operatorname{tgh} y \quad ; \quad y = \left( \frac{zJ}{2} \sigma + \mu_B h \right) \beta \quad (3.34)$$

As relações (3.30) e (3.34) mostram que foram obtidas exatamente as mesmas expressões que com a ACW (Seção 2.5.2).

§ Neste trabalho, por simplicidade, não será escrito  $\bar{\sigma}$  para simbolizar a solução de (3.19), mas simplesmente  $\sigma$ .

De (3.26), (3.28) e (3.34) verifica-se que

$$A_1 = h + \frac{zJ}{2\mu_B} \sigma \quad , \quad (3.35)$$

o que evidencia que a condição (3.19) realmente determina  $A_1$ .

Do acima exposto verifica-se que a APO - contida nas equações (3.10), (3.13) e (3.21) - , para o hamiltoniano (3.24), que descreve a interação isotrópica de intercâmbio de um sistema ferromagnético de  $N$  spins  $1/2$ , conduz aos mesmos resultados que a ACW. A mesma conclusão é obtida, a seguir, para spins  $1$  e para spins  $s$ . Note-se que  $\sigma$  da Seção 2.6 corresponde a  $\sigma$  deste Capítulo.

### 3.3.2 Spin 1

A sistemática é a mesma que a apresentada no caso anterior, com os cálculos feitos, detalhadamente, no Apêndice 5.

Tem-se:

$$Z_e = \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = (4 \cosh^2 x - 1)^2 \quad (3.36)$$

$$\sigma = \frac{2 \sinh 2x}{2 \cosh 2x + 1} \quad (3.37)$$

$$\bar{E}_\sigma = -\frac{N}{2} \left\{ 2zJ\sigma^2 + 4\mu_B h\sigma \right\} \quad , \quad (3.38)$$

com  $x$  dado por (3.26). No limite  $N \rightarrow \infty$ , tem-se que a expressão do número de estados com  $\beta=0$  é :

$$g(\sigma) = N(\ln N-1) - \frac{N}{2}(1+\sigma-\sigma') \left\{ \ln \frac{N}{2} (1+\sigma-\sigma') - 1 \right\} \\ - \frac{N}{2}(1-\sigma-\sigma') \left\{ \ln \frac{N}{2} (1-\sigma-\sigma') - 1 \right\} - N\sigma' \left\{ \ln N\sigma' - 1 \right\} \quad , \quad (3.39)$$

sendo  $N\sigma'$  o número de spins cuja componente  $z$  tem auto-valor 0.

De (3.7), (3.38) e (3.39) calcula-se

$$\ln Z_{\sigma} = \frac{N}{2} \left\{ 2zJ\sigma^2 + 4\mu_B h\sigma \right\} \beta - \frac{N}{2}(1 + \sigma - \sigma') \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 + \sigma - \sigma') - 1 \right\} \\ - \frac{N}{2} (1 - \sigma - \sigma') \left\{ \ln \frac{N}{2} (1 - \sigma - \sigma') - 1 \right\} - N\sigma' \left\{ \ln N\sigma' - 1 \right\} \quad (3.40)$$

que, com a condição (3.19), dá origem à equação

$$\frac{N}{2} \left\{ 4zJ\sigma + 4\mu_B h \right\} \beta + \frac{N}{2} \ln \frac{1 - \sigma - \sigma'}{1 + \sigma - \sigma'} = 0 \quad (3.41)$$

Desta equação calcula-se, facilmente

$$\sigma = (1 - \sigma') \operatorname{tgh} 2y \quad ; \quad y = (zJ\sigma + \mu_B h)\beta \quad (3.42)$$

Verifica-se, neste ponto, que a sistemática adotada para  $s = 1/2$  não permite, no caso em estudo, obter a expressão de  $\sigma$  em função de  $\beta$  e  $h$ , pois, em (3.42), aparece o parâmetro  $\sigma'$ , que até aqui não foi ainda determinado. Na realidade, a questão é mais complicada do que aparenta ser, pois  $\sigma'$  — que a menos de uma constante multiplicativa é igual ao número de spins cuja componente  $z$  tem auto-valor zero — não está associado a nenhuma grandeza que é conservada. Para que se possa interpretar  $\sigma'$  como uma função termodinâmica deve-se mostrar que a distribuição dos seus valores, em um conjunto de sistemas idênticos igualmente preparados, tem uma distribuição estreita — com as flutuações proporcionais a  $1/\sqrt{N}$  [85] — centrada em um certo valor  $\sigma'$ . Este tipo de problema já foi abordado por Kubo [32] que, ao estudar as ondas de spin em antiferromagnetos, analisou a possibilidade de se considerar a magnetização das sub-redes como variáveis termodinâmicas. Utilizando o formalismo de Holstein-Primakoff [33], para introduzir os operadores de criação e aniquilamento, em termos dos quais são escritos os operadores de spin e conseqüentemente, o hamiltoniano (2.11), Kubo truncou, nos termos quadráticos, a série de potências destes operadores obtida para o hamiltoniano. Esta aproximação é muito grosseira, o

que faz com que os resultados por ele obtidos não sejam seguros. Concluiu, entretanto, que é possível considerar as magnetizações das sub-redes como variáveis termodinâmicas, embora com flutuações grandes. Estes resultados não são porém confiáveis devido às aproximações drásticas feitas por Kubo.

Neste trabalho é feita, inicialmente, a hipótese de que  $\sigma'$  é uma variável termodinâmica e, a posteriori, é examinada a coerência desta suposição com os resultados obtidos. Conclui-se, como resultado desse exame, que a hipótese é realmente válida.

Considerando  $\sigma'$  como uma verdadeira variável termodinâmica impõe-se a condição

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \sigma'} = 0 \quad , \quad (3.43)$$

que, a partir de (3.40), determina

$$\frac{N}{2} \left\{ -\ln 4 + \ln \frac{(1+\sigma-\sigma')(1-\sigma-\sigma')}{(\sigma')^2} \right\} = 0 \quad (3.44)$$

Esta equação, de fácil solução, fornece a relação procurada entre  $\sigma$  e  $\sigma'$  :

$$\sigma' = \frac{-1 + (4 - 3\sigma^2)^{1/2}}{3} \quad . \quad (3.45)$$

Na realidade, de (3.44) obtêm-se uma equação algébrica do 2º grau da qual (3.45) é uma das soluções. Há uma outra solução, não física, que foi desprezada por dar  $\sigma' < 0$ , ao passo que, por definição,  $\sigma' \geq 0$ . A relação (3.45) entre  $\sigma$  e  $\sigma'$  reproduz os resultados previstos, baseados em argumentos físicos bastante gerais. Se  $\sigma = \pm 1$  tem-se de (3.45) que  $\sigma' = 0$ , o que significa que se todos os spins estão alinhados na direção do campo magnético  $\vec{h}$  (eixo z) não há spins com componente z igual a zero. Se  $\sigma = 0$  então, de (3.45),  $\sigma' = 1/3$ , determinando assim que quando a com-

ponente  $z$  do spin total  $\bar{e}$  zero hã 1/3 dos spins com componente  $z$  nula, e, conseqüentemente, 1/3 dos spins com componente  $z$  igual a +1 e 1/3 com componente  $z$  igual a -1.

Substituindo-se  $\sigma'$ , dada por (3.45), em (3.42), chega-se à expressão

$$\frac{3\sigma}{4 - (4-3\sigma^2)^{1/2}} = \text{tgh } 2y \quad (3.46)$$

No Apêndice 5 mostra-se que desta relação  $\bar{e}$  possível obter que

$$\sigma = \frac{2 \sinh 2y}{2 \cosh 2y+1} = B_1(2y) \quad (3.47)$$

sendo  $B_1(2y)$  a função de Brillouin  $B_s(x)$  para  $S = 1$ . Comparando (3.37) com (3.47) verifica-se que

$$A_1 = h + \frac{zJ\sigma}{\mu_B} \quad (3.48)$$

Assim sendo, da comparação entre (3.47) e (3.38) e as relações análogas encontradas na Seção 2.5.2, pode-se observar que os resultados obtidos com a APO, que já eram coincidentes com os da ACW para  $s=1/2$  também o são para  $s=1$ . Hã, porém, uma diferença importante na aplicação da APO aos casos  $s=1/2$  e  $s=1$ : neste último  $\bar{e}$  necessário fazer a hipótese subsidiária (3.43), para que seja possível obter a expressão de  $\sigma'$  em função de  $\sigma$ . No caso  $s = 1/2$  não existe a variável  $\sigma'$ , de modo que não  $\bar{e}$  necessário impor uma condição como a (3.43). Resulta porém que, em ambos os casos, são reproduzidos os mesmos resultados que com a ACW. Pode-se então, concluir que a condição (3.43) não interfere com o grau de precisão dos cálculos, isto  $\bar{e}$ , não torna a aproximação mais grosseira. Isto indica que  $\sigma'$  pode ser considerada, com razoável plausibilidade, uma variável termodinâmica. Esta conclusão foi reafirmada por Hengeltraub e Parada [84], ao verificarem que, para spin arbitrário, a APO, com

$2s-1$  condições subsidiárias do tipo (3.46), também leva aos resultados da ACW, o que será a seguir discutido.

### 3.3.3 Spin Qualquer

Com a mesma sistemática dos dois casos anteriores e com detalhes de cálculo apresentados no Apêndice 5, tem-se:

$$Z_e = \text{Tr} \exp(2x L_z) = \frac{\sinh^2(2s+1)x}{\sinh^2 x} \quad (3.49)$$

$$\sigma = \frac{1}{2s} \text{Tr} L_z \exp(2x L_z) = \frac{2s+1}{2s} \text{cotgh}(2s+1)x - \frac{1}{2s} \text{cotgh} x \quad (3.50)$$

$$\equiv B_s(2s x).$$

sendo  $B_s(x)$  a função de Brillouin. Com

$$\bar{E}_\sigma = \frac{Nz}{2} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} H^{(2)} \right] = - Nz J s^2 \sigma^2 - 2N\mu_B h s \sigma \quad (3.51)$$

pode-se calcular, com o auxílio de (3.7),

$$\begin{aligned} \ln Z_\sigma = & \left\{ Nz J s^2 \sigma^2 + 2N\mu_B h s \sigma \right\} \beta + N(\ln N - 1) - \frac{N}{2} \sigma^+ (\ln \frac{N}{2} \sigma^+ - 1) \\ & - \frac{N}{2} \sigma^- (\ln \frac{N}{2} \sigma^- - 1) - \sum_{i=-s+1}^{s-1} N \sigma_i (\ln N \sigma_i - 1) \end{aligned} \quad (3.52)$$

sendo

$$\sigma^+ = 1 + \sigma - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s+i) \sigma_i \quad (3.53a)$$

$$\sigma^- = 1 - \sigma - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s-i) \sigma_i \quad (3.53b)$$

A expressão de  $\ln g(\sigma)$  que figura em (3.52) — e que é calculada no Apêndice 5 — contém  $2s-1$  parâmetros  $\sigma_i$ ,  $i = -s+1, -s+2, \dots, s-1$ . Eles são definidos pelas relações

$$\sigma_i = x_i/N \quad ; \quad i = -s+1, -s+2, \dots, s-1 \quad (3.54)$$

onde  $x_i$  é o número de spins individuais que, com  $\beta = 0$ , têm componente  $z$  igual a  $i$ . Os dois parâmetros  $\sigma_{-s}$  e  $\sigma_{+s}$  foram eliminados por meio das equações de vínculo

$$\sigma = \frac{m}{Ns} = \frac{1}{Ns} \sum_{i=-s}^{+s} i x_i = \frac{1}{s} \sum_{i=-s}^{+s} i \sigma_i \quad (3.55a)$$

$$1 = \sum_{i=-s}^{+s} x_i/N = \sum_{i=-s}^{+s} \sigma_i \quad (3.55b)$$

De maneira análoga ao que ocorre para  $s = 1$ , que é uma situação particular do caso presente, a imposição da condição (3.19) à relação (3.52) dá origem à equação

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \exp(-4sy) \quad (3.56a)$$

$$y = \beta(zJs + \mu_B h) \quad (3.56b)$$

que não determina  $\sigma$ , pois as relações (3.53) mostram que  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$  dependem de  $\sigma$  e de  $\sigma_i$ ,  $i = -s+1, -s+2, \dots, s-1$ . Seguindo a mesma sistemática do caso  $s = 1$ , impõem-se, tentativamente, as condições

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \sigma_i} = 0, \quad i = -s+1, -s+2, \dots, s-1 \quad (3.57)$$

De (3.52), (3.53) e (3.57) obtêm-se as equações

$$\frac{(\sigma^-)^{s-j} (\sigma^+)^{s+j}}{(2\sigma_j)^{2s}} = 1, \quad j = -s+1, -s+2, \dots, s-1 \quad (3.58)$$

Resolvendo o sistema de equações acima, da maneira exposta no Apêndice 5, obtêm-se

$$\sigma_j = \frac{\sinh y}{\sinh (2s+1)y} \exp(2jy) \quad (3.59)$$

$$\sigma = \frac{2s+1}{2s} \operatorname{cotgh} \frac{2s+1}{2s} 2sy - \frac{1}{2s} \operatorname{cotgh} \frac{1}{2s} 2sy \quad (3.60)$$

$$\equiv B_s(2s, y)$$

sendo  $B_s(x)$  a função de Brillouin. Finalmente, de (3.50), (3.60) e (3.56b), determina-se

$$A_j = h + \frac{zJs\sigma}{\mu_B} \quad (3.61)$$

A magnetização reduzida (2.30), calculada com a ACW, coincide com  $\sigma$  dada por (3.60). Também as energias médias  $U$  (2.35) e  $\bar{E}_\sigma$  (3.51) coincidem, a menos da parte referente ao campo externo  $\bar{h}$ , que não foi computada na ACW, mas que também é a mesma. Pode-se concluir então, com razoável segurança, que as condições (3.57) mantêm o grau de aproximação determinado por (3.21), pois tanto para  $s = 1/2$  - caso em que não há necessidade das condições subsidiárias (3.60) - como para  $s \geq 1$ , a APO, determinada por (3.21), reproduz os resultados da ACW. Esta conclusão é importante em dois aspectos: em primeiro lugar, permite que as variáveis  $\sigma_j$  sejam consideradas variáveis termodinâmicas e, em segundo lugar, possibilita a extensão da aproximação de acoplamento constante (AAC) para  $s \geq 1$ , já que as variáveis  $\sigma_j$  aparecem, na relação (3.7), apenas no número de estados com  $\beta = 0$ ,  $g(\sigma)$ , e não em  $\bar{E}_\sigma$ . Sendo  $g(\sigma)$  o mesmo, qualquer que seja a aproximação escolhida para  $H_e$  (3.13), obtém-se o importante resultado que as equações (3.58) não dependem da particular forma de  $\bar{E}_\sigma$ . Ainda mais, devido à forma apresentada pela relação (3.56a) ser sempre a mesma:

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \exp(-4s\phi) \quad (3.62)$$

então, as variáveis  $\sigma_j$  são sempre dadas por

$$\sigma_j = \frac{\sinh\phi}{\sinh(2s+1)\phi} \exp(2j\phi) \quad (3.63)$$

e  $\sigma$  é dada por (3.60) com  $\phi$  no lugar de  $y$ , sendo  $\phi$  definida pela relação

$$4 s \phi = \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( - \int_0^{\beta} \bar{E}_{\sigma} d\beta' \right). \quad (3.64)$$

Na Seção 3.4 é dada a expressão formal de  $\phi$  para spin arbitrário, na AAC.

de simetria de simetria isotrópica, mas que tem uma direção preferencial de simetria. Para resolver este sistema aplicamos a AAC as transformações (3.1). Os cálculos são feitos de maneira semelhante a (3.1), mas toda a metodologia é a mesma. Os resultados são dados em (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16).

Mostrou-se nas Seções precedentes deste capítulo que, na ausência de um campo magnético externo, a energia de interação (3.7). Uma vez obtida a expressão de  $\phi$ , também se pode obter a expressão (3.15) que permite determinar a supercondutividade. Os resultados são representados por (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16).

Os resultados são dados em (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16). Os resultados são dados em (3.15) e (3.16).

$$1 \pm (\xi_1 + \xi_2) \quad (3.68)$$

$$\xi_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.69)$$

### 3.4 Ferromagneto com Anisotropia Uniaxial

Nesta Seção é feito o cálculo de algumas propriedades termodinâmicas de um sistema ferromagnético de spins  $s = 1$ , que têm interação de intercâmbio isotrópica, mas que têm anisotropia uniaxial de ion individual. Para estudar este sistema aplica-se a AAC ao hamiltoniano (2.1). Os cálculos são feitos explicitamente para  $s = 1$ , mas toda a metodologia aqui empregada é válida para spin arbitrário. Este fato é apontado durante o desenrolar dos cálculos, fazendo-se, inclusive, indicações de como deve ser feita a generalização.

Mostrou-se, nas Seções precedentes deste Capítulo, que, em essência, na AAC, procura-se calcular  $\ln Z_\sigma$ , fazendo uso da relação (3.7). Uma vez obtida a expressão de  $\ln Z_\sigma$ , impõe-se a condição (3.19), o que permite determinar a magnetização reduzida  $\bar{\sigma}$ , que, por simplicidade de escrita, será representada por  $\sigma$ . De posse da expressão de  $\sigma$  e com o auxílio da relação (3.17), calcula-se a energia interna magnética  $\bar{E}_\sigma$ . Esquemáticamente, é este o procedimento aqui seguido. A discussão da suscetibilidade magnética — que é proporcional à derivada da magnetização em relação ao módulo do campo magnético aplicado —, da temperatura de transição e do calor específico é deixada para o Capítulo 4.

Para efetuar os cálculos explicitamente, torna-se necessário calcular os auto-valores dos hamiltonianos  $H_e$ , dado por (3.13), e  $H_{12}$ , obtido de  $H_{ij}$ , apresentado na relação (3.16b), fazendo-se  $i = 1$  e  $j = 2$ . Para determinar esses auto-valores é conveniente utilizar a representação  $|LM\rangle$  as auto-funções simultâneas dos operadores

$$L^2 \equiv (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \quad (3.68a)$$

$$L_z \equiv S_1^z + S_2^z \quad (3.68b)$$

com  $\tilde{S}_1^2 = s(s+1) = 2$ , pois foi fixado  $s = 1$ . As auto-funções  $|LM\rangle$

$$\hat{L}^2 |LM\rangle = L(L+1) |LM\rangle \quad ; \quad L = 0, 1 \text{ e } 2 \quad (3.69a)$$

$$L_z |LM\rangle = M |LM\rangle \quad ; \quad M = -L, -L+1, \dots, L \quad (3.69b)$$

e os elementos de matriz de  $H_e$  e  $H^{(2)}$  entre elas estão listados no Apêndice 6. As matrizes de  $H_e$  e de  $H^{(2)}$  não são diagonais na representação  $|LM\rangle$ , devido aos termos em D. É necessário efetuar uma transformação de semelhança, que diagonalize  $H_e$ , a fim de que seja possível utilizar as relações (3.17) e A.21), nas quais se deve calcular traços de  $\exp(-\beta H_e)$ . Por coincidência, as partes não diagonais das matrizes de  $H_e$  e  $H^{(2)}$  são idênticas, de modo que ambas podem ser diagonalizadas simultaneamente. A diagonalização simultânea, que é decorrente da comutação de  $H_e$  com  $H^{(2)}$ , é feita no Apêndice 6. Uma vez calculados os auto-vetores e auto-valores de  $H_e$  e de  $H^{(2)}$  é conveniente calcular os elementos das diagonais das matrizes dos operadores  $\tilde{S}_1, \tilde{S}_2, S_1^z + S_2^z$  e  $(S_1^z)^2 + (S_2^z)^2$ , o que também é feito no Apêndice 6. Com todos os elementos de matriz calculados é imediato verificar a validade das relações:

$$Z_e \equiv \text{Tr} \exp(-\beta H_e) \quad (3.70a)$$

$$Z_e = (\exp \delta t) \left\{ 2(\exp \delta t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + \dots \right. \\ \left. + [\exp(-2t)] [\exp \delta t + 2 \cosh 2x] + 2[\exp(-t)] \cosh \gamma t \right\} \quad (3.70b)$$

onde, por definição,

$$t \equiv \beta J = J/kT \quad (3.71)$$

$$\delta \equiv D/zJ \quad (3.72)$$

$$\gamma \equiv (9 + \delta^2 - 2\delta)^{1/2} \quad (3.73)$$

$$x \equiv \beta \mu_B A_1 \quad (3.74)$$

$$\sigma \equiv \frac{1}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} (S_1^Z + S_2^Z)] \quad (3.75a)$$

$$\sigma = \frac{\sinh 2x \{ (\exp 2t) [4(\exp \delta t) \cosh 2x + 1] + \exp(-2t) \}}{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t] + 2[\exp(-\delta t)] \cosh \gamma t} \quad (3.75b)$$

$$\tau \equiv \text{Tr} [\rho^{(2)} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2] \quad (3.76a)$$

$$\tau = \frac{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] - [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t]}{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t] + 2[\exp(-\delta t)] \cosh \gamma t} + \frac{\{ [\exp(-t)] / (1 + \alpha^2) \} [(\alpha^2 - 2) \exp \gamma t + (1 - 2\alpha^2) \exp(-\gamma t)]}{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t] + 2[\exp(-\delta t)] \cosh \gamma t} \quad (3.76b)$$

$$\kappa \equiv \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \rho^{(2)} [(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2] \right\} \quad (3.77a)$$

$$\kappa = \frac{(\exp 2t) [2(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [\cosh 2x + \exp \delta t]}{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t] + 2[\exp(-\delta t)] \cosh \gamma t} + \frac{\{ [\exp(-t)] / 3(1 + \alpha^2) \} [(\alpha - \sqrt{2})^2 \exp \gamma t + (1 + \sqrt{2}\alpha)^2 \exp(-\gamma t)]}{2(\exp 2t) [(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t] + 2[\exp(-\delta t)] \cosh \gamma t} \quad (3.77b)$$

sendo os detalhes de cálculo apresentados no Apêndice 6. Lá também é mostrado que a expressão (3.17), com o auxílio das relações (3.75a), (3.76a) e (3.77a), acarreta

$$\bar{E}_\sigma = - Nz J\tau - 2N\mu_B h\sigma - ND\kappa \quad (3.78)$$

Para poder utilizar a relação (3.7) deve-se integrar  $\bar{E}_\sigma$  em relação a  $\beta$  com  $\sigma$  fixo, o que é complicado de ser feito, devido aos termos em  $\tau$  e  $\kappa$ . Pode-se contornar esta dificuldade através do emprego da identidade, demonstrada no Apêndice 6,

$$2J\tau + 2 \frac{D}{z} \kappa \equiv \frac{\partial}{\partial \beta} (2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa - \sum_i f_i \ln f_i) \quad (3.79)$$

onde

$$f_i \equiv \frac{1}{Z_e} \exp(-\beta H_e^i) ; \quad i = 1, 2, \dots, 9 \quad (3.80)$$

sendo  $Z_e$  dado em (3.70) e os  $H_e^i$  na Tabela A.4 e na relação (A.76), ambas do Apêndice 6. Através das relações (3.78), (3.79) e (3.7) obtêm-se, finalmente:

$$\begin{aligned} \ln Z_\sigma &= \frac{Nz}{2} \int_{\sigma \text{ fixo}}^{\beta} (2J\tau + 2 \frac{D}{z} \kappa) d\beta' + 2N\mu_B h \int_{\sigma \text{ fixo}}^{\beta} \sigma d\beta' + \ln g(\sigma) \\ &= \frac{Nz}{2} (2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa - \sum_i f_i \ln f_i) + \frac{Nz}{2} \sum_i f_i \ln f_i \Big|_{\beta=0} \\ &\quad + 2N\mu_B \beta h \sigma + \ln g(\sigma) , \end{aligned}$$

ou, com o auxílio da relação (3.78),

$$\ln Z_\sigma = -\beta \bar{E}_\sigma - \frac{Nz}{2} \sum_i f_i \ln f_i + \frac{Nz}{2} \sum_i f_i \ln f_i \Big|_{\beta=0} + \ln g(\sigma) \quad (3.81)$$

No Apêndice 6 é mostrado que, para spin  $s$  arbitrário, vale a relação

$$\frac{N}{2} \sum_i f_i \ln f_i \Big|_{\beta=0} = -\ln g(\sigma), \quad (3.82)$$

que, substituída na relação (3.81), acarreta

$$\ln Z_\sigma = -\beta \bar{E}_\sigma - \frac{Nz}{2} \sum_i f_i \ln f_i - (z-1) \ln g(\sigma) \quad (3.83)$$

Esta equação é formalmente a mesma quando o spin é  $s$ , qualquer, com a única diferença que

$$\bar{E}_\sigma = - Nz J s^2 \tau - 2N\mu_B h s \sigma - NDs^2 \kappa \quad (3.84)$$

sendo

$$\sigma \equiv \frac{1}{2s} \text{Tr} [\rho^{(2)} (S_1^z + S_2^z)] \quad (3.85)$$

$$\tau \equiv \frac{1}{s^2} \text{Tr} [\rho^{(2)} \xi_1 \cdot \xi_2] \quad (3.86)$$

$$\kappa \equiv \frac{1}{2s^2} \text{Tr} \left\{ \rho^{(2)} [(S_1^z)^2 + (S_2^z)^2] \right\} \quad (3.87)$$

Isto acontece porque a identidade (3.79) generaliza-se para

$$2Js^2 \tau + 2 \frac{D}{z} s^2 \kappa = \frac{\partial}{\partial \beta} (2\beta J s^2 \tau + 2\beta \frac{D}{z} s^2 \kappa - \sum_i f_i \ln f_i), \quad (3.88)$$

e esta relação, com o auxílio de (3.7) e (3.82), dá origem a uma relação idêntica à (3.83).

