



EDUARDO WALLACE BRAGA DE SOUZA

**CONTROLE MAGNETOELÁSTICO DAS
CORRELAÇÕES QUÂNTICAS E SENSIBILIDADE AO
CAMPO MAGNÉTICO EM UM DÍMERO DE
HEISENBERG DE SPIN $1/2$**

LAVRAS - MG

2026

EDUARDO WALLACE BRAGA DE SOUZA

**CONTROLE MAGNETOELÁSTICO DAS CORRELAÇÕES QUÂNTICAS E
SENSIBILIDADE AO CAMPO MAGNÉTICO EM UM DÍMERO DE HEISENBERG DE
SPIN 1/2**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título
de Mestre.

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos
Orientador

Prof. Dr. Moisés Porfírio
Coorientador

LAVRAS - MG

2026

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Souza, Eduardo Wallace Braga de.

Controle magnetoelástico das correlações quânticas e sensibilidade ao campo magnético em um dímero de Heisenberg de spin $1/2$. / Eduardo Wallace Braga de Souza. - 2026.

78 p. : il.

Orientador: Onofre Rojas

Coorientador: Moises Leyva

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2026.
Bibliografia.

1. Dímero de Heisenberg. 2. Magnetoelasticidade. 3. Correções de 2ª ordem. 4. Correlações Quânticas. 5. Informação de Fisher Quântica. I. Rojas, Onofre. II. Leyva, Moises. III. Universidade Federal de Lavras. IV. Título.

EDUARDO WALLACE BRAGA DE SOUZA

**CONTROLE MAGNETOELÁSTICO DAS CORRELAÇÕES QUÂNTICAS E
SENSIBILIDADE AO CAMPO MAGNÉTICO EM UM DÍMERO DE HEISENBERG DE
SPIN 1/2**

**MAGNETOELASTIC CONTROL OF QUANTUM CORRELATIONS AND
MAGNETIC-FIELD SENSITIVITY IN A SPIN-1/2 HEISENBERG DIMER**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título
de Mestre.

APROVADA em 17 de agosto de 2026.

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos – UFLA

Prof. Dr. Igor Saulo Santos de Oliveira – UFLA

Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira – UFAL

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos
Orientador

Prof. Dr. Moisés Porfírio
Coorientador

LAVRAS - MG

2026

Para os meus pais Sérgio e Telma, que
sempre apontaram o caminho para todos
nós e foram os meus maiores
incentivadores. Para os meus filhos,
Matheus e Ana Beatriz, pilares da
minha vida e a força motriz do meu dia
a dia. E para minha amada esposa,
Cláudia, pelo incentivo, dedicação e ser
o meu melhor exemplo a ser seguido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras pela oportunidade e pela estrutura disponibilizada ao longo desta trajetória. Ao meu orientador, Onofre Rojas Santos, agradeço pela paciência, profissionalismo, dedicação e acompanhamento durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, ainda, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para o aprimoramento e a obtenção dos resultados desta pesquisa.

RESUMO

O presente trabalho investiga as propriedades termodinâmicas, magnéticas e quânticas de um dímero de Heisenberg de spin $1/2$ sujeito a acoplamento magnetoelástico, considerando explicitamente a influência das vibrações internas da rede cristalina sobre a interação de troca entre os spins. Diferentemente das abordagens lineares usuais, o modelo incorpora correções magnetoelásticas de segunda ordem no deslocamento relativo entre os íons magnéticos. A partir da diagonalização exata do setor de spin e da descrição harmônica do grau de liberdade vibracional, obtém-se um modelo efetivo no qual cada configuração de spin está associada a um modo vibracional específico, conduzindo a uma função de partição não fatorável. Com base nessa formulação, são determinadas as energias renormalizadas, as frequências vibracionais efetivas e as populações térmicas dos diferentes setores de spin, permitindo analisar o deslocamento magnetoelástico médio, as flutuações vibracionais, as fronteiras de fase e as propriedades de informação quântica do sistema. As correlações quânticas são investigadas por meio da concorrência, da Incerteza Quântica Local e da Informação de Fisher magnética. Os resultados mostram que o acoplamento magnetoelástico modifica significativamente a redistribuição térmica das populações, alterando os intervalos energéticos entre os autoestados e a estabilidade das fases magnéticas. Observa-se ainda que, embora o emaranhamento seja rapidamente reduzido com o aumento da temperatura, as correlações quânticas capturadas pela Incerteza Quântica Local persistem em uma faixa mais ampla de parâmetros, enquanto a Informação de Fisher evidencia regiões de elevada sensibilidade associadas às fronteiras entre diferentes configurações magnéticas. Esses resultados demonstram que os efeitos magnetoelásticos desempenham papel fundamental no controle simultâneo das propriedades termodinâmicas, magnéticas e quânticas de sistemas de spins de baixa dimensionalidade.

Palavras-chave: dímero de Heisenberg; magnetoelasticidade; correções de segunda ordem; correlações quânticas; função de partição; informação de Fisher quântica.

ABSTRACT

This work investigates magnetoelastic effects in a spin-1/2 Heisenberg dimer by explicitly considering the influence of internal vibrational modes on its thermal, magnetic, and quantum properties. Unlike the usual linear approach, the developed model incorporates second-order magnetoelastic corrections in the relative displacement between spins, providing a more realistic description of the coupling between magnetic and vibrational degrees of freedom. Through the diagonalization of the magnetoelastic Hamiltonian and the construction of the partition function, renormalized energies, effective vibrational frequencies, and thermal populations associated with different spin sectors are obtained. Based on these quantities, the mean magnetoelastic displacement, vibrational fluctuations, magnetization, magnetic susceptibility, and ground-state phase boundaries are analyzed. In addition, the work investigates thermal quantum correlations through concurrence, local quantum uncertainty, and quantum Fisher information, emphasizing the effects produced by thermal population redistribution and vibrational renormalization of the energy spectrum. The results show that second-order corrections significantly modify the stability of magnetic phases, the energy gaps between eigenstates, and the robustness of quantum correlations, highlighting the relevance of magnetoelastic effects in low-dimensional quantum systems.

Keywords: Heisenberg dimer; magnetoelasticity; second-order corrections; quantum correlations; partition function; quantum Fisher information.

INDICADORES DE IMPACTO

A pesquisa apresenta impacto científico e tecnológico de caráter potencial ao contribuir para a compreensão das propriedades termodinâmicas, magnéticas e quânticas de sistemas de spins de baixa dimensionalidade com acoplamento magnetoelástico. Os resultados mostram que a interação entre os graus de liberdade vibracionais e magnéticos pode atuar no controle do espectro energético, da redistribuição térmica das populações, das correlações quânticas e da sensibilidade do sistema a campos magnéticos externos. A análise por meio da concorrência térmica, da Incerteza Quântica Local e da Informação de Fisher magnética evidencia tanto a complementaridade desses quantificadores quanto a elevada sensibilidade do sistema nas proximidades das fronteiras entre diferentes configurações magnéticas. Os impactos são predominantemente potenciais e de alcance nacional e internacional, uma vez que o formalismo desenvolvido pode subsidiar futuras investigações teóricas e experimentais envolvendo materiais magnetoelásticos, sistemas moleculares magnéticos e estruturas quânticas de baixa dimensionalidade, com possíveis aplicações em metrologia quântica, sensoriamento de campos magnéticos e processamento de informação quântica. A pesquisa enquadra-se principalmente na área temática de **Tecnologia e Produção**, com interface com **Educação**, e apresenta relação potencial com o **ODS 4 – Educação de Qualidade**, pela formação e produção de conhecimento científico especializado, e com o **ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura**, pelas perspectivas de desenvolvimento científico e tecnológico associadas ao estudo de materiais quânticos.

IMPACT INDICATORS

The research presents potential scientific and technological impact by contributing to the understanding of the thermodynamic, magnetic, and quantum properties of low-dimensional spin systems with magnetoelastic coupling. The results show that the interaction between vibrational and magnetic degrees of freedom can contribute to the control of the energy spectrum, thermal population redistribution, quantum correlations, and the sensitivity of the system to external magnetic fields. The analysis based on thermal concurrence, Local Quantum Uncertainty, and magnetic Fisher Information highlights both the complementary role of these quantifiers and the enhanced sensitivity of the system near the boundaries between different magnetic configurations. The impacts are predominantly potential in nature and have national and international scope, since the developed formalism may support future theoretical and experimental investigations involving magnetoelastic materials, molecular magnetic systems, and low-dimensional quantum structures, with possible applications in quantum metrology, magnetic-field sensing, and quantum information processing. The research is primarily associated with the thematic area of **Technology and Production**, while also interfacing with **Education**, and is potentially related to **SDG 4 – Quality Education**, through specialized scientific training and knowledge production, and to **SDG 9 – Industry, Innovation and Infrastructure**, due to the prospects for scientific and technological development associated with the study of quantum materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Dímero de spin $1/2$. Os spins $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ localizam-se em sítios vizinhos, e interagem por meio da interação de troca J , na presença de um campo magnético externo $\vec{B}$ aplicado ao longo do eixo z	6
Figura 2.2 – Representação esquemática do acréscimo energético associado ao termo de Zeeman para diferentes orientações do momento magnético em relação ao campo magnético externo $\vec{B}$	7
Figura 2.3 – Representação dos estados tripleto e singleto para um par de íons.	9
Figura 2.4 – Dependência esquemática da constante de troca magnética $J(r)$ com o deslocamento relativo r	11
Figura 2.5 – Representação esquemática da quantização vibracional em um oscilador harmônico quântico.	13
Figura 2.6 – Reajuste do potencial vibracional devido ao acoplamento magnetoelástico. A modificação da curvatura do potencial altera a rigidez efetiva do modo oscilatório, levando à substituição da frequência natural ω por uma frequência efetiva ω_{ef}	15
Figura 3.1 – Dímero de spin $\frac{1}{2}$, com $\mathcal{J}(r)$ representando a interação de troca, r_0 a distância de equilíbrio, e $\vec{B}$ o campo magnético que age na direção z	24
Figura 3.2 – Diagramas de fases em temperatura nula no plano $B/\mu_B g$ versus J_x , para $J_z = -1$, comparando duas constantes elásticas, $\kappa = 4$ e $\kappa = 8$, e valores de γ conforme a legenda, onde as linhas tracejadas indicam a contribuição magnetoelástica linear, e as contínuas incorporam as contribuições linear e quadrática.	33
Figura 4.1 – Deslocamento médio $\langle r \rangle$ e desvio padrão Δr em função da temperatura T , para $J_x = 1$ e $J_z = -1$, considerando diferentes valores de γ . Os painéis (a,c) correspondem a $B/\mu_B g = 1.1$, enquanto os painéis (b,d) correspondem a $B/\mu_B g = 0.9$. As curvas tracejadas correspondem à contribuição magnetoelástica linear, enquanto as curvas contínuas incluem também a correção quadrática.	40
Figura 4.2 – Populações térmicas p_j em função da temperatura T , para $J_z = -1$, $J_x = 1$ e $\kappa = 5$. As curvas tracejadas correspondem a $\gamma = 0.4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\gamma = 0.8$. Os painéis (a) e (b) representam, respectivamente, $B/\mu_B g = 1.1$ e $B/\mu_B g = 0.9$	41

- Figura 5.1 – Concorrência $C(T)$ como uma função da temperatura T , para $J_z = -1$, e diferentes valores de γ . Curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 0.4$, e curvas contínuas correspondem a $\kappa = 0.8$. Os gráficos (a) e (b) mostram as fases FP e ED, respectivamente, com valores de campo reduzido iguais a $\frac{B}{\mu_B g} = 1.1$ e $\frac{B}{\mu_B g} = 0.9$, respectivamente. 48
- Figura 5.2 – Concorrência térmica C em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ , e $T = 0.1$. As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$ 49
- Figura 5.3 – Incerteza quântica local como uma função da temperatura T , para $J_z = -1$, e diferentes valores de γ . Curvas pontilhadas correspondem a $\kappa = 0.4$, e curvas contínuas correspondem a $\kappa = 0.8$. Os gráficos (a) e (b) mostram uma razão $\frac{B}{\mu_B g} = 1.1$ e $\frac{B}{\mu_B g} = 0.9$, respectivamente. 51
- Figura 5.4 – Incerteza Quântica Local U_1 em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$ 52
- Figura 5.5 – Informação de Fisher magnética $F_B(T)$ em função da temperatura T , para $J_z = -1$, $J_x = 1$ e diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$. Os painéis (a) e (b) mostram, respectivamente, os regimes $B/\mu_B g = 1.1$ e $B/\mu_B g = 0.9$. . . 54
- Figura 5.6 – Informação de Fisher magnética F_B em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$. A região dos máximos, próxima a $B/\mu_B g \simeq 1$, está associada à faixa de transição entre os regimes ED e FP, na qual a redistribuição das populações térmicas torna o sistema particularmente sensível a pequenas variações do campo magnético. 55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1	Modelo de Heisenberg e dímeros quânticos	3
2.1.1	Origem microscópica da interação de troca	3
2.1.2	Dímeros de spin 1/2 em materiais magnéticos	5
2.1.3	Modelo isotrópico e anisotrópico XXZ	6
2.1.4	Campo magnético e termo de Zeeman	7
2.1.5	Estados singleto e tripleto	8
2.2	Acoplamento magnetoelástico	9
2.2.1	Interação spin-fônon	9
2.2.2	Dependência da troca com a distância interatômica	10
2.2.3	Expansão magnetoelástica até 2ª ordem	11
2.3	Oscilador harmônico quântico	12
2.3.1	Quantização vibracional	12
2.3.2	Operadores bosônicos	13
2.3.3	Frequências vibracionais efetivas	14
2.4	Mecânica estatística quântica	15
2.4.1	Ensemble canônico	16
2.4.2	Função de partição	16
2.4.3	Populações térmicas e matriz densidade	17
2.5	Correlações quânticas	18
2.5.1	Estados mistos e correlações quânticas	18
2.5.2	Concorrência térmica	19
2.5.3	Incerteza Quântica Local	20
2.5.4	Informação de Fisher Quântica	21
3	MODELAGEM DO ACOPLAMENTO MAGNETOELÁSTICO	24
3.1	Dímero de Heisenberg	24
3.2	Hamiltonianas do sistema	24
3.2.1	Contribuição fonônica	25
3.2.2	Contribuição magnetoelástica	25
3.2.2.1	Acoplamento magnetoelástico	25
3.2.2.2	Construção da Hamiltoniana magnetoelástica	26
3.3	Diagonalização dos Hamiltonianos	27
3.3.1	Diagonalização da parte magnetoelástica	27

3.3.2	Diagonalização da parte fonônica	29
3.3.2.1	Operadores bosônicos	32
4	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E PROPRIEDADES MAGNETOELÁSTICAS	35
4.1	Função de partição e operador densidade reduzido	35
4.2	Deslocamento magnetoelástico e redistribuição térmica	38
4.2.1	Critério de validade da aproximação quadrática	42
4.2.2	Limites da aproximação quadrática	44
5	RESULTADOS	46
5.1	Correlações quânticas e resposta magnética	46
5.1.1	Operador densidade reduzido	46
5.1.2	Concorrência térmica	47
5.1.3	Incerteza Quântica Local	49
5.1.4	Informação de Fisher magnética	52
6	CONCLUSÕES	56
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – DESLOCAMENTOS MAGNETOELÁSTICOS E FLU- TUAÇÕES VIBRACIONAIS	62
A.1	Deslocamento médio relativo	62
A.2	Flutuações vibracionais e desvio padrão	63

1 INTRODUÇÃO

Sistemas quânticos de baixa dimensionalidade constituem uma importante área de pesquisa em matéria condensada devido ao surgimento de fenômenos que não possuem análogo clássico, como emaranhamento quântico, coerência e correlações de longo alcance (Amico *et al.*, 2008; Horodecki *et al.*, 2009). Entre os diversos modelos empregados na investigação dessas propriedades, os sistemas de spins descritos pelo modelo de Heisenberg ocupam posição de destaque por fornecerem uma representação simples e eficiente de interações magnéticas presentes em materiais reais.

Dentre esses sistemas, os dímeros de spin $1/2$ representam uma das estruturas mais elementares para o estudo de propriedades magnéticas e quânticas. Apesar de sua simplicidade, esses sistemas exibem uma rica variedade de comportamentos físicos associados à competição entre interação de troca, anisotropia magnética, campo externo e efeitos térmicos. Além disso, diversos compostos experimentais podem ser descritos com boa aproximação por Hamiltonianos efetivos do tipo Heisenberg, tornando os dímeros uma plataforma particularmente adequada para a investigação de fenômenos quânticos em equilíbrio térmico (Blundell, 2001; Kageyama *et al.*, 1999; Miyahara; Ueda, 2003).

Nas últimas décadas, o interesse por esses sistemas foi ampliado pelo desenvolvimento da informação quântica e da metrologia quântica. Nesse contexto, diferentes quantificadores passaram a ser utilizados para caracterizar propriedades não clássicas em sistemas magnéticos. Entre eles destacam-se a concorrência, amplamente empregada como medida de emaranhamento bipartido (Hill; Wootters, 1997), a Incerteza Quântica Local (Girolami; Tufarelli; Adesso, 2013; Girolami; Adesso, 2014) e a Informação de Fisher Quântica, diretamente relacionada à sensibilidade de sistemas quânticos frente a perturbações externas (Braunstein; Caves, 1994; Paris, 2009; Giovannetti; Lloyd; Maccone, 2011).

Paralelamente, diversos materiais magnéticos apresentam forte acoplamento entre os graus de liberdade de spin e as vibrações da rede cristalina. Esse mecanismo, conhecido como acoplamento magnetoelástico ou interação spin-fônon, desempenha papel fundamental em fenômenos como magnetostrição, transições estruturais induzidas por campo magnético e modificações das propriedades termodinâmicas dos materiais (Armstrong, 1997; Tickle *et al.*, 1999; Tickle; James, 1999). No mecanismo considerado neste trabalho, a origem microscópica desse acoplamento está na dependência da interação de troca com a distância entre os íons magnéticos. Assim, as vibrações que modificam a distância interatômica também modulam a intensidade da interação de troca.

O estudo de sistemas magnetoelásticos tornou-se ainda mais relevante com o avanço de materiais quânticos de baixa dimensionalidade, sistemas híbridos magnon-fônon e qubits moleculares de spin (Dunstan *et al.*, 2023; Choe *et al.*, 2024; Teh; Jeng, 2023). Nesses sistemas, vibrações estruturais podem alterar significativamente o espectro energético e modificar

propriedades magnéticas e correlacionais, estabelecendo uma forte interdependência entre os setores vibracional e magnético.

Grande parte dos trabalhos disponíveis na literatura considera a dependência da interação de troca apenas até primeira ordem em torno da posição de equilíbrio (Strečka; Rojas; Souza, 2012; Strečka *et al.*, 2019; Ferreira *et al.*, 2020). Embora essa aproximação seja adequada para pequenas oscilações, contribuições de ordem superior podem tornar-se relevantes em regimes onde as flutuações vibracionais não são desprezíveis. A inclusão de correções magnetoelásticas de segunda ordem permite capturar efeitos adicionais associados à renormalização das frequências vibracionais e à modificação do espectro efetivo do sistema (Henriques; Salinas, 1987; Massimino; Diep, 2000; Boubcheur; Massimino; Diep, 2001). Além de modificar as propriedades termodinâmicas do sistema, essas correções afetam diretamente a redistribuição das populações térmicas entre os estados quânticos, influenciando medidas de correlação quântica e quantificadores de metrologia quântica. Dessa forma, compreender os efeitos da expansão magnetoelástica além da aproximação linear torna-se relevante tanto do ponto de vista fundamental quanto para a descrição de materiais magnéticos reais (Strečka; Rojas; Souza, 2012; Ferreira *et al.*, 2020).

Motivado por essas questões, este trabalho investiga um dímero de Heisenberg anisotrópico do tipo XXZ de spin $1/2$ submetido a campo magnético externo e acoplado a um modo vibracional interno. A dependência da interação de troca com a distância relativa entre os spins é incorporada por meio de uma expansão magnetoelástica até segunda ordem, permitindo avaliar de forma mais completa a influência das vibrações sobre as propriedades do sistema.

A partir da construção e diagonalização do Hamiltoniano magnetoelástico efetivo, são obtidas as frequências vibracionais renormalizadas, o espectro energético e a função de partição do modelo. Com base nessas quantidades, são investigadas propriedades termodinâmicas, magnéticas e correlacionais, tais como concorrência térmica, Incerteza Quântica Local e Informação de Fisher Quântica. O objetivo central consiste em compreender como as correções magnetoelásticas de segunda ordem modificam a resposta magnética e as correlações quânticas do dímero, contribuindo para a descrição de sistemas magnetoelásticos de baixa dimensionalidade.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Modelo de Heisenberg e dímeros quânticos

O modelo de Heisenberg constitui uma das principais descrições teóricas das interações magnéticas entre momentos de spin em sistemas quânticos. No contexto de dímeros, sua aplicação permite caracterizar a interação entre dois spins acoplados e estabelecer a estrutura energética que fundamenta a análise das propriedades magnéticas e das correlações quânticas do sistema. Nesta seção, são apresentados os aspectos fundamentais desse modelo, incluindo a origem microscópica da interação de troca, a formulação do dímero de spin 1/2 e a influência de um campo magnético externo.