A fim de facilitar a imposição da condição (3.19) a  $\ln Z_\sigma$ , dado por (3.81), mostra-se, no Apêndice 6, que valem as identidades

$$\frac{\partial \ln Z_\sigma}{\partial \sigma} = 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} \sigma \quad (3.89)$$

$$\frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial \sigma} = - \frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} (2J\tau + 2 \frac{D}{z} \kappa) - 2N\mu_B h \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \sum_i f_i \ln f_i = \beta \frac{\partial}{\partial \sigma} (2J\tau + 2 \frac{D}{z} \kappa) + 4\beta\mu_B A_1 \quad (3.91)$$

Estas identidades podem ser facilmente generalizadas, para spin  $s$ , tomando a forma

$$\frac{\partial \ln Z_e}{\partial \sigma} = 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} s \quad (3.92)$$

$$\frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial \sigma} = - \frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} (2Js^2\tau + 2 \frac{D}{z} s^2\kappa) - 2N\mu_B h s \quad (3.93)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \sum_i f_i \ln f_i = \beta \frac{\partial}{\partial \sigma} (2Js^2\tau + 2 \frac{D}{z} s^2\kappa) + 4\beta\mu_B A_1 s \quad (3.94)$$

A condição (3.19), imposta a  $\ln Z_\sigma$ , apresentado em (3.83) dá origem à equação

$$0 = \frac{\partial \ln Z_\sigma}{\partial \sigma} = - \beta \frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial \sigma} - \frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \sum_i f_i \ln f_i - (z-1) \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln g(\sigma), \quad (3.95)$$

que, através da utilização das identidades (3.89) a (3.91), transforma-se em

$$\begin{aligned} & \frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} (2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa) + 2N\beta\mu_B h - \frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} (2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa) \\ & - 2Nz\beta\mu_B A_1 - (z-1) \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln g(\sigma) = 0, \end{aligned}$$

de onde resulta,

$$2N\beta\mu_B [h - zA_1] = (z-1) \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln g(\sigma) \quad (3.96)$$

No caso de spin  $s$ , arbitrário, esta equação é substituída por

$$2N\beta\mu_B s [h - zA_1] = (z-1) \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln g(\sigma) \quad (3.97)$$

Notando que a expressão (A.52) para  $\ln g(\sigma)$ , do Apêndice 5, produz

$$\frac{\partial \ln g(\sigma)}{\partial \sigma} = \frac{N}{2} \ln \frac{\sigma^-}{\sigma^+} \quad , \quad (3.98)$$

com  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$  definidos em (3.56), conclui-se que a relação (3.97) acarreta

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \exp(-4s\phi) \quad (3.99)$$

onde

$$\phi \equiv \beta\mu_B \frac{zA_1 - h}{z-1} = \frac{zx-y}{z-1} \quad , \quad (3.100)$$

sendo  $x$  definida em (3.74) e

$$y \equiv \beta\mu_B h \quad . \quad (3.101)$$

De acordo com as observações referentes às relações (3.65) e (3.66) pode-se escrever, devido a (3.99),

$$\sigma_j = \frac{\sinh\phi}{\sinh[(2s+1)\phi]} \exp(2j\phi) \quad ; \quad j = -s+1, -s+2, \dots, s-1 \quad (3.102)$$

$$\sigma = B_s(2s\phi) \quad , \quad (3.103)$$

sendo  $B_s(2s\phi)$  a função de Brillouin (3.60), com  $\phi$  dado em (3.100). A variável  $x$  de (3.74) é determinada auto-consistentemente por (3.103), (3.100) e (3.85). Infelizmente não há uma expressão fechada para a relação (3.85) que deve ser calculada especificamente em cada caso, para  $H_e$  dado em (3.15). No caso isotrópico ( $D = 0$ ), entretanto, a relação (3.85) é calculada com relativa facilidade, porque  $H_e$  é diagonal na representação  $|LM\rangle$  de (3.69), sendo que os detalhes deste cálculo, que não são pertinentes ao problema em pauta, farão parte de uma publicação futura.

Voltando ao caso  $s = 1$ , pode-se obter  $\sigma$ , como caso particular de (3.102) e (3.103), colocando  $s = 1$ . Resultam, obser

vando que  $\sigma'$  de (A.28) (Apêndice 5) coincide com  $\sigma_0$  de (3.54), as relações

$$\sigma_0 \equiv \sigma' = \frac{\sinh \phi}{\sinh 3\phi} \quad (3.104)$$

$$\sigma = B_1(2\phi) \frac{2 \sinh 2\phi}{2 \cosh 2\phi + 1}, \quad (3.105)$$

com  $\phi$  dada em (3.100). À guisa de verificação, pode-se continuar o cálculo particular para  $s = 1$ , interrompido em (3.96). Com  $g(\sigma)$  de (3.39) obtêm-se

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \ln g(\sigma) = \frac{N}{2} \ln \frac{1 - \sigma - \sigma'}{1 + \sigma - \sigma'}, \quad (3.106)$$

que, substituída em (3.96), produz

$$\ln \frac{1 - \sigma - \sigma'}{1 + \sigma - \sigma'} = -4\phi \quad (3.107)$$

com  $\phi$  dada em (3.100). Deve-se, agora, impor, de acordo com o que foi discutido na Seção 3.3, a condição (3.43) a  $\ln Z_\sigma$  dado em (3.81), com  $g(\sigma)$  dado em (3.39). Como  $\sigma'$  só aparece em  $g(\sigma)$ , resulta que

$$\sigma' = \frac{-1 + (4 - 3\sigma^2)^{1/2}}{3} \quad (3.108)$$

Seguindo exatamente os mesmos passos dados na Seção 3.3.2, para passar das relações (3.41) e (3.45) à relação (3.47), obtêm-se de fato

$$\sigma = \frac{2 \sinh 2\phi}{2 \cosh 2\phi + 1} \quad (3.109)$$

com  $\phi$  dada em (3.100). É imediato verificar, finalmente, que substituindo (3.109) em (3.108), resulta a relação (3.104).

Como comentário final deste Capítulo, cabe observar que, uma vez determinados os valores de  $x = \beta \mu_B A_1$  para cada temperatura — o que é feito numericamente, impondo-se a auto-

consistência de (3.109) e (3.75b) — , pode-se calcular  $\bar{E}_\sigma$  em (3.78), através de emprego das relações (3.75) a (3.77). Tendo-se determinado a magnetização reduzida  $\sigma$  e a energia interna magnética  $\bar{E}_\sigma$  , pode-se calcular a suscetibilidade magnética, o calor específico magnético e a temperatura crítica. Estas grandezas são calculadas e discutidas no Capítulo 4.

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

4.1 Introdução

Neste Capítulo são discutidas propriedades termodinâmicas de um sistema ferromagnético de spins 1, com anisotropia uniaxial de íon individual. Este sistema é descrito, neste trabalho, pelo hamiltoniano (2.1) ao qual foi aplicada, no Capítulo 3, a aproximação de acoplamento constante (AAC). Dessa maneira foi possível obter as relações (3.75b), (3.76b), (3.77b), (3.78), (3.105) e (3.100), a partir das quais são aqui calculadas diversas propriedades termodinâmicas do sistema, para vários valores do parâmetro de anisotropia.

A AAC permite que se calcule a magnetização reduzida  $\sigma$ , da maneira que é apresentada na Seção 4.2, e a energia interna magnética dada em (3.78). Na Seção 4.3 é calculada a partir das expressões que determinam a magnetização a temperatura de transição  $T_c$ . Também a partir de  $\sigma$ , na Seção 4.4, é calculada a suscetibilidade magnética. O parâmetro de ordem de curto alcance  $\tau$  é discutido na Seção 4.5. Ele permite estudar a correlação entre um par de spins vizinhos, que não é nula para  $T > T_c$ . Também na Seção 4.5 é calculada a energia de anisotropia. Finalmente, na Seção 4.6, são discutidos a energia interna magnética e o calor específico.

4.2 Magnetização

A magnetização reduzida  $\sigma = M(T)/M(0)$ , onde  $M(T)$  é a magnetização à temperatura  $T$ , é determinada pelas relações (3.75b)

e (3.105), com  $\phi$  dado em (3.100). É interessante notar que, quando o campo externo  $h$  é nulo, a expressão (3.105) para  $\sigma$  depende de  $t$  apenas através de  $x$ , ao passo que a expressão (3.75) para  $\sigma$  depende explicitamente de  $x$  e de  $t$ . Para determinar  $\sigma$  em função de  $t$ , determina-se, para cada valor  $t$ , o valor  $x(t)$  que satisfaz à função implícita obtida ao igualar as expressões (3.75b) e (3.105).

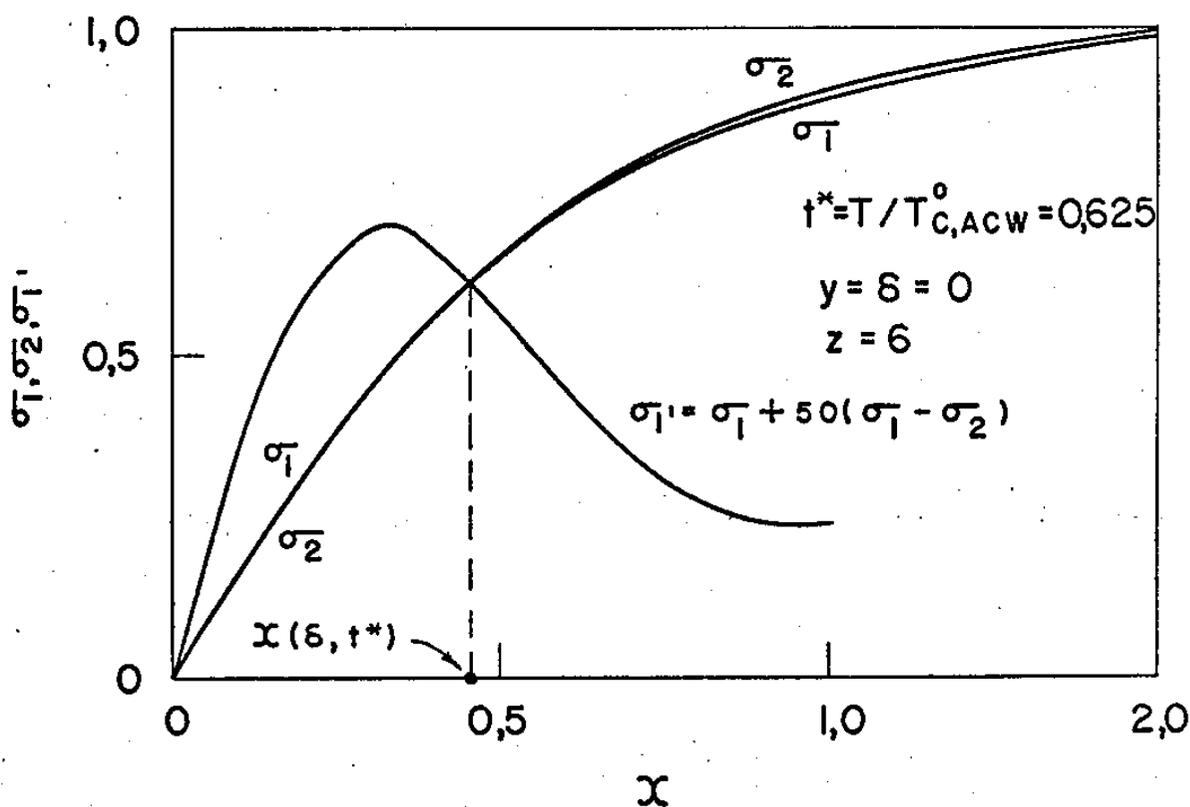


Fig. 4.1 - Determinação do parâmetro  $x = \beta \mu_B A_1$ , com  $h = 0$ .

Na Fig. 4.1 são apresentados gráficos de  $\sigma_1$  - símbolo utilizado para representar  $\sigma$  dada por (3.75b) - e  $\sigma_2$  - que também representa  $\sigma$ , mas, desta vez, dada pela relação (3.105)-, em função de  $x$ , mantendo-se a temperatura  $T$  fixa. As curvas cortam-se em dois

pontos,  $x(\delta, t) \neq 0$  e  $x(\delta, t) = 0$ , - para facilitar a localização dos pontos de interseção a Fig. 4.1 apresenta, também, a curva  $\sigma'_1 = \sigma_1 + 50(\sigma_1 - \sigma_2)$ , que coincide com  $\sigma_1$  e com  $\sigma_2$  quando a diferença  $(\sigma_1 - \sigma_2)$  se anula, - se a temperatura for inferior à temperatura crítica  $T_c$ . Pode-se, entretanto, verificar facilmente, através das relações (3.78), (3.75b), (3.76b) e (3.77b), que a energia interna magnética  $\bar{E}_\sigma$  é menor quando  $x \neq 0$ . Resulta disso que, para  $T < T_c$ , somente a solução  $x \neq 0$  é estável e é, portanto, a única a ser considerada. Para  $T > T_c$  há apenas uma solução:  $x = 0$ . Quando o campo externo  $h$  é nulo, a curva  $\sigma_2(x)$  é a mesma para qualquer valor da temperatura, ao passo que  $\sigma_1(x, t)$  varia com  $t$ . Quando  $h \neq 0$ , a variável  $y = h't$ , com  $h' = \mu_B h/J$ , dada por (3.100), depende de  $t$  de modo que passa-se a ter  $\sigma_2(x, t)$ , isto é, curvas  $\sigma_2(x)$ , uma para cada valor de  $t$ . Neste caso há apenas a solução  $x(t) > 0$ , como mostra a Fig.4.2.

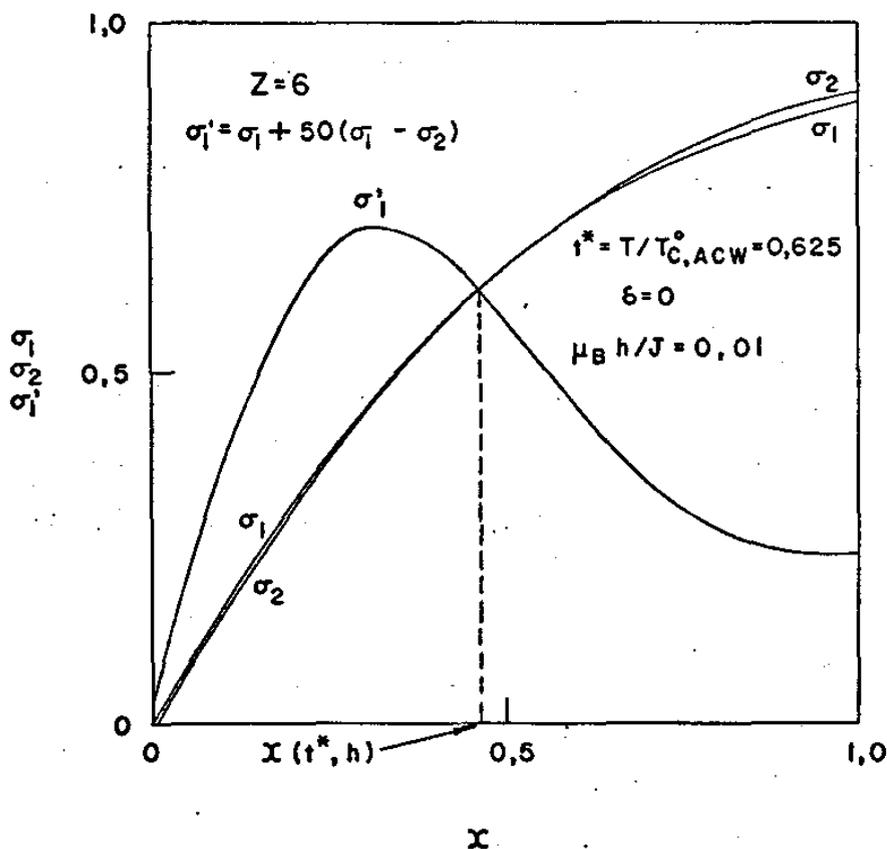


Fig. 4.2 - Determinação do parâmetro  $x = \beta \mu_B A_1$ , com  $h \neq 0$ .

Deve-se notar que apenas valores  $x > 0$  são procurados, em qualquer caso, pois as soluções  $x < 0$  não são estáveis.

A magnetização reduzida foi calculada, da maneira acima indicada, para estruturas magnéticas com número de primeiros vizinhos  $z = 6, 8$  e  $12$  e com  $\delta \equiv D/zJ$  variando-se de  $0$  a  $2,0$ , com e sem campo externo. As Figs. 4.3 a 4.5 apresentam a variação de  $\sigma$ , na ausência de campo externo, para vários valores de  $\delta$ . Em lugar da temperatura é utilizada a variável  $T/T_{c,ACW}^0$ , sendo  $T_{c,ACW}^0 \equiv 4zJ/3k$  a temperatura de transição, para  $\delta = 0$  e  $s = 1$ , na aproximação do campo molecular de Weiss (ACW). A variável  $T/T_{c,ACW}^0$  é utilizada apenas nas figuras deste Capítulo, sendo representada nelas pela letra  $t^*$ , que não deve ser confundida com a variável  $t$  de (3.71).

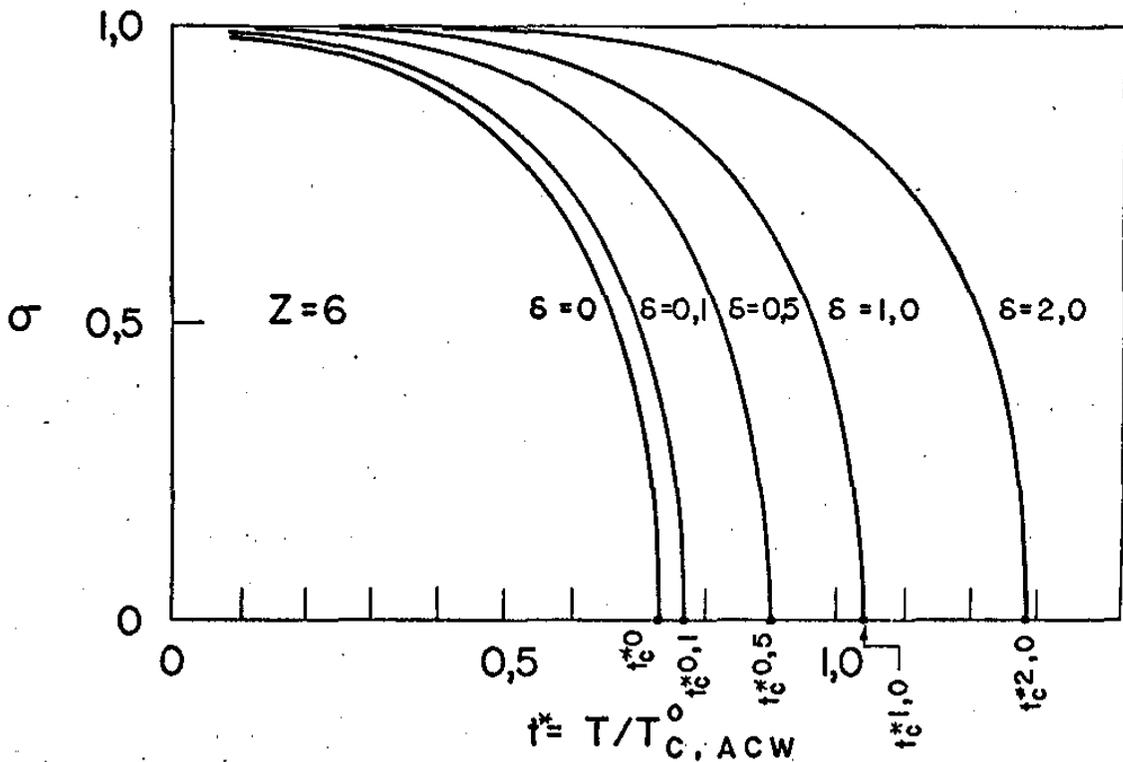


Fig. 4.3 - Variação da magnetização reduzida  $\sigma = M(t)/M(0)$  com a temperatura, para estruturas com  $z = 6$ .

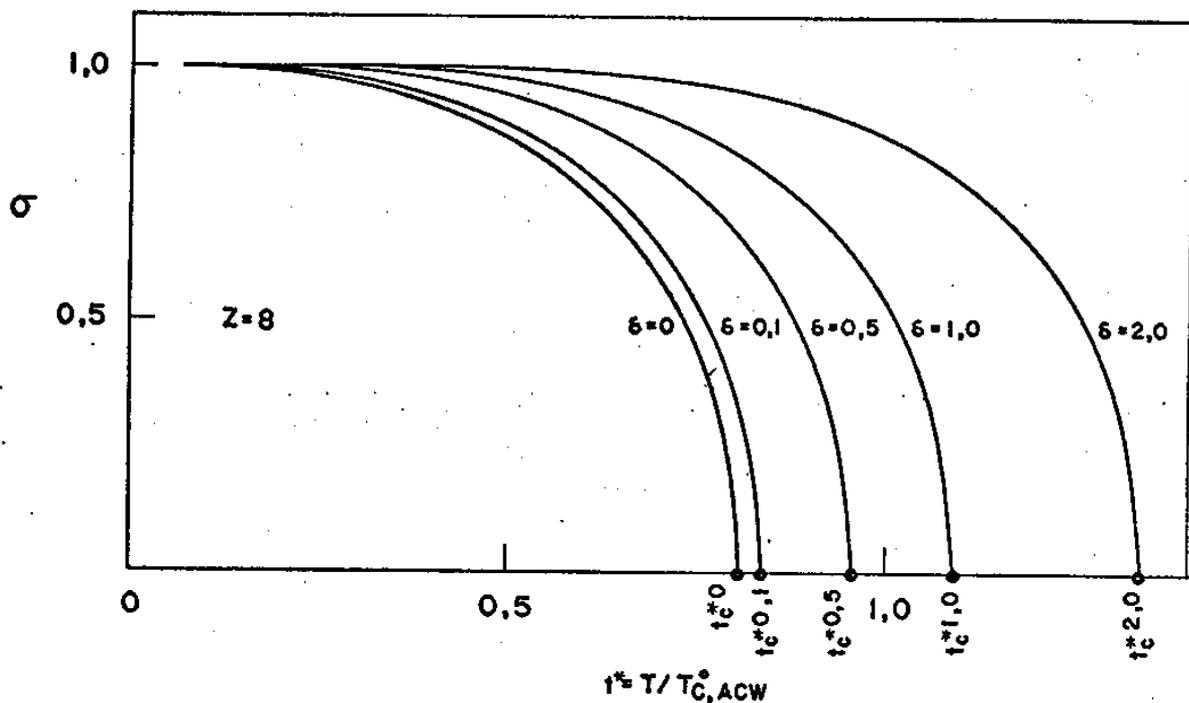


Fig. 4.4 - Variação da magnetização reduzida  $\sigma = M(T)/M(0)$  com temperatura, para estruturas com  $z = 8$ .