2.1.1 Origem microscópica da interação de troca

A interação de troca possui origem puramente quântica e surge da combinação entre a interação coulombiana eletrônica e a sobreposição espacial das funções de onda de elétrons localizados em sítios vizinhos da rede cristalina. Esse mecanismo conduz a um acoplamento efetivo entre spins, responsável pelo ordenamento magnético em materiais condensados (Heisenberg, 1928; Mattis, 1981; Blundell, 2001). Em sistemas magnéticos reais, elétrons pertencentes a átomos vizinhos podem apresentar sobreposição parcial de suas funções de onda eletrônicas. Como consequência, diferentes configurações relativas de spin passam a possuir energias distintas, favorecendo alinhamentos paralelos ou antiparalelos dependendo das características microscópicas do material. Além disso, como a sobreposição orbital depende de forma direta da distância interatômica, a interação magnética torna-se fortemente sensível à geometria cristalina e às deformações estruturais da rede.

Considere inicialmente um sistema composto por dois elétrons localizados em orbitais atômicos vizinhos, descritos pelas funções de onda $\psi_a(\mathbf{r})$ e $\psi_b(\mathbf{r})$. O Hamiltoniano eletrônico total pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (2.1)$$

onde $\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$ representam os Hamiltonianos individuais de cada elétron, enquanto o último termo corresponde à interação coulombiana entre partículas separadas por uma distância r_{12} . Como os elétrons ocupam orbitais vizinhos, as funções de onda espaciais passam a apresentar sobreposição parcial. Nesse caso, os estados de duas partículas podem ser construídos por combinações lineares simétrica e antissimétrica das funções orbitais. Assim, definem-se os estados espaciais

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)], \quad (2.2)$$

e

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] . \quad (2.3)$$

As combinações simétrica e antissimétrica das funções orbitais desempenham papel fundamental na origem da interação de troca. Em particular, elas encontram-se associadas a diferentes configurações de spin do sistema. A combinação espacial simétrica Ψ_+ está relacionada ao estado de spin antissimétrico, conhecido como *singlete*, enquanto a combinação espacial antissimétrica Ψ_- associa-se aos estados de spin simétricos, denominados *tripletos*. Dessa forma, a distinção entre estados singlete e tripleto manifesta-se diretamente na energia do sistema, originando a interação de troca efetiva entre os spins. Uma discussão mais detalhada sobre esses estados será apresentada na seção 2.1.5.

As energias associadas a essas configurações são dadas pelos valores esperados do Hamiltoniano:

$$E_+ = \int \Psi_+^* \hat{H} \Psi_+ d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.4)$$

$$E_- = \int \Psi_-^* \hat{H} \Psi_- d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.5)$$

Realizando a substituição das funções de onda nas integrais acima e reorganizando os termos, obtém-se que a diferença entre as duas configurações pode ser escrita como

$$E_+ - E_- = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.6)$$

A integral presente na equação 2.6 é a integral de troca, responsável pelo acoplamento efetivo entre os spins eletrônicos. Define-se, então, a constante de troca J como

$$J = \frac{E_- - E_+}{2} = - \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.7)$$

Essa quantidade mede a intensidade do acoplamento magnético que é induzido pela sobreposição das funções de onda eletrônicas. A contribuição de energia associada à interação de troca pode ser representada por um Hamiltoniano efetivo de spins do tipo Heisenberg:

$$\hat{H}^{spin} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.8)$$

onde $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ representam os operadores de spin associados aos dois íons magnéticos que compõem o dímero. Como o spin é uma grandeza vetorial na mecânica quântica, cada operador pode ser decomposto em três componentes cartesianas,

$$\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z), \quad i = 1, 2, \quad (2.9)$$

onde S_i^x , S_i^y e S_i^z representam os operadores associados às componentes do momento angular de spin da partícula i ao longo das direções x , y e z , respectivamente. Esses operadores satisfazem as

relações de comutação usuais do spin e permitem descrever a orientação do momento magnético em diferentes direções do espaço. Assim, o produto escalar entre os operadores de spin pode ser escrito como

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y + S_1^z S_2^z. \quad (2.10)$$

Assim, o Hamiltoniano isotrópico de Heisenberg assume a forma

$$\hat{H}^{spin} = -J \left(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y + S_1^z S_2^z \right). \quad (2.11)$$

A expressão da equação 2.11 corresponde à forma isotrópica do modelo de Heisenberg, na qual o acoplamento magnético possui a mesma intensidade ao longo das três direções espaciais. Essa aproximação descreve adequadamente diversos sistemas magnéticos, porém, em materiais reais, efeitos cristalinos e estruturais podem tornar as interações dependentes da direção considerada. Nesses casos, torna-se conveniente considerar modelos anisotrópicos, nos quais as interações de troca podem apresentar intensidades distintas conforme a direção. Entre as possíveis generalizações anisotrópicas do modelo de Heisenberg encontra-se o modelo XXZ, adotado neste trabalho e apresentado posteriormente.

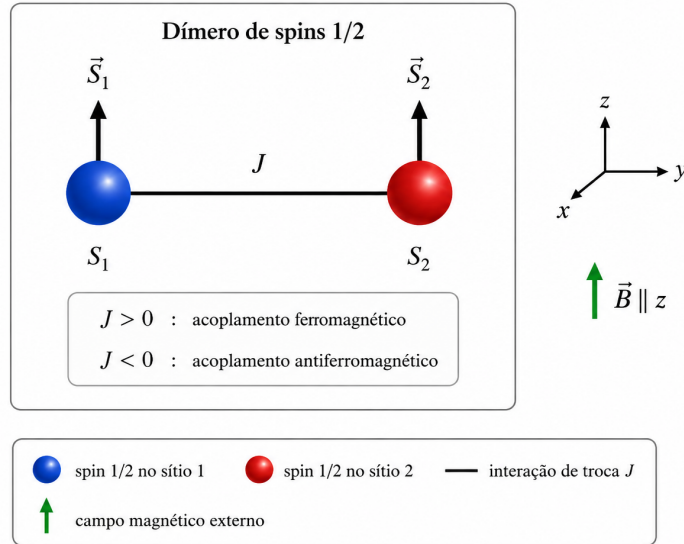
2.1.2 Dímeros de spin 1/2 em materiais magnéticos

Dímeros quânticos de spin 1/2 correspondem a sistemas formados por dois momentos magnéticos fortemente acoplados (Figura 2.1), amplamente utilizados no estudo de magnetismo quântico, emaranhamento e correlações térmicas (Blundell, 2001).

Em materiais magnéticos reais, o acoplamento intradímero pode tornar-se dominante, permitindo descrever o sistema por modelos efetivos envolvendo apenas dois spins. Diversos compostos à base de cobre, como $SrCu_2(BO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ e $(NH_4)_2CuPO_4 \cdot H_2O$, apresentam comportamento compatível com dímeros de Heisenberg (Kageyama *et al.*, 1999; Miyahara; Ueda, 2003; Nojiri *et al.*, 1999). Além do interesse fundamental, esses sistemas possuem relevância em aplicações relacionadas à informação quântica, spintrônica e materiais quânticos de baixa dimensionalidade (Dunstan *et al.*, 2023; Choe *et al.*, 2024; Teh; Jeng, 2023).

Além da descrição de materiais experimentais, modelos efetivos baseados em dímeros de Heisenberg têm sido amplamente empregados na investigação dos efeitos do acoplamento magnetoelástico sobre propriedades térmicas e correlacionais, permitindo estabelecer conexões entre a dinâmica vibracional e a resposta magnética do sistema (Massimino; Diep, 2000; Boubcheur; Massimino; Diep, 2001)

Figura 2.1 – Dímero de spin 1/2. Os spins $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ localizam-se em sítios vizinhos, e interagem por meio da interação de troca J , na presença de um campo magnético externo $\vec{B}$ aplicado ao longo do eixo z .



Fonte: Autor.

2.1.3 Modelo isotrópico e anisotrópico XXZ

O modelo de Heisenberg constitui uma das formulações fundamentais da matéria condensada para a descrição de interações magnéticas em sistemas quânticos correlacionados. Sua importância decorre da capacidade de representar, de forma relativamente simples, os efeitos da interação de troca entre spins localizados em redes cristalinas, permitindo investigar propriedades magnéticas, transições de fase e correlações quânticas em sistemas de baixa dimensionalidade (Arnesen; Bose; Vedral, 2001; Wang, 2001).

A origem física da interação de troca encontra-se associada ao princípio de exclusão de Pauli e à sobreposição das funções de onda eletrônicas em materiais sólidos. Dependendo do sinal da constante de acoplamento de troca J , o sistema pode favorecer alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins vizinhos, caracterizando regimes ferromagnéticos ou antiferromagnéticos.

Uma das extensões mais importantes do modelo de Heisenberg consiste na inclusão de anisotropias de troca. Essas anisotropias surgem quando diferentes componentes dos operadores de spin interagem com intensidades distintas, situação frequentemente encontrada em materiais cristalinos de baixa simetria ou na presença de efeitos spin-órbita. Nessas condições, torna-se conveniente separar as contribuições associadas às componentes transversais (x e y) e longitudinais (z) do spin, conduzindo ao chamado modelo XXZ, cujo hamiltoniano é descrito por

$$H = -J_x(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) - J_z S_1^z S_2^z, \quad (2.12)$$

onde J_x representa o acoplamento magnético no plano transversal (x, y), enquanto J_z descreve

a interação ao longo da direção longitudinal z . Quando $J_x = J_z$, recupera-se o Hamiltoniano isotrópico de Heisenberg, discutido anteriormente.

A anisotropia introduzida pelos parâmetros J_x e J_z produz competição entre diferentes configurações magnéticas, permitindo o aparecimento de fases quânticas distintas. Além disso, o modelo XXZ possui grande relevância experimental na descrição de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade, incluindo compostos contendo dímeros de spin, como será discutido nas próximas seções.

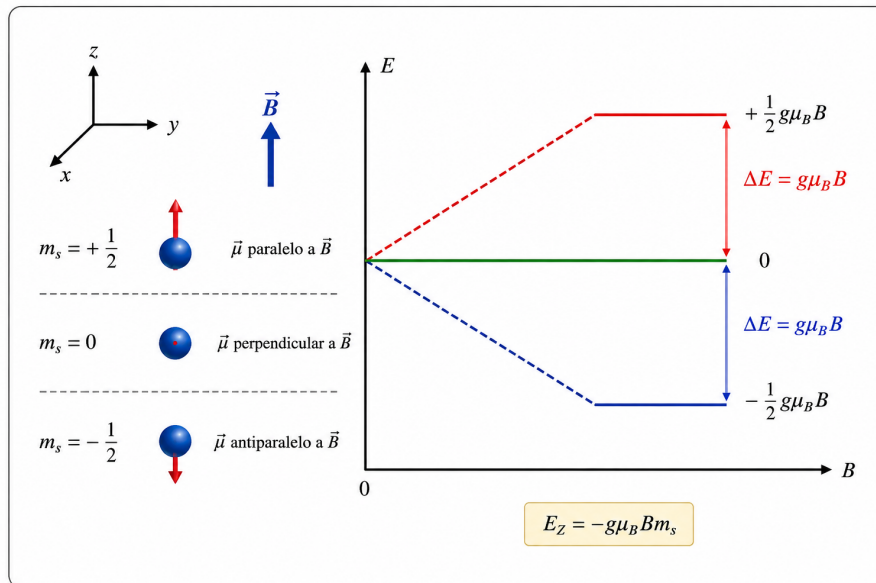
2.1.4 Campo magnético e termo de Zeeman

Campos magnéticos correspondem a regiões do espaço capazes de interagir com partículas portadoras de momento magnético. Em sistemas quânticos, a aplicação de um campo magnético externo $\vec{B}$ modifica diretamente os níveis de energia dos spins, influenciando o comportamento magnético e térmico do sistema. Essa contribuição, conhecida como termo de Zeeman, descreve o acoplamento entre os momentos magnéticos dos spins e o campo aplicado, produzindo o desdobramento energético ilustrado na Figura 2.2. Para um dímero de spins $1/2$, o termo de Zeeman pode ser escrito como

$$H_Z = -g\mu_B B(S_1^z + S_2^z), \quad (2.13)$$

onde g representa o fator giromagnético de Landé, μ_B é o magneton de Bohr e B corresponde ao módulo do campo magnético externo aplicado ao longo da direção z .

Figura 2.2 – Representação esquemática do acréscimo energético associado ao termo de Zeeman para diferentes orientações do momento magnético em relação ao campo magnético externo $\vec{B}$.



Fonte: Autor.

Fisicamente, o termo de Zeeman quebra a degenerescência entre diferentes orientações de spin, tornando o espectro de energia dependente do campo magnético externo. A competição entre o acoplamento de troca e o campo aplicado favorece diferentes configurações magnéticas: em baixos campos, estados antiferromagnéticos tendem a ser mais estáveis, enquanto campos mais intensos favorecem estados polarizados, influenciando diretamente as populações térmicas, as fronteiras de fase e o comportamento das correlações quânticas do sistema.

2.1.5 Estados singleto e tripleto

Um sistema composto por dois spins $1/2$ pode apresentar diferentes configurações magnéticas dependendo da orientação relativa dos spins individuais. Na base desacoplada, o espaço de Hilbert do dímero é gerado pelos estados $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$, onde os símbolos $\uparrow$ e $\downarrow$ indicam spins orientados paralela ou antiparalelamente ao eixo de quantização escolhido.

Para descrever o dímero de Heisenberg, usam-se combinações lineares desses estados, chamados de estados tripleto e singleto (Sakurai; Napolitano, 2011; Blundell, 2001). Os estados tripletos são as três configurações $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ e $|\phi_4\rangle$ que pertencem ao setor simétrico, com momento angular total $S = 1$. Já a configuração $|\phi_3\rangle$ na qual os spins tendem ao alinhamento antiparalelo é chamada de singleto, com momento angular total $S = 0$. A representação desses estados pode ser organizada separando-se o setor tripleto e o setor singleto. Para o setor tripleto, tem-se

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ |\phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ |\phi_4\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \tag{2.14}$$

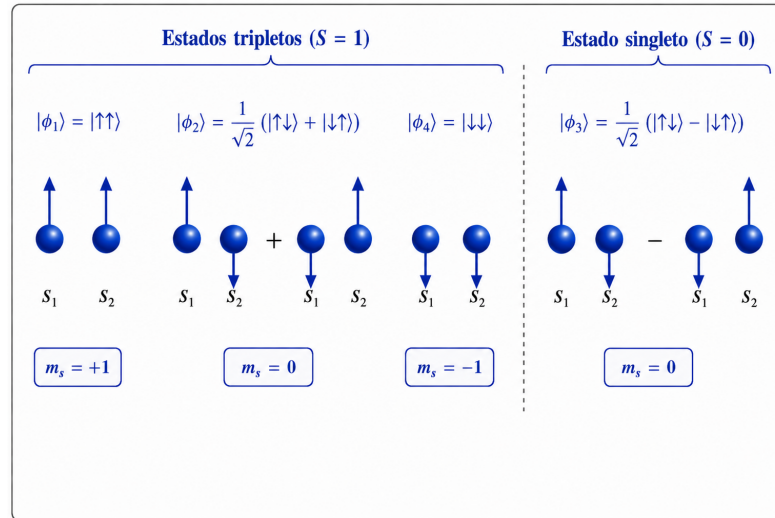
Já o estado singleto é dado por

$$|\phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \tag{2.15}$$

O estado $|\phi_3\rangle$ desempenha papel fundamental na física de sistemas antiferromagnéticos. Em particular, esse estado encontra-se diretamente associado ao surgimento de emaranhamento quântico entre os spins do dímero.

A Figura 2.3 ilustra esquematicamente os estados tripletos e o estado singleto para um dímero de spins $1/2$.

Figura 2.3 – Representação dos estados tripletos e singleto para um par de íons.



Fonte: Autor.

Fisicamente, os estados tripletos podem ser interpretados como configurações em que os momentos magnéticos tendem a apontar na mesma direção, enquanto o estado singleto representa uma combinação quântica antiparalela fortemente correlacionada.

A competição entre estados singleto e tripleto desempenha papel central na descrição das propriedades magnéticas, térmicas e quânticas do dímero de Heisenberg.

2.2 Acoplamento magnetoelástico

Em sistemas magnéticos reais, os graus de liberdade de spin podem estar acoplados às deformações da estrutura, de modo que alterações nas posições relativas dos átomos modificam as interações magnéticas do sistema. Esse mecanismo, denominado acoplamento magnetoelástico, estabelece uma conexão entre os setores magnético e vibracional e permite incorporar à descrição do sistema os efeitos decorrentes das variações da distância entre os spins. Nesta seção, são introduzidos os fundamentos dessa interação, sua relação com a dependência espacial da constante de troca e a descrição das vibrações da rede por meio de modos fonônicos.

2.2.1 Interação spin-fônon

Em muitos materiais magnéticos, os spins não interagem apenas entre si, mas também com as vibrações da rede cristalina. Esse mecanismo de acoplamento entre os graus de liberdade magnéticos e vibracionais é conhecido como interação spin-fônon, ou acoplamento magnetoelástico (Armstrong, 1997; Tickle *et al.*, 1999). Como consequência, vibrações da rede podem influenciar propriedades magnéticas, enquanto a dinâmica dos spins também pode induzir deformações mecânicas locais no material.

Experimentalmente, o acoplamento magnetoelástico é associado a diversos fenômenos, como magnetostrição ¹, transições estruturais induzidas por campo magnético e modificações das propriedades térmicas e quânticas dos materiais. Em sistemas modernos de baixa dimensionalidade, esse mecanismo também possui importância em materiais quânticos, qubits moleculares de spin e sistemas híbridos magnon-fônon (Dunstan *et al.*, 2023; Choe *et al.*, 2024; Teh; Jeng, 2023).

Uma conexão experimental particularmente relevante ocorre no composto fortemente dimerizado $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Medidas de espalhamento Raman, magnetostrição e expansão térmica mostram que modos vibracionais sensíveis à geometria do dímero podem modular as interações de troca intradímero e interdímero (Thirunavukkuarasu *et al.*, 2023). Além disso, a evolução do chamado modo pantográfico sob pressão foi associada a mudanças nas correlações magnéticas entre os spins do dímero (Bettler *et al.*, 2020). Esses resultados evidenciam experimentalmente a relação entre as deformações internas, o espectro vibracional e as propriedades magnéticas em sistemas dimerizados.

Sob o ponto de vista teórico, esse acoplamento modifica simultaneamente as propriedades vibracionais e magnéticas do sistema, introduzindo alterações na constante efetiva do potencial, nas frequências vibracionais e no espectro de energia do Hamiltoniano magnetoelástico (Henriques; Salinas, 1987; Massimino; Diep, 2000; Strečka; Rojas; Souza, 2012)

2.2.2 Dependência da troca com a distância interatômica

Em materiais magnéticos, a intensidade da interação de troca magnética entre spins localizados depende da distância entre os íons magnéticos que os hospedam. Essa dependência pode ser representada de forma geral por uma constante de troca dependente do deslocamento relativo r ,

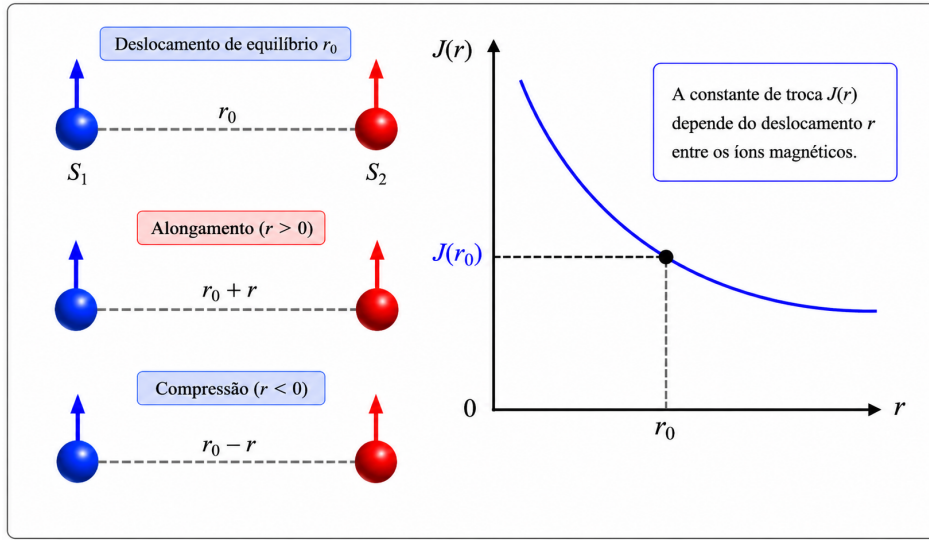
$$J = J(r). \quad (2.16)$$

Essa relação surge porque a sobreposição das funções de onda eletrônicas varia com a separação interatômica entre os spins. Pequenas deformações estruturais da rede modificam essa sobreposição orbital e, conseqüentemente, alteram o acoplamento magnético efetivo do sistema, conforme mostra a Figura 2.4. Considerando pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio $r_0 = 0$, a constante de troca pode ser expandida em série de Taylor:

$$J(r) = J(0) + \left. \frac{dJ}{dr} \right|_{(r=0)} (r) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2J}{dr^2} \right|_{(r=0)} (r)^2 + \dots \quad (2.17)$$

¹ Magnetostrição é a deformação de um material provocada pela mudança de seu estado magnético, decorrente do acoplamento entre magnetismo e estrutura cristalina.

Figura 2.4 – Dependência esquemática da constante de troca magnética $J(r)$ com o deslocamento relativo r .



Fonte: Autor.

Essa expansão mostra que vibrações da rede cristalina podem modificar diretamente os acoplamentos magnéticos do sistema, estabelecendo o acoplamento entre os graus de liberdade de spin e os modos vibracionais da rede. Em muitos modelos, essa dependência é representada por funções contínuas da coordenada relativa entre os spins, permitindo investigar como pequenas deformações estruturais influenciam propriedades magnéticas, térmicas e quânticas do sistema (Henriques; Salinas, 1987; Massimino; Diep, 2000; Boubcheur; Massimino; Diep, 2001).