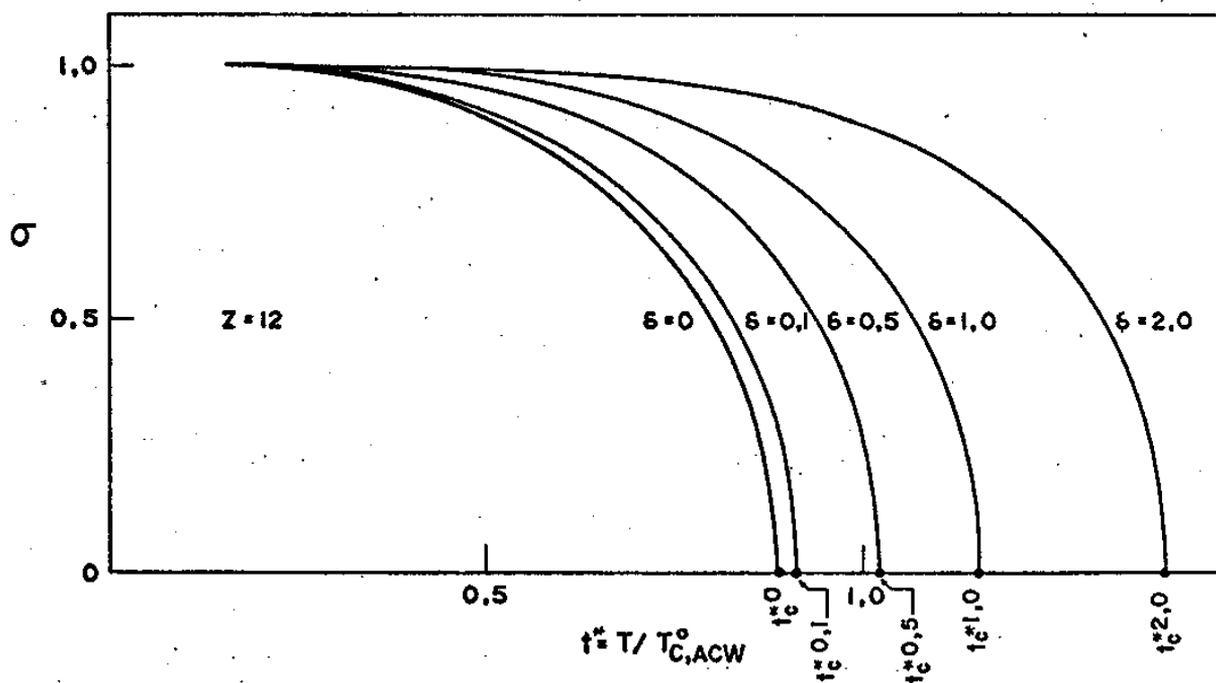


Fig. 4.5 - Variação da magnetização reduzida  $\sigma = M(T)/M(0)$  com a temperatura, para estruturas com  $z = 12$ .

Pode-se observarnas Figs. 4.3 a 4.5 que, à medida que aumenta o valor de parâmetro de anisotropia  $\delta$ , aumenta a temperatura de transição  $T_c$ . Ainda mais, a magnetização, para valores fixos de  $T/T_c$ , cresce com  $\delta$ .

A Fig. 4.6 mostra a variação do " campo interno "

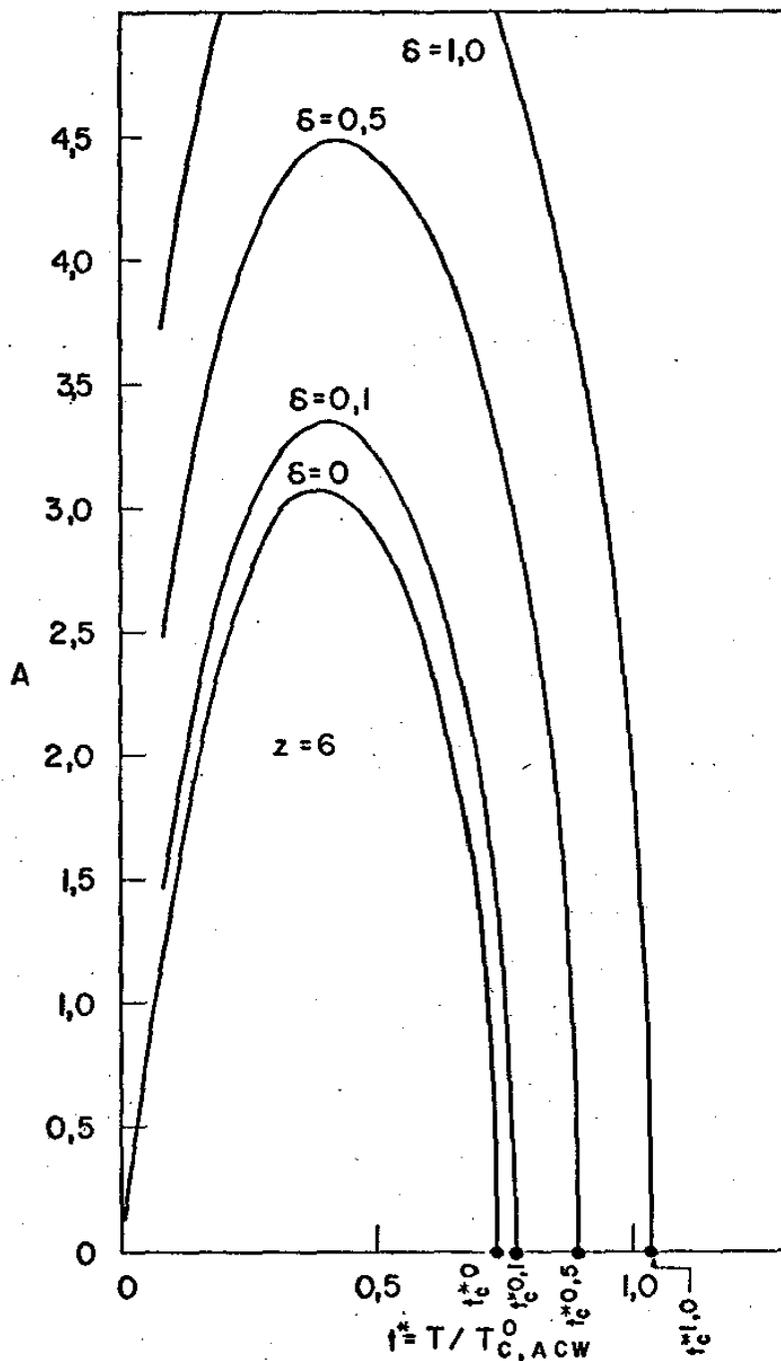


Fig. 4.6 - Variação do campo interno  $A = \mu_B A_1 / J$  com a temperatura, para estruturas com  $z = 6$

$A = \mu_B A_1 / J$  com a temperatura, para  $z = 6$ . Para  $z = 8$  e  $12$  a variação de  $A$  com  $T$  é semelhante; a única diferença é que o valor máximo de  $A$  cresce com  $z$ .

A AAC apresenta a curiosa peculiaridade que

$$\lim_{T \rightarrow 0} A = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{JA}{kT} \equiv x_z(0) \neq 0 \text{ e finito}$$

Resulta deste fato que  $\sigma(T=0) < 1,0$ . Para  $z=6$ ,  $\sigma=0$ , por exemplo,  $x_z(0) = 1,681$ , o que determina  $\sigma(T=0) = 0,9820$ . Quando se põe  $\delta = 0,1$ , entretanto, mesmo com  $z=6$ , para  $T/T_{c,ACW}^0 = 0,00892$  obtém-se  $\sigma=1,0000$ . Com  $\delta=0$  obtém-se, para  $z=8$ ,  $\sigma(0)=0,9959$  e, para  $z=12$ ,  $\sigma(0) = 0,9997$ . Este comportamento a baixas temperaturas é provavelmente devido à AAC levar em conta apenas a interação entre pares de spins primeiros vizinhos, ao passo que à temperaturas muito baixas, a correlação entre spins de agupamentos com mais de dois deles é importante.

As Figs. 4.7 e 4.8 mostram a variação da magnetização com a temperatura, quando são aplicados campos  $h$ , tais que  $h' = \mu_B h / J$  toma os valores  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ . Como já era de se esperar, a magnetização não apresenta mais uma temperatura de transição, mantendo-se sempre diferente de zero. Para  $z = 6$  e  $\delta = 0$ , com  $T/T_{c,ACW}^0 = 0,00892$  - neste caso, na ausência de campo externo,  $T_c/T_{c,ACW}^0 = 0,73746$  - tem-se  $\sigma = 0,987$ , com  $h' = 0,01$ , ou seja, mesmo com campo externo elevado,  $\sigma$  não tende a 1 quando  $T \rightarrow 0K$ .

Na seção 4.6 é discutido o comportamento da magnetização nas vizinhanças de  $T_c$ .

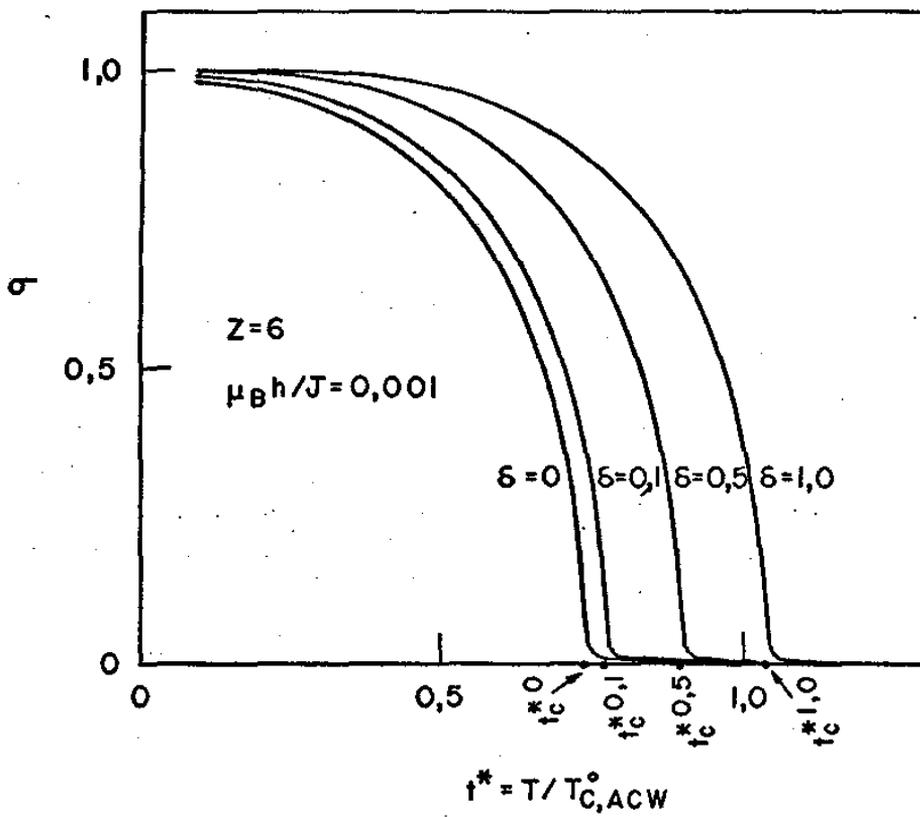


Fig. 4.7 - Variação da magnetização reduzida  $\sigma=M(T)/M(0)$  com a temperatura, para estruturas com  $z = 6$  para campo  $h' = \mu_B h/J = 10^{-3}$

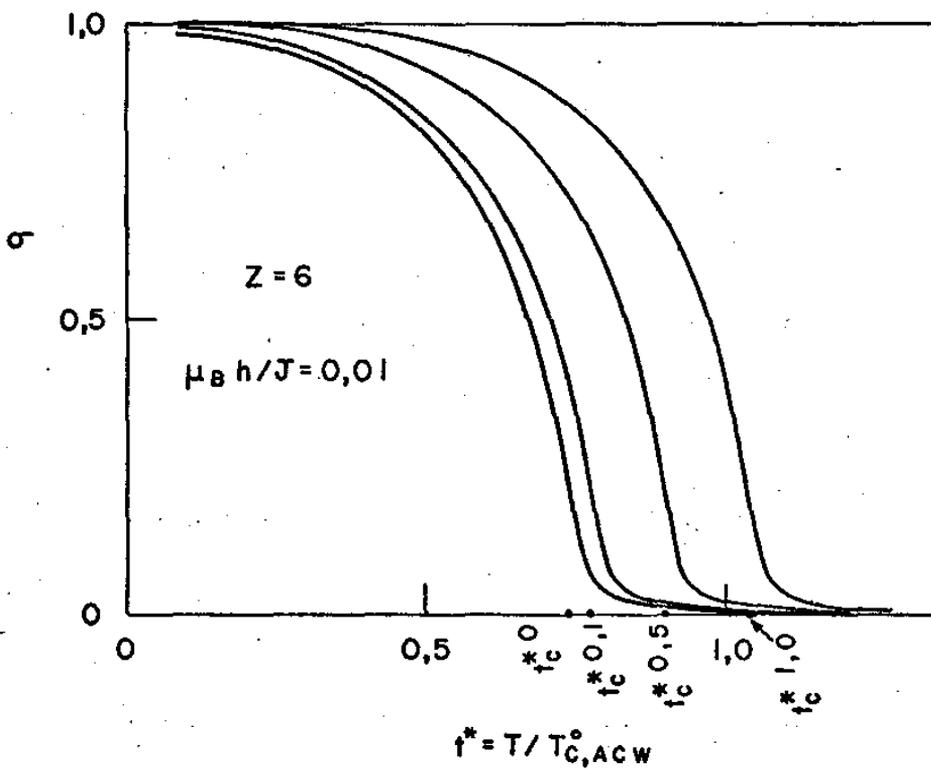


Fig. 4.8 - Variação da magnetização reduzida  $\sigma=M(T)/M(0)$  com a temperatura, para estruturas com  $z = 6$  para campo  $h' = \mu_B h/J = 10^{-2}$ .

### 4.3 Temperatura Crítica

A temperatura crítica  $T_c$  é aqui definida como a menor temperatura em que a magnetização é nula, na ausência de campo externo. Como já foi visto na Seção 4.2, à medida que a temperatura cresce, a partir de 0K, a magnetização diminui, do seu valor máximo até o valor zero correspondente a uma temperatura finita  $T_c$ , na qual também se anula o "campo interno"  $A$ . Segue daí que a variável  $x = A(J/kT)$  tende a zero, quando  $T \rightarrow T_c$ . Lembrando [65], que na aproximação até termos lineares em  $x$ ,

$$\sinh x \approx x \quad , \quad |x| \ll 1$$

$$\cosh x \approx 1 \quad , \quad |x| \ll 1,$$

tem-se, das relações (3.75b) e (3.105), respectivamente, que

$$\sigma \approx 4x f(\delta, t) \quad (4.1)$$

$$\sigma \approx \frac{4}{3} \phi = \frac{4}{3} \frac{z}{z-1} x \quad , \quad (4.2)$$

sendo

$$f(\delta, t) = \frac{2 \exp[(2+\delta)t] + \cosh 2t}{2 \exp[(2+\delta)t] + 4 \cosh 2t + [\exp(-t)] [2 \cosh \gamma t + \exp(\delta-1)t]} \quad (4.3)$$

Igualando as expressões (4.1) e (4.2), obtêm-se, para  $t = t_c$ , a equação

$$f(\delta, t_c) - \frac{z}{3(z-1)} = 0 \quad , \quad (4.4)$$

que determina a temperatura crítica, em função do número de primeiros vizinhos  $z$  e do parâmetro  $\delta$  de anisotropia.

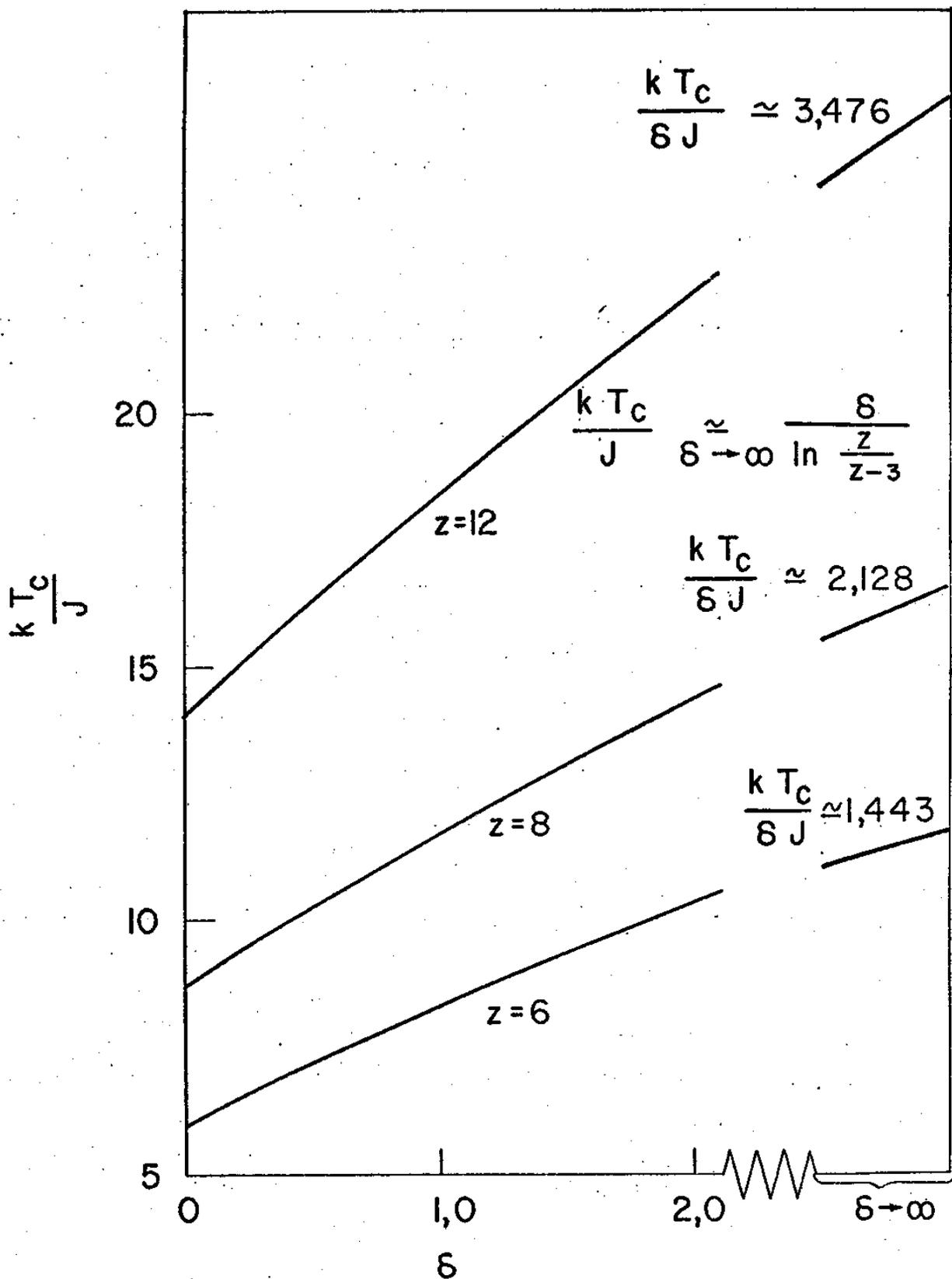


Fig. 4.9 - Variação da temperatura crítica com o parâmetro de anisotropia  $\delta$ , para estruturas com  $z = 6, 8$  e  $12$ .  $T_c$  diverge com  $\delta$ .

A Fig. 4.9 contém as curvas que mostram a variação de  $kT_c/J$  com o parâmetro  $\delta$  de anisotropia. A temperatura crítica  $T_c$  cresce quase linearmente com o parâmetro  $\delta$ , quando este varia no intervalo de 0 a 2, para  $z = 6; 8$ , e 12. Em consequência deste facto, é razoável supor que o produto  $\delta t_c = \delta J/kT_c$  mantenha-se finito quando  $\delta \rightarrow \infty$ . Com base nesta hipótese calcula-se o limite para  $t_c \rightarrow 0$  da equação (4.4), obtendo-se, facilmente

$$\delta t_c \underset{\delta \rightarrow \infty}{\approx} \ln \frac{z}{z-3}, \quad (4.5)$$

ou, equivalentemente,

$$\frac{kT_c}{J} \underset{\delta \rightarrow \infty}{\approx} \frac{\delta}{\ln \frac{z}{z-3}} \quad (4.6)$$

Na Fig. 4.9 este comportamento assintótico de  $kT_c/J$ , para valores grandes de  $\delta$ , é indicado por segmentos de reta, um para cada valor de  $z$ .

É interessante, antes de prosseguir na discussão da dependência da temperatura crítica com o parâmetro de anisotropia ter uma idéia da precisão dos resultados obtidos com a AAC. Na Tabela 4.1 são apresentados valores calculados para a temperatura crítica, com  $\delta = 0$ . Além dos resultados da AAC.

Tabela 4.1 - Temperaturas Críticas,  $\delta=0$  ( $s=1$ )

$z$	$kT_c^{AAC}/J$	$kT_c^{(3)}/J$	$kT_c^{EAT}/J$	$kT_c^{RPA}/J$
6	5.900	5.932	5.469	5.276
8	8.651	8.662	7.656	7.035
12	14.055	13.097	12.031	10.552

São apresentados, também, valores calculados por Rushbrooke e Wood [40], que expandiram o inverso  $\chi^{-1}$  da suscetibilidade magnética - em série de potências de  $X = J/kT$ , sendo  $kT_c^{(3)}/J$  a raiz real da equação obtida ao igualar a zero a expressão de  $\chi^{-1}$  até 3º grau em  $X$ . Os valores  $kT_c^{EAT}/J$  foram obtidos, pelos mesmos autores, a partir das raízes de equações análogas, obtidas da expressão de  $\chi^{-1}$  até o 6º grau em  $X$ . Finalmente,  $kT_c^{RPA}/J$  são valores obtidos com técnicas de Funções de Green (FG) com desacoplamento RPA [50]. Verifica-se, na Tabela 4.1, que o pior resultado da AAC é para  $z=12$  o que corresponde à rede fcc. Neste caso, uma aproximação de primeiros vizinhos, como a AAC, não é, a rigor, válida, representando os resultados aqui obtidos apenas uma estimativa. É interessante notar que  $T_c^{(3)}$  e  $T_c^{AAC}$  são praticamente coincidentes, para  $z=6$  e 8. Voltando a enfatizar que os resultados de Rushbrooke e Wood [40] são considerados "exatos", os melhores que se pode obter para o modelo de Heisenberg, verifica-se que as temperaturas  $T_c^{AAC}$  são cerca de 10% superiores às  $T_c^{EAT}$ . Por outro lado, as  $T_c^{RPA}$  são cerca de 4% ( $z=6$ ) a 8% ( $z=8$ ) inferiores às correspondentes  $T_c^{EAT}$ . Infelizmente não existem resultados disponíveis, com o método de expansão a altas temperaturas (EAT), para o hamiltoniano (2.1) aqui analisado. É interessante, por outro lado, comparar os resultados existentes, obtidos com FG com desacoplamento RPA, com os aqui calculados. As Fig. 4.10 e 4.11 mostram a variação da razão  $T_c^\delta/T_c^0$ , das temperaturas críticas calculadas com parâmetro de anisotropia  $\delta \neq 0$  e com  $\delta = 0$ , para  $z = 6$  e 8. Verifica-se que os resultados obtidos com métodos de FG (curvas a), b), c) e d)) são bem maiores que os da AAC, havendo uma inversão do andamento observado na Tabela 4.1, onde  $T_c^{RPA} < T_c^{AAC}$ . Note-se que a razão  $T_c^\delta/T_c^0$  cresce pouco com  $\delta$ , na ACW, e tende a 4/3, quando  $\delta \rightarrow \infty$ .

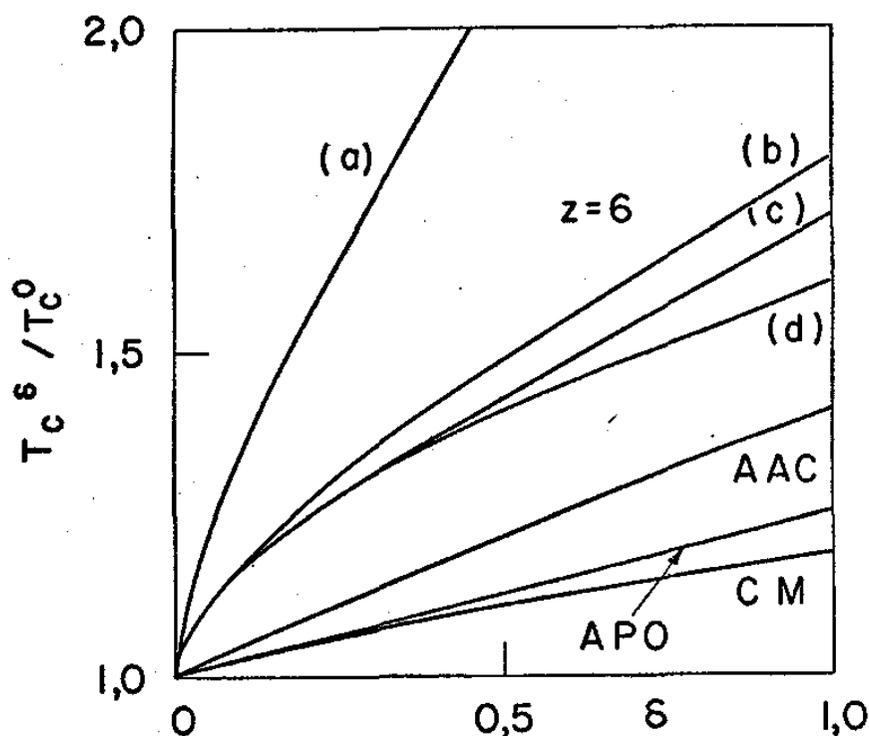


Fig. 4.10 - As curvas dão a variação da razão  $T_c^\delta / T_c^0$ , das temperaturas críticas com anisotropia  $\delta$  e sem anisotropia ( $\delta=0$ ). As diferentes curvas foram obtidas por : ACW e APO Hengeltraub e Parada [90] ; AAC neste trabalho; a) Narath [34]; b) Anderson and Callen [91]; c) Lines [56] e d) Devlin [58].