No presente trabalho, essa dependência será incorporada explicitamente ao Hamiltoniano magnetoelástico efetivo do dímero XXZ, desenvolvido na Seção 3. Essa formulação permite tratar de forma consistente a influência das vibrações da rede sobre os níveis de energia e constitui a base para a obtenção das correções magnetoelásticas discutidas posteriormente (Ferreira *et al.*, 2020).

2.2.3 Expansão magnetoelástica até 2ª ordem

Em muitos modelos magnetoelásticos, assume-se que a constante de troca magnética pode apresentar uma pequena variação em relação à distância relativa entre os íons magnéticos. Essa dependência reflete a rápida redução da sobreposição das funções de onda eletrônicas à medida que a separação interatômica aumenta.

No regime de pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio, caracterizado por $\gamma_a r \ll 1$, a dependência da interação de troca pode ser expandida em série de Taylor, como já demonstrado na equação 2.17. Consideram-se, portanto,

$$J_0 = J(r_0), \quad \left. \frac{dJ}{dr} \right|_{r=0} = -J_0\gamma, \quad \left. \frac{d^2J}{dr^2} \right|_{r=0} = J_0\gamma^2. \quad (2.18)$$

O primeiro termo corresponde ao acoplamento de equilíbrio, enquanto os termos linear e quadrático representam correções magnetoelásticas induzidas pelas vibrações da rede cristalina. Na aproximação harmônica adotada, o movimento vibracional relativo dos íons é análogo ao de um sistema massa–mola, no qual a massa reduzida caracteriza a inércia do movimento relativo e a constante elástica κ determina a rigidez do potencial vibracional. Assim, a contribuição linear descreve o acoplamento magnetoelástico dominante para pequenas deformações. Já o termo quadrático torna-se relevante quando a amplitude das oscilações não pode ser considerada desprezível, produzindo modificações adicionais nas propriedades magnéticas e vibracionais do sistema.

A limitação da expansão em segunda ordem pressupõe que o deslocamento relativo típico permaneça pequeno em comparação com a escala espacial determinada pelo parâmetro magnetoelástico. De maneira geral, essa condição pode ser expressa por

$$\gamma_\alpha \Delta r \ll 1, \quad \alpha = x, z, \quad (2.19)$$

em que Δr caracteriza a amplitude típica das oscilações relativas entre os íons. A equação 2.19 evidencia que a validade da expansão não depende apenas do valor absoluto do deslocamento, mas também da sensibilidade da interação de troca às variações da distância interatômica, representada por γ_α . Assim, mesmo deslocamentos moderados podem comprometer a aproximação quando o acoplamento magnetoelástico é suficientemente elevado.

Como a amplitude das flutuações depende da temperatura e do setor de spin termicamente ocupado, uma avaliação quantitativa mais rigorosa dessa condição será apresentada posteriormente, após a obtenção dos deslocamentos médios e das flutuações vibracionais de cada setor.

2.3 Oscilador harmônico quântico

Em materiais magnéticos, a interação de troca entre spins pode depender da distância relativa entre os íons da rede cristalina, conforme discutido na Seção 2.2. Como esses íons realizam pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio, a separação interatômica torna-se uma grandeza dinâmica, influenciando indiretamente as propriedades magnéticas do sistema. Para amplitudes reduzidas, essas vibrações podem ser descritas com boa aproximação pelo modelo do oscilador harmônico, que constitui a base para a descrição quântica dos modos vibracionais da rede.

2.3.1 Quantização vibracional

Na Mecânica Clássica, a energia vibracional varia continuamente. Entretanto, na Mecânica Quântica, as vibrações passam a apresentar níveis discretos de energia, processo conhecido como quantização vibracional, demonstrado na Figura 2.5. Na descrição quântica, o oscilador harmônico é representado pela Hamiltoniana

$$\hat{H}^{(p)} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa\hat{r}^2, \quad (2.20)$$

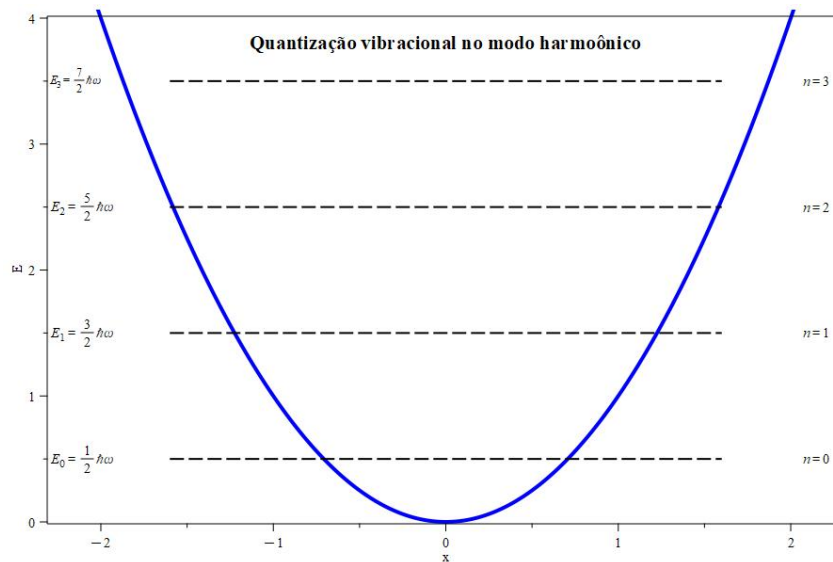
onde $\hat{r}$ e $\hat{p}$ representam, respectivamente, os operadores de posição e momento conjugado associados ao modo vibracional, m é a massa reduzida e κ é a constante elástica do potencial harmônico. Para um oscilador harmônico quântico, os níveis de energia permitidos são dados por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.21)$$

onde ω representa a frequência angular de oscilação e n corresponde ao número quântico vibracional.

Como consequência, a energia associada ao movimento oscilatório não pode assumir valores arbitrários, mas apenas determinados valores permitidos pela teoria quântica (Griffiths; Schroeter, 2018; Sakurai; Napolitano, 2011).

Figura 2.5 – Representação esquemática da quantização vibracional em um oscilador harmônico quântico.



Fonte: Autor.

As excitações elementares associadas a esses modos vibracionais são denominadas fônons. De forma análoga aos fótons no campo eletromagnético, os fônons podem ser interpretados como os quanta de energia das vibrações da rede cristalina (Ashcroft; Mermin, 1976; Kittel, 1996).

2.3.2 Operadores bosônicos

A descrição quântica de sistemas vibracionais torna-se particularmente simples quando formulada em termos de operadores de criação e aniquilação. Esses operadores permitem representar a absorção ou emissão de quanta vibracionais sem a necessidade de trabalhar diretamente com as variáveis de posição e momento. Assim, os fônons correspondem aos quanta dos modos normais de vibração da rede cristalina, sendo interpretados como quase-partículas bosônicas. Diferentemente dos férmions, que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli e não

podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico, bósons podem coexistir em número arbitrário em um único estado. Essa propriedade torna os operadores bosônicos uma ferramenta natural para descrever excitações vibracionais em sólidos (Ashcroft; Mermin, 1976; Kittel, 1996).

Nessa abordagem, introduzem-se os operadores de criação $b^\dagger$ e de aniquilação b , associados respectivamente à adição e à remoção de um quantum vibracional. Esses operadores constituem a base da descrição quântica dos modos vibracionais e permitem representar de forma compacta os estados excitados do sistema.

Esses operadores satisfazem a relação de comutação

$$[b, b^\dagger] = 1, \quad (2.22)$$

que constitui a base algébrica da quantização do oscilador harmônico. Em termos dos operadores bosônicos, o Hamiltoniano vibracional assume a forma

$$H^{(p)} = \hbar\omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right), \quad (2.23)$$

onde ω representa a frequência angular do modo vibracional e o operador $b^\dagger b$ corresponde ao operador número. Seus autovalores determinam a quantidade de excitações vibracionais presentes no sistema.

No contexto do presente trabalho, os operadores bosônicos serão empregados na quantização explícita do modo vibracional associado ao sistema magnetoelástico, e serão apresentados na Seção 3.3.2.1.

2.3.3 Frequências vibracionais efetivas

Em sistemas magnetoelásticos, os graus de liberdade vibracionais e magnéticos encontram-se acoplados. Como a interação de troca entre os spins depende da distância entre os íons magnéticos, oscilações da rede cristalina podem modificar as propriedades magnéticas do sistema. De forma recíproca, diferentes configurações magnéticas também podem influenciar a dinâmica vibracional do material (Ashcroft; Mermin, 1976; Kittel, 1996).

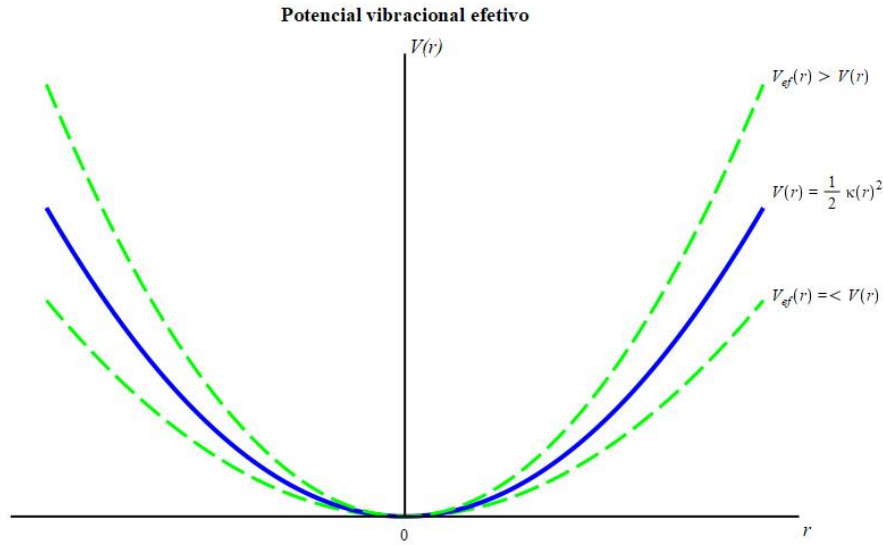
Como consequência desse acoplamento, a frequência natural de oscilação do sistema pode diferir daquela observada na ausência de interação magnetoelástica. Em outras palavras, a dependência da interação de troca com o deslocamento relativo introduz uma contribuição adicional ao termo quadrático do potencial vibracional. Como consequência, a rigidez efetiva do oscilador é modificada e, portanto, sua frequência natural é renormalizada.

Na ausência de acoplamento magnetoelástico, a frequência natural do oscilador é dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}, \quad (2.24)$$

onde κ representa a constante elástica do potencial harmônico e m a massa reduzida associada ao movimento vibracional.

Figura 2.6 – Reajuste do potencial vibracional devido ao acoplamento magnetoelástico. A modificação da curvatura do potencial altera a rigidez efetiva do modo oscilatório, levando à substituição da frequência natural ω por uma frequência efetiva ω_{ef} .



Fonte: Autor.

Quando o acoplamento magnetoelástico é levado em consideração, a frequência passa a ser representada por

$$\omega_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{\kappa_{\text{ef}}}{m}}, \quad (2.25)$$

onde a constante elástica efetiva é dada por

$$\kappa_{\text{ef}} = \kappa + \Delta\kappa. \quad (2.26)$$

A forma explícita de ω_{ef} depende dos parâmetros do modelo magnetoelástico e também do Hamiltoniano do sistema.

A importância dessas frequências vai além da descrição da dinâmica vibracional. Como a frequência do oscilador harmônico está diretamente associada à curvatura do potencial, como mostra a Figura 2.6, modificações na rigidez efetiva alteram a frequência vibracional do sistema. Consequentemente, a substituição de ω por ω_{ef} influencia propriedades termodinâmicas e quânticas, tais como populações térmicas, energia livre e medidas de correlação quântica.

2.4 Mecânica estatística quântica

A descrição de sistemas quânticos em equilíbrio térmico exige uma formulação estatística, uma vez que, para temperaturas finitas, diferentes estados de energia podem ser ocupados com probabilidades distintas. Nesse contexto, a Mecânica Estatística fornece a conexão entre os níveis microscópicos de energia e as grandezas macroscópicas observáveis, como energia interna, entropia, magnetização e calor específico (Reif, 2009; Pathria; Beale, 2011).

No presente trabalho, considera-se que o sistema esteja em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T . Dessa forma, o tratamento adequado é realizado no ensemble canônico, no qual o sistema pode trocar energia com o reservatório, mas mantém fixos o número de partículas e o volume (Pathria; Beale, 2011; Reif, 2009).

2.4.1 Ensemble canônico

No ensemble canônico, o sistema não é isolado, pois pode trocar energia com um reservatório térmico. Entretanto, não há troca de partículas, de modo que o número de partículas N e o volume V permanecem constantes. A temperatura do conjunto é determinada pelo reservatório térmico, sendo representada por T .

Com base nesse formalismo, estados de menor energia apresentam maior probabilidade de ocupação do que estados com maior energia. Essa distribuição de probabilidades é descrita pela estatística de Boltzmann e depende da temperatura do sistema por meio da grandeza

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.27)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T representa a temperatura absoluta.

A obtenção explícita das probabilidades de ocupação requer a introdução da função de partição canônica, introduzida a seguir.

2.4.2 Função de partição

A função de partição reúne todas as contribuições estatísticas de todos os estados acessíveis ao sistema. Para um sistema quântico de níveis discretos de energia, ela é definida por

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.28)$$

Cada termo da soma representa a contribuição de um estado quântico ponderada pelo fator de Boltzmann. Assim, a função de partição determina como os diferentes níveis de energia participam da descrição estatística do sistema em equilíbrio térmico.

A função de partição atua como fator de normalização das probabilidades de ocupação dos estados quânticos. Assim, a probabilidade de encontrar o sistema no estado de energia E_n é dada por

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}. \quad (2.29)$$

A importância de Z está no fato de que diversas grandezas termodinâmicas podem ser obtidas diretamente a partir dela, incluindo energia livre, energia interna, entropia, calor específico e magnetização. No contexto deste trabalho, a função de partição será construída posteriormente a partir do espectro energético obtido pela diagonalização do Hamiltoniano efetivo.

2.4.3 Populações térmicas e matriz densidade

Em equilíbrio térmico, um sistema quântico não se encontra, em geral, associado a um único autoestado de energia. Devido à presença de flutuações térmicas, diferentes estados tornam-se acessíveis com probabilidades determinadas pela distribuição de Boltzmann. Essas probabilidades, denominadas populações térmicas, dependem diretamente do espectro energético do sistema e da temperatura do reservatório térmico (Reif, 2009; Pathria; Beale, 2011).

Fisicamente, as populações térmicas descrevem como os componentes do sistema se distribuem entre os níveis de energia disponíveis. Em temperaturas muito baixas, a ocupação concentra-se predominantemente nos estados de menor energia. À medida que a temperatura aumenta, estados excitados passam a contribuir de forma mais significativa para a descrição estatística do sistema.

A partir dessas probabilidades, constrói-se o operador densidade, também denominado matriz densidade. Esse formalismo fornece uma descrição completa de sistemas quânticos em estados mistos, isto é, sistemas cuja condição física não pode ser representada por um único vetor de estado, mas por uma combinação estatística de diferentes autoestados quânticos (Nielsen; Chuang, 2010).

No ensemble canônico, a matriz densidade pode ser escrita na forma

$$\hat{\rho} = \sum_n P_n |n\rangle \langle n|, \quad (2.30)$$

onde P_n representa a população térmica associada ao autoestado $|n\rangle$.

A importância desse formalismo está no fato de que todas as propriedades observáveis do sistema podem ser obtidas diretamente a partir da matriz densidade. Em particular, o valor médio de um observável $\hat{A}$ é calculado por meio da relação

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{A} \right), \quad (2.31)$$

onde Tr denota a operação traço sobre o espaço de estados do sistema (Sakurai; Napolitano, 2011).

Além da descrição de propriedades termodinâmicas e magnéticas, a matriz densidade desempenha papel fundamental na investigação de correlações quânticas. Quantificadores amplamente utilizados na literatura, como a concorrência, a informação de Fisher quântica e a incerteza quântica local, são construídos diretamente a partir desse operador (Horodecki *et al.*, 2009).

No contexto deste estudo, a matriz densidade será obtida a partir das populações térmicas associadas aos níveis de energia do sistema magnetoelástico. Esse formalismo servirá de base para a análise das propriedades magnéticas, térmicas e correlacionais que serão discutidas nas seções seguintes. Em particular, a concorrência térmica, a Incerteza Quântica Local e a Informação de Fisher Quântica são obtidas diretamente a partir desse operador, o que evidencia o

papel central da matriz densidade na caracterização das correlações quânticas em estados mistos (Horodecki *et al.*, 2009; Girolami; Tufarelli; Adesso, 2013; Paris, 2009).

2.5 Correlações quânticas

As correlações quânticas representam uma das características mais fundamentais da Mecânica Quântica e constituem um tema central em áreas como informação quântica, computação quântica, comunicação quântica e física da matéria condensada (Nielsen; Chuang, 2010; Horodecki *et al.*, 2009). Diferentemente das correlações clássicas, que podem ser interpretadas por meio de distribuições de probabilidade convencionais, correlações quânticas estão associadas à existência de coerência e superposição entre estados quânticos. Além de sua importância conceitual, as correlações quânticas desempenham papel fundamental em protocolos de informação quântica, metrologia de alta precisão e no estudo de transições de fase em sistemas fortemente correlacionados (Girolami; Adesso, 2014; Giovannetti; Lloyd; Maccone, 2011).

Entre as diversas formas de correlação quântica, o emaranhamento ocupa posição de destaque por representar uma característica exclusivamente quântica, sem equivalente clássico. Sistemas emaranhados exibem propriedades coletivas que não podem ser descritas pela simples combinação dos estados individuais de seus constituintes, tornando-se importantes tanto para aplicações tecnológicas quanto para a compreensão de fenômenos físicos fundamentais.

Em sistemas quânticos submetidos a temperaturas finitas, as correlações tornam-se particularmente interessantes devido à influência das flutuações térmicas. Nesses casos, a ocupação simultânea de diferentes níveis de energia modifica a estrutura correlacional do sistema, exigindo uma descrição baseada em estados mistos e operadores densidade.

Nas seções seguintes são apresentados os conceitos necessários para a caracterização de correlações quânticas em sistemas térmicos, com ênfase em medidas de emaranhamento construídas a partir do formalismo da matriz densidade.

2.5.1 Estados mistos e correlações quânticas

Conforme discutido na Seção 2.4.3, sistemas quânticos em equilíbrio térmico são descritos por estados mistos, nos quais diferentes autoestados contribuem simultaneamente para a representação estatística do sistema. Essa característica possui consequências importantes para a análise das correlações quânticas, uma vez que a presença de mistura estatística modifica a forma como tais correlações se manifestam.

Em estados puros, as propriedades correlacionais podem ser determinadas diretamente a partir do vetor de estado do sistema. Entretanto, em estados mistos, a coexistência de múltiplas configurações quânticas torna a estrutura correlacional mais complexa, pois as correlações observadas passam a incorporar tanto contribuições genuinamente quânticas quanto efeitos associados à distribuição estatística dos estados acessíveis (Nielsen; Chuang, 2010).

A temperatura desempenha papel particularmente relevante nesse contexto. À medida que

a energia térmica aumenta, estados excitados passam a ser progressivamente ocupados, alterando a composição do operador densidade e, conseqüentemente, as propriedades correlacionais do sistema. Esse processo tende a reduzir a coerência quântica e pode provocar a supressão gradual do emaranhamento, fenômeno frequentemente associado à decoerência induzida termicamente (Amico *et al.*, 2008; Horodecki *et al.*, 2009).

Dessa forma, a caracterização de correlações quânticas em sistemas térmicos requer a utilização de quantificadores capazes de distinguir correlações genuinamente quânticas de contribuições puramente estatísticas. Diversas medidas foram propostas para esse propósito, incluindo a concorrência, a discórdia quântica, a incerteza quântica local e a informação de Fisher quântica.

Entre essas medidas, a concorrência destaca-se por fornecer uma quantificação direta do emaranhamento em sistemas bipartidos de dois qubits, sendo amplamente utilizada em estudos envolvendo sistemas de spins e correlações térmicas (Wootters, 1998). Por essa razão, essa grandeza será introduzida inicialmente e utilizada como ponto de partida para a análise das correlações quânticas discutidas neste trabalho.

2.5.2 Concorrência térmica

Para um sistema bipartido composto por dois qubits, cuja matriz densidade ρ possui dimensão 4×4 , uma das medidas mais utilizadas para quantificar o emaranhamento corresponde à concorrência, introduzida por Hill e Wootters (Hill; Wootters, 1997; Wootters, 1998).

Define-se inicialmente a matriz

$$\tilde{\rho} = (\sigma_y \otimes \sigma_y) \rho^* (\sigma_y \otimes \sigma_y), \quad (2.32)$$

onde ρ^* representa a conjugada complexa de ρ na base computacional e σ_y é a matriz de Pauli. A matriz $\tilde{\rho}$ é conhecida como matriz densidade com reversão de spin (*spin-flipped density matrix*) e desempenha papel central na identificação das componentes responsáveis pelo emaranhamento do sistema.

Em seguida, constrói-se a matriz

$$R = \rho \tilde{\rho}, \quad (2.33)$$

cujos autovalores contêm as informações necessárias para a quantificação do emaranhamento em estados mistos. Denotando por λ_i os autovalores de R e ordenando suas raízes quadradas em ordem decrescente,

$$\sqrt{\lambda_1} \geq \sqrt{\lambda_2} \geq \sqrt{\lambda_3} \geq \sqrt{\lambda_4}, \quad (2.34)$$

a concorrência é definida por

$$C(\rho) = \max \left\{ 0, \sqrt{\lambda_1} - \sqrt{\lambda_2} - \sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_4} \right\}. \quad (2.35)$$

Para estados puros de dois qubits, Wootters demonstrou que a concorrência pode ser escrita na forma

$$C = 2|ad - bc|, \quad (2.36)$$

onde a , b , c e d são os coeficientes do estado

$$|\psi\rangle = a|00\rangle + b|01\rangle + c|10\rangle + d|11\rangle, \quad (2.37)$$

sujeitos à condição de normalização

$$|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2 = 1. \quad (2.38)$$

A partir da condição de normalização, pode-se demonstrar explicitamente que a concorrência não pode exceder a unidade. Para obter um limite superior para a concorrência, aplica-se a desigualdade de Cauchy–Schwarz aos coeficientes do estado puro, resultando em

$$|ad - bc| \leq \sqrt{(|a|^2 + |b|^2)(|c|^2 + |d|^2)}, \quad (2.39)$$

de forma que

$$C = 2|ad - bc| \leq 2\sqrt{x(1-x)}, \quad (2.40)$$

onde

$$x = |a|^2 + |b|^2, \quad (2.41)$$

e, pela normalização do estado,

$$1 - x = |c|^2 + |d|^2. \quad (2.42)$$

A função $2\sqrt{x(1-x)}$ possui valor máximo igual a 1, atingido para $x = 1/2$. Portanto, para estados puros de dois qubits,

$$0 \leq C \leq 1. \quad (2.43)$$

A extensão da concorrência para estados mistos, apresentada na equação 2.35, preserva essa normalização, de modo que $C = 0$ corresponde a estados separáveis, enquanto $C = 1$ caracteriza estados maximamente emaranhados (Wootters, 1998).

2.5.3 Incerteza Quântica Local

Embora o emaranhamento represente uma importante forma de correlação quântica, ele não esgota todas as manifestações possíveis de não classicidade. Existem situações em que sistemas separáveis ainda exibem características genuinamente quânticas associadas à presença de coerências locais e correlações mais gerais.

A Incerteza Quântica Local (LQU) é uma medida baseada na informação de Wigner–Yanase que quantifica a mínima incerteza quântica associada à realização de medições locais em um dos subsistemas (Girolami; Tufarelli; Adesso, 2013).

Fisicamente, a LQU quantifica a menor incerteza quântica associada a uma medida local realizada em um dos subsistemas. Um valor nulo indica a existência de um observável local cuja medida não revela caráter quântico nas correlações, enquanto valores não nulos sinalizam a presença de correlações quânticas detectáveis localmente.

Para sistemas bipartidos de dois qubits, a LQU é definida por

$$U_A(\rho) = 1 - \lambda_{\max}(W), \quad (2.44)$$

onde $\lambda_{\max}(W)$ representa o maior autovalor da matriz W .

Os elementos de W são dados por

$$W_{ij} = \text{Tr} \left[\sqrt{\rho}(\sigma_i \otimes I) \sqrt{\rho}(\sigma_j \otimes I) \right], \quad (2.45)$$

com $i, j = x, y, z$, sendo σ_i as matrizes de Pauli e I o operador identidade.

A matriz W descreve como o estado quântico responde a observáveis locais associados a um dos subsistemas, incorporando simultaneamente informações sobre coerência quântica e correlações presentes na matriz densidade.

Uma característica importante da LQU é que ela pode permanecer diferente de zero mesmo quando o emaranhamento, quantificado pela concorrência, desaparece. Isso ocorre porque a LQU é sensível a correlações quânticas do tipo discórdia, que constituem uma classe mais ampla que o emaranhamento.

2.5.4 Informação de Fisher Quântica

A Informação de Fisher Quântica (QFI) constitui uma das grandezas centrais da teoria de estimação quântica e da metrologia quântica (Braunstein; Caves, 1994; Paris, 2009). Essa quantidade mede a sensibilidade de um estado quântico frente a variações de um parâmetro físico θ .

Esse parâmetro pode representar diferentes grandezas físicas, tais como campo magnético, temperatura, frequência, fase ou constante de acoplamento, dependendo do problema considerado.

Fisicamente, a QFI mede o quanto o estado quântico se modifica quando o parâmetro θ sofre uma pequena variação. Quanto maior for essa sensibilidade, maior será a capacidade do sistema de fornecer informações sobre o parâmetro investigado.

Para uma família de estados dependente de θ , representada por $\rho(\theta)$, a Informação de Fisher Quântica é definida por

$$F_Q(\theta) = \text{Tr} \left[\rho(\theta) L_\theta^2 \right], \quad (2.46)$$

onde L_θ é o operador logarítmico simétrico (SLD), determinado pela relação

$$\frac{\partial \rho(\theta)}{\partial \theta} = \frac{1}{2} (L_\theta \rho + \rho L_\theta). \quad (2.47)$$

Essa definição representa a generalização quântica da Informação de Fisher clássica. Para visualizar essa conexão, considera-se o caso em que a matriz densidade é diagonal em uma base ortonormal independente de θ ,

$$\rho(\theta) = \sum_x p(x|\theta) |x\rangle \langle x|, \quad (2.48)$$

onde $|x\rangle$ representa uma base ortonormal fixa, independente do parâmetro θ , e $p(x|\theta)$ corresponde à probabilidade de obtenção do resultado x para um dado valor de θ . Nessa situação, a dependência em θ está presente apenas nas probabilidades de ocupação dos estados da base, enquanto os vetores $|x\rangle$ permanecem inalterados. Assim, ao derivar a matriz densidade em relação a θ , apenas as probabilidades contribuem, resultando em

$$\frac{\partial \rho(\theta)}{\partial \theta} = \sum_x \frac{\partial p(x|\theta)}{\partial \theta} |x\rangle \langle x|. \quad (2.49)$$

Como $\rho(\theta)$ e $\partial \rho(\theta)/\partial \theta$ são diagonais na mesma base, o operador logarítmico simétrico também é diagonal, podendo ser escrito como

$$L_\theta = \sum_x \frac{1}{p(x|\theta)} \frac{\partial p(x|\theta)}{\partial \theta} |x\rangle \langle x|. \quad (2.50)$$

Substituindo essa expressão na definição da Informação de Fisher Quântica e considerando o caso em que a matriz densidade é diagonal na base $|x\rangle$, obtém-se

$$F_Q(\theta) = \sum_x p(x|\theta) \left[\frac{1}{p(x|\theta)} \frac{\partial p(x|\theta)}{\partial \theta} \right]^2. \quad (2.51)$$

Portanto,

$$F_Q(\theta) = \sum_x \frac{1}{p(x|\theta)} \left(\frac{\partial p(x|\theta)}{\partial \theta} \right)^2. \quad (2.52)$$

Como

$$\frac{\partial \ln p(x|\theta)}{\partial \theta} = \frac{1}{p(x|\theta)} \frac{\partial p(x|\theta)}{\partial \theta}, \quad (2.53)$$

a expressão anterior pode ser reescrita como

$$F(\theta) = \sum_x p(x|\theta) \left(\frac{\partial \ln p(x|\theta)}{\partial \theta} \right)^2. \quad (2.54)$$

Quando o parâmetro θ modifica apenas as probabilidades de ocupação dos estados, sem alterar a base de autoestados da matriz densidade, a Informação de Fisher Quântica reduz-se à contribuição clássica associada à distribuição dessas probabilidades.

Fisicamente, essa quantidade mede a sensibilidade da distribuição de probabilidades em relação a pequenas variações do parâmetro θ . Quanto maior o valor de $F(\theta)$, maior é a capacidade de estimar esse parâmetro com precisão a partir das observações experimentais.

Além de sua relevância em metrologia quântica, a Informação de Fisher Quântica tem sido amplamente empregada como indicador de correlações quânticas e efeitos coletivos em sistemas de muitos corpos (Giovannetti; Lloyd; Maccone, 2011), na interpretação que a Informação de Fisher Quântica atua como testemunha do emaranhamento multipartido, quando é definida em relação a geradores coletivos e comparada aos limites correspondentes a estados separáveis ou k produtíveis (Hauke *et al.*, 2016; Mathew *et al.*, 2020; Pezzè *et al.*, 2018).

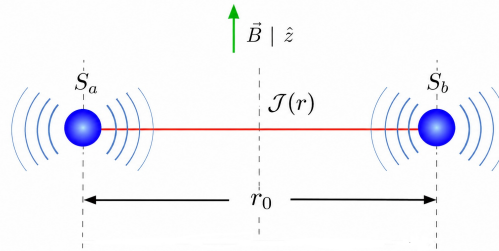
3 MODELAGEM DO ACOPLAMENTO MAGNETOELÁSTICO

Os fundamentos físicos do modelo de Heisenberg XXZ para dímeros de spin 1/2 foram apresentados na Seção 2.1. Aqui, utilizaremos diretamente esse formalismo para construir o Hamiltoniano magnetoelástico efetivo.

3.1 Dímero de Heisenberg

A Figura 3.1 ilustra o sistema físico investigado, composto por dois spins (1/2) acoplados por uma interação de troca dependente da distância relativa entre os íons magnéticos. O par está exposto a um campo magnético externo $\vec{B}$.

Figura 3.1 – Dímero de spin $\frac{1}{2}$, com $\mathcal{J}(r)$ representando a interação de troca, r_0 a distância de equilíbrio, e $\vec{B}$ o campo magnético que age na direção z



Fonte: Autor.

Nessa situação, a distância que separa os dois spins é dada por r_0 , de forma que ela representa uma situação de equilíbrio entre os spins (resultante nula de forças). Assim, descrevemos os átomos a e b como os possuidores dos spins de Heisenberg, e ambos realizam pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio, que podem ser descritas como r_a e r_b , respectivamente. O movimento do eixo do dímero é restrito, e uma quantidade escalar r é definida de forma que $r_0 + r$ representa uma distância instantânea dos spins, e $r = 0$ representa a posição de equilíbrio do sistema.

Aqui, usamos essa descrição para exemplificar vários compostos magnéticos, incluindo dímeros à base de cobre (Kageyama *et al.*, 1999; Miyahara; Ueda, 2003; Nojiri *et al.*, 1999), como $(NH_4)_2CuPO_4 \cdot H_2O$, bem como magnetos quânticos de dímeros mais complexos. Nesses sistemas, a interação de troca interna justifica o uso de aproximação de dímero isolado, enquanto extensões anisotrópicas do modelo são relevantes para compostos de terras raras, como $Yb_2Si_2O_7$.

3.2 Hamiltonianas do sistema

A hamiltoniana que descreve o comportamento da energia do sistema é dada por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(p)} + \mathcal{H}^{(me)}, \quad (3.1)$$

onde $\mathcal{H}^{(p)}$ corresponde à energia da parte vibracional (fônons), e $\mathcal{H}^{(me)}$ corresponde à energia da parte magnetoelástica. A seguir, descrevemos o significado de cada hamiltoniana.

3.2.1 Contribuição fonônica

A parte fonônica do sistema representa tudo o que pode estar relacionado à vibração dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio r_a e r_b . Podemos aqui descrever que as vibrações devem ser quantizadas, ou seja, descritas como fônons, partículas associadas aos modos vibracionais da rede cristalina (Kittel, 1996).

O Hamiltoniano da parte fonônica descreve a energia associada às vibrações dos átomos no sistema. No caso do dímero de Heisenberg com acoplamento magnetoelástico, o hamiltoniano fonônico modela os movimentos harmônicos dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, tratando-os como um oscilador quântico. Aqui, o hamiltoniano fonônico é representado por:

$$\mathcal{H}^{(p)} = \frac{\mathbf{p}_a}{2\mathbf{m}} + \frac{\mathbf{p}_b}{2\mathbf{m}} + \frac{\kappa}{2}r^2, \quad (3.2)$$

onde $\mathbf{p}_a$ e $\mathbf{p}_b$ representam operadores momento canônicos associados aos deslocamentos dos íons magnéticos, que possuem massa idêntica $\mathbf{m}$, e são os entes físicos que interpretam a energia cinética dos átomos. Já $\mathbf{r} = |r_a - r_b|$ representa a distância instantânea entre os átomos, e k representa a constante elástica, de forma que $\frac{\kappa}{2}r^2$ caracteriza as interações interatômicas que ocorrem entre os dois átomos em nível elástico, e que são responsáveis em parte pelo movimento oscilatório mínimo em torno da posição de equilíbrio.

3.2.2 Contribuição magnetoelástica

Já na parte magnetoelástica, devemos primeiramente diagonalizar a hamiltoniana a fim de obter uma expressão final. Para isso, o primeiro passo é entender a funcionalidade dos parâmetros de troca $\mathcal{J}_x$ e $\mathcal{J}_z$. Além do mais, é preciso também reescrever os operadores escada em função de S^x e S^y .

3.2.2.1 Acoplamento magnetoelástico

Os termos $\mathcal{J}_x$ e $\mathcal{J}_z$ são definidos como parâmetros de troca magnética que descrevem as interações entre os spins S_a e S_b no dímero de Heisenberg. De fato, eles definem como os spins se acoplam nas diferentes direções. Aqui, $\mathcal{J}_x$ é responsável pelas interações de troca no plano XY , onde os spins viram no plano, se alinhando paralelamente ou antiparalelamente a ele. De forma semelhante, $\mathcal{J}_z$, também conhecido como interação de troca Ising, é responsável pelas interações dos spins ao eixo z , alinhando os spins de forma paralela ou antiparalela a ele.

A dependência da interação de troca com o deslocamento relativo r reflete o acoplamento entre os graus de liberdade magnéticos e vibracionais do dímero. Como consequência, as oscilações da rede modificam os parâmetros de troca, enquanto o estado magnético influencia a dinâmica vibracional do sistema. Essa interdependência conduz a uma renormalização da rigidez efetiva do modo vibracional e, consequentemente, das frequências associadas ao movimento relativo dos íons. Dessa forma, o modelo captura de maneira consistente os efeitos do acoplamento magnetoelástico sobre o espectro energético e as propriedades físicas do sistema.

Para situações de pequenas oscilações, a dependência pode ser expandida em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio, até a segunda ordem, assumindo a forma:

$$e^{-\gamma_\alpha r} = 1 - \gamma_\alpha r + \frac{\gamma_\alpha^2}{2} r^2 + O(r^3), \alpha = x, z. \quad (3.3)$$

Nessa expressão, o termo linear em r representa a contribuição magnetoelástica de primeira ordem, enquanto o termo proporcional a r^2 corresponde à correção quadrática considerada neste trabalho. As contribuições cúbicas e de ordens superiores, reunidas em $O(r^3)$, são desprezadas no regime de pequenas oscilações.

Essa truncagem é válida desde que a amplitude típica do deslocamento relativo satisfaça a condição $\gamma_\alpha \Delta r \ll 1$, conforme discutido na Seção 2.2.3. Como as flutuações vibracionais dependem do setor de spin e da temperatura, a consistência dessa aproximação será posteriormente expressa por meio de um parâmetro adimensional de controle.

3.2.2.2 Construção da Hamiltoniana magnetoelástica

Sabendo que os operadores de criação e aniquilação são definidos, respectivamente, por

$$S^+ = S_x + iS_y, \quad S^- = S_x - iS_y, \quad (3.4)$$

os operadores S_x e S_y são isolados, de forma que:

$$S_x = \frac{S^+ + S^-}{2}, \quad S_y = \frac{S^+ - S^-}{2i}. \quad (3.5)$$

O Hamiltoniano de Heisenberg para dois spins interagentes, dado pela equação 2.11, pode ser reescrito, para o caso anisotrópico, da forma

$$\mathcal{H}^{(\text{me})}(r) = -\mathcal{J}_x(r)(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) - \mathcal{J}_z(r)S_1^z S_2^z - g\mu_B B(S_1^z + S_2^z). \quad (3.6)$$

Em função dos operadores de criação/aniquilação, o hamiltoniano magnetoelástico fica:

$$\mathcal{H}^{(\text{me})}(r) = -\frac{\mathcal{J}_x(r)}{2}(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) - \mathcal{J}_z(r)S_1^z S_2^z - g\mu_B B(S_1^z + S_2^z). \quad (3.7)$$

Aqui, o termo $g\mu_B B(S_a^z + S_b^z)$ é conhecido como Termo de Zeeman, que em quântica, descreve a interação entre um momento magnético intrínseco de um sistema quântico (como um átomo ou molécula) a um campo magnético externo (h), alinhando os spins paralelamente ou

antiparalelamente ao campo externo, evidenciando o caráter anisotrópico das interações entre as componentes tridimensionais dos spins.

3.3 Diagonalização dos Hamiltonianos

É necessário que a diagonalização dos hamiltonianos fonônico e magnetoelástico seja feita separadamente, para possibilitar, de uma forma geral, a determinação dos possíveis autovalores, entender como os spins se alinham e simplificar o estudo para posterior análise. A diagonalização permite identificar os autoestados e autovalores associados às diferentes contribuições do sistema — magnética e vibracional — tornando possível o estudo independente das energias e a obtenção de expressões analíticas para a função de partição.

3.3.1 Diagonalização da parte magnetoelástica

Os operadores atuam no espaço de Hilbert, dimensão 4. Para dois spins $\frac{1}{2}$, a combinação dos autoestados de S_z produz os estados $\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$. Os autovetores correspondentes do Hamiltoniano são expressos como:

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= |++\rangle, \\ |\phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \\ |\phi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle), \\ |\phi_4\rangle &= |--\rangle. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Os autovetores representam os estados quânticos fundamentais do dímero, dentro do contexto do acoplamento magnetoelástico. Nos estados 1 e 4 há alinhamento dos spins (ferromagnéticos), enquanto nos estados 2 e 3 há uma superposição de spins antiparalelos. De fato, os estados $|\phi_2\rangle$ e $|\phi_3\rangle$ formam combinações simétricas e antissimétricas dos estados $|+-\rangle$ e $|-+\rangle$, correspondendo às configurações de tripleto e singleto, respectivamente. Essa distinção é fundamental para compreender o acoplamento com os modos fonônicos e as transições energéticas subsequentes. Essas são, portanto, as configurações possíveis do dímero, considerando o acoplamento (representado por J_x e J_z).

Nessa base de autoestados, o Hamiltoniano magnetoelástico é diagonal. Assim, o efeito do deslocamento relativo entra diretamente nos autovalores do sistema, mostrando que as vibrações do dímero não alteram a estrutura dos autoestados de spin, mas modificam os níveis de energia por meio da dependência dos acoplamentos de troca com a distância entre os spins. Logo, cada configuração de spin passa a responder de forma distinta às flutuações estruturais, estabelecendo o vínculo entre a dinâmica vibracional e as propriedades magnéticas do dímero. Logo, os autovalores são dados por:

$$\begin{aligned}
E_1(r) &= -\frac{J_z}{4} (1 - \gamma_z r + \frac{\gamma_z^2}{2} r^2) - g\mu_B B, \\
E_2(r) &= \frac{J_z}{4} (1 - \gamma_z r + \frac{\gamma_z^2}{2} r^2) - \frac{J_x}{2} (1 - \gamma_x r + \frac{\gamma_x^2}{2} r^2), \\
E_3(r) &= \frac{J_z}{4} (1 - \gamma_z r + \frac{\gamma_z^2}{2} r^2) + \frac{J_x}{2} (1 - \gamma_x r + \frac{\gamma_x^2}{2} r^2), \\
E_4(r) &= -\frac{J_z}{4} (1 - \gamma_z r + \frac{\gamma_z^2}{2} r^2) + g\mu_B B.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Assim, expandindo a energia para uma segunda ordem, por meio da expansão demonstrada pela equação 3.3, os autovalores do hamiltoniano magnetoelástico passam a depender apenas da coordenada da posição, e não do deslocamento em si, conforme a expressão:

$$\mathcal{H}_j = \mathbf{e}_j^{(0)} - r \mathbf{e}_j^{(1)} + r^2 \mathbf{e}_j^{(2)}, \tag{3.10}$$

onde $j = 1, 2, 3, 4$ significa o número de autoestados possíveis do sistema de dois spins acoplados.