Esta razão é mais sensível a  $\delta$  na APO e mais ainda na AAC. As técnicas de FG, por outro lado, dão resultados discrepantes devido à utilização de diferentes desacoplamentos, por diversos autores, para as FG provindas dos termos de anisotropia de (2.1). Apenas Devlin [58] tratou de maneira exata estas FG, mas utilizou o desacoplamento RPA para as FG geradas pelos termos de intercâmbio de (2.1). Este autor afirma que a razão  $T_c^\delta / T_c^0$ , por ele calculada, tende a  $4/3$  quando  $\delta \rightarrow \infty$ , o que é um resultado surpreendente pois esta razão já é maior que 1,5 para  $\delta = 1,0$ , tanto para  $z = 6$  como para  $z = 8$ . As curvas apresentadas por Devlin não indicam para que valor de  $\delta$  a razão  $T_c^\delta / T_c^0$  começa a decrescer, tendendo ao va-

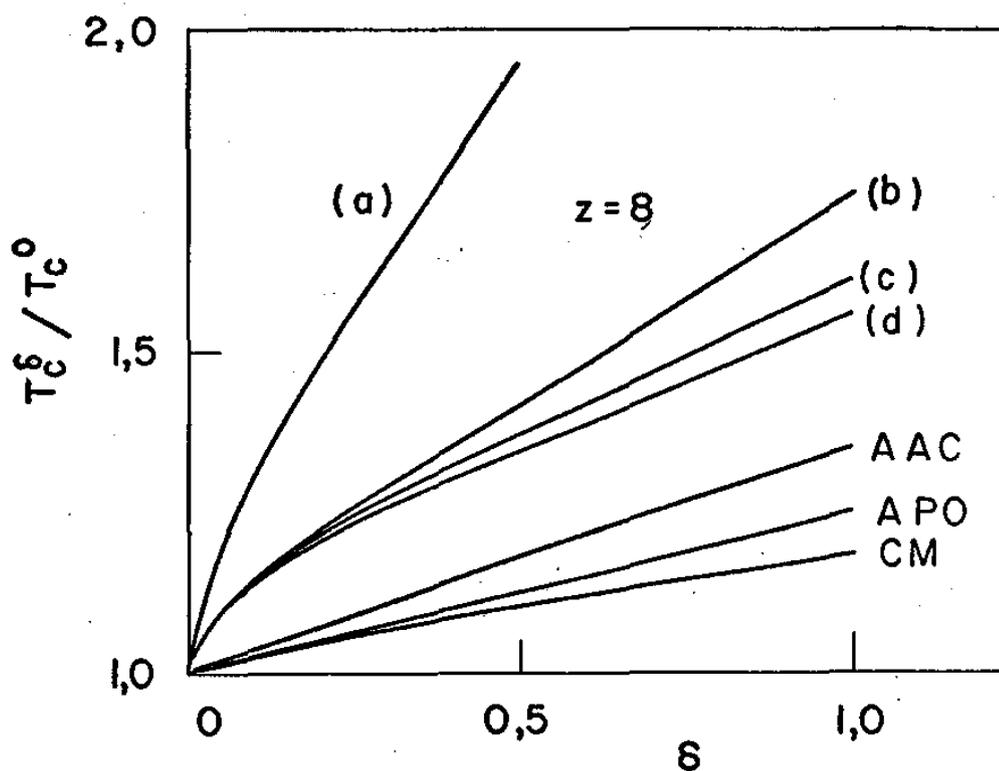


Fig. 4.11 - Variação de  $T_C^\delta / T_C^0$  em função do parâmetro de anisotropia  $\delta$ . A notação é a mesma da Fig. 4.10.

Por outro lado, dos cálculos de Anderson e Callen [91], Narath [34] e Lines [56] - autores que empregaram técnicas de FG, desacoplando tanto as FG geradas pelos termos de intercâmbio como as devidas aos termos de anisotropia de (2.1) - resulta que  $T_C^\delta / T_C^0 \rightarrow \infty$  quando  $\delta \rightarrow \infty$ .

#### 4.4 Suscetibilidade Magnética

Uma característica importante da suscetibilidade magnética, na AAC, é que ela permite determinar uma temperatura para magnética mais alta que a temperatura de transição, como será mos

trado mais adiante.

#### 4.4.1 Suscetibilidade a Campo Nulo

No limite em que o campo magnético externo tende a zero, a magnetização anula-se na temperatura crítica. Para  $T = T_c$  - pode-se fazer uso das relações (4.1) e (4.2), sendo a última modificada, para permitir a inclusão de um campo externo infinitesimal  $h$ , de acordo com (3.100):

$$\sigma \approx \frac{4(zx - \beta\mu_B h)}{3(z-1)} \quad (4.7)$$

Obtêm-se desta relação e de (4.1), respectivamente,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = \frac{4}{3(z-1)} \left( z \frac{\partial x}{\partial h} - \beta\mu_B \right) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{4f(\delta, t)} \frac{\partial \sigma}{\partial h} \quad (4.9)$$

Substituindo (4.9) em (4.8) e reagrupamento os termos, chega-se à expressão

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = \frac{4\beta\mu_B f(\delta, t)}{z - 3(z-1)f(\delta, t)} = \frac{\mu_B}{J} \frac{4tf(\delta, t)}{z - 3(z-1)f(\delta, t)} \quad (4.10)$$

A suscetibilidade magnética a campo nulo  $\bar{\chi}$  é definida por

$$\bar{\chi} = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} Ng\mu_B \sigma = Ng\mu_B \frac{\partial \sigma}{\partial h} = \frac{Ng\mu_B^2}{J} \frac{2t f(\delta, t)}{z - 3(z-1)f(\delta, t)},$$

sendo mais conveniente estudar  $\chi$  definida por

$$\chi \equiv \frac{J}{Ng^2 \mu_B^2} \bar{\chi} = \frac{2t f(\delta, t)}{z - 3(z-1)f(\delta, t)} \quad (4.11)$$

com  $f(\delta, t)$  dada em (4.3). Neste trabalho, por simplicidade,  $\chi$  será denominada suscetibilidade magnética. Verifica-se da equação (4.4), a qual determina a temperatura crítica, que

$$z - 3(z-1)f(\delta, t_c) = 0.$$

o que implica que a suscetibilidade  $\chi$ , definida em (4.11), torna-se infinita em  $t = t_c$ . A Fig. 4.12 mostra a variação de  $\chi^{-1}$  com a temperatura. As curvas, uma para cada valor de  $\delta$ , cortam o eixo das abscissas nas temperaturas críticas  $T_c^\delta / T_{c,ACW}^0$ . Tem-se a impressão, olhando a Fig. 4.12, que os gráficos de  $\chi^{-1} \times T$  são retas paralelas. Na realidade, elas curvam-se gradativamente para cima, à medida que  $T$  cresce, ou  $t \equiv J/kT$  decresce. Para  $t \ll 1$  tem-se, de (4.3), na aproximação até termos lineares em  $t$ :

$$f(\delta, t) \underset{t \rightarrow 0}{\approx} \frac{1}{3} + \frac{4+\delta}{9} t, \quad (4.12)$$

que, substituída em (4.11), acarreta

$$\chi^{-1} = \frac{3}{2t} - (z-1)\left(2 + \frac{\delta}{2}\right) = \frac{3kT}{2J} - (z-1)\left(2 + \frac{\delta}{2}\right). \quad (4.13)$$

Lembrando que  $T/T_{c,ACW}^0 = 3kT/4zJ$ , obtêm-se, de (4.13),

$$\chi^{-1} = 2z \left( \frac{T}{T_{c,ACW}^0} \right) - (z-1)\left(2 + \frac{\delta}{2}\right). \quad (4.14)$$

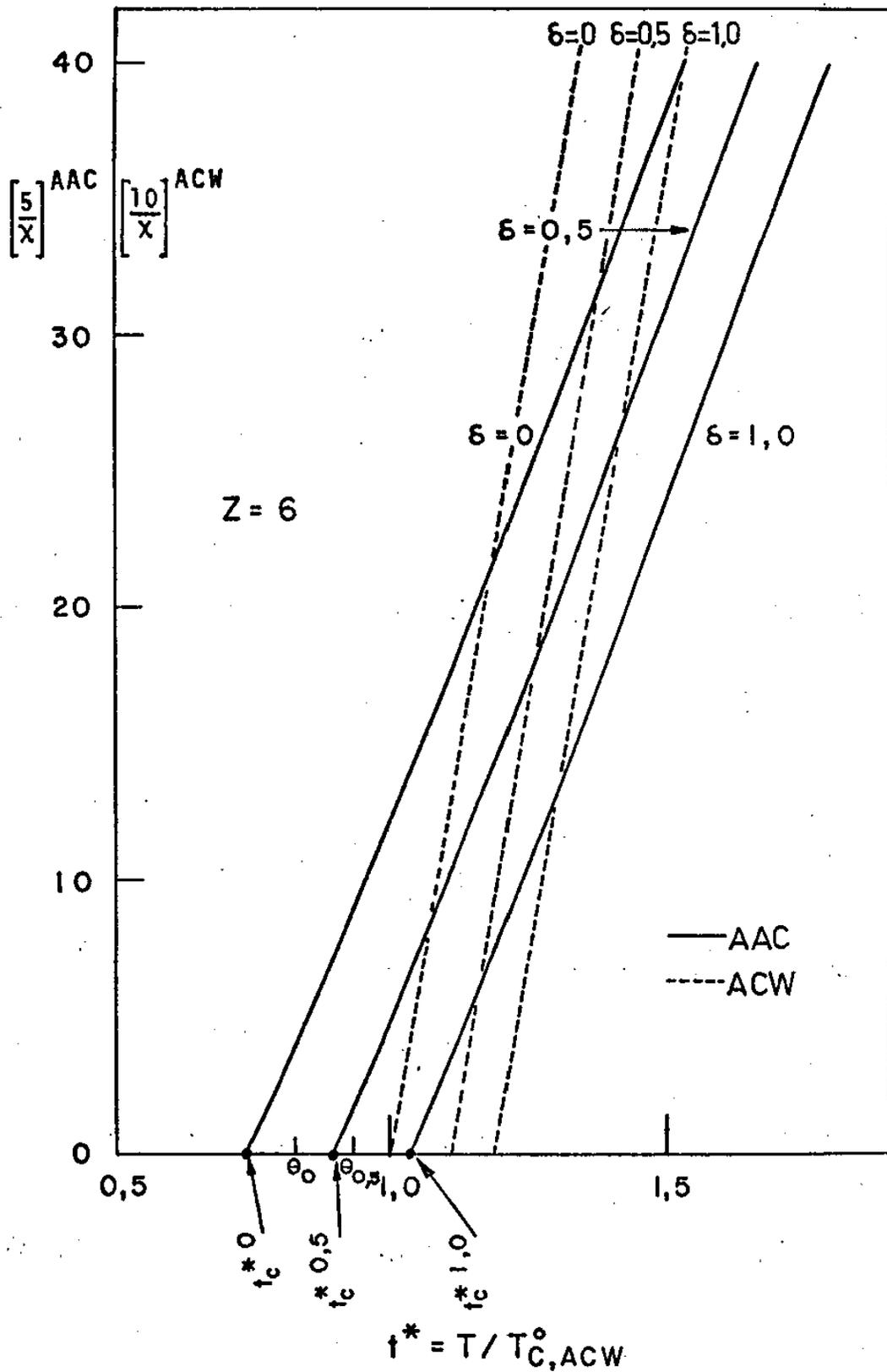


Fig. 4.12 - Inverso da suscetibilidade magnética a campo nulo em função da temperatura. Os valores  $\theta_\delta$  indicam temperaturas paramagnéticas.

A relação (4.14) evidencia que, para temperaturas elevadas, na AAC, tem-se que  $\chi^{-1}$  cresce linearmente com a temperatura, de acordo com a lei de Curie-Weiss [12]. A temperatura paramagnética  $T_p$ , definida como a temperatura em que  $\chi^{-1}$ , obtida por (4.14), se anula, é, então, dada pela relação

$$\frac{T_p}{T_{C,ACW}} = \frac{z-1}{z} \left( 1 + \frac{\delta}{4} \right) \equiv \theta_\delta(z). \quad (4.15)$$

Na Fig. 4.12 estão indicados alguns valores de  $\theta_\delta(6)$ , tendo-se escrito, por simplicidade, apenas  $\theta_\delta$ .

Como comentário final, deve ser observado que as retas obtidas de (4.14), para diferentes valores de  $\delta$ , têm coeficiente angular  $2z$ . Isto explica o "paralelismo" das curvas da Fig. 4.12.

#### 4.4.2 Suscetibilidade a Campos Finitos

É interessante calcular a variação da suscetibilidade magnética com o campo magnético externo. Para sistemas antiferromagnéticos, foi observado que a suscetibilidade magnética paralela apresenta um máximo quando o campo magnético cresce [92]. Este máximo foi obtido [93] em cálculos nos quais foi utilizada uma aproximação muito parecida com a AAC para o hamiltoniano (2.1) com  $D=0$ . A Fig. 4.13 mostra que, para sistemas ferromagnéticos, este máximo não ocorre.

A suscetibilidade magnética com campo externo finito pode ser calculada a partir das relações (3.75b), (3.105) e (3.100). De (3.75b) tem-se

$$\sigma = \frac{p}{q} \quad (4.16)$$

com

$$p = \{(\exp 2t)[4(\exp \delta t) \cosh 2x + 1] + \exp(-2t)\} \quad (4.17a)$$

$$q = 2(\exp 2t) [\cosh 4x(\exp \delta t) + \cosh 2x] \\ + [\exp(-2t)] (2 \cosh 2x + \exp \delta t) + 2[\exp(-t)] \cosh \gamma t \quad (4.17b)$$

É válida a relação

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} = L \frac{\partial x}{\partial y} \quad (4.18)$$

com

$$L \equiv \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{1}{q} \frac{\partial p}{\partial x} - \left(\frac{p}{q}\right) \frac{1}{q} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial x} - 4\sigma^2 \quad (4.19)$$

pois

$$\frac{\partial q}{\partial q} = 4p$$

De maneira análoga, de (3.105) obtêm-se:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} = \frac{G}{z-1} \left(z \frac{\partial t}{\partial y} - 1\right) \quad (4.20)$$

com

$$G \equiv \frac{4 \cosh 2\phi}{2 \cosh 2\phi + 1} - 2\sigma^2 \quad (4.21)$$

De (4.18) e (4.20) obtêm-se, após a eliminação de  $\frac{\partial x}{\partial y}$  :

$$x = \frac{tGL}{2[zG - (z-1)L]} \quad (4.22)$$

com  $x = (J/Ng\mu_B^2) \bar{\chi}$ , sendo  $\bar{\chi} = \partial M / \partial h$ , a suscetibilidade magnética. G e L são calculados numericamente após ter-se determinado, da maneira exposta na Seção 4.2, o valor de x que satisfaz às relações (3.75b) e (3.105) com z fixo, h fixo,  $\delta$  fixo, para cada valor de t.

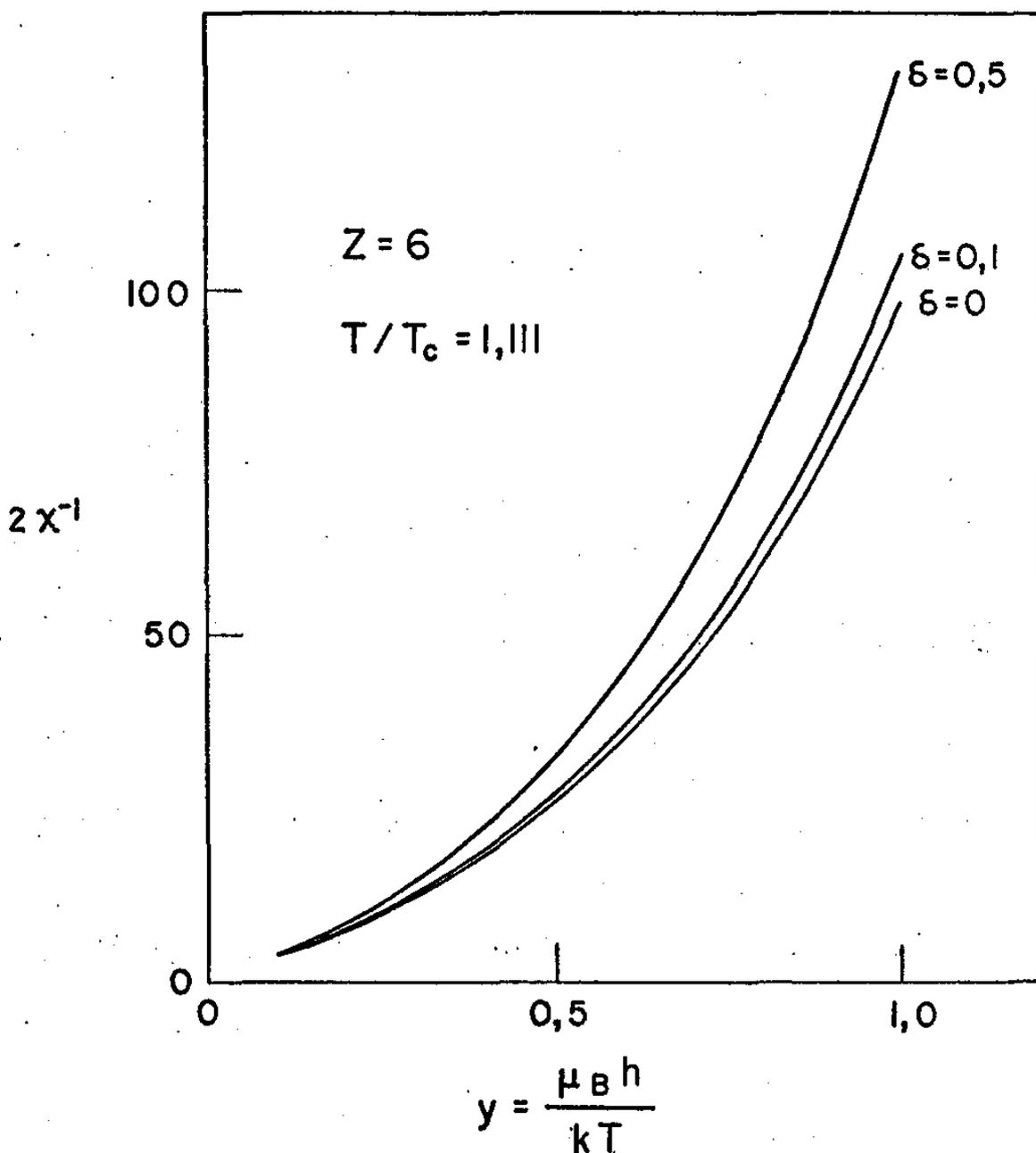


Fig. 4.13 - Inverso da suscetibilidade, a temperatura  $T = 1.111T_c$ , em função do campo externo. Não se observa mínimo algum.

A Fig. 4.13 apresenta gráficos de  $\chi^{-1}$  em função do campo magnético externo, a uma temperatura 11,1% acima de  $T_c$ , para alguns valores de  $\delta$  e para  $z=6$ . Para  $z=8$  e 12 as curvas são semelhantes não apresentando mínimo algum.

#### 4.5 Parâmetro de Ordem de Curto Alcance e Energia de Anisotropia

##### 4.5.1 Ordem de Curto Alcance

Uma das boas características da AAC é que ela permite obter uma correlação não nula, entre spins primeiros vizinhos, acima da temperatura de transição.

A correlação entre os spins 1 e 2, primeiros vizinhos, pode ser estudada pelo parâmetro  $\tau$  de (3.76a).

A Fig. 4.14 apresenta a variação de  $\tau$  com a temperatura para  $z=6$  e vários valores do parâmetro de anisotropia  $\delta$ . As curvas para  $z=8$  e 12 são semelhantes às da Fig. 4.14). Verifica-se que  $\tau$  não é nulo para  $T > T_c$ , tendendo, na verdade, assintoticamente, para zero, quando  $T \rightarrow \infty$ . É interessante notar que, acima das temperaturas de transição, as curvas para diferentes valores de  $\delta$  são praticamente coincidentes, o que mostra que a anisotropia de ion individual não afeta a correlação de spins quando há um ordenamento coletivo. Nota-se também a brusca variação da inclinação de  $\tau \times T$ , em  $t_c$ , a qual apresenta uma influência marcante no calor específico (Seção 4.6).

A ordem de curto alcance é importante em estudos de espalhamento Raman de dois magnons [94], problema esse ao qual será tentada a aplicação da AAC, num futuro próximo.

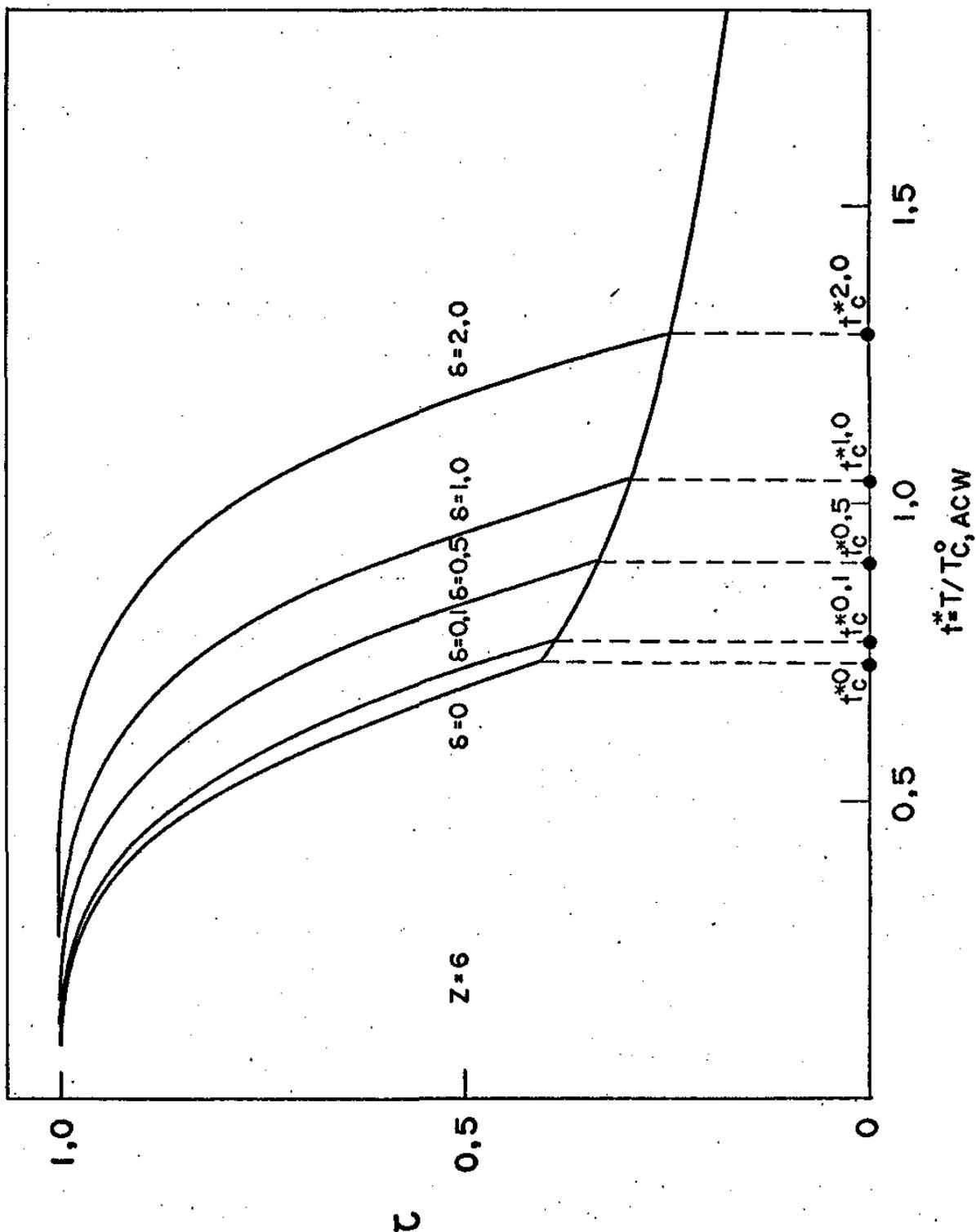


Fig. 4.14 - Parâmetro de ordem de curto alcance,  $\tau = \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle$ , em função da temperatura, para vários valores do parâmetro de anisotropia  $\delta$ .

#### 4.5.2 Energia de Anisotropia

Quando não há campo magnético aplicado, a energia interna magnética  $\bar{E}_\sigma$ , dada por (3.78), contém, além de um termo proporcional a  $\tau$ , - já discutido na Seção anterior - um termo devido à anisotropia:

$$E_A \equiv -ND\kappa, \quad (4.23)$$

com  $\kappa$  dado em (3.77b)

Define-se a função  $\bar{E}_A$  por

$$\bar{E}_A \equiv E_A/NzJ = -\frac{D}{zJ} \kappa = -\delta\kappa \quad (4.24)$$

com  $\delta$ , dado em (3.72).