Assim, os autovalores de $\mathbf{e}_j^{(0)}$ são:

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_1^{(0)} &= -\frac{J_z}{4} - g\mu_B B, \\
\mathbf{e}_2^{(0)} &= \frac{J_z}{4} - \frac{J_x}{2}, \\
\mathbf{e}_3^{(0)} &= \frac{J_z}{4} + \frac{J_x}{2}, \\
\mathbf{e}_4^{(0)} &= -\frac{J_z}{4} + g\mu_B B.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Esses autovalores descrevem o sistema sem acoplamento com as vibrações atômicas. Da mesma forma, no segundo termo da Hamiltoniana $r \mathbf{e}_j^{(1)}$, realizando a correção linear de primeira ordem, temos:

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_1^{(1)} &= -\frac{J_z}{4} \gamma_z, \\
\mathbf{e}_2^{(1)} &= \frac{J_z}{4} \gamma_z - \frac{J_x}{2} \gamma_x, \\
\mathbf{e}_3^{(1)} &= \frac{J_z}{4} \gamma_z + \frac{J_x}{2} \gamma_x, \\
\mathbf{e}_4^{(1)} &= -\frac{J_z}{4} \gamma_z.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Na prática, eles representam correções vibracionais aos níveis de energia magnéticos, devido ao acoplamento. Da mesma forma, para o último termo da hamiltoniana, onde há uma correção de segunda ordem, temos:

$$\begin{aligned}
e_1^{(2)} &= -\frac{J_z}{8}\gamma_z^2, \\
e_2^{(2)} &= \frac{J_z}{8}\gamma_z^2 - \frac{J_x}{4}\gamma_x^2, \\
e_3^{(2)} &= \frac{J_z}{8}\gamma_z^2 + \frac{J_x}{4}\gamma_x^2, \\
e_4^{(2)} &= -\frac{J_z}{8}\gamma_z^2.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Os coeficientes $e_j^{(1)}$ e $e_j^{(2)}$ quantificam a influência do deslocamento relativo do dímero sobre a energia de cada setor de spin. Enquanto os termos lineares $e_j^{(1)}$ estão associados ao deslocamento da posição de equilíbrio do potencial efetivo, os coeficientes quadráticos $e_j^{(2)}$ contribuem para a modificação da rigidez vibracional do sistema. Como consequência, diferentes configurações magnéticas passam a ser acompanhadas por diferentes potenciais efetivos, estabelecendo o acoplamento entre os graus de liberdade de spin e de vibração que caracteriza o modelo magnetoelástico. Assim, essa expansão constitui um procedimento que é amplamente empregado em modelos magnetoelásticos para descrever a dependência da interação com o deslocamento relativo entre os spins, permitindo obter uma forma analítica aproximada do Hamiltoniano magnetoelástico e identificar as correções energéticas induzidas pelo deslocamento relativo (Henriques; Salinas, 1987; Massimino; Diep, 2000; Boubcheur; Massimino; Diep, 2001).

3.3.2 Diagonalização da parte fonônica

A análise da dinâmica vibracional do dímero é simplificada mediante a introdução de coordenadas coletivas associadas ao movimento do sistema. Em particular, a descrição em termos das coordenadas de centro de massa e de movimento relativo permite separar os diferentes graus de liberdade mecânicos, isolando a contribuição vibracional diretamente envolvida no acoplamento magnetoelástico. Dessa forma, a diagonalização da parte fonônica pode ser realizada de maneira mais conveniente por meio de uma transformação canônica das coordenadas de posição e momento.

A transformação canônica das novas coordenadas de posição $\bar{\mathbf{r}}$ e de momento $\bar{\mathbf{p}}$ produz:

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{r}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b), & \mathbf{r} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b),
\end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{p}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b), & \mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b).
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Assim, podemos definir $\mathbf{r}_a$, $\mathbf{r}_b$, $\mathbf{p}_a$ e $\mathbf{p}_b$ em termos das novas coordenadas:

$$\mathbf{r}_a = \frac{\bar{r} + r}{\sqrt{2}}, \mathbf{r}_b = \frac{\bar{r} - r}{\sqrt{2}}, \mathbf{p}_a = \frac{\bar{p} + p}{\sqrt{2}}, \mathbf{p}_b = \frac{\bar{p} - p}{\sqrt{2}}. \quad (3.16)$$

A partir do Hamiltoniano fonônico original 3.2, substituem-se então os parâmetros $\mathbf{p}_a$, $\mathbf{p}_b$ e $\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$, de forma que a parte cinética do Hamiltoniano se torna:

$$\frac{\mathbf{p}_a^2 + \mathbf{p}_b^2}{2m} = \frac{(\bar{p} + p)^2 + (\bar{p} - p)^2}{4m} = \frac{2\bar{p}^2 + 2p^2}{4m} = \frac{\bar{p}^2}{2m} + \frac{p^2}{2m}. \quad (3.17)$$

De forma análoga, podemos escrever $(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)^2 = 2r^2$, e assim a parte potencial da equação se torna $\frac{\kappa}{2} \cdot 2r^2 = \kappa r^2$.

Supondo que o sistema esteja rigidamente acoplado à rede cristalina, o movimento do centro de massa pode ser desconsiderado, uma vez que ele não altera a distância relativa entre os íons e, conseqüentemente, não contribui para o acoplamento magnetoelástico. Dessa forma, a dinâmica vibracional relevante passa a ser descrita exclusivamente pela coordenada relativa r e por seu momento conjugado p .

Nessas condições, o Hamiltoniano fonônico reduz-se ao de um oscilador harmônico unidimensional associado ao movimento relativo do dímero,

$$H_{ph} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} r^2, \quad (3.18)$$

onde κ representa a constante elástica do potencial harmônico associado ao movimento relativo entre os dois íons.

Por outro lado, após a diagonalização do setor de spin e a expansão magnetoelástica até segunda ordem em r , cada estado de spin j passa a estar associado a correções de energia dependentes do deslocamento relativo. Somando essas contribuições à parte vibracional, obtém-se

$$\mathcal{H}_j = \mathbf{e}_j^{(0)} - r \mathbf{e}_j^{(1)} + r^2 \mathbf{e}_j^{(2)} + \frac{p^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} r^2, \quad (3.19)$$

Os termos quadráticos em r provenientes da energia elástica e da expansão magnetoelástica podem ser reunidos em uma única contribuição,

$$\frac{\kappa}{2} r^2 + r^2 \mathbf{e}_j^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\kappa + 2\mathbf{e}_j^{(2)} \right) r^2. \quad (3.20)$$

Define-se, então, uma constante elástica efetiva dependente da fase/setor de spin,

$$K_j = \kappa + 2\mathbf{e}_j^{(2)} > 0. \quad (3.21)$$

A condição $K_j > 0$ assegura a estabilidade do potencial efetivo em cada setor de spin. Entretanto, essa condição, por si só, não garante a validade da expansão quadrática. Também é necessário que os deslocamentos relativos permaneçam suficientemente pequenos, hipótese cuja verificação será discutida posteriormente, quando forem introduzidas as médias térmicas do deslocamento. Observa-se que os coeficientes $\mathbf{e}_j^{(2)}$ provenientes da expansão magnetoelástica atuam como correções à rigidez vibracional do sistema, reproduzindo explicitamente o mecanismo

de renormalização da constante elástica, que já foi discutido na Seção 2.3.3. Com isso, o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\mathcal{H}_j = \frac{p^2}{2m} + \frac{K_j}{2}r^2 - \mathbf{e}_j^{(1)}r + \mathbf{e}_j^{(0)}, \quad (3.22)$$

Assim, os termos dependentes da coordenada relativa r podem ser reorganizados por meio do procedimento de completção de quadrados. Inicialmente, fatora-se o coeficiente quadrático,

$$\frac{K_j}{2}r^2 - \mathbf{e}_j^{(1)}r = \frac{K_j}{2} \left[r^2 - 2\frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j}r \right]. \quad (3.23)$$

Em seguida, utiliza-se a identidade algébrica

$$a^2 - 2ab = (a - b)^2 - b^2,$$

obtendo

$$\frac{K_j}{2} \left[r^2 - 2\frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j}r \right] = \frac{K_j}{2} \left[\left(r - \frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j} \right)^2 - \left(\frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j} \right)^2 \right]. \quad (3.24)$$

Portanto,

$$\frac{K_j}{2}r^2 - \mathbf{e}_j^{(1)}r = \frac{K_j}{2} \left(r - \frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j} \right)^2 - \frac{(\mathbf{e}_j^{(1)})^2}{2K_j}. \quad (3.25)$$

Introduzindo a coordenada relativa deslocada

$$\bar{r} = r - \frac{\mathbf{e}_j^{(1)}}{K_j}, \quad (3.26)$$

o potencial passa a ser descrito em torno da nova posição de equilíbrio, deslocada pelo acoplamento magnetoelástico.

Finalmente, chegamos à nova expressão do Hamiltoniano total, dada por:

$$\mathcal{H}_j = \frac{p^2}{2m} + \frac{K_j}{2}\bar{r}^2 + \mathbf{e}_j^{(0)} - \frac{(\mathbf{e}_j^{(1)})^2}{2K_j}. \quad (3.27)$$

Dessa forma, cada setor de spin j pode ser interpretado como um oscilador harmônico efetivo com constante elástica renormalizada K_j . Essa renormalização modifica a frequência vibracional associada a cada configuração magnética, fazendo com que diferentes estados de spin sejam acompanhados por diferentes espectros vibracionais. Essa característica constitui uma das principais consequências do acoplamento magnetoelástico presente no modelo.

Percebe-se, também, que o acoplamento magnetoelástico modifica o espectro do sistema de duas maneiras: por meio da correção estática $-\frac{(\mathbf{e}_j^{(1)})^2}{2K_j}$, que desloca os níveis magnéticos, e por meio da frequência ω_j , que passa a depender da configuração de spin.

Desse modo, define-se a energia magnética renormalizada

$$\epsilon_j = \mathbf{e}_j^{(0)} - \frac{(\mathbf{e}_j^{(1)})^2}{2K_j} \quad (3.28)$$

A quantidade ϵ_j representa a energia efetiva associada a cada setor de spin após a renormalização induzida pelo acoplamento magnetoelástico. Como ϵ_j depende explicitamente do índice j , diferentes configurações magnéticas passam a apresentar distintos deslocamentos de energia, modificando os intervalos entre os autoestados do sistema. Consequentemente, tanto as populações térmicas quanto as propriedades correlacionais passam a refletir a influência conjunta dos graus de liberdade magnéticos e vibracionais. Além disso, a dependência da frequência efetiva ω_j com o setor de spin evidencia que cada configuração magnética está associada a uma estrutura vibracional própria, caracterizando o acoplamento entre as dinâmicas de spin e de vibração no dímero.

3.3.2.1 Operadores bosônicos

Após a diagonalização da parte fonônica e a introdução da coordenada relativa deslocada $\bar{r}$, cada setor de spin j passa a ser descrito por um oscilador harmônico efetivo. A presença da correção quadrática modifica a rigidez vibracional do sistema. Desta forma, para um dado autoestado de Spin $|\phi_j\rangle$, o Hamiltoniano efetivo pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_j = \frac{p^2}{2m} + \frac{K_j}{2}\bar{r}^2 + \epsilon_j, \quad (3.29)$$

em que $K_j = \kappa + 2e_j^{(2)}$ é a constante elástica efetiva associada ao setor de spin j , e

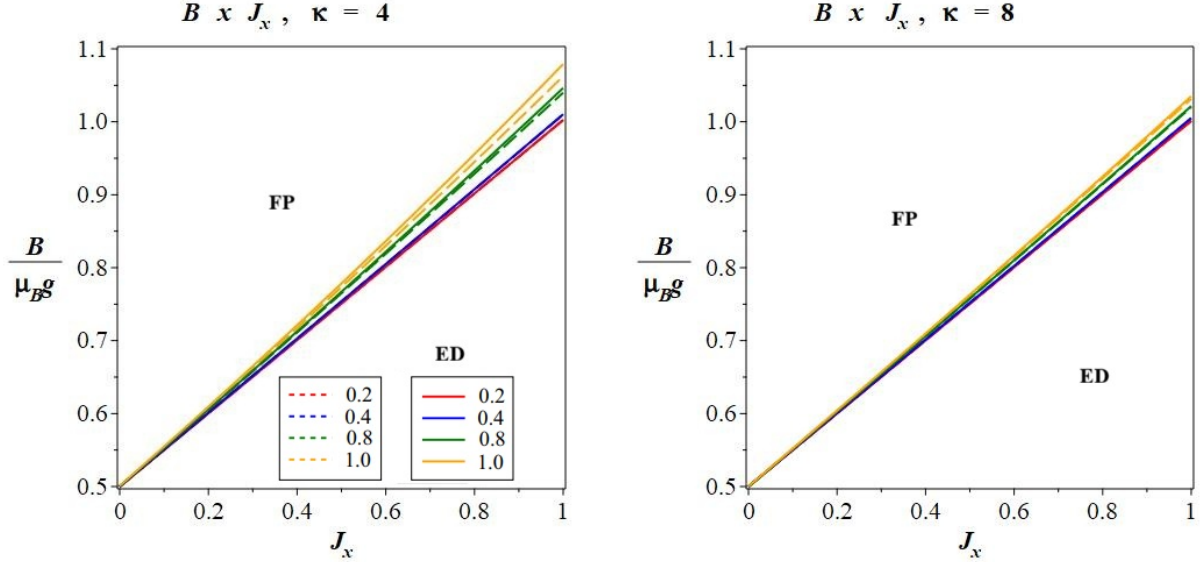
$$\epsilon_j = \epsilon_j^{(0)} - \frac{(e_j^{(1)})^2}{2K_j} \quad (3.30)$$

representa a energia efetiva associada ao setor de spin j após a incorporação dos efeitos do acoplamento magnetoelástico. Como consequência, as energias dos estados fundamentais tornam-se dependentes dos parâmetros magnetoelásticos do modelo, alterando as condições de estabilidade das diferentes fases magnéticas. Um exemplo desse efeito é apresentado na Figura 3.2, que mostra o diagrama de fases em temperatura nula para diferentes valores dos parâmetros κ e γ .

Observa-se que a inclusão das contribuições magnetoelásticas modifica a posição da fronteira entre a fase de dímero emaranhado (ED) e a fase totalmente polarizada (FP) tanto para $\kappa = 4$ como para $\kappa = 8$, evidenciando a influência do acoplamento entre os graus de liberdade magnéticos e vibracionais.

A condição $K_j > 0$ deve ser satisfeita para garantir que o potencial efetivo permaneça confinante, e que a aproximação harmônica seja fisicamente válida. A frequência vibracional a esse oscilador efetivo deixa de ser única para todo o sistema, e passa a depender do setor de

Figura 3.2 – Diagramas de fases em temperatura nula no plano $B/\mu_B g$ versus J_x , para $J_z = -1$, comparando duas constantes elásticas, $\kappa = 4$ e $\kappa = 8$, e valores de γ conforme a legenda, onde as linhas tracejadas indicam a contribuição magnetoelástica linear, e as contínuas incorporam as contribuições linear e quadrática.



Fonte: Autor.

spin, sendo dada pela equação 3.30. Dessa forma, o acoplamento magnetoelástico não apenas desloca a posição de equilíbrio do oscilador, mas também renormaliza a frequência vibracional. Esse ponto é essencial para a nova formulação, pois mostra que o grau de liberdade fonônico não contribui apenas como um fator multiplicativo comum, mas participa da redistribuição térmica dos estados do dímero. Como o Hamiltoniano efetivo possui exatamente a forma de um oscilador harmônico quântico, identifica-se a frequência vibracional efetiva associada ao setor de spin j como

$$\omega_j = \sqrt{\frac{K_j}{m}}. \quad (3.31)$$

Assim, para quantizar o modo vibracional a cada setor j , são introduzidos os operadores bosônicos b_j e $b_j^\dagger$ que representam, respectivamente, os operadores de aniquilação e criação de quanta vibracionais no oscilador efetivo correspondente ao setor de spin $|\phi_j\rangle$. Esses operadores satisfazem a relação de comutação bosônica já explicitada na equação 2.22. A coordenada relativa deslocada e o momento conjugado podem então ser escritos como

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_j}}(b_j + b_j^\dagger), \quad p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_j}{2}}(b_j^\dagger - b_j). \quad (3.32)$$

Essas expressões são escolhidas de modo que preservem a relação canônica entre a coordenada e momento, e permitam reescrever o Hamiltoniano vibracional na forma diagonal. Substituindo essas definições na parte fonônica efetiva,

$$H_{j,p} = \frac{p^2}{2m} + \frac{K_j}{2}\bar{r}^2, \quad (3.33)$$

obtém-se inicialmente

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar\omega_j}{4}(b_j^\dagger - b_j)^2, \quad (3.34)$$

e

$$\frac{K_j}{2}\bar{r}^2 = \frac{K_j}{2}\left[\frac{\hbar}{2mw_j}(b_j + b_j^\dagger)\right]. \quad (3.35)$$

onde fazendo $w^2 = \frac{K_j}{m}$, teremos:

$$\frac{K_j}{2}\bar{r}^2 = \frac{\hbar\omega_j}{4}(b_j + b_j^\dagger)^2. \quad (3.36)$$

Assim, o hamiltoniano se torna

$$\mathcal{H}_{j,p} = -\frac{\hbar\omega_j}{4}(b_j^\dagger - b_j)^2 + \frac{\hbar\omega_j}{4}(b_j + b_j^\dagger)^2. \quad (3.37)$$

Fazendo a expansão dos quadrados, e substituindo as expressões no Hamiltoniano, os termos b_j^2 e $(b_j^\dagger)^2$ se cancelam, onde o Hamiltoniano passa a se tornar:

$$\mathcal{H}_{j,p} = \frac{\hbar\omega_j}{2}(b_j^\dagger b_j + b_j b_j^\dagger), \quad (3.38)$$

forma na qual podemos nos utilizar da relação de comutação bosônica 2.22, o Hamiltoniano se torna:

$$\mathcal{H}_{j,p} = \frac{\hbar\omega_j}{2}(2b_j^\dagger b_j + 1). \quad (3.39)$$

A partir daí, definimos o operador número $\hat{n} = b_j^\dagger b_j$, obtém-se a forma diagonal do Hamiltoniano fonônico efetivo:

$$\mathcal{H}_{j,p} = \epsilon_j + \hbar\omega_j\left(\hat{n}_j + \frac{1}{2}\right). \quad (3.40)$$

Dessa forma, os autovalores do sistema magnetoelástico, conjugando o setores de spin e vibracional, são dados por:

$$E_{j,n} = \epsilon_j + \hbar\omega_j\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (3.41)$$

Com $j = 1, 2, 3, 4$, e $n = 0, 1, 2$, esse resultado ajusta uma configuração única do spin para uma única frequência vibracional ω_j , determinada pela rigidez efetiva K_j . Assim, o acomplamento magnetoelástico modifica tanto níveis magnéticos renormalizados ϵ_j quanto a contribuição vibracional associada a cada setor.

4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E PROPRIEDADES MAGNETOELÁSTICAS

Nesta seção são investigadas as propriedades térmicas, vibracionais e quânticas do dímero magnetoelástico a partir do espectro efetivo obtido na Seção 3. A função de partição é construída considerando explicitamente as frequências vibracionais dependentes do setor de spin, permitindo analisar a redistribuição térmica das populações, os deslocamentos magnetoelásticos, as flutuações vibracionais e as correlações quânticas do sistema.

4.1 Função de partição e operador densidade reduzido

Conforme discutido na Seção 2.4.2, a função de partição constitui a grandeza fundamental da descrição estatística no ensemble canônico. Nesta etapa, seu papel consiste em incorporar o espectro efetivo obtido na Seção 3, no qual cada setor de spin passa a estar associado a uma energia renormalizada ϵ_j e a uma frequência vibracional efetiva ω_j . Como essas quantidades dependem de forma explícita do setor de spin, a função de partição deixa de admitir uma separação entre contribuições puramente magnéticas e vibracionais, sendo construída diretamente a partir do espectro completo do Hamiltoniano efetivo.

No ensemble canônico, ela é definida como o traço da exponencial de Boltzmann sobre todos os estados acessíveis, sendo dada por:

$$Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta \mathcal{H}} \right), \quad (4.1)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ com k_B representando a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Após a diagonalização da parte magnetoelástica e da parte vibracional, os estados do sistema passam a ser rotulados por dois índices: o índice j , associado ao setor de spin $|\phi_j\rangle$, e o índice n , correspondente ao número quântico vibracional do oscilador efetivo associado àquele setor. Dessa forma, os estados próprios do Hamiltoniano total podem ser escritos como:

$$|\phi_j, n_j\rangle = |\phi_j\rangle \otimes |n_j\rangle. \quad (4.2)$$

Como o sistema encontra-se em equilíbrio térmico, sua descrição estatística é realizada por meio do operador densidade canônico. Utilizando a base completa formada pelos autoestados compostos $|\phi_j, n_j\rangle$, o operador densidade térmico total pode ser escrito como

$$\rho_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^{\infty} P_{j,n} |\phi_j, n_j\rangle \langle \phi_j, n_j|, \quad (4.3)$$

em que $P_{j,n}$ representa a probabilidade conjunta de ocupação do autoestado $|\phi_j\rangle$ e do nível vibracional $|n_j\rangle$. No ensemble canônico, essa probabilidade é dada por

$$P_{j,n} = \frac{e^{-\beta E_{j,n}}}{Z}, \quad (4.4)$$

onde $E_{j,n}$ corresponde ao espectro energético do Hamiltoniano efetivo. Recordando os resultados obtidos na Seção 3.3.2, os autovalores do Hamiltoniano efetivo podem ser escritos como:

$$E_{j,n} = \varepsilon_j + \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (4.5)$$

onde

$$\varepsilon_j = e_j^{(0)} - \frac{(e_j^{(1)})^2}{2K_j}, \quad (4.6)$$

e

$$\omega_j = \sqrt{\frac{K_j}{m}}, \quad (4.7)$$

com

$$K_j = \kappa + 2e_j^{(2)}. \quad (4.8)$$

Observa-se que a frequência vibracional deixa de ser única para todos os setores de spin. Assim, cada autoestado magnético passa a possuir sua própria frequência vibracional efetiva. Substituindo os autovalores na definição da função de partição, obtém-se:

$$Z = \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_{j,n}}. \quad (4.9)$$

Logo,

$$Z = \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^{\infty} e^{[-\beta(\varepsilon_j + \hbar\omega_j(n + \frac{1}{2}))]}. \quad (4.10)$$

Separando os termos dependentes de j daqueles dependentes de n , a expressão torna-se:

$$Z = \sum_{j=1}^4 e^{-\beta\varepsilon_j} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j(n + \frac{1}{2})}. \quad (4.11)$$

A soma sobre os níveis vibracionais corresponde à função de partição de um oscilador harmônico quântico com frequência ω_j . Assim,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j(n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega_j}\right)^n. \quad (4.12)$$

Como a série acima é geométrica, utiliza-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1, \quad (4.13)$$

com

$$x = e^{-\beta \hbar \omega_j}, \quad (4.14)$$

obtendo-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_j (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}}. \quad (4.15)$$

Multiplicando numerador e denominador por $e^{\beta \hbar \omega_j / 2}$, chega-se a:

$$\frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}}}. \quad (4.16)$$

Utilizando a identidade hiperbólica $2 \sinh(x) = e^x - e^{-x}$, a contribuição vibracional pode ser escrita como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_j (n + \frac{1}{2})} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (4.17)$$

Portanto, a função de partição total do dímero magnetoelástico assume a forma:

$$Z = \sum_{j=1}^4 \frac{e^{-\beta \epsilon_j}}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (4.18)$$

A equação 4.18 evidencia que cada setor de spin contribui para a função de partição por meio de sua energia renormalizada ϵ_j e de sua frequência vibracional efetiva ω_j . Como essas grandezas dependem explicitamente do setor de spin, conclui-se que, em geral, as frequências vibracionais associadas aos diferentes autoestados não coincidem.

Essa dependência impede que a contribuição vibracional seja fatorada da contribuição magnética na função de partição. Em consequência, cada setor de spin deve ser tratado individualmente, contribuindo de forma independente para a termodinâmica do sistema. Assim, a função de partição pode ser escrita como

$$Z = \sum_{j=1}^4 Z_j, \quad (4.19)$$

onde

$$Z_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (4.20)$$

A população térmica associada a cada setor de spin é então dada por:

$$p_j = \frac{Z_j}{Z} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{2Z \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (4.21)$$

Observa-se que as populações térmicas descritas pela equação 4.21 obedecem à distribuição de Boltzmann do ensemble canônico, refletindo a competição entre energia e temperatura na ocupação dos diferentes setores de spin (Reif, 2009; Pathria; Beale, 2011). No presente modelo, essa distribuição passa a depender simultaneamente das energias renormalizadas ε_j e das frequências vibracionais ω_j , constituindo o mecanismo microscópico responsável pelas propriedades discutidas nas seções seguintes. Em particular, deslocamento médio, flutuações vibracionais, concorrência térmica, Incerteza Quântica Local e Informação de Fisher passam a ser determinados pela redistribuição térmica dessas populações.

A probabilidade conjunta de ocupação do estado $|\phi_j, n_j\rangle$ pode ser escrita como:

$$P_{j,n} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\varepsilon_j + \hbar \omega_j(n + \frac{1}{2}))} \quad (4.22)$$

Somando-se sobre todos os níveis vibracionais, recupera-se a população efetiva do setor de spin:

$$p_j = \sum_{n=0}^{\infty} P_{j,n}. \quad (4.23)$$

A matriz densidade reduzida do setor magnético pode então ser construída traçando-se os graus de liberdade vibracionais:

$$\rho = \text{Tr}_{vib}(\rho_{tot}) = \sum_{j=1}^4 p_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j|. \quad (4.24)$$

Dessa forma, todas as propriedades térmicas e medidas de correlação quântica — como magnetização, suscetibilidade magnética, concorrência, LQU e Informação de Fisher — passam a depender diretamente das populações térmicas p_j , as quais incorporam simultaneamente os efeitos magnéticos e vibracionais induzidos pelo acoplamento magnetoelástico de segunda ordem.

4.2 Deslocamento magnetoelástico e redistribuição térmica

As populações térmicas obtidas a partir da função de partição permitem calcular de forma direta o deslocamento médio relativo entre os íons e as flutuações vibracionais do dímero. Essas

grandezas fornecem uma descrição microscópica da resposta magnetoelástica do sistema em equilíbrio térmico.

A média térmica do deslocamento relativo pode ser escrita na forma:

$$\langle r \rangle = \sum_{j=1}^4 p_j \frac{e_j^{(1)}}{K_j}, \quad (4.25)$$

onde p_j representa a população térmica associada ao setor de spin j , $e_j^{(1)}$ corresponde ao coeficiente linear da expansão magnetoelástica e K_j é a constante elástica efetiva do respectivo setor. Essa expressão mostra que o deslocamento médio não depende apenas da intensidade do acoplamento magnetoelástico, mas também da redistribuição térmica induzida pela temperatura e pelo campo magnético externo.

Fisicamente, o termo $e_j^{(1)}/K_j$ representa a posição de equilíbrio deslocada do oscilador efetivo associado ao setor de spin j . Dessa forma, diferentes configurações magnéticas tendem a favorecer diferentes deformações estruturais do dímero. Em consequência, o valor médio de $\langle r \rangle$ pode ser interpretado como uma média ponderada das deformações locais produzidas por cada setor de spin.

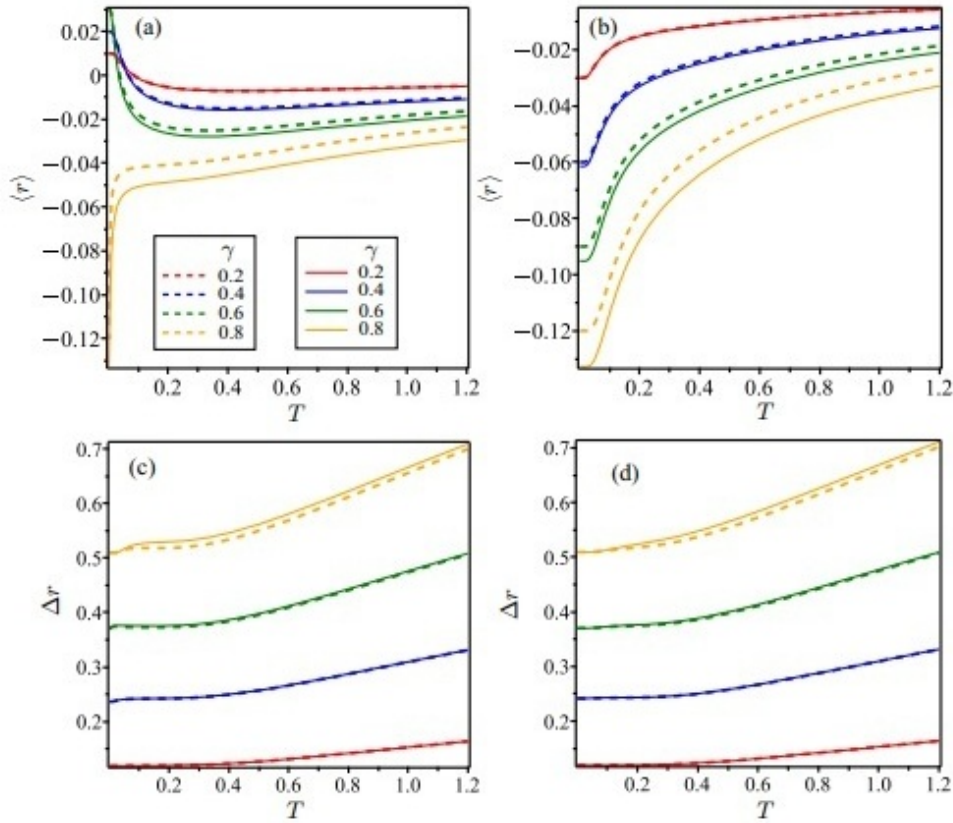
A análise do deslocamento térmico médio permite comparar a resposta estrutural do dímero nos regimes totalmente polarizado (FP) e de dímero emaranhado (ED), conforme apresentado na figura 3.2. Em baixas temperaturas, $\langle r \rangle$ é determinado predominantemente pelo setor de spin que constitui o estado fundamental. Com o aumento da temperatura, a ocupação térmica de estados excitados redistribui as populações entre os diferentes setores de spin, modificando progressivamente o deslocamento médio. Esse efeito é mais pronunciado no regime ED, devido à menor separação energética entre os estados concorrentes.

Além do deslocamento médio, também é importante analisar as flutuações térmicas associadas ao movimento relativo do dímero. Essas flutuações podem ser caracterizadas pelo desvio padrão da coordenada relativa:

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}. \quad (4.26)$$

A grandeza Δr mede a amplitude efetiva das oscilações vibracionais em torno da posição de equilíbrio. Em baixas temperaturas, essas flutuações são dominadas pelas contribuições quânticas do estado fundamental do oscilador harmônico efetivo, permanecendo finitas mesmo na ausência de excitações térmicas devido às flutuações de ponto zero.

Figura 4.1 – Deslocamento médio $\langle r \rangle$ e desvio padrão Δr em função da temperatura T , para $J_x = 1$ e $J_z = -1$, considerando diferentes valores de γ . Os painéis (a,c) correspondem a $B/\mu_B g = 1.1$, enquanto os painéis (b,d) correspondem a $B/\mu_B g = 0.9$. As curvas tracejadas correspondem à contribuição magnetoelástica linear, enquanto as curvas contínuas incluem também a correção quadrática.



Fonte: Autor.

O comportamento descrito pela equação 4.25 é ilustrado na Figura 4.1, que apresenta o deslocamento médio relativo do dímero em função dos parâmetros do modelo.

A resposta estrutural do sistema reflete a dependência das populações térmicas em relação às energias renormalizadas e às frequências vibracionais efetivas. À medida que a temperatura aumenta, a ativação de excitações vibracionais intensifica as oscilações do dímero e promove a redistribuição populacional entre os diferentes setores magnéticos, fazendo da temperatura um agente catalisador dos potenciais vibracionais.

A dependência explícita da frequência vibracional em relação ao setor de spin estabelece um acoplamento direto entre as propriedades magnéticas e vibracionais do dímero. Em consequência, o comportamento térmico do sistema deixa de ser determinado apenas pelo espectro magnético, passando também a refletir a renormalização dinâmica introduzida pelo acoplamento magnetoelástico.

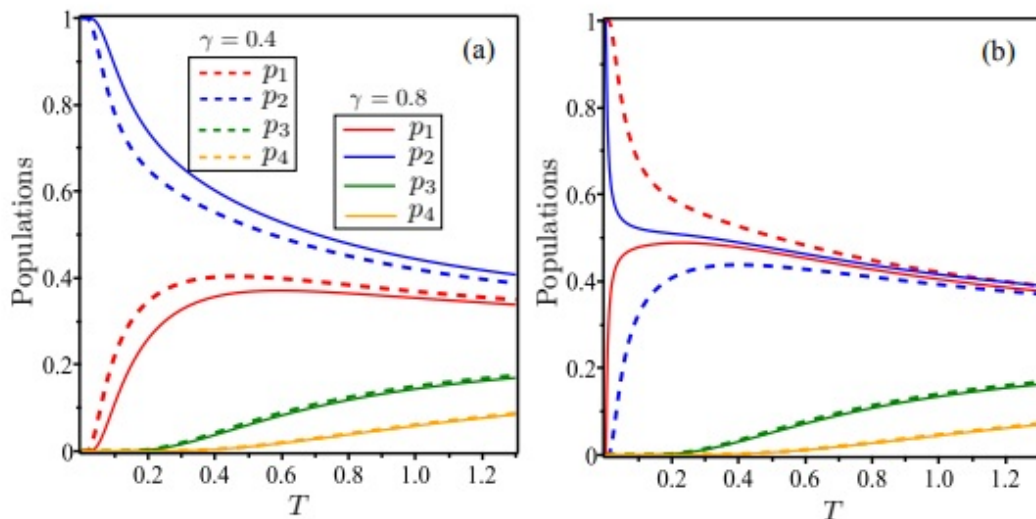
Além disso, flutuações vibracionais podem alterar significativamente a ocupação dos estados emaranhados. Como as energias renormalizadas ϵ_j dependem do deslocamento estático do dímero, o acoplamento magnetoelástico modifica os intervalos energéticos entre os autoestados.

Isso produz uma redistribuição térmica não trivial das populações, especialmente em regiões próximas à fronteira entre as fases ED e FP.

Em baixas temperaturas, a maior parte da população concentra-se no estado fundamental, enquanto o aumento da temperatura promove uma redistribuição progressiva entre os diferentes setores de spin. Esse efeito torna-se particularmente relevante nas proximidades da fronteira entre as fases ED e FP, onde pequenas variações dos parâmetros externos modificam significativamente as populações térmicas e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas e vibracionais do sistema.

Para tornar explícito esse mecanismo de redistribuição térmica, analisa-se o comportamento das populações p_j em função da temperatura. Essas populações são determinadas pelas energias renormalizadas ε_j e pelas frequências vibracionais efetivas ω_j , conforme a equação 4.21. A Figura 4.2 apresenta as populações dos quatro setores de spin em função da temperatura para dois valores representativos do campo magnético reduzido, localizados em lados opostos da fronteira entre as fases totalmente polarizada e dímero emaranhado. Em baixas temperaturas, as populações refletem diretamente a natureza do estado fundamental em cada regime. Para $B/\mu_B g = 1.1$, correspondente à região totalmente polarizada (FP), observa-se o predomínio de um único setor de spin, cuja população se aproxima da unidade quando $T \rightarrow 0$. Os demais estados permanecem praticamente desocupados nesse limite, evidenciando a maior separação energética entre o estado fundamental polarizado e os estados excitados.

Figura 4.2 – Populações térmicas p_j em função da temperatura T , para $J_z = -1$, $J_x = 1$ e $\kappa = 5$. As curvas tracejadas correspondem a $\gamma = 0.4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\gamma = 0.8$. Os painéis (a) e (b) representam, respectivamente, $B/\mu_B g = 1.1$ e $B/\mu_B g = 0.9$.



Fonte: Autor.

No regime de dímero emaranhado, representado por $B/\mu_B g = 0.9$, os níveis de menor energia encontram-se mais próximos. Como consequência, dois setores passam a apresentar populações significativas em uma faixa mais ampla de temperaturas, produzindo uma distribuição

mais equilibrada entre os estados acessíveis. Esse comportamento evidencia a maior competição energética característica da região ED.

À medida que a temperatura aumenta, as excitações térmicas passam a povoar progressivamente os níveis de maior energia, conduzindo a uma redistribuição suave das populações p_j . As diferenças entre as curvas obtidas para $\gamma = 0.4$ e $\gamma = 0.8$ mostram que o acoplamento magnetoelástico modifica os intervalos entre as energias renormalizadas ε_j e, conseqüentemente, altera a escala de temperatura na qual os estados excitados se tornam significativamente ocupados.

Esse efeito é particularmente relevante no regime ED, no qual os níveis competidores permanecem próximos em energia. Nessa região, pequenas modificações produzidas pelo acoplamento magnetoelástico podem alterar de forma perceptível a distribuição das populações, afetando diretamente a ocupação dos estados emaranhados e separáveis.

A análise das populações térmicas apresentada na Figura 4.2 evidencia que a redistribuição estatística induzida pelo acoplamento magnetoelástico constitui o mecanismo microscópico que conecta a renormalização do espectro às propriedades termodinâmicas e quânticas do dímero. Em baixas temperaturas, o comportamento do sistema é dominado pelo estado fundamental, enquanto o aumento da temperatura promove uma ocupação progressiva dos estados excitados, alterando a distribuição das populações entre os diferentes setores de spin. Como essas populações dependem simultaneamente das energias renormalizadas ε_j e das frequências vibracionais efetivas ω_j , elas passam a controlar diretamente a resposta magnetoelástica, as flutuações vibracionais, a concorrência, a Incerteza Quântica Local e a Informação de Fisher magnética, estabelecendo a ligação física entre a dinâmica vibracional e as propriedades quânticas que serão analisadas na seção seguinte.

4.2.1 Critério de validade da aproximação quadrática

A expansão da interação de troca até a segunda ordem pressupõe que os deslocamentos relativos permaneçam pequenos na escala determinada pelos parâmetros magnetoelásticos γ_α . Entretanto, como o oscilador associado a cada autoestado de spin apresenta uma posição de equilíbrio e uma frequência efetiva próprias, essa condição deve ser verificada separadamente nos diferentes setores termicamente ocupados.

No setor de spin j , a amplitude quadrática média condicional do deslocamento relativo, à temperatura T , é definida por

$$\langle r^2 \rangle_{j,T} = q_j^2 + \sigma_j^2(T), \quad (4.27)$$

em que

$$q_j = \frac{e_j^{(1)}}{K_j} \quad (4.28)$$

representa o deslocamento da posição de equilíbrio do oscilador associado ao setor j , enquanto

$$\sigma_j^2(T) = \frac{\hbar}{2m\omega_j} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \quad (4.29)$$

corresponde à variância térmica das flutuações vibracionais nesse setor. Portanto, $\langle r^2 \rangle_{j,T}$ incorpora simultaneamente o deslocamento da posição de equilíbrio e a largura das flutuações quânticas e térmicas do oscilador efetivo.

A validade da expansão magnetoelástica deve ser verificada em cada setor de spin que apresente população térmica apreciável. Para isso, define-se o parâmetro adimensional de controle

$$\eta(T) = \max_{j,\alpha} \left\{ |\gamma_\alpha| \sqrt{\langle r^2 \rangle_{j,T}} \right\}, \quad \alpha = x, z. \quad (4.30)$$

Substituindo a equação 4.27 na definição anterior, o parâmetro de controle pode ser escrito explicitamente como

$$\eta(T) = \max_{j,\alpha} \left\{ |\gamma_\alpha| \sqrt{q_j^2 + \sigma_j^2(T)} \right\}, \quad \alpha = x, z. \quad (4.31)$$

Essa forma explicita que o critério de validade da expansão deve considerar simultaneamente o deslocamento da posição de equilíbrio do oscilador, representado por q_j , e a amplitude das flutuações quânticas e térmicas, descrita por $\sigma_j(T)$. A maximização é realizada sobre os canais de troca $\alpha = x, z$ e sobre os setores de spin j termicamente relevantes, de modo que $\eta(T)$ caracterize a maior escala adimensional de deslocamento explorada pelo sistema. O uso de $|\gamma_\alpha|$ torna esse critério sensível à magnitude do acoplamento magnetoelástico, independentemente do sinal de γ_α .

A aproximação quadrática é autoconsistente quando

$$\eta(T) \ll 1 \quad \text{e} \quad K_j > 0, \quad (4.32)$$

para todos os setores termicamente relevantes.

As duas condições possuem significados complementares. A desigualdade $K_j > 0$ assegura que o potencial harmônico efetivo seja confinante e que a frequência $\omega_j = \sqrt{\frac{K_j}{m}}$ seja real. Por sua vez, a condição $\eta(T) \ll 1$ estabelece o regime de pequenos deslocamentos no qual o truncamento da expansão magnetoelástica em segunda ordem é autoconsistente. Nesse regime, espera-se que as contribuições de ordem superior em $\gamma_\alpha r$, não incluídas na aproximação quadrática, permaneçam menores que os termos retidos.

No limite clássico de altas temperaturas, a variância vibracional tende a

$$\sigma_j^2(T) \simeq \frac{k_B T}{K_j}, \quad (4.33)$$

de modo que uma condição necessária, específica de cada setor, pode ser expressa aproximadamente como

$$k_B T \ll \frac{K_j}{\gamma_\alpha^2}. \quad (4.34)$$

Essa condição constitui apenas um limite para as flutuações térmicas em cada setor de spin, não impondo restrições ao deslocamento da posição de equilíbrio q_j .

Consequentemente, o aumento de γ_α , a elevação da temperatura ou a aproximação de um setor com baixa rigidez efetiva podem conduzir o sistema para fora do domínio de validade da expansão quadrática. Os resultados apresentados neste trabalho devem, portanto, ser interpretados no domínio de validade da aproximação quadrática, delimitado pelas condições estabelecidas nas equações 4.32 e 4.34. Fora desse regime, particularmente para valores elevados de γ_α ou da temperatura, as contribuições de ordem superior podem deixar de ser desprezíveis, tornando necessária uma descrição além do truncamento em segunda ordem. As deduções completas das expressões para o deslocamento magnetoelástico médio e para as flutuações vibracionais encontram-se apresentadas no Apêndice A.

4.2.2 Limites da aproximação quadrática

A descrição desenvolvida neste trabalho baseia-se na expansão da interação de troca até a segunda ordem no deslocamento relativo, de modo que os termos cúbicos e de ordens superiores são desprezados. Caso contribuições anarmônicas se tornem relevantes, a energia livre dos diferentes setores de spin passa a receber correções perturbativas que, por meio da redistribuição das populações térmicas, podem afetar grandezas como a concorrência térmica, a Incerteza Quântica Local e a Informação de Fisher.

Enquanto o parâmetro de controle definido na equação 4.31 satisfizer $\eta(T) \ll 1$, o sistema permanece no regime de pequenos deslocamentos para o qual o truncamento da expansão em segunda ordem é autoconsistente. À medida que esse critério deixa de ser satisfeito, as contribuições de ordem superior podem tornar-se relevantes, exigindo sua inclusão explícita ou o emprego de abordagens autoconsistentes, como a Self-Consistent Harmonic Approximation (SCHA). Essas abordagens são capazes de incorporar a renormalização das flutuações vibracionais. Essas extensões, entretanto, encontram-se além do escopo deste trabalho.

Convém distinguir as correções anarmônicas associadas à coordenada vibracional de possíveis extensões do próprio Hamiltoniano de spin. Em materiais magnéticos reais, interações não-Heisenberg, como a troca biquadrática, podem produzir renormalizações adicionais da anisotropia magnética, das lacunas de excitação e da estabilidade térmica (Kartsev *et al.*, 2020). Essas contribuições não estão incluídas no Hamiltoniano mínimo adotado neste trabalho e constituem uma extensão distinta da inclusão de termos de ordem superior no deslocamento relativo.