A Fig. 4.15 mostra a variação de  $\delta\kappa$  com a temperatura para  $z=6$  e para vários valores de  $\delta$ . Nota-se que há uma descontinuidade em  $\partial\kappa/\partial T$  e que  $\delta\kappa$  é praticamente constante acima de  $T_c^\delta$ . A conclusão que se tira destes dois fatos é que a energia de anisotropia, de maneira análoga à energia de intercâmbio (que é proporcional a  $\tau$  dado por (3.76a)), contribui para que o calor específico tenha um salto finito em  $T = T_c$ , mas que para  $T > T_c$  o calor específico praticamente não depende de anisotropia.

#### 4.6 Energia Interna e Calor Específico a Campo Nulo

O calor específico magnético  $C_M$  é calculado numericamente a partir de  $\bar{E}_\sigma$ , dada por (3.78). Sendo

$$C_M = \frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial T}, \quad (4.25)$$

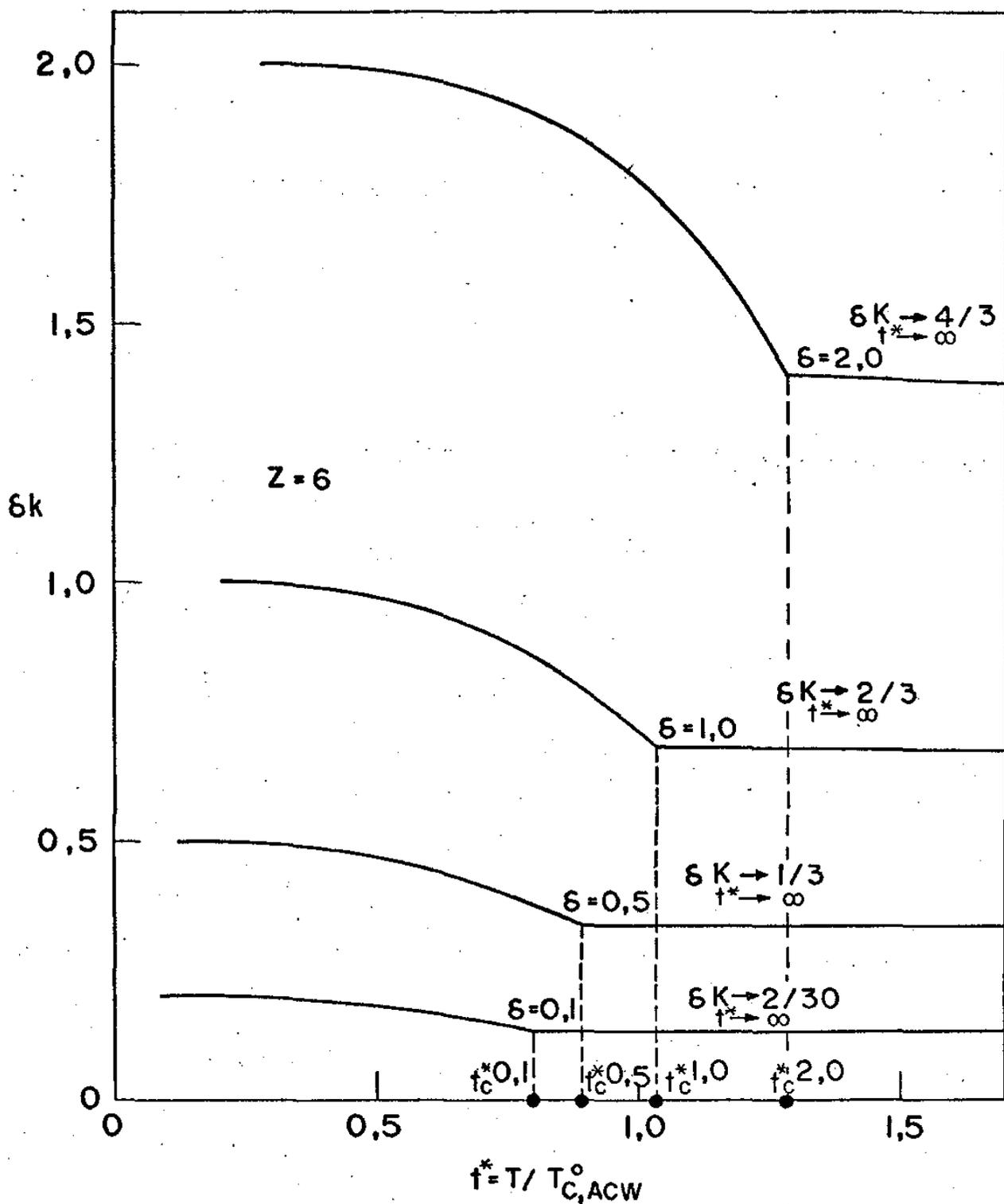


Fig. 4.15 - Energia de anisotropia, para estruturas com  $z=6$ , e para vários valores do parâmetro de anisotropia  $\delta$ .

na realidade calcula-se

$$C = \frac{C_M}{Nzk} = \frac{1}{Nzk} \frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial T} \quad (4.26)$$

$$C \equiv t^2 \left( \frac{\partial \tau}{\partial t} + \delta \frac{\partial K}{\partial t} \right) , \quad (4.27)$$

relação que se obtém facilmente de (3.71).

A Fig. 4.16 apresenta a variação da energia interna magnética  $\bar{E}_\sigma$ , dada por (3.73), com a temperatura, para o caso  $z=6$  - que é análogo aos casos  $z=8$  e  $12$  - e para vários valores de  $\delta$ . A característica mais importante é a mudança brusca, em  $T_c$ , da inclinação das curvas. Deve ser salientado, entretanto, que a inclinação da curva  $\bar{E}_\sigma \times T$ , tanto antes como depois de  $T_c$ , é menor do que  $\pi/2$ . Isto significa que o calor específico magnético, na AAC, apresenta um salto finito em  $T_c$ . Curiosamente isto é consequência da maneira com que a magnetização tende a zero em  $T_c$ , na ausência de campo externo. De fato, de (4.27), (3.76b) e (3.77) (3.77b) verifica-se que, na expressão de  $C$  em termos de  $x$  e  $t$  - dados em (3.74) e (3.71) - aparecem, apenas no numerador, termos que são proporcionais a  $(\sinh 2x) \partial x / \partial t$ . Quando  $T = T_c$  tem-se  $x = 0$  e então vale [65]

$$(\sinh 2x) \frac{\partial x}{\partial t} \Big|_{T \rightarrow T_c} \approx 2x \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x^2}{\partial t} \quad (4.28)$$

Tem-se ainda, de (4.2).

$$x \Big|_{T \rightarrow T_c} \approx \frac{3(z-1)}{4z} \sigma , \quad (4.29)$$

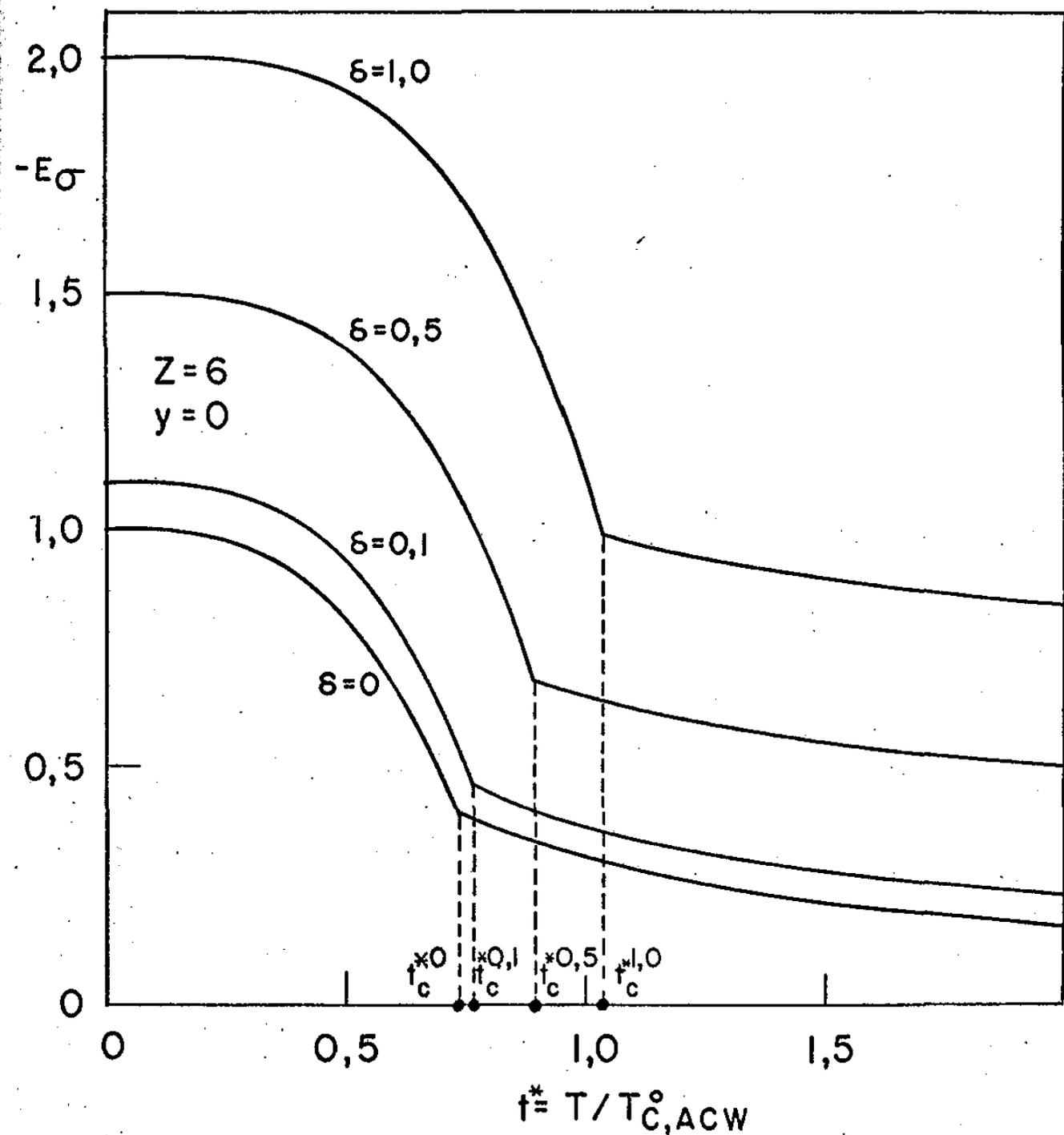


Fig. 4.16 - Energia interna magnética em função da temperatura, para vários valores do parâmetro de anisotropia  $\delta$  e para estruturas com  $z = 6$ .

que, substituída em (4.28), determina

$$(\sinh 2x) \frac{\partial x}{\partial t} \approx \left[ \frac{3(z-1)}{4z} \right]^2 \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad (4.30)$$

De acordo com a teoria de transições de fase é razoável supor [12] que

$$\sigma \approx_{T \rightarrow T_c} \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2, \quad T < T_c, \quad (4.31)$$

sendo  $\alpha$  um expoente crítico. DE (3.71) e (4.31) tem-se

$$\sigma \approx_{t \rightarrow t_c} \sigma_0 \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^\alpha, \quad t_c < t \quad (4.32)$$

Assim

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} \approx_{t \rightarrow t_c} (2\alpha) \sigma_0 \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^{2\alpha-1} \frac{t_c}{t} = \frac{2\alpha \sigma_0}{t_c} \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^{2\alpha-1} \quad (4.33)$$

De (4.33) e (4.30) chega-se ao resultado

$$(\sinh 2x) \frac{\partial x}{\partial t} \approx \left[ \frac{3(z-1)}{4z} \right]^2 \frac{\alpha \sigma_0}{t_c} \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^{2\alpha-1} \quad (4.34)$$

Como já foi salientado antes, as curvas  $\bar{E}_\sigma \times t$  da Fig. 4.16 indicam que  $C$ , dado por (4.27), não diverge em  $t_c$ , o que implica que  $(\sinh 2x) \frac{\partial x}{\partial t}$ , que aparece no numerador de  $C$ , deve permanecer finito em  $t_c$ . Isto implica que

$$\alpha > \frac{1}{2}. \quad (4.35)$$

Por outro lado, as mesmas curvas indicam que C tem um salto em  $t_c$ , o que faz com que se conclua, de (4.34), que

$$\alpha < \frac{1}{2} \quad (4.36)$$

De (4.35) e (4.36) obtêm-se

$$\alpha = \frac{1}{2} \quad (4.37)$$

Assim, na AAC, do gráfico  $\bar{E}_\sigma \times T$  pode-se deduzir que o expoente crítico da magnetização é  $1/2$ , valor também encontrado na ACW - [12].

A Fig. 4.17 contém as curvas obtidas por derivação numérica de  $\bar{E}_\sigma$ , que dão a variação do calor específico com a temperatura, para o caso típico  $z = 6$ , com vários valores de  $\delta$ . A curva tracejada é o resultado da ACW. Verifica-se que, como já era esperado, o calor específico não se anula para  $T > T_c$ , mas apresenta uma dependência muito pequena em  $\delta$ , nestas mesmas temperaturas.

Finalmente vale a pena ressaltar que foi feito um ajuste de quadrados mínimos para os parâmetros  $\sigma_0$  e  $\alpha$  na expressão (4.32) de  $\sigma$ . Verificou-se que os valores destes parâmetros dependem crucialmente da precisão empregada nos cálculos, como se vê na Tabela 4.2.

Fixando  $\alpha = 0,5$ , para  $\delta = 0$ , ajustou-se apenas o parâmetro  $a$  em (4.32), obtendo-se (com precisão de  $10^{-7}$  nos cálculos)

$$\sigma_0 = 1,7066$$

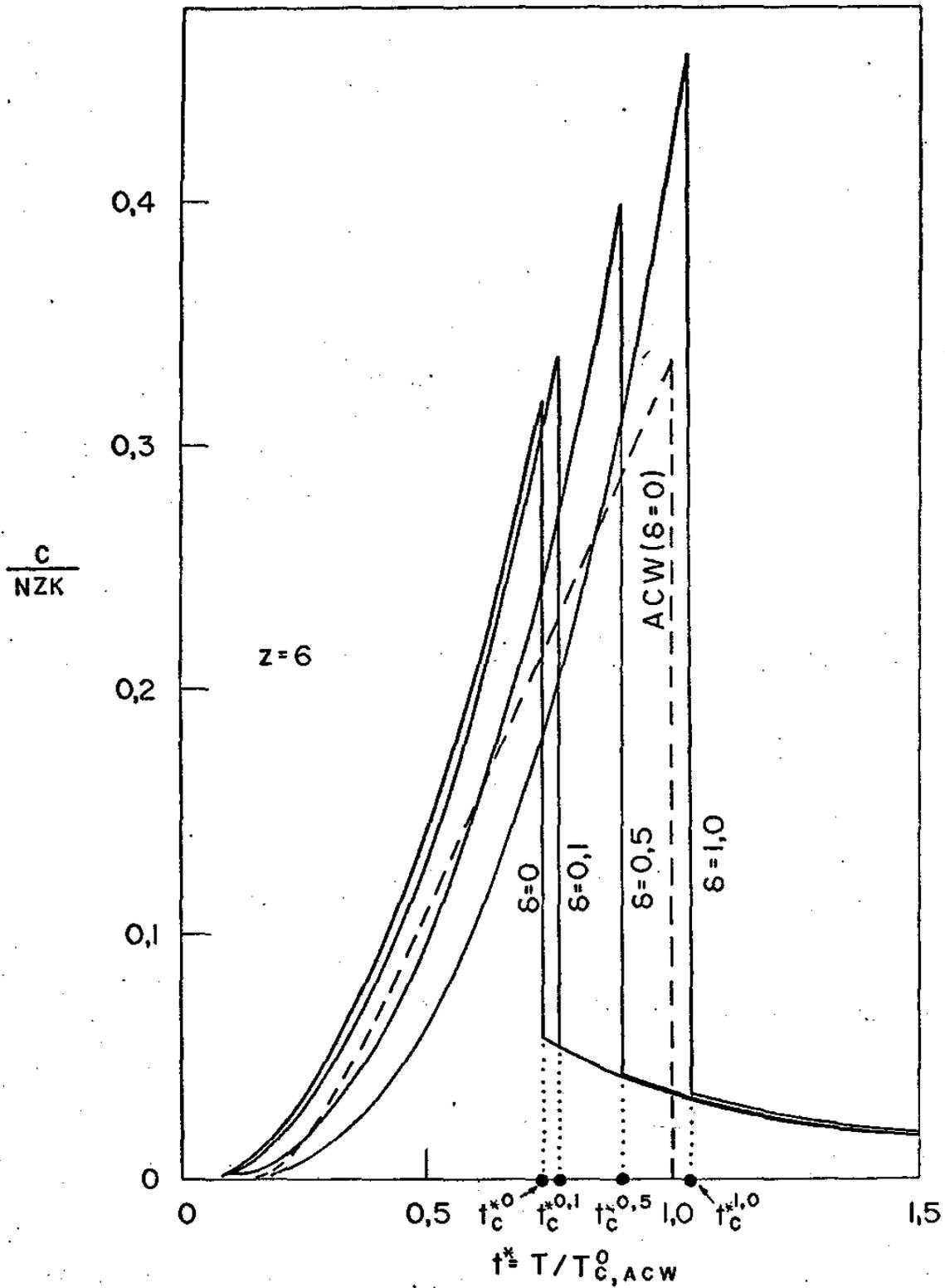


Fig. 4.17 - As curvas mostram a variação do calor específico magnético, a campo nulo, com a temperatura, para estruturas com  $z=6$  e para vários valores do parâmetro  $\delta$  de anisotropia. A curva tracejada foi obtida com a ACW para  $\delta = 0$ .

Tabela 4.2 Valores Ajustados de $\sigma_0$ e $\alpha$				
Precisão	z=6 ; $\delta=0$		z=6 ; $\delta=0,1$	
	$\sigma_0$	$\alpha$	$\sigma_0$	$\alpha$
$10^{-5}$	1,9376	0,5198	1,7559	0,5043
$10^{-6}$	1,7462	0,5021	1,7235	0,5009
$10^{-7}$	1,7216	0,4996	1,7076	0,4992

O salto do calor específico, como já foi observado, é proporcional a  $(\sinh 2x) \partial x / \partial t$ . No caso  $z=6, \delta=0$ , vê-se na Fig. 4.17 que o salto tem amplitude 0,26 determinando, para o parâmetro  $\sigma_0$ , a partir da expressão (4.34), o valor

$$\sigma_0 = 1,72$$

O desenvolvimento deste trabalho, cujo objetivo central era o estudo das propriedades termodinâmicas de um sistema ferromagnético com anisotropia uniaxial de íon individual, através do emprego da aproximação de acoplamento constante para o hamiltoniano (2.1), conduziu à análise de outros problemas. Talvez o mais interessante deles tenha sido a generalização da aproximação de acoplamento constante para spin 1 e, em seguida, para spin arbitrário.

Alguns dos problemas que surgiram não foram ainda abordados, a não ser superficialmente. Entre eles destacam-se as possibilidades de um estudo teórico, do espalhamento Raman em materiais magnéticos e da generalização da AAC para sistemas anti-ferromagnéticos de spin arbitrário, a fim de possibilitar a utilização desta aproximação, bastante precisa, na comparação com os resultados experimentais obtidos, em substituição à ACW, cujos defeitos já foram anteriormente aqui apontados.

A1. Ions 3d<sup>5</sup>

O Mn<sup>2+</sup> é um íon com uma camada d meio cheia (3d<sup>5</sup>). O estado de menor energia de um íon 3d<sup>5</sup> tem L = 0 e S = 5/2, pois os 5 elétrons da camada d têm os spins paralelos. Como L = 0, em primeira ordem de teoria de perturbação, nem o campo cristalino nem a interação spin-órbita separam o nível fundamental <sup>6</sup>S que tem degenerescência sextupla. Verifica-se, entretanto, experimentalmente, que quando os íons vizinhos do Mn<sup>2+</sup> têm um eixo de simetria, há uma remoção da degenerescência do nível fundamental, o que dá origem a níveis cuja estrutura pode ser descrita pelo hamiltoniano de spins

$$H = a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{707}{16}) + D(S_z^2 - \frac{35}{12})$$

Para obter este resultado por caminhos teóricos é necessário - no caso de íons <sup>6</sup>S - efetuar cálculos em ordens mais altas que a primeira, em teoria de perturbação. O termo de quarto grau do hamiltoniano de spins é obtido levando-se em conta a interação spin-órbita em 1ª ordem e o campo cristalino em 4ª ordem. O termo em D é devido ao campo cristalino e pode ser obtido de duas maneiras distintas:

1) com interação spin-órbita em 2ª ordem e campo cristalino e campo axial, ambos em 1ª ordem, e 2) supondo que o campo axial mistura configurações 3d<sup>4</sup> 4s e 3d<sup>5</sup>. Os dois procedimentos dão |D| ≈ 0,1 cm<sup>-1</sup>, mas com sinais opostos para D. Valores experimentais são |D| ≈ 0,03 cm<sup>-1</sup> para o Mn<sup>2+</sup>, com sinais + ou - dependendo da distorção, ao passo que a ≈ 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>. No caso do Mn<sup>2+</sup> pode-se pois, considerar apenas a separação de níveis produzida pelo termo em D:

$$H = D(S_z)^2,$$

desprezando-se o termo de 4º grau e a parte constante.

A discussão de íons  $3d^5$  é feita por Price [86] e

Bleaney e Stevens [87].

$$H_{\text{eff}} = -2J \frac{1}{\hbar} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2J' \frac{1}{\hbar} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 20J'' \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H (\sum_{i,j} S_{i,j}^x + S_{i,j}^y)$$

$$= -2J(x-1) \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2J'(x-1) \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2J'' \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H (\sum_{i,j} S_{i,j}^x + S_{i,j}^y)$$

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z$$

Podem-se agrupar termos em  $H_{\text{eff}}$  escrevendo

$$H_{\text{eff}} = -2J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H \left( h + \frac{2(x-1) \sum_{i,j} S_{i,j}^z}{g\mu_B} \right) (\sum_{i,j} S_{i,j}^x + S_{i,j}^y)$$

$$+ -2J' \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H_{\text{eff}} (\sum_{i,j} S_{i,j}^x + S_{i,j}^y)$$

$$H_{\text{eff}} = h + \frac{2(x-1) \sum_{i,j} S_{i,j}^z}{g\mu_B} \tag{87}$$

## A.2 Campo Molecular de Oguchi

Para obter a expressão (2.41) para  $H_{ef}$  a partir do hamiltoniano de Heisenberg (2.11), separa-se a parte que envolve os spins 1 e 2 :

$$H_{12} = -2J \sum_{i \neq 1}^{pv} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_i - 2J \sum_{j \neq 2}^{pv} \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_j - 2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B h (S_1^Z + S_2^Z)$$

ou ainda,

$$H_{12} \approx 2J(z-1) \langle S^Z \rangle S_1^Z - 2J(z-1) \langle S^Z \rangle S_2^Z - 2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B h (S_1^Z + S_2^Z)$$

Os índices pv nas somatórias indicam soma apenas sobre os z primeiros vizinhos. Na passagem da primeira para a segunda expressão de  $H_{12}$  foi feita a aproximação de campo molecular para os operadores  $\vec{S}_i$ ,  $i \neq 1, 2$ ,

$$\vec{S}_i \rightarrow \langle \vec{S}_i \rangle = \vec{k} \langle S_i^Z \rangle = \vec{k} \langle S^Z \rangle,$$

onde  $\vec{k}$  é o versor da direção z, ao longo da qual está orientado  $\vec{h}$

Pode-se agrupar termos em  $H_{12}$  escrevendo

$$\begin{aligned} H_{12} &= -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B \left\{ h + \frac{2(z-1)J \langle S^Z \rangle}{g\mu_B} \right\} (S_1^Z + S_2^Z) \\ &= -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B H_{ef} (S_1^Z + S_2^Z) \end{aligned}$$

onde o campo efetivo de Oguchi é

$$H_{ef} = h + \frac{2(z-1)J \langle S^Z \rangle}{g\mu_B} \quad (A.1)$$

### A.3 A Componente z do Spin Total é um Bom Número Quântico

Com o hamiltoniano H dado por (2.1) tem-se que

$$[ \sum_k S_k^z , H ] = 0 \quad (A.2)$$

ou seja, a componente z do spin total é um bom número quântico .