Quando as correções anarmônicas deixam de ser perturbativamente pequenas, torna-se necessário substituir a descrição harmônica simples por métodos autoconsistentes. Nesse contexto, formulações quânticas da aproximação harmônica autoconsistente permitem incorporar

correções de ordem superior por meio de parâmetros de renormalização determinados pelas próprias flutuações quânticas e térmicas do sistema (Villela; Moura, 2025).

5 RESULTADOS

5.1 Correlações quânticas e resposta magnética

Nesta seção são investigadas as propriedades quânticas e magnéticas do dímero magneto-elástico a partir do operador densidade reduzido associado ao setor de spin. Como mostrado anteriormente, o acoplamento magnetoelástico modifica simultaneamente as energias efetivas ε_j e as frequências vibracionais ω_j , produzindo uma redistribuição térmica das populações dos autoestados. Essas populações passam então a controlar diretamente o comportamento das correlações quânticas e da resposta magnética do sistema.

Para a análise numérica apresentada nesta seção, adotam-se unidades reduzidas, tomando $J_x = 1$ como escala de energia do sistema. Dessa forma, as demais grandezas energéticas e a temperatura são expressas relativamente a essa escala, com $k_B = 1$. Adota-se também $g = 1$. Para o acoplamento magnetoelástico, considera-se $\gamma_x = \gamma_z \equiv \gamma$, de modo que a mesma dependência da interação de troca com o deslocamento é assumida para as componentes transversal e longitudinal. Assim, os diferentes valores de γ empregados nos resultados representam a intensidade do acoplamento magnetoelástico, sem introduzir uma anisotropia adicional entre γ_x e γ_z .

5.1.1 Operador densidade reduzido

A partir do espectro efetivo obtido anteriormente,

$$E_{j,n} = \varepsilon_j + \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.1)$$

o operador densidade térmico do sistema completo pode ser escrito como

$$\rho_{tot} = \frac{1}{Z} \sum_{j,n} e^{-\beta E_{j,n}} |\phi_{j,n}\rangle \langle \phi_{j,n}|. \quad (5.2)$$

Realizando o traço parcial sobre os graus de liberdade vibracionais, obtém-se o operador densidade reduzido:

$$\rho = Tr_{vib}(\rho_{tot}). \quad (5.3)$$

Utilizando explicitamente os autoestados do Hamiltoniano definidos em 3.8, a matriz densidade reduzida assume forma bloco-diagonal na base natural

$$\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}. \quad (5.4)$$

Dessa forma,

$$\rho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{p_2 + p_3}{2} & \frac{p_2 - p_3}{2} & 0 \\ 0 & \frac{p_2 - p_3}{2} & \frac{p_2 + p_3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_4 \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

onde as populações térmicas são dadas por

$$p_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{2Z \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (5.6)$$

Essa estrutura mostra que as propriedades quânticas do dímero dependem diretamente da distribuição térmica das populações p_j . Como essas populações são determinadas pelas energias efetivas ε_j e pelas frequências vibracionais renormalizadas ω_j , os efeitos do acoplamento magnetoelástico são incorporados à matriz densidade reduzida e, conseqüentemente, aos observáveis quânticos que são derivados a partir dela.

5.1.2 Concorrência térmica

Para a matriz densidade obtida na Seção 5.1.1, a concorrência térmica pode ser escrita como

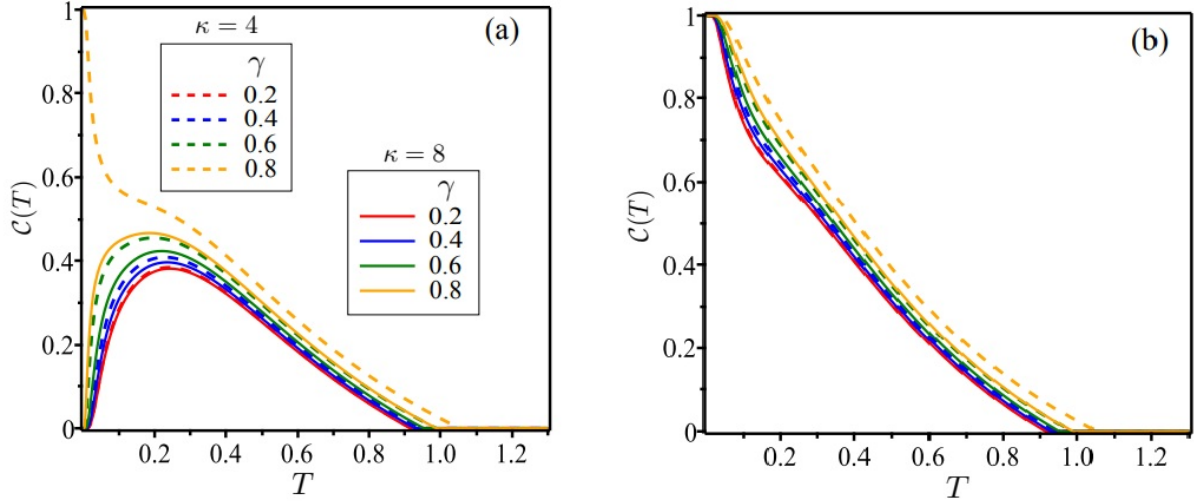
$$C = \max \{0, |p_2 - p_3| - 2\sqrt{p_1 p_4}\}, \quad (5.7)$$

onde as populações térmicas p_j foram definidas na Seção 4.

Essa expressão mostra que o emaranhamento térmico é governado pela competição entre o desequilíbrio populacional dos estados emaranhados $|\phi_2\rangle$ e $|\phi_3\rangle$ e a ocupação térmica dos setores separáveis $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_4\rangle$.

Como mostrado na Figura 5.1, os dois valores de campo magnético produzem comportamentos térmicos qualitativamente distintos, pois correspondem a lados opostos da fronteira entre os regimes FP e ED. No painel (a), para $B/\mu_B g = 1.1$, o sistema encontra-se no lado totalmente polarizado (FP) da fronteira. Em baixas temperaturas, a ocupação predominante de um setor polarizado favorece um estado separável, resultando em concorrência nula ou reduzida. Com o aumento de T , estados excitados associados ao setor emaranhado passam a ser termicamente populados. Essa redistribuição pode aumentar de forma temporária o peso relativo dos estados $|\phi_2\rangle$ e $|\phi_3\rangle$ na matriz densidade, fazendo surgir concorrência térmica. Conseqüentemente, $C(T)$ cresce, atinge um máximo em uma temperatura intermediária e, posteriormente, decresce quando a mistura térmica entre os diferentes setores se torna suficientemente intensa para destruir o emaranhamento.

Figura 5.1 – Concorrência $C(T)$ como uma função da temperatura T , para $J_z = -1$, e diferentes valores de γ . Curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 0.4$, e curvas contínuas correspondem a $\kappa = 0.8$. Os gráficos (a) e (b) mostram as fases FP e ED, respectivamente, com valores de campo reduzido iguais a $\frac{B}{\mu_B g} = 1.1$ e $\frac{B}{\mu_B g} = 0.9$, respectivamente.



(a) $B/\mu_B g = 1.1$, regime FP.

(b) $B/\mu_B g = 0.9$, regime ED.

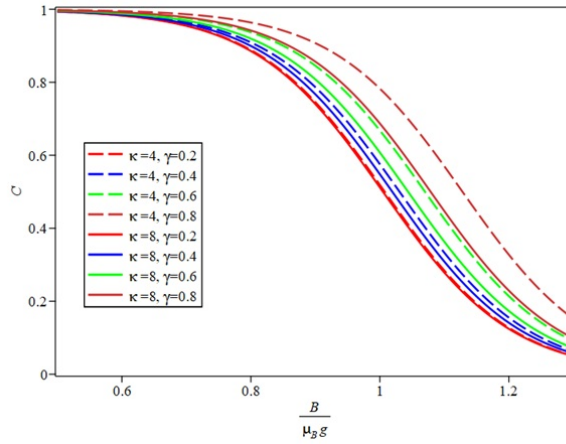
Fonte: Autor.

Observa-se ainda no painel (a) uma dependência mais pronunciada em relação aos parâmetros magnetoelásticos γ e κ . Isso ocorre porque, próximo à fronteira FP–ED, pequenas modificações das energias efetivas ε_j e das frequências vibracionais ω_j alteram a competição entre os setores de spin e, conseqüentemente, a redistribuição das populações p_j . Assim, as diferentes curvas apresentam variações tanto na intensidade máxima da concorrência quanto na faixa de temperatura em que ela permanece diferente de zero.

No painel (b), para $B/\mu_B g = 0.9$, o sistema encontra-se no regime de dímero emaranhado (ED). Nesse caso, o estado fundamental já favorece o setor emaranhado e, por isso, $C(T)$ apresenta valores elevados no limite de baixas temperaturas. O aumento de T promove de forma progressiva a ocupação dos demais setores, aumentando a mistura térmica e reduzindo o emaranhamento. Dessa forma, destoando do painel (a), não é necessária uma ativação térmica inicial do setor emaranhado: a concorrência decresce predominantemente de forma progressiva até desaparecer.

A diferença fundamental entre os dois painéis decorre, portanto, da natureza do estado fundamental em cada lado da fronteira FP–ED. No regime FP, a temperatura pode inicialmente favorecer o emaranhamento por meio da população térmica de estados emaranhados; no regime ED, o emaranhamento já está presente no estado fundamental e o principal efeito da temperatura é sua degradação. Em ambos os casos, o acoplamento magnetoelástico modifica esse comportamento por meio da renormalização de ε_j e ω_j , que determina a distribuição térmica das populações p_j .

Figura 5.2 – Concorrência térmica C em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ , e $T = 0.1$. As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$.



Fonte: Autor.

A dependência da concorrência com o campo magnético, para uma temperatura fixa em $T = 0.1$, é apresentada na Figura 5.2. Observa-se que, para campos reduzidos, o sistema permanece fortemente emaranhado, apresentando valores de concorrência próximos da unidade. Entretanto, à medida que o campo magnético aumenta, ocorre uma redução progressiva de C , indicando que o campo externo favorece a ocupação dos estados polarizados $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_4\rangle$ em detrimento dos estados emaranhados $|\phi_2\rangle$ e $|\phi_3\rangle$.

A queda mais acentuada da concorrência ocorre na região $B/\mu_B g \approx 1$, coincidindo com a região de competição entre os setores emaranhado e polarizado. Nessa faixa de campo, pequenas variações em B produzem mudanças significativas nas populações térmicas, resultando em uma rápida diminuição do emaranhamento.

Além disso, observa-se que o aumento do parâmetro magnetoelástico γ desloca a região de decaimento da concorrência para campos mais elevados, evidenciando que o acoplamento magnetoelástico modifica os gaps energéticos efetivos e controla a estabilidade do regime de dímero emaranhado.

5.1.3 Incerteza Quântica Local

A Incerteza Quântica Local (LQU) foi calculada a partir da matriz densidade térmica obtida na Seção 5.1.1, utilizando as expressões apresentadas na Seção 2.5.3. Diferente da concorrência, que quantifica especificamente o emaranhamento bipartido, a LQU é sensível a uma classe mais ampla de correlações quânticas, associadas à incompatibilidade do estado com determinadas medidas locais. Dessa forma, a LQU pode permanecer diferente de zero mesmo em regiões nas quais a concorrência se anula, indicando a persistência de correlações quânticas não clássicas para além do emaranhamento. Nesta seção, nosso interesse concentra-se, portanto, em verificar como essas correlações respondem aos parâmetros do modelo, em particular ao campo magnético, à temperatura e ao acoplamento magnetoelástico.

Como o operador densidade reduzido permanece diagonal nos autoestados $|\phi_j\rangle$, a matriz

$$\sqrt{\rho} = \sum_{j=1}^4 \sqrt{p_j} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \quad (5.8)$$

pode ser obtida analiticamente.

Utilizando explicitamente a forma bloco-diagonal da matriz densidade, obtém-se

$$W = \begin{pmatrix} W_x & 0 & 0 \\ 0 & W_x & 0 \\ 0 & 0 & W_z \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

com coeficientes dados por

$$W_x = (\sqrt{p_1} + \sqrt{p_4})(\sqrt{p_2} + \sqrt{p_3}), \quad (5.10)$$

e

$$W_z = p_1 + p_4 + 2\sqrt{p_2 p_3}. \quad (5.11)$$

Dessa forma, a LQU reduz-se à expressão simples

$$\mathcal{U}_1 = 1 - \max(W_x, W_z). \quad (5.12)$$

A dependência da LQU com as populações térmicas evidencia que essa grandeza é controlada diretamente pela redistribuição térmica produzida pelo espectro magnetoelástico.

Diferentemente da concorrência, a LQU pode permanecer diferente de zero mesmo em regiões nas quais o emaranhamento bipartido desaparece, de modo que

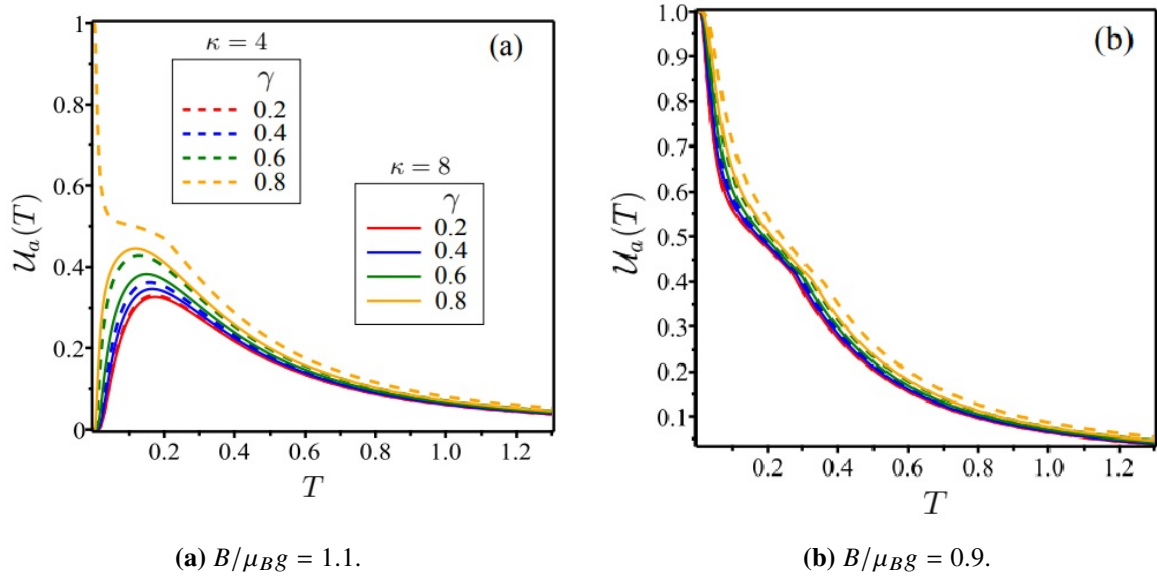
$$C = 0, \quad U_1 > 0. \quad (5.13)$$

Essa condição indica que, embora o estado térmico não apresente emaranhamento detectável pela concorrência, ainda podem persistir correlações quânticas não clássicas sensíveis a medidas locais.

Essa diferença decorre do fato de que a concorrência e a LQU dependem de combinações distintas das populações térmicas. Enquanto a concorrência é determinada, neste modelo, pela competição entre o termo $|p_2 - p_3|$ e a contribuição $2\sqrt{p_1 p_4}$, a LQU depende dos autovalores da matriz W , que envolvem combinações como $\sqrt{p_1 p_4}$, $\sqrt{p_2 p_3}$ e as próprias populações p_j . Consequentemente, a condição que leva a $C = 0$ não implica, necessariamente, o desaparecimento da LQU. Esse comportamento é ilustrado na Figura 5.3. No painel (a), para $B/\mu_B g = 1.1$, a LQU inicialmente aumenta com a temperatura e, posteriormente, decresce, evidenciando a persistência de correlações quânticas mesmo em regiões nas quais a concorrência já se anula. No painel (b), para $B/\mu_B g = 0.9$, a LQU parte de valores elevados e decresce com o aumento da temperatura devido à progressiva mistura térmica dos setores de spin. A mudança de inclinação observada em temperaturas intermediárias está associada à dependência distinta de W_x e W_z com

as populações térmicas. Em temperaturas mais elevadas, a crescente mistura térmica reduz as correlações quânticas locais, fazendo com que U_1 tenda progressivamente a zero.

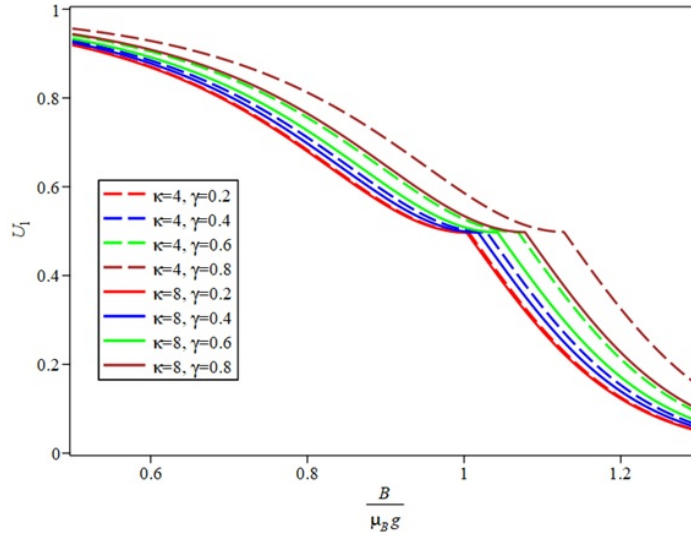
Figura 5.3 – Incerteza quântica local como uma função da temperatura T , para $J_z = -1$, e diferentes valores de γ . Curvas pontilhadas correspondem a $\kappa = 0.4$, e curvas contínuas correspondem a $\kappa = 0.8$. Os gráficos (a) e (b) mostram uma razão $\frac{B}{\mu_B g} = 1.1$ e $\frac{B}{\mu_B g} = 0.9$, respectivamente.



Fonte: Autor.

Já a Figura 5.4 apresenta o comportamento da Incerteza Quântica Local em função do campo magnético. De maneira semelhante à concorrência, a LQU diminui com o aumento de B , indicando a redução das correlações quânticas à medida que o sistema se aproxima do regime totalmente polarizado. A região de queda mais acentuada corresponde à faixa de competição entre os setores de spin favorecidos pela interação de troca e aqueles progressivamente estabilizados pelo campo magnético. Nessa região, a redistribuição das populações térmicas modifica as combinações que determinam W_x e W_z , produzindo a variação mais pronunciada da LQU observada nas curvas.

Figura 5.4 – Incerteza Quântica Local U_1 em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$.



Fonte: Autor.

Entretanto, observa-se que a diminuição da LQU ocorre de forma mais lenta que a concorrência, permanecendo diferente de zero mesmo em regiões nas quais o emaranhamento já se encontra fortemente suprimido. Esse resultado evidencia a persistência de correlações quânticas não clássicas além do emaranhamento bipartido.

Nota-se ainda uma região de variação mais lenta da LQU em torno de $B/\mu_B g \simeq 1$, situada próxima à faixa de competição entre os regimes ED e FP. Nessa região, a competição entre diferentes setores de spin e a correspondente redistribuição das populações térmicas fazem com que as combinações que determinam W_x e W_z variem de forma compensada, reduzindo temporariamente a sensibilidade da LQU ao campo magnético. Como consequência, observa-se o comportamento aproximadamente plano de U_1 nessa faixa de campo.

Finalmente, o deslocamento das curvas para maiores valores de campo à medida que γ aumenta evidencia novamente o papel do acoplamento magnetoelástico na renormalização do espectro energético e no controle das correlações quânticas do sistema.

5.1.4 Informação de Fisher magnética

A Informação de Fisher magnética será utilizada aqui para avaliar a sensibilidade do dímero frente a pequenas variações do campo magnético externo. Como o formalismo geral dessa grandeza já foi apresentado na Seção 2.5.4, agora considera-se diretamente sua aplicação ao modelo magnetoelástico, enfatizando a forma como as populações térmicas e os níveis de energia renormalizados são influenciados por variações infinitesimais do campo magnético externo, quantificando assim a sensibilidade do sistema ao campo.

Como os autoestados do operador densidade reduzido não dependem explicitamente do campo magnético, a informação de Fisher reduz-se à forma clássica associada às populações

térmicas:

$$F_B = \sum_{j=1}^4 \frac{1}{p_j} \left(\frac{\partial p_j}{\partial B} \right)^2. \quad (5.14)$$

As populações térmicas são dadas por

$$p_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j(B)}}{2Z \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}, \quad (5.15)$$

onde a dependência com o campo magnético ocorre através das energias de spin $\varepsilon_j(B)$, enquanto as frequências vibracionais ω_j não dependem do campo.

Tomando explicitamente a derivada de p_j em relação ao campo magnético, obtém-se

$$\frac{\partial p_j}{\partial B} = -\beta p_j \left[\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial B} - \left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial B} \right\rangle \right], \quad (5.16)$$

onde

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial B} \right\rangle = \sum_{k=1}^4 p_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial B}. \quad (5.17)$$

Substituindo essa expressão na definição da informação de Fisher, obtém-se

$$F_B = \beta^2 [\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2], \quad (5.18)$$

onde

$$m_j = -\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial B} \quad (5.19)$$

representa o momento magnético associado ao estado $|\phi_j\rangle$.