De fato, utilizando a expressão (2.1) obtém-se:

$$\begin{aligned} [ \sum_k S_k^z , H ] &= \sum_k [ S_k^z , H ] = \\ &= \sum_k [ S_k^z , -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2\mu_B h \sum_e S_e^z - D \sum_m (S_m^z)^2 ] \\ &= -2J \sum_k [ S_k^z , \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ] - 2\mu_B h \sum_k \sum_e [ S_k^z , S_e^z ] - D \sum_k \sum_m [ S_k^z , (S_m^z)^2 ] \\ &= -2J \sum_k \sum_{\langle i,j \rangle} [ S_k^z , \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ] \quad , \quad (A.3) \end{aligned}$$

pois

$$[ S_k^z , S_e^z ] = 0$$

$$[ S_k^z , (S_m^z)^2 ] = S_m^z [ S_k^z , S_m^z ] + [ S_k^z , S_m^z ] S_m^z = 0.$$

Finalmente, notando que,

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z ,$$

$$\begin{aligned} [ S_k^z , \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ] &= [ S_k^z , S_i^x S_j^x ] + [ S_k^z , S_i^y S_j^y ] + [ S_k^z , S_i^z S_j^z ] \\ &= S_i^x [ S_k^z , S_j^x ] + [ S_k^z , S_i^x ] S_j^x + S_i^y [ S_k^z , S_j^y ] + [ S_k^z , S_i^y ] S_j^y \\ &\quad + S_i^z [ S_k^z , S_j^z ] + [ S_k^z , S_i^z ] S_j^z \\ &= i S_i^x S_j^y \delta_{kj} + i S_k^y S_j^x \delta_{ki} - i S_i^y S_k^x \delta_{kj} - i S_k^x S_j^y \delta_{ki} , \end{aligned}$$

obtem-se

$$\sum_k [S_k^z, \xi_i, \xi_j] = iS_i^x S_j^y + iS_i^y S_j^x - iS_i^y S_j^x - iS_i^x S_j^y = 0, \quad (A.4)$$

e de (A.3) e (A.4) resulta a relação (A.2).

## A.4 Cálculos Referentes à Seção 3.2

### A4.1 Obtenção da Relação (3.9)

Em primeiro lugar é mostrada, neste Apêndice, a validade da relação (3.9). Para isto é conveniente utilizar a representação das auto-funções simultâneas de  $\sum_i S_i^Z$  e de  $S_i^Z$  dada em (3.12). Tem-se de (3.8):

$$\frac{\text{Tr}'[\rho\Omega]}{\text{Tr}'\rho} = \frac{Z}{Z_\sigma} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_1, \dots, m_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho \sum_{\langle i, j \rangle} \Omega_{ij} | m_1 \dots m_N \rangle, \quad (\text{A.5})$$

pois de (3.1) e (3.4) resulta que

$$\text{Tr}'\rho = \text{Tr}'[Z^{-1} \exp(-\beta H)] = \frac{1}{Z} \text{Tr}' \exp(-\beta H) = \frac{Z_\sigma}{Z}. \quad (\text{A.6})$$

Sendo o conjunto de auto-funções de  $\sum_i S_i^Z$  completo, pode-se reescrever (A.5) na forma

$$\begin{aligned} \frac{\text{Tr}'[\rho\Omega]}{\text{Tr}'\rho} &= \frac{Z}{Z_\sigma} \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_1, \dots, m_N}} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m'_1, \dots, m'_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho | m'_1 \dots m'_N \rangle \\ &\quad \langle m'_1 \dots m'_N | \Omega_{ij} | m_1 \dots m_N \rangle \\ &= \frac{Z}{Z_\sigma} \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m'_1, \dots, m'_N}} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_1, \dots, m_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho | m'_1 \dots m'_N \rangle \\ &\quad \langle m_i m_j | \Omega_{ij} | m'_i m'_j \rangle \delta_{m'_1, m_1} \dots \delta_{m'_{i-1}, m_{i-1}} \delta_{m'_{i+1}, m_{i+1}} \dots \delta_{m'_{j-1}, m_{j-1}} \\ &\quad \delta_{m'_{j+1}, m_{j+1}} \dots \delta_{m'_N, m_N}, \end{aligned}$$

pois  $\Omega_{ij}$  só atua em  $|m_i\rangle |m_j\rangle$  e, além disso,  $\langle m_k | m_l \rangle = \delta_{k, l}$ .

Então:

$$\begin{aligned} \frac{\text{Tr}'[\rho\Omega]}{\text{Tr}'\rho} &= \frac{Z}{Z_\sigma} \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m'_i, m'_j}} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_1, \dots, m_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho | m_1 \dots m_{i-1} m'_i m_{i+1} \dots \\ &\quad \dots m_{j-1} m'_j m_{j+1} \dots m_N \rangle \langle m'_i m'_j | \Omega_{ij} | m_i m_j \rangle. \end{aligned}$$

Lembrando que a interação entre pares de spins, na forma descrita em (2.1), é isotrônica, isto é, é a mesma para todos os  $\frac{Nz}{2}$  pares, pode-se escrever

$$\begin{aligned} \frac{\text{Tr}' |\rho \Omega|}{\text{Tr}' \rho} &= \frac{Nz}{2} \sum_{\sigma} \sum_{m_1, m_2} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_1, \dots, m_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho | m_1' m_2' m_3 \dots m_N \rangle \\ &\quad \langle m_1' m_2' | \Omega_{12} | m_1 m_2 \rangle \\ &= \frac{Nz}{2} \sum_{m_1, m_2, m_1', m_2'} \left\{ \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_3, \dots, m_N}} \langle m_1 \dots m_N | \rho | m_1' m_2' m_3 \dots m_N \rangle \right\} \\ &\quad \langle m_1' m_2' | \Omega_{12} | m_1 m_2 \rangle \\ &= \frac{Nz}{2} \sum_{m_1, m_2, m_1', m_2'} \langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} | m_1' m_2' \rangle \langle m_1' m_2' | \Omega_{12} | m_1 m_2 \rangle \\ &= \frac{Nz}{2} \sum_{m_1, m_2} \langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} \Omega_{12} | m_1 m_2 \rangle = \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} \Omega^{(2)}] \end{aligned}$$

onde foram definidos

$$\langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} | m_1' m_2' \rangle \equiv \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\sigma \text{ fixo} \\ m_3, \dots, m_N}} \langle m_1 m_2 m_3 \dots m_N | \rho | m_1' m_2' m_3 \dots m_N \rangle \quad (3.11)$$

$$\Omega^{(2)} \equiv \Omega_{12} \quad (3.10)$$

e foi utilizada a relação

$$\sum_{m_1' m_2'} | m_1' m_2' \rangle \langle m_1' m_2' | = 1 \quad ,$$

válida no espaço de dois spins.

#### A4.2 Obtenção da Forma (3.13) para $H_e$

A seguir, é mostrada que a forma (3.13) para  $H_e$  é plausível. Para isto é conveniente observar, inicialmente, que

$$\langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} | m_1' m_2' \rangle = \langle m_2 m_1 | \rho^{(2)} | m_2' m_1' \rangle \quad , \quad (A.7)$$

pois em (3.11) nada se altera quando se troca  $m_1$  por  $m_2$  e  $m_2$  por

$m_1$ , pois tanto  $|m_1 m_2 \dots m_N\rangle$  como  $\rho$  são simétricos em relação a essa troca, como pode ser observado nas relações (3.12), (3.1) e (2.11).

Uma outra relação importante é

$$\langle m_1 m_2 | \rho^{(2)} | m_1' m_2' \rangle \neq 0, \text{ s\o se } m_1 + m_2 = m_1' + m_2' \quad (\text{A.8})$$

Para demonstrá-la, utiliza-se a relação de comutação do hamiltoniano (2.1) com a componente z do spin total, demonstrada no Apêndice 3:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle m_1' m_2' \dots m_N' | [\sum_i S_i^k, H] | m_1 m_2 \dots m_N \rangle = \\ &= \langle m_1' m_2' \dots m_N' | \sum_i S_i^k H - H \sum_i S_i^k | m_1 m_2 \dots m_N \rangle = \\ &= \left( \sum_{i=1}^N m_i' - \sum_{j=1}^N m_j \right) \langle m_1' m_2' \dots m_N' | H | m_1 m_2 \dots m_N \rangle \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Segue então, de (A.9) que  $\langle m_1' m_2' \dots m_N' | H | m_1 m_2 \dots m_N \rangle = 0$ , se não for satisfeita a condição

$$\sum_{i=1}^N m_i' = \sum_{j=1}^N m_j \quad (\text{A.10})$$

Logo, sendo  $\rho = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i \beta^i H^i}{i!}$ , tem-se que

Logo, sendo  $\rho = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i \beta^i H^i}{i!}$ , tem-se que  $\langle m_1' m_2' \dots m_N' | \rho | m_1 m_2 \dots m_N \rangle = 0$  a não ser que seja satisfeita a relação (A.10). Desta condição e da definição (3.11) de  $\rho^{(2)}$  obtêm-se a relação (A.8).

Resta, agora, mostrar que a forma escolhida para  $H_e$  satisfaz as relações (A.7) e (A.8). É imediato verificar, em (3.13), que  $H_e$  é invariante à troca de índices 1 por 2 e de 2 por 1, o mesmo ocorrendo para  $\rho^{(2)}$  em (3.10), o que mostra que (A.7) está satisfeita. Para verificar que a relação (A.8) é também satisfeita, deve-se começar observando que os operadores hermiteanos  $H_e$ , dado por (3.13), e  $S_1^z + S_2^z$  comutam:

$$[H_e, S_1^Z + S_2^Z] = -2B_1 [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, S_1^Z + S_2^Z] - 2\mu_B A_1 [S_1^Z + S_2^Z, S_1^Z + S_2^Z] \\ - 2B_2 [(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2, S_1^Z + S_2^Z] - 2A_2 [S_1^Z S_2^Z, S_1^Z + S_2^Z]$$

$$[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, S_1^Z + S_2^Z] = [S_1^X S_2^X, S_1^Z] + [S_1^Y S_2^Y, S_1^Z] + [S_1^Z S_2^Z, S_1^Z] +$$

$$+ [S_1^X S_2^X, S_2^Z] + [S_1^Y S_2^Y, S_2^Z] + [S_1^Z S_2^Z, S_2^Z] = [S_1^X, S_1^Z] S_2^X + [S_1^Y, S_1^Z] S_2^Y$$

$$+ [S_1^Z, S_1^Z] S_2^Z + S_1^X [S_2^X, S_2^Z] + S_1^Y [S_2^Y, S_2^Z] + S_1^Z [S_2^Z, S_2^Z]$$

$$= -i S_1^Y S_2^X + i S_1^X S_2^Y - i S_1^X S_2^Y + i S_1^Y S_2^X = 0$$

$$[(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2, S_1^Z + S_2^Z] = [(S_1^Z)^2, S_1^Z] + [(S_2^Z)^2, S_2^Z] = 0$$

$$[S_1^Z S_2^Z, S_1^Z + S_2^Z] = [S_1^Z S_2^Z, S_1^Z] + [S_1^Z S_2^Z, S_2^Z] = [S_1^Z, S_1^Z] S_2^Z + \\ + S_1^Z [S_2^Z, S_2^Z] = 0$$

Conclui-se, então, que  $[H_e, S_1^Z + S_2^Z] = 0$  Logo,  $H_e$  e  $S_1^Z + S_2^Z$

admitem um mesmo conjunto de auto-funções  $|m_1 m_2\rangle$  tais que

$$(S_1^Z + S_2^Z) |m_1 m_2\rangle = (m_1 + m_2) |m_1 m_2\rangle; m_i = -s, -s+1, \dots, s; i=1,2 \quad (A.11a)$$

$$H_e |m_1 m_2\rangle = E_{m_1 m_2} |m_1 m_2\rangle, \quad (A.11b)$$

sendo  $S_i = s(s+1)$ . Estas auto-funções certamente satisfazem a relação

$$\langle m_1' m_2' | m_1 m_2 \rangle = 0 \quad \text{se} \quad m_1' + m_2' \neq m_1 + m_2 \quad (A.12)$$

pois  $(m_1' + m_2')$  e  $(m_1 + m_2)$  são auto-valores de  $S_1^Z + S_2^Z$ . Segue daí e de (A.11b) que

$$\langle m_1' m_2' | H_e |m_1 m_2\rangle = E_{m_1 m_2} \delta_{m_1' + m_2', m_1 + m_2}. \quad (A.13)$$

(A.13) e (3.10) permitem concluir que a relação (A.8) é realmente válida.

### A.5 Cálculos Referentes à Seção 3.3

Nestes cálculos é utilizada a representação  $|S_1 S_2 LM\rangle$  das auto-funções simultâneas de  $\vec{S}_1^2$ ,  $\vec{S}_2^2$ ,  $L^2$  ( $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$ )<sup>2</sup> e  $L_z = S_1^z + S_2^z$ , com  $S_1^2 = S_2^2 = s(s+1)$ . Estas auto-funções são da forma [89]:

$$|S_1 S_2 LM\rangle = \sum_{m_1, m_2}^{m_1 + m_2 = M} (S_1 S_2 m_1 m_2 | LM) |S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle \quad (A.14)$$

onde  $(S_1 S_2 m_1 m_2 | LM)$  são coeficientes de Clebsch - Gordan e  $|S_i m_i\rangle$  são auto-funções de  $S_i$  e de  $S_i^z$ ,  $i = 1, 2$ . A representação explícita (A.14) não é necessária nos cálculos referentes a APO, mas ela o é na AAC. Para os cálculos aqui efetuados é suficiente saber que

$$|S_1 S_2 LM\rangle \equiv |LM\rangle, \quad L = 0, 1, \dots, 2s; \quad M = -L, -L+1, \dots, L \quad (A.15)$$

$$\begin{aligned} \langle L' M' | 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | LM \rangle &\equiv \langle L' M' | L - S_1^2 - S_2^2 | LM \rangle \\ &= \left\{ L(L+1) - 2s(s+1) \right\} \delta_{L, L'} \delta_{M, M'} \end{aligned} \quad (A.16)$$

$$\langle L' M' | S_1^z + S_2^z | LM \rangle = M \delta_{L, L'} \delta_{M, M'} \quad (A.17)$$

De (3.24) tem-se que

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} \left\{ -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 2\mu_B \frac{h}{Z} (S_1^z + S_2^z) \right\} \equiv \sum_{\langle i, j \rangle} H_{ij},$$

relação esta que permite escrever

$$H^{(2)} \equiv H_{12} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 2\mu_B \frac{h}{Z} (S_1^z + S_2^z) \quad (A.18)$$

Utilizando as relações (A.16), (A.17) e (A.18) obtêm-se que

$$\langle L'M' | H^{(2)} | LM \rangle = -J[L(L+1) - 2s(s+1)] - 2\mu_B \frac{h}{z} M \delta_{L,L'} \delta_{M,M'} \quad (A.19)$$

De (3.21) e (A.11) resulta , finalmente, que

$$\langle L'M' | H_e | LM \rangle = -2\mu_B A_1 M \delta_{L,L'} \delta_{M,M'} \quad (A.20)$$

Hã ainda uma relação importante a obter, que ã vãlida em qualquer ordem de aproximaçãõ . De (3.2) e (3.9) obtêm-se:

$$\sigma \equiv \frac{m}{Ns} \equiv \frac{1}{Ns} \frac{\text{Tr}' \left( \rho \sum_i S_i^z \right)}{\text{Tr}' \rho} = \frac{1}{Ns} \frac{\text{Tr}' \left[ \rho \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^z + S_j^z) \right]}{\text{Tr}' \rho}$$

$$\sigma = \frac{1}{Ns} \frac{Nz}{2} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} (S_1^z + S_2^z) \right] = \frac{1}{2s} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} (S_1^z + S_2^z) \right] \quad (A.21)$$

Os cãculos, seguindo a ordem estabelecida na seçãõ 3.3, estãõ divididos em trẽs partes: spin 1/2, spin 1 e spin  $s \geq 1$ .

#### A5.1. Caso $s = 1/2$ (Seçãõ 3.3.1).

De (A.19) e (A.20) obtêm-se os elementos de matriz apresentados na Tabela A.1.

L, M	$\langle LM   H_e   LM \rangle$	$\langle LM   H^{(2)}   LM \rangle$
0, 0	0	$(3/2)J$
1, -1	$2\mu_B A_1$	$(-1/2)J + 2\mu_B h/z$
1, 0	0	$(-1/2)J$
1, 1	$-2\mu_B A_1$	$(-1/2)J - 2\mu_B h/z$

Tabela A.1 Elementos de matriz de  $H_e$  e de  $H^{(2)}$ , spin 1/2

Com os elementos de matriz da Tabela A.1 calcula-se :

$$Z_e = \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \exp(-\beta \langle LM | H_e | LM \rangle)$$

$$= 1 + \exp(-2x) + 1 + \exp(2x) = 2(1 + \cosh 2x)$$

$$= 4 \cosh^2 x, \quad (\text{A.22})$$

onde

$$x = \beta \mu_B A_1. \quad (\text{A.23})$$

De (A.17), (A.23) e da Tabela A.1 obtêm-se:

$$\sigma = \text{Tr}(\rho^{(2)} L_z) = Z_e^{-1} \left\{ -\exp(-2x) + \exp(2x) \right\} = \text{tgh } x \quad (\text{A.24})$$

Finalmente, de (3.17), (3.18), (3.21), (A.23) e com os elementos de matriz apresentados na Tabela A.1, resulta que :

$$\begin{aligned} \bar{E}_\sigma &= \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} H^{(2)}] = \frac{Nz}{2Z_e} \left\{ \frac{3J}{2} + \left( -\frac{J}{2} + 2\mu_B \frac{h}{z} \right) \exp(-2x) \right. \\ &\quad \left. -\frac{J}{2} + \left( -\frac{J}{2} - 2\mu_B \frac{h}{z} \right) \exp(2x) \right\} \\ &= -\frac{N}{2} \left\{ \frac{zJ}{2} \text{tgh}^2 x + 2\mu_B h \text{tgh } x \right\} \quad (\text{A.25}) \end{aligned}$$

O número  $g(\sigma)$  de estados, com  $\beta = 0$ , de um sistema de  $N$  spins  $1/2$  é igual ao número  $N!$  de permutações dos spins dividido pelo número  $u!$  de permutações dos  $u$  spins que têm componente  $z$  igual a  $+1/2$  e pelo número  $y!$  de permutações dos  $y$  spins com componente  $z$  igual a  $-1/2$ , isto é:

$$g(\sigma) = \frac{N!}{u!y!} \underset{N \rightarrow \infty}{\approx} N(\ln N - 1) - u(\ln u - 1) - y(\ln y - 1),$$

tendo sido utilizada a aproximação de Stirling [65]. Notando que  $u$  e  $y$  satisfazem as equações

$$u \left( \frac{1}{2} \right) + y \left( -\frac{1}{2} \right) = m = N\sigma = \frac{N\sigma}{2}$$

$$u + y = N,$$

obtêm-se

$$u = \frac{N}{2} (1+\sigma) \quad ; \quad y = \frac{N}{2} (1-\sigma) ,$$

que, substituídas na expressão de  $g(\sigma)$ , determinam:

$$g(\sigma) = N(\ln N - 1) - \frac{N}{2} (1+\sigma) \left[ \ln \frac{N}{2} (1+\sigma) - 1 \right] - \frac{N}{2} (1-\sigma) \left[ \ln \frac{N}{2} (1-\sigma) - 1 \right] \quad (\text{A.26})$$

#### A5.2 Caso $S = 1$ (Seção 3.3.2)

As relações (A.19) e (A.20) permitem obter os resultados apresentados na Tabela A.2.

L, M	$\langle LM   H_e   LM \rangle$	$\langle LM   H^{(2)}   LM \rangle$
0,0	0	4J
1,-1	$2\mu_B A_1$	$2J + 2\mu_B h/z$
1,0	0	2J
1,1	$-2\mu_B A_1$	$2J - 2\mu_B h/z$
2,-2	$4\mu_B A_1$	$-2J + 4\mu_B h/z$
2,-1	$2\mu_B A_1$	$-2J + 2\mu_B h/z$
2,0	0	-2J
2,1	$-2\mu_B A_1$	$-2J - 2\mu_B h/z$
2,2	$-4\mu_B A_1$	$-2J - 4\mu_B h/z$

Tabela A.2 Elementos de matriz de  $H_e$  e  $H^{(2)}$ , spin 1

Com  $x$  dado por (A.23) obtêm-se então:

$$\begin{aligned} Z_e &= \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = \sum_{L=0}^2 \sum_{M=-L}^{+L} \exp(-\beta \langle LM | H_e | LM \rangle) = \\ &= 1 + \exp(-2x) + 1 + \exp(2x) + \exp(-4x) + \exp(-2x) + 1 + \exp(2x) \\ &\quad + \exp(4x) \\ 16 \cosh^4 x - 8 \cosh^2 x + 1 &= (4 \cosh^2 x - 1)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

De (A.17) , (A.21) , (A.23) e (A.27) verifica-se que

$$\sigma = \frac{1}{2} \text{Tr} (\rho^{(2)}_{L_z}) = \frac{1}{2Z_e} \left\{ -\exp(-2x) + \exp(2x) - 2\exp(-4x) \right. \\ \left. - \exp(-2x) + \exp(2x) + 2 \exp(4x) \right\}$$

$$\sigma = \frac{8 \sinh x \cosh x (4 \cosh^2 x - 1)}{2(4 \cosh^2 x - 1)^2} = \frac{2 \sinh 2x}{2 \cosh 2x + 1} \quad (\text{A.28})$$

Finalmente, utilizando (A.27) e os dados apresentados na Tabela A.2 , obtém-se que

$$\bar{E}_\sigma = \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)}_{H^{(2)}}] = \frac{Nz}{2Z_e} \left\{ 4J + (2J + 2\mu_B h/z) \exp(-2x) + 2J \right. \\ + (2J - 2\mu_B h/z) \exp(2x) + (-2J + 4\mu_B h/z) \exp(-4x) \\ + (-2J + 2\mu_B h/z) \exp(-2x) - 2J + (-2J - 2\mu_B h/z) \exp(2x) \\ \left. + (-2J - 4\mu_B h/z) \exp(4x) \right\}$$

$$= \frac{-N}{2} \left\{ 2zJ \left( \frac{2 \sinh 2x}{2 \cosh 2x + 1} \right)^2 + 4\mu_B h \frac{2 \sinh 2x (2 \cosh 2x + 1)}{(2 \cosh 2x + 1)^2} \right\}$$

ue , com o auxílio de (A.28), acarreta

$$\bar{E}_\sigma = \frac{-N}{2} \left\{ 2zJ\sigma^2 + 4\mu_B h\sigma \right\} \quad (\text{A.29})$$

O número de estados com  $\beta = 0$  é dado por

$$(\sigma) = \frac{N!}{u!y!v!} \approx \frac{N(\ln N - 1) - u(\ln u - 1) - y(\ln y - 1) - v(\ln v - 1)}{N + \infty} \quad (\text{A.30})$$

nde u, y e v representam o número de spins com componente z, respectivamente igual a +1, -1 e 0, tendo-se feito a aproximação de Stirling para  $N \rightarrow \infty$ .

Os números  $u$ ,  $y$  e  $v$  devem satisfazer as condições

$$u(1) + y(-1) + v(0) = m = N\sigma = N\sigma'$$

$$u + y + v = N,$$

de onde se obtêm

$$u = \frac{N}{2}(1+\sigma-\sigma') ; y = \frac{N}{2}(1-\sigma-\sigma') ; v = N\sigma' , \quad (\text{A.31})$$

com  $\sigma' = v/N$ , por definição. Substituindo (A.31) em (A.30) chega-se à expressão

$$g(\sigma) = N(\ln N - 1) - \frac{N}{2}(1+\sigma-\sigma') \left[ \ln \frac{N}{2}(1+\sigma-\sigma') - 1 \right] - \frac{N}{2}(1-\sigma-\sigma') - \frac{N}{2}(1+\sigma-\sigma') \left[ \ln \frac{N}{2}(1-\sigma-\sigma') - 1 \right] - N\sigma' [\ln \sigma' - 1] \quad (\text{A.32})$$

Para se chegar à relação (3.47) eleva-se ao quadrado a equação (3.46), obtendo-se, após o rearranjo dos termos:

$$(3 + \operatorname{tgh} 2y)\sigma^2 - (8 \operatorname{tgh} 2y)\sigma + 4 \operatorname{tgh} 2y = 0. \quad (\text{A.33})$$

Esta equação tem duas soluções das quais a única válida é

$$\sigma = \frac{2 \operatorname{tgh} 2y}{3 + \operatorname{tgh}^2 2y} \left[ 2 - (1 - \operatorname{tgh}^2 2y)^{1/2} \right] \quad (\text{A.34})$$

A outra solução, com sinal + no radical de (A.34), não é física, pois acarreta que  $\sigma > 1$ , e foi introduzida ao se elevar a (3.46) ao quadrado. Finalmente, utilizando a identidade  $(1 - \operatorname{tgh} 2y)^{1/2} \equiv$

$\equiv \operatorname{sech} 2y$ , chega-se ao resultado procurado

$$\sigma = \frac{2 \operatorname{senh} 2y}{2 \operatorname{cosh} 2y + 1} \quad (\text{A.35})$$

### A.5 Caso $S \geq 1$ (Seção 3.3.3)

De (A.20) tem-se

$$\langle LM | H_e | LM \rangle = -2\mu_B A_1 M \quad ; \quad M = -L, -L+1, \dots, L \quad ; \quad L = 0, 1, \dots, 2s, \quad (\text{A.36})$$

que, juntamente com (3.26), permite obter

$$Z_e = \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=L}^{+L} \exp(2x M) \quad (\text{A.37a})$$

$$= \frac{1}{2 \sinh x} \sum_{L=0}^{2s} \left\{ \exp(2L + 1)x - \exp(-2L - 1)x \right\}$$

$$= \frac{1}{4 \sinh^2 x} \left\{ \exp 2(2s + 1)x - 2 + \exp 2(-2s - 1)x \right\}$$

$$= \frac{\sinh^2 [(2s + 1)x]}{\sinh^2 x}, \quad (\text{A.37b})$$

tendo sido utilizada, duas vezes, a expressão que dá a soma dos termos de uma progressão geométrica. A partir de (A.20), (A.21),

(A.36) e (A.37b) tem-se

$$\sigma = \frac{1}{2s} \text{Tr}(\rho^{(2)} L_z) = \frac{1}{2sZ_e} \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^{+L} M \exp(2x M) \quad (\text{A.38})$$

$$= \frac{1}{2sZ_e} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^{+L} \exp(2x M) \right] = \frac{1}{4sZ_e} \frac{\partial Z_e}{\partial x}$$

$$= \frac{2s + 1}{2s} \text{cotgh} [(2s+1)x] - \frac{1}{2s} \text{cotgh} x$$

$$\sigma = \frac{2s+1}{2s} \text{cotgh} \left[ \frac{(2s+1)}{2s} (2sx) \right] - \frac{1}{2s} \text{cotgh} \frac{1}{2s} (2sx) \equiv B_s(2sx) \quad (\text{A.39})$$

onde  $B_s$  é a função de Brillouin. As relações (A.19) e (A.20) permitem calcular a energia média

$$\bar{E}_\sigma = \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} H^{(2)}] =$$

$$= \frac{Nz}{2Z_e} \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^L \left\{ -J[L(L+1) - 2s(s+1)] - 2\mu_B \frac{h}{z} M \exp(2xM) \right\} \quad (A.40)$$

Não sendo razoável detalhar completamente os cálculos, o que ocuparia o espaço de várias páginas, é feita apenas uma indicação das etapas a cumprir. Em (A.40) há tres somatórias duplas das quais duas já foram calculadas:

$$\frac{1}{Z_e} \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^L 2Js(s+1) \exp(2xM) = 2Js(s+1), \quad (A.41)$$

resultado devido a (A.37), e

$$-4\mu_B \frac{hs}{z} \frac{1}{2sZ_e} \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^L M \exp(2xM) = -4\mu_B \frac{hs}{z} \sigma, \quad (A.42)$$

resultado obtido de (A.38). A terceira somatória dupla é

$$\begin{aligned} -J \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^L L(L+1) \exp(2xM) &= -J \sum_{L=0}^{2s} (L^2+L) \sum_{M=-L}^L \exp(2xM) \\ &= -J \sum_{L=0}^{2s} (L^2+L) \frac{\exp(2L+1)x - \exp(-2L-1)x}{\exp x - \exp(-x)}, \end{aligned} \quad (A.43)$$

onde foi empregada a expressão para a soma dos termos de uma progressão geométrica. Para calcular a última somatória em (A.43) é mais fácil utilizar as relações

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^n m \exp(mx) &= \frac{d}{dx} \sum_{m=1}^n \exp(mx) = \frac{d}{dx} \frac{\exp(n+1)x - 1}{\exp x - 1} \\ &= \frac{n \exp(n+2)x - (n+1) \exp(n+1)x + \exp x}{\exp x - 1} \end{aligned} \quad (A.44)$$

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^n m^2 \exp(mx) &= \frac{d^2}{dx^2} \sum_{m=1}^n \exp(mx) = \\ &= \frac{1}{(\exp x - 1)^4} \left\{ n^2 \exp(n+4)x - (3n^2+2n-1) \exp(n+3)x + n(3n+4) \exp(n+2)x \right. \\ &\quad \left. - (n+1)^2 \exp(n+1)x - \exp 3x + \exp x \right\}. \end{aligned} \quad (A.45)$$

Com as relações (A.44) e (A.45) utilizadas em (A.43) obtém-se

$$\begin{aligned}
 & -J \sum_{L=0}^{2s} \sum_{M=-L}^{+L} L(L+1) \exp 2xM = \\
 & = \frac{-J}{4 \sinh^3 x} \left\{ \frac{4s^2 \sinh(4s+5)x - (12s^2+4s-1)\sinh(4s+3)x}{4 \sinh^2 x} \right. \\
 & \quad + \frac{4s(3s+2) \sinh(4s+1)x - (2s+1)^2 \sinh(4s-1)x - \sinh 3x - \sinh x}{4 \sinh^2 x} \\
 & \quad \left. + 2s \sinh(4s+3)x - (2s+1) \sinh(4s+1)x + \sinh x \right\} \quad (A.46)
 \end{aligned}$$

Combinando (A.41), (A.42) e (A.46), e utilizando profusamente identidades de funções hiperbólicas, chega-se ao resultado simples

$$\bar{E}_\sigma = -Nz J s^2 \sigma^2 - 2N \mu_B h s \sigma, \quad (A.47)$$

com  $\sigma = B_s(2s, x)$  dado em (A.39).

O número  $g(\sigma)$  de estados de  $N$  spins  $s$  é

$$g(\sigma) = \frac{N!}{(x_{-s})!(x_{-s-1})!\dots(x_s)!} \quad (A.48)$$

sendo  $x_i$  o número de spins que têm componente  $z$  igual a  $i$ ,  $i = -s, -s+1, \dots, s$ . No limite  $N \rightarrow \infty$ , tem-se, graças à aproximação de

Stirling,

$$\ln g(\sigma) = N(\ln N - 1) - x_{-s}(\ln x_{-s} - 1) - x_s(\ln x_s - 1) - \sum_{i=-s+1}^{s-1} x_i(\ln x_i - 1) \quad (A.48)$$

Deve-se ter presente que os  $2s+1$  números  $x_i$  não são todos independentes, pois há dois vínculos: o número total de spins é  $N$  e a componente  $z$  do spin total é  $m = Ns\sigma$ . Estes vínculos são expressos pelas equações:

$$\sum_{i=-s}^{+s} x_i = N \quad (\text{A.49a})$$

$$\sum_{i=-s}^{+s} ix_i = m = Ns\sigma \quad (\text{A.49b})$$

É conveniente definir os parâmetros

$$\sigma_i = x_i/N \quad ; \quad i = -s, -s+1, \dots, s \quad (\text{A.50})$$

que tomam valores no intervalo 0 a 1. Com eles as equações

(A.49) reescrevem-se na forma

$$\sum_{i=-s}^{+s} \sigma_i = \sigma_s + \sigma_{-s} + \sum_{i=-s+1}^{s-1} \sigma_i = 1 \quad (\text{A.51a})$$

$$\frac{1}{s} \sum_{i=-s}^{+s} i\sigma_i = \sigma_s - \sigma_{-s} + \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} i\sigma_i = \sigma \quad (\text{A.51b})$$

Das equações (A.51) calcula-se

$$\sigma_{-s} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \sigma - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s-i) \sigma_i \right\} \equiv \frac{\sigma^-}{2} \quad (\text{A.52a})$$

$$\sigma_s = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sigma - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s+1) \sigma_i \right\} \equiv \frac{\sigma^+}{2} \quad (\text{A.52b})$$

Com as relações (A.50) e (A.52) substituídas em (A.48) obtém-se

$$\ln g(\sigma) = N(\ln N - 1) - \frac{N\sigma^-}{2} (\ln \sigma^- - 1) - \frac{N\sigma^+}{2} (\ln \sigma^+ - 1)$$

$$- \sum_{i=-s+1}^{s-1} N\sigma_i (\ln \sigma_i - 1) \quad (\text{A.53})$$

A condição (3.19) imposta a  $\ln Z_\sigma$ , dada por (3.52), produz:

$$\frac{N}{2} \left\{ 4zJs^2\sigma + 4\mu_B h s \right\} \beta - \frac{N}{2} \ln \sigma^+ + \frac{N}{2} \ln \sigma^- = 0, \quad (\text{A.54})$$

seguinto daí que

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \exp(-4sy) \quad (\text{A.55a})$$

$$y = \beta(2Js\sigma + \mu_B h) \quad (\text{A.55b})$$

Note-se que qualquer que seja a aproximação para  $H_e$ , dado por (3.13), a expressão (A.54) apresenta a forma

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left\{ - \int_0^\beta \bar{E}_\sigma d\beta' \right\} - \frac{N}{2} \ln \sigma^+ + \frac{N}{2} \ln \sigma^- = 0,$$

de onde se obtém

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \exp(-4s\phi) ; \phi \equiv \frac{1}{2sN} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( - \int_0^\beta \bar{E} d\beta' \right). \quad (\text{A.56})$$

Impondo-se, agora, as condições (3.57) a (A.53) resultam as equações

$$\frac{(\sigma^-)^{s-j} (\sigma^+)^{s+j}}{(2\sigma_j)^{2s}} = 1 ; j = -s+1, -s+2, \dots, s-1 \quad (\text{A.57})$$

O conjunto de equações (A.55), (A.57) pode ser resolvido de maneira exata. Antes de passar à solução convém notar que a função  $y$  aparece apenas na equação (A.52). Se em outras aproximações a relação (A.55) for substituída pela (A.56) continuarão válidas as soluções aqui encontradas, bastando fazer a substituição  $y \rightarrow \phi$  nas expressões das  $\sigma_j$ .

Definindo

$$\zeta^- \equiv 1 - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s-i) \sigma_i \quad (\text{A.58a})$$

$$\zeta^+ \equiv 1 - \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} (s+1) \sigma_i, \quad (\text{A.58b})$$

e fazendo uso das relações (A.52) e (A.55), obtém-se

$$\frac{1 - \sigma - \zeta^-}{1 + \sigma - \zeta^+} = \exp(-4sy) \quad (\text{A.59})$$

Resolvendo a equação (A.59) para determinar  $\sigma$ , e multiplicando o numerador e o denominador obtidos por  $\exp(2sy)$ , resulta

$$\sigma = \frac{(1-\zeta^-) \exp(2sy) - (1-\zeta^+) \exp(-2sy)}{2 \cosh 2sy} \quad (\text{A.60})$$

Pode-se, agora, substituir esta expressão para  $\sigma$  nas relações (A.52), determinando, então:

$$\sigma^- = \frac{\exp(-2sy)}{2 \cosh 2sy} (\zeta^- + \zeta^+) \quad (\text{A.61a})$$

$$\sigma^+ = \frac{\exp(2sy)}{2 \cosh 2sy} (\zeta^- + \zeta^+) \quad (\text{A.61b})$$

As relações (A.61) substituídas em (A.57) permitem calcular

$$\sigma_j = \frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} \frac{\exp(2jy)}{2 \cosh 2sy} \quad (\text{A.62})$$

Observando de (A.58) que

$$\frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} = 1 - \sum_{i=-s+1}^{s-1} \sigma_i, \quad (\text{A.63})$$

e somando-se a relação (A.62) sobre  $j$ ,  $j=-s+1, -s+2, \dots, s-1$

obtém-se :

$$\frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} = 1 - \frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} \frac{1}{2 \cosh 2sy} \sum_{j=s+1}^{s-1} \exp 2jy. \quad (\text{A.64})$$

Utilizando a fórmula para a soma dos termos de uma progressão geométrica, calcula-se a somatória em (A.64). Após rearranjar os termos, chega-se à expressão

$$\frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} = \frac{2 \operatorname{senh} y \cosh 2sy}{\operatorname{senh}(2s+1)y} \quad (\text{A.65})$$

Substituindo (A.65) em (A.62) obtém-se, finalmente,

$$\sigma_j = \frac{\sinh y}{\sinh [(2s+1)y]} \exp(2jy) . \quad (A.66)$$

Para determinar  $\sigma$  , utiliza-se a relação (A. 60). De (A.58) verifica-se que

$$\zeta^{\bar{z}} = \frac{\zeta^- + \zeta^+}{2} \pm \frac{1}{s} \sum_{i=-s+1}^{s-1} i \sigma_i . \quad (A.67)$$

Com o auxílio de (A.44) e (A.66) obtém-se

$$\sum_{i=-s+1}^{s-1} i \sigma_i = \frac{(s-1) \sinh 2sj - s \sinh [2(s-1)y]}{2 \sinh [(2s+1)y] \sinh y} \quad (A.68)$$

Com as relações (A.65) , (A.67) e (A.68) substituídas em (A.60) , obtém-se , após algumas simplificações:

$$\sigma = \frac{1}{2s \sinh y \sinh [(2s+1)y]} \left\{ \begin{aligned} & 2s \sinh y \cosh [(2s+1)y] - \\ & - \sinh 2sy \end{aligned} \right\} \quad (A.69)$$

$$= B_s (2sy) ,$$

sendo  $B_s (2sy)$  a função de Brillouin e  $y$  dado em (A.55b).

A.6- Cálculos Referentes à Seção 3.4

A.6.1 Auto-vetores e Auto-valores de  $H_e$  e  $H^{(2)}$

O conjunto de auto-vetores simultâneos de

$$\hat{L}^2 \equiv (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \quad (A.70a)$$

e de

$$L_z \equiv S_1^z + S_2^z, \quad (A.70b)$$

onde  $\hat{S}_1^2 = \hat{S}_2^2 = 1(1+1) = 2$ , a menos de um fator de fase, é formado por:

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv |2,-2\rangle = |1,-1\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \\ |2\rangle &\equiv |2,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,-1\rangle_1 |1,0\rangle_2 + |1,0\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \right\} \\ |8\rangle &\equiv |2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |1,-1\rangle_1 |1,1\rangle_2 + 2|1,0\rangle_1 |1,0\rangle_2 + \right. \\ &\quad \left. + |1,1\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \right\} \\ |3\rangle &\equiv |2,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,0\rangle_1 |1,1\rangle_2 + |1,1\rangle_1 |1,0\rangle_2 \right\} \\ |4\rangle &\equiv |2,2\rangle = |1,1\rangle_1 |1,1\rangle_2 \quad (A.71) \\ |5\rangle &\equiv |1,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,-1\rangle_1 |1,0\rangle_2 - |1,0\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \right\} \\ |6\rangle &\equiv |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,-1\rangle_1 |1,1\rangle_2 - |1,1\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \right\} \\ |7\rangle &\equiv |1,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,0\rangle_1 |1,1\rangle_2 - |1,1\rangle_1 |1,0\rangle_2 \right\} \\ |9\rangle &\equiv |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1,-1\rangle_1 |1,1\rangle_2 - |1,0\rangle_1 |1,0\rangle_2 + \right. \\ &\quad \left. + |1,1\rangle_1 |1,-1\rangle_2 \right\} \end{aligned}$$

A notação usada é a seguinte:

$$\hat{L}^2 |L,M\rangle = L(L+1) |L,M\rangle; \quad L=0,1,2 \quad (A.72a)$$

$$L_z |L, M\rangle = M |L, M\rangle ; M = -L, -L+1, \dots, L \quad (\text{A.72b})$$

$$\hat{S}_i^2 |1, m\rangle_j = 1(1+1) |1, m\rangle_j \delta_{ij} ; m = -1, 0, 1 ; i, j = 1, 2 \quad (\text{A.73a})$$

$$S_i^z |1, m\rangle_j = m |1, m\rangle_j \delta_{ij} ; m = -1, 0, 1 ; i, j = 1, 2 \quad (\text{A.73b})$$

O conjunto (A.71) de auto-funções de  $L^2$  e  $L_z$  é completo no espaço de dois spins  $\hat{S}_1$  e  $\hat{S}_2$ . Com este conjunto calculam-se as matrizes de  $H_e$  (3.15) e  $H^{(2)}$  (3.18) e (3.16), cujos elementos não nulos - estão listados nas Tabelas A.4 e A.5

Tabela A.4 - Elementos de matriz de  $H_e$

$$\begin{aligned} H_e^1 &\equiv \langle 1 | H_e | 1 \rangle = -2J + 4\mu_B A_1 - \frac{2D}{Z} \\ H_e^2 &\equiv \langle 2 | H_e | 2 \rangle = -2J + 2\mu_B A_1 - \frac{D}{Z} \\ H_e^3 &\equiv \langle 3 | H_e | 3 \rangle = -2J - 2\mu_B A_1 - \frac{D}{Z} \\ H_e^4 &\equiv \langle 4 | H_e | 4 \rangle = -2J - 4\mu_B A_1 - \frac{2D}{Z} \\ H_e^5 &\equiv \langle 5 | H_e | 5 \rangle = 2J + 2\mu_B A_1 - \frac{D}{Z} \\ H_e^6 &\equiv \langle 6 | H_e | 6 \rangle = 2J - \frac{2D}{Z} \\ H_e^7 &\equiv \langle 7 | H_e | 7 \rangle = 2J - 2\mu_B A_1 - \frac{D}{Z} \\ \langle 8 | H_e | 8 \rangle &= -2J - \frac{2D}{3Z} ; \langle 8 | H_e | 9 \rangle = \\ &= \frac{-2\sqrt{2} D}{3Z} \\ \langle 9 | H_e | 8 \rangle &= \frac{-2\sqrt{2} D}{3Z} ; \langle 9 | H_e | 9 \rangle = \\ &= \frac{4J - 4D}{3Z} \end{aligned}$$

Tabela A.5 - Elementos de matriz de  $H^{(2)}$

$$\begin{aligned} H_1^{(2)} &\equiv \langle 1 | H^{(2)} | 1 \rangle = -2J + 4\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ H_2^{(2)} &\equiv \langle 2 | H^{(2)} | 2 \rangle = -2J + 2\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ H_3^{(2)} &\equiv \langle 3 | H^{(2)} | 3 \rangle = -2J - 2\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ H_4^{(2)} &\equiv \langle 4 | H^{(2)} | 3 \rangle = -2J - 4\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ H_5^{(2)} &\equiv \langle 5 | H^{(2)} | 5 \rangle = 2J + 2\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ H_6^{(2)} &\equiv \langle 6 | H^{(2)} | 6 \rangle = 2J - \frac{2D}{Z} \\ H_7^{(2)} &\equiv \langle 7 | H^{(2)} | 7 \rangle = 2J - 2\mu_B \frac{h-D}{Z} \\ \langle 8 | H^{(2)} | 8 \rangle &= -2J - \frac{2D}{3Z} ; \\ \langle 8 | H^{(2)} | 9 \rangle &= \frac{-2\sqrt{2} D}{3Z} ; \\ \langle 9 | H^{(2)} | 8 \rangle &= \frac{-2\sqrt{2} D}{3Z} ; \\ \langle 9 | H^{(2)} | 9 \rangle &= \frac{4J - 4D}{3Z} \end{aligned}$$

Nas Tabelas A.4 e A.5 pode-se observar que as partes não diagonais das matrizes de  $H_e$  e  $H^{(2)}$  coincidem. Para diagonalizar estas partes resolve-se a equação de auto-valores

$$\det \begin{vmatrix} A - \lambda & B \\ B & C - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.74a})$$

$$A \equiv -2J (1 + \delta/3) \quad (\text{A.74b})$$

$$B \equiv \frac{-2\sqrt{2}}{3} J\delta \quad (\text{A.74c})$$

$$C \equiv 4J (1 - \delta/3) \quad (\text{A.74d})$$

$$\delta \equiv \frac{D}{zJ} \quad (\text{A.75})$$

que dá origem a uma equação do 2º grau cuja raízes são

$$\lambda_1 = J [1 - \delta - \gamma] \equiv H_e^8 \quad (\text{A.76a})$$

$$\lambda_2 = J [1 - \delta - \gamma] \equiv H_e^9 \quad (\text{A.76b})$$

$$\gamma \equiv (9 + \delta^2 - 2\delta)^{1/2} \quad (\text{A.77})$$

Os vetores  $|i\rangle$ ,  $i=1,2,\dots,7$  da relação (A.71) são auto-vetores de  $H_e$  e  $H^{(2)}$ . Determinam-se, a seguir, os auto-vetores  $|8\rangle$  e  $|9\rangle$  que, juntamente com os  $|i\rangle$ ,  $i=1,2,\dots,7$ , formam um conjunto completo, no espaço de dois spins, que diagonaliza  $H_e$  e  $H^{(2)}$ :

$$|8\rangle \equiv a |8'\rangle + b |9'\rangle \quad (\text{A.78a})$$

$$|9\rangle \equiv c |8'\rangle + d |9'\rangle \quad (\text{A.78b})$$

Os coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são determinados a partir das equações de auto-valores

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & C \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \lambda_1 \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} \quad (\text{A.79a})$$

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & C \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c \\ d \end{vmatrix} = \lambda_2 \begin{vmatrix} c \\ d \end{vmatrix} \quad (\text{A.79b})$$

e das condições de normalização e de ortogonalidade

$$1 = \langle 8|8 \rangle = a^2 + b^2 \quad (\text{A.80a})$$

$$1 = \langle 9|9 \rangle = c^2 + d^2 \quad (\text{A.80b})$$

$$0 = \langle 8|9 \rangle = ac + bd, \quad (\text{A.80c})$$

tendo-se suposto  $a, b, c$  e  $d$  reais, pois  $A, B,$  e  $C$  (A.74) o são.

Resulta, das equações (A.79) e (A.80), que

$$a = \frac{\alpha}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \quad ; \quad b = \frac{-1}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \quad (\text{A.81a})$$

$$c = \frac{-1}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \quad ; \quad d = \frac{-\alpha}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \quad (\text{A.81b})$$

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}\delta}{9-\delta-3\gamma}, \quad (\text{A.81c})$$

sendo  $\gamma$  dada em (A.77). Os coeficientes  $a, b, c$  e  $d$  são determinados, a menos de um fator de fase  $\pm 1$ , sendo a fase relativa, fixada em (A.81), obtida escolhendo-se, para  $a$ , a expressão dada por (A.81a). Resumindo, tem-se que os auto-valores de  $H_e$  são dados por  $H_e^i$ ,  $i=1, 2, \dots, 7$ , da Tabela A.4 e por  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  dadas por (A.76). Os auto-valores de  $H^{(2)}$  são dados por  $H_i^{(2)}$ ,  $i=1, 2, \dots, 7$ , da Tabela A.5 e por  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  dados por (A.76). Os auto-vetores de  $H_e$  e  $H^{(2)}$  são  $|i\rangle$ ,  $i=1, 2, \dots, 7$ , de (A.71) e  $|8\rangle$  e  $|9\rangle$  de (A.78) com os coeficientes  $a, b, c$  e  $d$  de (A.81).

## A.6.2 Cálculo de Alguns Elementos de Matriz

Com os auto-vetores  $|i\rangle$ ,  $i=1, 2, \dots, 9$ , dados por (A.71) e (A.78), e com o auxílio das relações (A.81), podem ser facilmente calculados os elementos da matriz dos operadores  $2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ ,  $S_1^z + S_2^z$

e  $(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2$ , que são importantes na obtenção de algumas funções termodinâmicas. Estes elementos de matriz são listados na Tabela A.6. Utiliza-se a identidade

$$2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \equiv \vec{L}^2 - S_1^2 - S_2^2$$

para calcular os elementos de matriz de  $2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ .

i	$\langle i   2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2   i \rangle$	$\langle i   S_1^Z + S_2^Z   i \rangle$	$\langle i   (S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2   i \rangle$
1	2	-2	2
2	2	-1	1
3	2	1	1
4	2	2	2
5	-2	-1	1
6	-2	0	2
7	-2	1	1
8	$\frac{2(\alpha^2 - 2)}{1 + \alpha^2}$	0	$\frac{2}{3} \frac{(\alpha - \sqrt{2})^2}{1 + \alpha^2}$
9	$\frac{2(1 - 2\alpha^2)}{1 + \alpha^2}$	0	$\frac{2}{3} \frac{(1 + \sqrt{2}\alpha)^2}{1 + \alpha^2}$

### A.6.3 Cálculo de Funções Termodinâmicas

Com os auto-valores  $H_e^i$ ,  $i=1,2,\dots,9$ , da Tabela A.4 e da relação (A.76), calculam-se

$$Z_e \equiv \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = \sum_{i=1}^9 \exp(-\beta H_e^i) \quad (\text{A.82a})$$

$$\begin{aligned} Z_e \equiv & \exp(2t-4x+2t\delta) + \exp(2t-2x+t\delta) + \exp(2t+2x+t\delta) \\ & + \exp(2t+4x+2t\delta) + \exp(-2t-2x+t\delta) + \exp(-2t+2t\delta) + \\ & + \exp(-2t+2x+t\delta) + \exp[(-t)(1-\delta-\gamma)] + \exp[(-t)(1-\delta+\gamma)] \quad , \quad (\text{A.82b}) \end{aligned}$$

com  $\delta$  dada em (A.75),  $\gamma$  em (A.77),  $x$  em (3.74) e

$$t \equiv \beta J = J/kT \quad (A.83)$$

Agrupando convenientemente alguns termos de (A.82b), obtêm-se finalmente

$$Z_e = \exp(\delta t) \left\{ 2(\exp 2t) \left[ (\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x \right] + \right. \\ \left. + [\exp(-2t)] \left[ (\exp \delta t) + 2 \cosh 2x \right] + 2[\exp(-t)] \cosh \gamma t \right\} \quad (A.84)$$

Utilizando a relação (A.15), com  $s=1$ , e a Tabela A.6, calcula-se

$$\sigma = \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} L_z \right] = \frac{1}{2Z_e} \text{Tr} \left[ (S_1^z + S_2^z) \exp(-\beta H_e) \right] \\ = \frac{1}{2Z_e} \sum_{i=1}^9 \langle i | S_1^z + S_2^z | i \rangle \exp(-\beta H_e^i) \quad (A.85a)$$

$$\sigma = \frac{1}{2Z_e} \left\{ -2 \exp(2t-4x+2\delta t) - \exp(2t-2x+\delta t) + \exp(2t+2x+\delta t) \right. \\ \left. + 2 \exp(2t+4x+2\delta t) - \exp(-2t-2x+\delta t) + \exp(-2t+2x+\delta t) \right\},$$

tendo sido utilizadas também as relações (3.10) e (3.13) e a Tabela A.4. Após reagrupar alguns termos e utilizar a relação (A.84) chega-se à expressão:

$$\sigma = \frac{\sinh 2x \left\{ (\exp 2t) [4(\exp \delta t) \cosh 2x + 1] + \exp(-2t) \right\}}{2(\exp 2t) \left[ (\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x \right] + [\exp(-2t)] [2 \cosh 2x + \exp \delta t]} \\ + 2[\exp(-t)] \cosh \gamma t \quad (A.85b)$$

É interessante ainda definir

$$\tau \equiv \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right] \quad (A.86)$$

$$K \equiv \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \rho^{(2)} \left[ (S_1^z)^2 + (S_2^z)^2 \right] \right\} \quad (A.87)$$

Com o auxílio das Tabelas A.4 e A.6 e das relações (3.10) e (A.84), calcula-se

$$\tau = \frac{1}{Z_e} \sum_{i=1}^9 \langle i | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | i \rangle \exp(-\beta H_e^i)$$

$$\begin{aligned} \tau = \frac{1}{Z_e} & \{ \exp(2t-4x+2\delta t) + \exp(2t-2x+\delta t) + \exp(2t+2x+\delta t) \\ & + \exp(2t+2x+\delta t) + \exp(2t+4x+2\delta t) - \exp(-2t-2x+\delta t) \\ & - \exp(-2t+2\delta t) - \exp(-2t+2x+\delta t) \\ & + \frac{\alpha^2-2}{1+\alpha} \exp(-t+\delta t+\gamma t) + \frac{1-2\alpha^2}{1+\alpha} \exp(-t+\delta t-\gamma t) \}, \end{aligned}$$

com  $\gamma$  dada em (A.77). Agrupando termos que têm a mesma dependência em  $t$ , obtêm-se

$$\begin{aligned} \tau = & \frac{2(\exp 2t)[(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] - [\exp(-2t)](2 \cosh 2x + \exp \delta t)}{2(\exp 2t)[(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)](\exp \delta t + 2 \cosh 2x)} \\ & + \frac{2[\exp(-t)] \cosh \gamma t}{[\exp(-t)/1+\alpha^2] \{ [2 \sinh \gamma t - \exp(-\gamma t)] \alpha^2 - (2 \sinh \gamma t + \exp \gamma t) \}} \\ & + \frac{2[\exp(-t)] \cosh \gamma t}{2(\exp 2t)[(\exp \delta t) \cosh 4x + \cosh 2x] + [\exp(-2t)](\exp \delta t + 2 \cosh 2x)} \end{aligned} \quad (\text{A.88b})$$

Ainda das Tabelas A.4 e A.6 e das relações (3.10) e (A.84) calcula-se

$$\kappa = \frac{1}{Z_e} \sum_{i=1}^9 \langle i | (S_1^z)^2 + (S_2^z)^2 | i \rangle \exp(-\beta H_e^i) \quad (\text{A.89a})$$

$$\kappa = \frac{1}{Z_e} \{ 2 \exp(2t-4x+2\delta t) + \exp(2t-2x+\delta t) + \exp(2t+2x+\delta t) \}$$

$$\begin{aligned}
& +2\exp(2t+4x+2\delta t)+\exp(-2t-2x+\delta t)+2\exp(-2t+2\delta t) \\
& +\exp(-2t+2x+\delta t)+\frac{1}{3}\frac{2}{1+\alpha^2}(\alpha-\sqrt{2})^2\exp(-t+\delta t+\gamma t) \\
& +\frac{1}{3}\frac{2}{1+\alpha^2}(1+\sqrt{2}\alpha)^2\exp(-t+\delta t-\gamma t),
\end{aligned}$$

que, após agrupar termos com a mesma dependência em  $t$ , acarreta

$$\begin{aligned}
\kappa &= \frac{(\exp 2t)[2(\exp \delta t)\cosh 4x+\cosh 2x]+[\exp(-2t)][\exp \delta t+\cosh 2x]}{2(\exp \delta t)[(\exp \delta t)\cosh 4x+\cosh 2x]+[\exp(-2t)][2\cosh 2x+\exp \delta t]} \\
& \quad \frac{+2[\exp(-t)]\cosh \gamma t}{\frac{\{[\exp(-t)]/3(1+\alpha^2)\}[(\alpha-\sqrt{2})^2\exp \gamma t+(1+\sqrt{2}\alpha)^2\exp(-\gamma t)]}{2(\exp \delta t)[\exp \delta t)\cosh 4x+\cosh 2x]+[\exp(-2t)][2\cosh 2x+\exp \delta t]}} \\
& \quad \frac{+2[\exp(-t)]\cosh \gamma t}{\hspace{15em}}
\end{aligned}$$

(A. 89b)

Finalmente, é importante calcular, a partir de (3.9), (3.16), (3.18) e (A.84):

$$\begin{aligned}
\bar{E}_\sigma &= \frac{Nz}{2} \text{Tr} [\rho^{(2)} H^{(2)}] = \frac{Nz}{2Z_e} \text{Tr} [H^{(2)} \exp(-\beta H_e)] \\
& \frac{Nz}{2} \left\{ -\frac{2J}{Z_e} \text{Tr} [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \exp(-\beta H_e)] - \frac{2\mu_B h}{Z_e} \text{Tr} [(S_1^Z + S_2^Z) \exp(-\beta H_e)] \right. \\
& \left. - \frac{D}{Z_e} \text{Tr} \{ [(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2] \exp(-\beta H_e) \} \right.
\end{aligned}$$

(A. 90)

Com o auxílio das relações (A.85a), (A.88a) e (A.89a), a expressão (A.90) pode ser reescrita como

$$\bar{E}_\sigma = - NzJ\tau - 2N\mu_B h\sigma - ND\kappa \quad (\text{A.91})$$

#### A.6.4 Demonstração da Identidade (3.79)

Esta demonstração é dividida em etapas. Começa-se mostrando que

$$\text{Tr} \left[ \rho^{(2)} \frac{\partial H_e}{\partial \beta} \right] = - 4\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \sigma \quad (\text{A.92})$$

De fato, de (3.15), tem-se

$$\frac{\partial H_e}{\partial \beta} = - 2\mu_B (S_1^Z + S_2^Z) \frac{\partial A_1}{\partial \beta}$$

Assim

$$\text{Tr} \left[ \rho^{(2)} \frac{\partial H_e}{\partial \beta} \right] = - 2\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \text{Tr} \left[ \rho^{(2)} (S_1^Z + S_2^Z) \right] = - 4\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \sigma,$$

devido à relação (A.85a). Em seguida, deve-se mostrar que

$$\frac{\partial \ln Z_e}{\partial \beta} = 2J\tau + 2 \frac{D}{Z} \kappa + 4\mu_B \sigma \frac{\partial}{\partial \beta} (BA_1) \quad (\text{A.93})$$

é consequência direta de (A.82a), (3.15) e (A.92). De fato

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_e}{\partial \beta} &= \frac{\partial \ln}{\partial \beta} \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = \frac{1}{\text{Tr} \exp(-\beta H_e)} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr} \exp(-\beta H_e) \\ &= - \frac{1}{Z_e} \text{Tr} \left[ (H_e + \beta \frac{\partial H_e}{\partial \beta}) \exp(-\beta H_e) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{Z_e} \text{Tr} \{ |2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 2\mu_B A_1 (S_1^Z + S_2^Z) + \frac{D}{z} [(S_1^Z)^2 + (S_2^Z)^2] \exp(-\beta H_e) \} + 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \sigma$$

$$\frac{\partial \ln Z_e}{\partial \beta} = 2J\tau + 4\mu_B A_1 \sigma + 2\frac{D}{z} \kappa + 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \sigma \quad (\text{A.94})$$

tendo sido empregadas as relações (A.85a), (A.88a) e (A.89a). De (A.94) obtêm-se, facilmente, a relação (A.93). A partir de (A.93) tem-se

$$2J\tau + 2\frac{D}{z} \kappa = \frac{\partial \ln Z_e}{\partial \beta} - 4\mu_B \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A_1) \sigma,$$

mas, sendo os cálculos feitos com o constante, segue

$$2J\tau + 2\frac{D}{z} \kappa = \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_e - 4\mu_B \beta A_1 \sigma) \quad (\text{A.95})$$

É necessário, agora, verificar que

$$\text{Tr}[\rho^{(2)} \ln \rho^{(2)}] = 2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa + 4\beta\mu_B A_1 \sigma - \ln Z_e, \quad (\text{A.96})$$

é consequência de (3.10). De fato

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\rho^{(2)} \ln \rho^{(2)}] &= \text{Tr} \{ \rho^{(2)} \ln [Z_e^{-1} \exp(-\beta H_e)] \} \\ &= \text{Tr} \{ \rho^{(2)} [-\beta H_e - \ln Z_e] \} = -\beta \text{Tr}[\rho^{(2)} H_e] - \ln Z_e \text{Tr} \rho^{(2)} \\ &= 2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{z} \kappa + 4\beta \mu_B A_1 \sigma - \ln Z_e, \end{aligned}$$

tendo-se seguido o mesmo caminho que levou à relação (A.94). Observando agora que de (3.10) se tem

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\rho^{(2)} \ln \rho^{(2)}] &= \sum_{i=1}^9 \langle i | Z_e^{-1} \exp(-\beta H_e) \ln [Z_e^{-1} \exp(-\beta H_e) | i \rangle] \\ &= \sum_{i=1}^9 Z_e^{-1} \exp(-\beta \langle i | H_e | i \rangle) \ln [Z_e^{-1} \exp(-\beta \langle i | H_e | i \rangle)] \\ \text{Tr}[\rho^{(2)} \ln \rho^{(2)}] &= \sum_{i=1}^9 f_i \ln f_i, \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

Tendo-se utilizado a relação

$$\langle i | F(\hat{o}) | i \rangle = F(\langle i | \hat{o} | i \rangle)$$

válida (quando  $F(\hat{o})$  é uma função analítica de  $\hat{o}$  considerado como variável numérica) na representação  $|i\rangle$  em que  $\hat{o}$  é um operador diagonal [89], sendo  $f_i$  dada por

$$f_i = \frac{1}{Z_e} \exp(-\beta H_e^i), \quad (\text{A.98})$$

onde os  $H_e^i \equiv \langle i | H_e | i \rangle$ ,  $i = 1, 2, \dots, 9$  são dados na Tabela A.4, e em (A.76). De (A.96) e (A.97) obtêm-se:

$$2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{Z} \kappa - \sum_i f_i \ln f_i = \ln Z_e - 4\beta \mu_B A_1 \sigma. \quad (\text{A.99})$$

Finalmente, de (A.95) e (A.99) chega-se à relação (3.79):

$$2J\tau + 2 \frac{D}{Z} \kappa = \frac{\partial}{\partial \beta} (2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{Z} \kappa - \sum_i f_i \ln f_i)$$

#### A.6.5 Demonstração da Relação (3.82)

Tem-se de (A.98) que

$$f_i = \frac{1}{Z_e} \exp(-\beta H_e^i) \underset{\beta \rightarrow 0}{\approx} \frac{1}{Z_e},$$

assim

$$\sum_i f_i \ln f_i \underset{\beta \rightarrow 0}{\approx} \sum_i \frac{1}{Z_e} \ln \frac{1}{Z_e} = -\frac{\ln Z_e}{Z_e} \sum_i 1 = -g(2s) \frac{\ln Z_e}{Z_e},$$

sendo  $g(2s)$  o número de auto-estados de  $H_e$ . Ainda mais

$$Z_e = \sum_i \exp(-\beta H_e^i) \underset{\beta \rightarrow 0}{\approx} \sum_i 1 = g(2s),$$

o que acarreta

$$\frac{N}{2} \sum_i f_i \ln f_i \underset{\beta \rightarrow 0}{\approx} -\frac{N}{2} \ln g(2s) = -\ln [g(2s)]^{N/2} = -\ln g(\sigma),$$

pois há  $\frac{N}{2}$  grupos de 2 spins, cada um com  $g(2s)$  estados.

#### A.6.6 Demonstração das Relações (3.89) e (3.91)

De (A.82a) tem-se

$$\frac{\partial \ln Z_e}{\partial \sigma} = \frac{1}{Z_e} \frac{\partial Z_e}{\partial \sigma} = \frac{1}{Z_e} \frac{\partial}{\partial \sigma} \text{Tr} \exp(-\beta H_e) = -\frac{\beta}{Z_e} \text{Tr} \left[ \frac{\partial H_e}{\partial \sigma} \exp(-\beta H_e) \right] \quad (\text{A.100})$$

A partir de (3.15), por outro lado, calcula-se

$$\frac{\partial H_e}{\partial \sigma} = 2\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} (S_1^z + S_2^z). \quad (\text{A.101})$$

Substituindo (A.101) em (A.100) resulta que

$$\frac{\partial \ln Z_e}{\partial \sigma} = 2\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} \frac{1}{Z_e} \text{Tr}[(S_1^Z + S_2^Z) \exp(-\beta H_e)] = 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} \sigma ,$$

tendo sido utilizada a relação (A.85a).

A relação (A.91) determina

$$\frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial \sigma} = \frac{\partial}{\partial \sigma} (-NzJ\tau - ND\kappa - 2N\mu_B h\sigma)$$

$$\frac{\partial \bar{E}_\sigma}{\partial \sigma} = -\frac{Nz}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} (2J\tau + 2\frac{D}{Z} \kappa) - 2N\mu_B h. \quad (\text{A.102})$$

Finalmente, de (A.99), tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \sigma} \sum_i f_i \ln f_i &= \frac{\partial}{\partial \sigma} \{2\beta J\tau + 2\beta \frac{D}{Z} \kappa + 4\beta\mu_B A_1 \sigma - \ln Z_e\} \\ &= \beta \frac{\partial}{\partial \sigma} (2J\tau + 2\frac{D}{Z} \kappa) + 4\beta\mu_B A_1 + 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} \sigma \\ &\quad - 4\beta\mu_B \frac{\partial A_1}{\partial \sigma} , \end{aligned}$$

tendo sido utilizada a relação (A.102). Cancelando os dois últimos termos do lado direito da última relação, obtêm-se

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \sum_i f_i \ln f_i = \beta \frac{\partial}{\partial \sigma} (2J\tau + 2\frac{D}{Z} \kappa) + 4\beta\mu_B A_1 \quad (\text{A.103})$$

## BIBLIOGRAFIA

1. F. Keffer, Volume XVIII/2,1, Handbuch der Physik, H.P. Wijn, Ed., S. Flügge, Ed. Geral, Springer, Berlin, 1966.
2. P. Weiss, J. de Phys. 6 667 (1907).
3. P. Langevin, J. de Phys. 4 678 (1905).
4. J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 17 27 (1945).
5. H.A. Lorentz, "The Theory of Electrons", Seção 117, nota 54, Dover, N.Y., 1952.
6. J.H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press, London, 1932.
7. W. Heisenberg, Z. Physik 49 619 (1928).
8. J. Frenkel, Z. Physik 49 31 (1928).
9. W. Heitler and F. London, Z. Physik 44 455 (1927); E. Wigner, Z. Physik 40 883 (1927); F. Hund, Z. Physik 43 788 (1927).
10. Frederick Seitz, "The Modern Theory of Solids", Mc Graw Hill, N.Y., 1940.
11. P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 123A 714 (1929).
12. J. Samuel Smart, "Effective Field Theories of Magnetism", W.B. Saunders, Philadelphia, 1966.

13. J.F. Cooke and H.A. Gersch, Phys. Rev. 153 64 (1967).
14. G.A. Baker, G.S. Rushbrooke and P.W. Wood, "Heisenberg Model", in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 3, C. Domb and M.S. Eds, Academic Press, N.Y., 1974.
15. K.W.H. Stevens, "Spin Hamiltonians", in "Magnetism", Vol. 1, G.T. Rado and H. Suhl, Eds, Academic Press, N.Y., 1963.
16. C. Herring, "Magnetism", Vol. IV, G.T. Rado and H. Suhl Eds, Academic Press, N.Y., 1966; A. Gomes "Magnetismo de Banda", II Simpósio Brasileiro de Física Teórica, Fascículo IV, PUC, Rio, 1969.
17. D.H. Martin, "Magnetism in Solids", Iliffe Books, London, 1967.
18. R.J. Elliot and M.F. Thorpe, J. Appl. Phys. 39 802 (1958).
19. J.C. Slater, Phys. Rev. 35 509 (1930).
20. D.R. Inglis, Phys. Rev. 46 135 (1934).
21. J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 49 232 (1936).
22. J.C. Slater, Rev. Mod. Phys. 25 199 (1953).
23. W.J. Carr, Phys. Rev. 92 28 (1953).
24. R.K. Nesbet, Annals of Physics 4 87 (1958).

25. W.J. Mullin, Phys. Rev. 136A 1126 (1964).
26. T. Arai, Phys. Rev. 126 471 (1962); 134A 824 (1964).
27. Y. Mizuno and T. Yzuyama, Prog. Theoret. Phys. 22 344 (1959).
28. N.J. Poulis, J. Van den Handel, J. Ubbink, J.A. Poulis and C.J. Gorter, Phys. Rev. 82 552 (1951).
29. K. Yosida, Progr. Theoret. Phys. 6 691 (1951).
30. T. Nagamiya, Progr. Theoret. Phys. 6 342 (1951).
31. J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 5 320 (1937).
32. R. Kubo, Phys. Rev. 87 568 (1952).
33. T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. 58 1908 (1940).
34. A. Narath, Phys. Rev. 140 A854 (1965).
35. W. Opechowski, Physica 4 181 (1937).
36. W. Opechowski, Physica 6 1112 (1939).
37. V. Zehler, Z. Naturforsch. 5a 344 (1950).
38. H.A. Brown and J.M. Luttinger, Phys. Rev. 100 685 (1955).

39. H.A. Brown, Phys. Rev. 104 624 (1956).
40. G.S. Rushbrooke and P.J. Wood, Mol. Phys. 1 257 (1958).
41. G.A. Baker Jr., H.E. Gilbert, J. Eve and G.S. Rushbrooke, Phys. Rev. 164 800 (1967).
42. B. Strieb, H.B. Callen and G. Horowitz, Phys. Rev. 130 1798 (1963).
43. H.B. Callen and E. Callen, Phys. Rev. 136A 1675 (1964).
44. H.B. Callen and E. Callen, J. Phys. Soc. Japan, 20 1980 (1965).
45. D.N. Zubareev, Soviet Phys. Uspekhi 3 320 (1960).
46. R.A. Tahir - Khelli and D. ter Haar, Phys. Rev. 127 88 (1962).
47. J.G. Ramos, " Termodinâmica do Hamiltoniano de Heisenberg" Registros do II Simpósio Brasileiro de Física Teórica, Fascículo IV, PUC, Rio de Janeiro, 1968.
48. N.N. Bogolyulov and S.V. Tyablikov, Soviet Phys. Dokladi 4 604 (1959); S.V. Tyablikov, Ukr. Mat. Zh. 11 287 (1959).
49. F.J. Dyson, Phys. Rev. 102 1217, 1230 (1956).
50. J.G. Ramos, Tese de Doutorado, USP, 1970.

51. H.B. Callen, Phys. Rev. 130 890 (1963).
52. S.T. Dembinski, Can. J. Phys. 46 1021 (1968).
53. M.D. Coutinho and I.P. Fittipaldi, Phys. Rev. B 7 4941(1973);  
B 10 4808 (1974).
54. R. Loudon and F. Keffer, J. Appl. Phys. Supp. 32 2S (1961).
55. T. Morita and T. Tanaka, Phys. Rev. 138 A1395 (1965); também  
Ref. 13.
56. M.E. Lines, Phys. Rev. 156 534 (1967).
57. T. Murao and T. Matsubara, J. Phys. Soc. Japan 25 352(1968).
58. J.F. Devlin, Phys. Rev. B 4 136 (1971).
59. S.B. Haley and P. Erdős, Phys. Rev. B 5 1106 (1972).
60. M. Tanaka and Y. Kondo, Progr. Theoret. Phys. 48 1815 (1972).
61. A. Duda and H. Puzkarski, Phys. Stat.Sol. (b) 58 543 (1973).
62. M. Tanaka and Y. Kondo, J. Phys. Soc. Japan 33 269 (1972);  
Y. Kondo and T. Tanaka, Progr. Theoret. Phys. 50 708 (1973).
63. A. Hengeltraub, M.A, Tenan, J.G.P. Ramos and A.C.S. Algarte ,  
Lett. Nuovo Cimento 12 687 (1975).

64. E.C. Stoner, "Magnetism and Matter", Methuen, London, 1934, citado na Ref. 4.
65. M. Abramowitz and I.A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", Dover, N. Y., 1968.
66. A.R. Miedema, H. Van Kempen and W.J. Huiskamp, Physica 29 1266 (1963).
67. G. Garton, H.J.M. Leask, W.P. Wolf and A.F.G. Wyatt, J. Appl. Phys. 34 1083 (1963).
68. E.R. Callen, Phys. Rev. 124 1373 (1961).
69. T. Oguchi, Progr. Theoret. Phys. 13 148 (1955).
70. B.R. Cooper, Phys. Rev. 120 1171 (1960).
71. P.R. Weiss, Phys. Rev. 74 1493 (1948).
72. H.A. Bethe, Proc. Roy. Soc. 150 552 (1935); R. Peierls, Proc. Roy. Soc. 154 207 (1936).
73. J.H. Van Vleck, J. Phys. Radium 20 124 (1959).
74. P.W. Kasteleijn and J. Van Kranendonk, Physica 22 317 (1956).
75. R.H. Fowler and E.A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, 1939.

76. J. Yvon, Cahiers de Physique, sept. 1945, janv. 1948, citados em J. Phys. Radium 13 488 (1952).
77. R. Kikuchi, Ann. Phys. 4 1 (1958).
78. T. Nakamura, Busseiron Kenkyu 63 12 (1953), em japonês, citado na Ref. 77.
79. R. J. Elliot and W. Marshall, Rev. Mod. Phys. 30 75 (1958).
80. R. J. Elliot, J. Phys. Chem. Solids 16 165 (1960).
81. I. D. Saville, Thesis, Oxford, não publicada, citada em W. Hayes and R. J. Elliot, "Light Scattering by Spin Waves in Disordered Crystals" em "Light Scattering in Solids", M. Balkanski, Ed., Flammarion, Paris, 1976.
82. P. W. Kasteleijn and J. Van Kranendonk, Physica 22 367 (1956).
83. A. Hengeltraub and N. J. Parada, Nuovo Cim. 28B 18 (1975).
84. A. Hengeltraub and N. J. Parada, "A First Order Approximation For The Density Matrix Of A Heisenberg Ferromagnet Of Arbitrary Spin", a ser enviada para publicação.
85. Veja-se, por exemplo, L. Landau et E. Lifschitz, "Physique Statistique", MIR, Moscou, 1967.
86. M. H. L. Pryce, "Paramagnetism in Crystals", Nuovo Cim. Supp. 6 817 (1956).

87. B. Bleaney and K. W. H. Stevens, "Paramagnetic Resonance", Rep. Prog. Phys. 16 108 (1953).
88. A.S Davydov, "Quantum Mechanics", Pergamon, Oxford, 1968.
89. P. A. M. Dirac, "The Principles Of Quantum Mechanics", Clarendon, Oxford, 4<sup>th</sup> Ed., 1970.
90. A. Hengeltraub and N. J. Parada, Lett. Nuovo Cim. 15 153 (1976).
91. F. B. Anderson and H. B. Callen, Phys Rev. 136 A1608 (1964).
92. Comunicação particular de Nei Fernandes de Oliveira Jr., do IFUSP.
93. Comunicação particular de L. G. Ferreira e M. J. de Oliveira, que calcularam a variação da suscetibilidade magnética com o campo magnético aplicado, com técnicas desenvolvidas por Ferreira que são semelhantes à AAC, e obtiveram um máximo, quando a temperatura é maior que a de transição, no caso antiferromagnético.
94. P. A. Fleury, Phys. Rev. 180 591 (1969).