Em geral, a Informação de Fisher Quântica pode conter contribuições associadas tanto à variação dos autovalores quanto à variação dos autovetores do operador densidade em relação ao parâmetro estimado. No presente modelo, entretanto, o campo magnético B modifica as energias e, conseqüentemente, as populações térmicas p_j , mas não introduz dependência explícita de B nos autovetores $|\phi_j\rangle$. Dessa forma, a contribuição associada à variação dos autovetores é nula e a Informação de Fisher Quântica para a estimação de B reduz-se à contribuição proveniente das populações térmicas. Como os estados vibracionais condicionais também permanecem independentes do campo, a Informação de Fisher obtida nas Equações 5.14 e 5.19 coincide com a Informação de Fisher Quântica do estado de Gibbs spin-vibracional. Conseqüentemente, essa grandeza estabelece o limite fundamental para a precisão na estimação do campo magnético, dado por

$$\delta B \geq \frac{1}{\sqrt{\nu F_B}}, \quad (5.20)$$

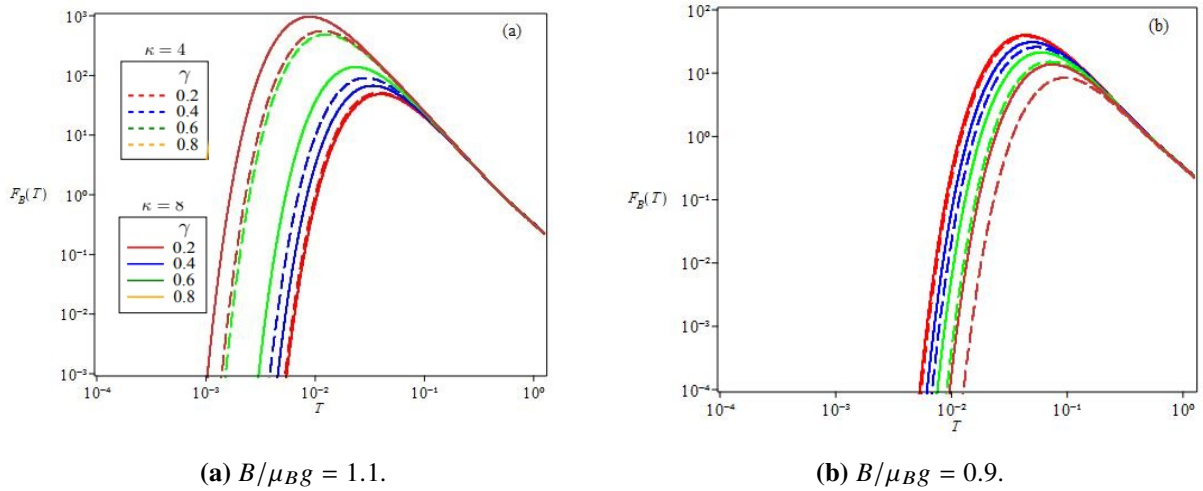
onde ν representa o número de medições independentes.

Da equação 5.18 observa-se que a Informação de Fisher é proporcional à variância da magnetização. Assim, F_B está diretamente relacionada às flutuações térmicas do momento

magnético, expressas pela variância $\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$, quantificando a sensibilidade do estado térmico a pequenas variações do campo magnético. Desta forma, a desigualdade de Cramér–Rao estabelece o limite fundamental de precisão na estimação do campo magnético, mostrando que valores elevados de F_B correspondem a maior sensibilidade do sistema a pequenas variações de B .

A Figura 5.5 ilustra esse comportamento para diferentes valores do acoplamento magnetoelástico, evidenciando como a redistribuição das populações térmicas modifica a resposta magnética do dímero.

Figura 5.5 – Informação de Fisher magnética $F_B(T)$ em função da temperatura T , para $J_z = -1$, $J_x = 1$ e diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$. Os painéis (a) e (b) mostram, respectivamente, os regimes $B/\mu_B g = 1.1$ e $B/\mu_B g = 0.9$.



Fonte: Autor.

Fisicamente, valores elevados de F_B indicam que pequenas perturbações em B produzem redistribuições significativas das populações térmicas p_j . Esse comportamento torna-se particularmente relevante em regiões próximas às fronteiras entre diferentes fases magnéticas, onde os gaps energéticos efetivos tornam-se reduzidos e múltiplos autoestados passam a contribuir simultaneamente para a função de partição. Como consequência, as flutuações térmicas da magnetização são amplificadas, produzindo picos pronunciados na informação de Fisher.

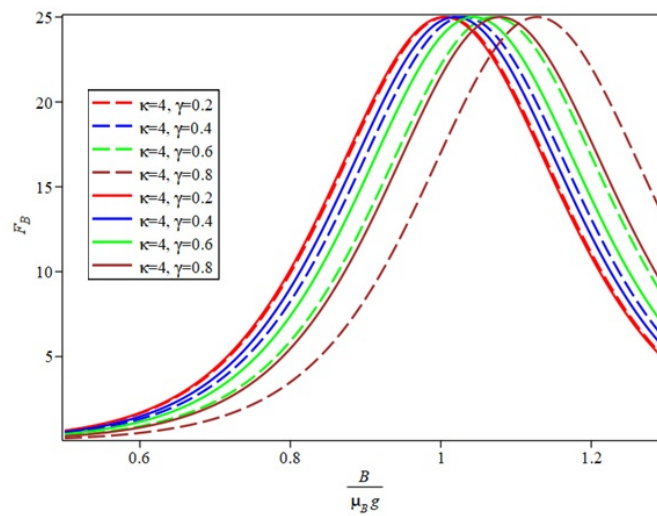
No modelo magnetoelástico considerado, as correções quadráticas modificam os gaps energéticos efetivos e alteram diretamente as populações térmicas, produzindo mudanças significativas na sensibilidade magnética do sistema. Além disso, como o acoplamento spin-fônon afeta simultaneamente as energias renormalizadas ε_j e as frequências vibracionais ω_j , a redistribuição térmica das populações passa a depender de forma explícita das vibrações internas do dímero.

Esse resultado evidencia que os graus de liberdade vibracionais exercem papel fundamental na resposta magnética do sistema. A interação magnetoelástica não apenas modifica o espectro

energético efetivo, mas também controla a intensidade das flutuações térmicas através da competição entre os diferentes setores termicamente povoados p_j .

Já a dependência da informação de Fisher com o campo magnético é apresentada na Figura 5.6. Diferentemente da concorrência e da LQU, a informação de Fisher exibe máximos pronunciados nas proximidades de $B/\mu_B g \approx 1$.

Figura 5.6 – Informação de Fisher magnética F_B em função do campo magnético reduzido $B/\mu_B g$, para diferentes valores de γ . As curvas tracejadas correspondem a $\kappa = 4$, enquanto as curvas contínuas correspondem a $\kappa = 8$. A região dos máximos, próxima a $B/\mu_B g \approx 1$, está associada à faixa de transição entre os regimes ED e FP, na qual a redistribuição das populações térmicas torna o sistema particularmente sensível a pequenas variações do campo magnético.



Fonte: Autor.

Esses picos indicam regiões nas quais pequenas variações do campo magnético produzem grandes modificações nas populações térmicas, resultando em fortes flutuações da magnetização. Portanto, os máximos de F_B identificam regiões de elevada sensibilidade magnética e podem ser interpretados como assinaturas das transições entre os diferentes regimes magnéticos do sistema.

Observa-se ainda que o aumento de γ desloca os máximos de F_B para campos mais elevados, evidenciando que a renormalização magnetoelástica do espectro energético controla diretamente a posição das regiões de maior sensibilidade.

A comparação entre as Figuras 5.2, 5.4 e 5.6 evidencia respostas complementares à redistribuição das populações térmicas induzida pela renormalização magnetoelástica do espectro. A concorrência caracteriza especificamente o emaranhamento bipartido, enquanto a LQU permite identificar correlações quânticas não clássicas que podem persistir mesmo após o desaparecimento do emaranhamento. Por sua vez, a Informação de Fisher magnética quantifica a sensibilidade do estado térmico a pequenas variações do campo magnético, apresentando máximos na região de maior competição entre os setores de spin. Assim, embora as três grandezas sejam determinadas pela mesma distribuição térmica subjacente, elas evidenciam aspectos físicos distintos do sistema.

6 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi desenvolvido um modelo teórico para investigar os efeitos do acoplamento magnetoelástico de segunda ordem sobre as propriedades estruturais, térmicas e quânticas de um dímero XXZ de Heisenberg de spin $1/2$. Ao incorporar explicitamente a dependência da interação de troca com o deslocamento vibracional relativo entre os spins, foi possível estabelecer um formalismo unificado que relaciona a dinâmica vibracional do sistema às suas propriedades magnéticas e de informação quântica.

A principal contribuição deste trabalho consiste em demonstrar que o acoplamento magnetoelástico atua como um mecanismo microscópico de controle das propriedades físicas do dímero. Em vez de representar apenas uma pequena correção aos níveis de energia, a interação entre os graus de liberdade vibracionais e magnéticos modifica simultaneamente o espectro energético, as frequências vibracionais efetivas e a distribuição térmica das populações. Como consequência, observáveis aparentemente distintos, como magnetização, diagrama de fases, concorrência térmica, Incerteza Quântica Local e Informação de Fisher magnética, passam a ser compreendidos como diferentes manifestações de dois mecanismos físicos: a renormalização magnetoelástica do espectro e a consequente redistribuição das populações térmicas entre os setores de spin.

Sob essa perspectiva, o formalismo desenvolvido permitiu interpretar de maneira integrada os resultados obtidos ao longo da dissertação. Os deslocamentos observados nas fronteiras entre as fases ED e FP decorrem diretamente da renormalização do espectro provocada pelo acoplamento magnetoelástico. Da mesma forma, as modificações nas propriedades estruturais, expressas pelo deslocamento médio relativo e pelas flutuações vibracionais, refletem a dependência entre o potencial vibracional efetivo e a configuração magnética ocupada pelo sistema. Essa interpretação fornece uma descrição física unificada para os fenômenos observados, em vez de tratá-los como resultados independentes.

No contexto das correlações quânticas, os resultados evidenciam que o emaranhamento bipartido permanece uma ferramenta eficiente para caracterizar mudanças na estrutura do estado fundamental, embora sua existência seja limitada pelos efeitos da mistura térmica. Por outro lado, a análise da Incerteza Quântica Local mostrou que correlações quânticas não clássicas persistem mesmo em regiões nas quais a concorrência se anula completamente, demonstrando que diferentes quantificadores capturam aspectos complementares das correlações presentes no sistema.

A Informação de Fisher magnética, por sua vez, revelou elevada sensibilidade nas proximidades das fronteiras de fase, indicando que regiões de intensa redistribuição populacional também correspondem às regiões de maior resposta magnética do sistema. Em conjunto, a concorrência, a Incerteza Quântica Local e a Informação de Fisher fornecem uma caracterização abrangente e complementar das propriedades quânticas e magnéticas do dímero magnetoelástico.

Outro aspecto relevante desta dissertação é a interpretação física proposta para os resultados. Ao longo do trabalho, verificou-se que os diferentes observáveis podem ser compreendidos dentro de uma mesma lógica: o acoplamento magnetoelástico modifica o espectro energético; o espectro renormalizado altera a ocupação térmica dos autoestados; e essa redistribuição das populações controla simultaneamente as propriedades estruturais, magnéticas e quânticas do sistema. Essa interpretação oferece uma visão mais integrada da dinâmica magnetoelástica e constitui uma das principais contribuições conceituais deste estudo.

Entretanto, algumas limitações do modelo devem ser ressaltadas. A expansão magnetoelástica até segunda ordem é válida no regime de pequenos deslocamentos, condicionado pelo critério de autoconsistência $\eta(T) \ll 1$ e pela estabilidade dos potenciais efetivos, $K_j > 0$, para os setores termicamente relevantes. Fora desse regime, contribuições de ordens superiores no deslocamento podem tornar-se relevantes e exigir uma descrição além da aproximação quadrática. Além disso, o modelo considera um dímero magnético isolado e não incorpora explicitamente efeitos coletivos, desordem, dissipação ou interações de longo alcance, que podem modificar o comportamento de sistemas magnéticos reais. Essas limitações, contudo, não reduzem o potencial do formalismo desenvolvido. Ao contrário, indicam diversas possibilidades para sua extensão. Entre as perspectivas mais imediatas, destacam-se a aplicação do modelo a cadeias quânticas e redes de dímeros magneticamente acoplados, a inclusão de mecanismos dissipativos e de desordem estrutural, bem como a investigação de materiais magnetoelásticos reais nos quais o acoplamento entre vibrações e spins desempenha papel relevante.

Também se mostram promissoras extensões envolvendo termos magnetoelásticos de ordem superior, sistemas fora do equilíbrio térmico, modelos de maior dimensionalidade e a análise da dinâmica temporal das correlações quânticas. Essas abordagens permitiriam investigar de que maneira os efeitos magnetoelásticos se manifestam em sistemas coletivos e em regimes nos quais a descrição de equilíbrio deixa de ser suficiente.

Do ponto de vista experimental, uma etapa importante consiste em relacionar os parâmetros efetivos do modelo com grandezas mensuráveis em compostos magnéticos reais. A comparação com materiais contendo dímeros de spin, sistemas moleculares magnéticos e estruturas de baixa dimensionalidade pode permitir avaliar em que medida as renormalizações previstas pelo formalismo podem ser detectadas por meio de medidas de magnetização, suscetibilidade, espectroscopia ou resposta térmica.

Do ponto de vista das aplicações, os resultados sugerem que sistemas magnetoelásticos podem constituir plataformas relevantes tanto para estudos fundamentais quanto para tecnologias quânticas. A coexistência entre elevada sensibilidade magnética, persistência de correlações quânticas e possibilidade de controle por parâmetros estruturais aponta para potenciais aplicações em protocolos de metrologia quântica, sensoriamento de campos magnéticos e processamento de informação quântica baseado em materiais magnéticos de baixa dimensionalidade.

Nesse sentido, a Informação de Fisher magnética assume papel particularmente relevante, uma vez que permite identificar as regiões do espaço de parâmetros nas quais o sistema apresenta

maior sensibilidade às variações do campo externo. A proximidade entre essas regiões e as fronteiras entre setores emaranhados e polarizados sugere que o controle magnetoelástico pode ser explorado para ajustar a resposta do sistema e otimizar sua utilização em protocolos de estimação e detecção.

Por fim, espera-se que esta dissertação contribua para uma compreensão mais ampla da interação entre graus de liberdade vibracionais e magnéticos em sistemas quânticos de baixa dimensionalidade. Mais do que caracterizar um modelo específico, o trabalho evidencia que o acoplamento magnetoelástico pode ser explorado como um mecanismo físico de controle das propriedades quânticas da matéria, estabelecendo uma conexão entre estrutura, termodinâmica, magnetismo e informação quântica que poderá servir de base para futuras investigações teóricas e experimentais.

REFERÊNCIAS

- AMICO, L. *et al.* Entanglement in many-body systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, p. 517–576, 2008.
- ARMSTRONG, W. D. The magnetization and magnetostriction of $\text{tb}_{0.3}\text{dy}_{0.7}\text{fe}_{1.9}$ fiber actuated epoxy matrix composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 47, p. 47, 1997.
- ARNESEN, M. C.; BOSE, S.; VEDRAL, V. Natural thermal and magnetic entanglement in the 1d heisenberg model. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 017901, 2001.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- BETTLER, S. *et al.* Sign switching of dimer correlations in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ under hydrostatic pressure. **Physical Review Research**, v. 2, p. 012010(R), 2020.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- BOUBCHEUR, E.; MASSIMINO, P.; DIEP, H. T. Effect of magnetoelastic interactions in a two-dimensional ising spin system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 223, p. 163, 2001.
- BRAUNSTEIN, S. L.; CAVES, C. M. Statistical distance and the geometry of quantum states. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 22, p. 3439–3443, 1994.
- CHOE, J. *et al.* Magnetoelastic coupling and phonon-mediated magnetic interactions in low-dimensional quantum materials. **Physical Review B**, v. 110, p. 104419, 2024.
- DUNSTAN, M. A. *et al.* Direct observation of magnetoelastic coupling in a molecular spin qubit: new insights from crystal field neutron scattering data. **Chemical Science**, v. 14, p. 3990, 2023.
- FERREIRA, N. *et al.* Magnetoelastic properties of a spin-1/2 ising-heisenberg diamond chain in vicinity of a triple coexistence point. **Condensed Matter Physics**, v. 23, p. 43713, 2020.
- GIOVANNETTI, V.; LLOYD, S.; MACCONE, L. Advances in quantum metrology. **Nature Photonics**, v. 5, p. 222–229, 2011.
- GIROLAMI, D.; ADESSO, G. Quantum discord determines the interferometric power of quantum states. **Physical Review Letters**, v. 112, p. 210401, 2014.
- GIROLAMI, D.; TUFARELLI, T.; ADESSO, G. Characterizing nonclassical correlations via local quantum uncertainty. **Physical Review Letters**, v. 110, p. 240402, 2013.
- GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to Quantum Mechanics**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
- HAUKE, P. *et al.* Measuring multipartite entanglement through dynamic susceptibilities. **Nature Physics**, v. 12, p. 778–782, 2016.
- HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. **Zeitschrift für Physik**, v. 49, p. 619–636, 1928.

HENRIQUES, V. B.; SALINAS, S. R. Effective spin hamiltonians for compressible ising models. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 20, p. 2415, 1987.

HILL, S.; WOOTTERS, W. K. Entanglement of a pair of quantum bits. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 26, p. 5022–5025, 1997.

HORODECKI, R. *et al.* Quantum entanglement. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 865–942, 2009.

KAGEYAMA, H. *et al.* Exact dimer ground state and quantized magnetization plateaus in the two-dimensional spin system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 3168, 1999.

KARTSEV, A. *et al.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets. **npj Computational Materials**, v. 6, p. 150, 2020.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

MASSIMINO, P.; DIEP, H. T. Effect of magnetoelastic interactions on the phase transition of 2d ising spin system. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 7043, 2000.

MATHEW, G. *et al.* Experimental realization of multipartite entanglement through quantum fisher information. **Physical Review Research**, v. 2, p. 043329, 2020.

MATTIS, D. C. **The Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics**. Berlin: Springer, 1981.

MIYAHARA, S.; UEDA, K. Theory of the orthogonal dimer heisenberg spin model for $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. R327, 2003.

NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. **Quantum Computation and Quantum Information**. 10th anniversary. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

NOJIRI, H. *et al.* High-field magnetization process of the spin gap system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 68, p. 2906, 1999.

PARIS, M. G. A. Quantum estimation for quantum technology. **International Journal of Quantum Information**, v. 7, p. 125, 2009.

PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. **Statistical Mechanics**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2011.

PEZZÈ, L. *et al.* Quantum metrology with nonclassical states of atomic ensembles. **Reviews of Modern Physics**, v. 90, p. 035005, 2018.

REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Long Grove: Waveland Press, 2009.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. 2. ed. Boston: Addison-Wesley, 2011.

STREČKA, J. *et al.* Anomalous spin frustration enforced by a magnetoelastic coupling in the mixed-spin ising model on decorated planar lattices. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 469, p. 655, 2019.

STREČKA, J.; ROJAS, O.; SOUZA, S. M. de. Magnetoelastic properties of a mixed spin-(1/2, s) ising model on decorated planar lattices. **Physics Letters A**, v. 376, p. 197, 2012.

TEH, S.; JENG, H.-T. Magnetoelastic and magnetoelectric coupling in two-dimensional nitride mxenes: A density functional theory study. **Nanomaterials**, v. 13, p. 2644, 2023.

THIRUNAVUKKUARASU, K. *et al.* Magnetoelastic interactions in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ studied by raman scattering experiments and first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 107, p. 064410, 2023.

TICKLE, R.; JAMES, R. D. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni_2MnGa . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, p. 627, 1999.

TICKLE, R. *et al.* Ferromagnetic shape memory in the Ni_2MnGa system. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 35, p. 4301, 1999.

VILLELA, G. C.; MOURA, A. R. **The Quantum Self-Consistent Harmonic Approximation: A Unified Framework for Quantum Spin Systems**. 2025. ArXiv:2511.01822.

WANG, X. Entanglement in the quantum heisenberg xy model. **Physical Review A**, v. 64, p. 012313, 2001.

WOOTTERS, W. K. Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 10, p. 2245–2248, 1998.

APÊNDICE A – DESLOCAMENTOS MAGNETOELÁSTICOS E FLUTUAÇÕES VIBRACIONAIS

Neste apêndice são apresentadas as deduções matemáticas utilizadas para a obtenção do deslocamento magnetoelástico médio e das flutuações vibracionais do dímero, visando o aprofundamento na análise da influência do acoplamento sobre os graus de liberdade vibracionais do sistema.

A.1 Deslocamento médio relativo

A partir do Hamiltoniano efetivo obtido para cada setor de spin, a coordenada deslocada pode ser escrita como:

$$\tilde{r} = r - \frac{e_j^{(1)}}{K_j}, \quad (\text{A.1})$$

onde

$$K_j = \kappa + 2e_j^{(2)} \quad (\text{A.2})$$

representa a constante elástica efetiva associada ao setor magnético j , enquanto a frequência vibracional correspondente é dada por

$$\omega_j = \sqrt{\frac{K_j}{m}}. \quad (\text{A.3})$$

Como o Hamiltoniano efetivo corresponde a um oscilador harmônico deslocado, o valor esperado da coordenada deslocada em equilíbrio térmico satisfaz

$$\langle \tilde{r} \rangle_j = 0. \quad (\text{A.4})$$

Dessa forma, para um setor de spin fixo, obtém-se diretamente:

$$\langle r \rangle_j = \frac{e_j^{(1)}}{K_j}. \quad (\text{A.5})$$

Fisicamente, essa expressão mostra que o acoplamento magnetoelástico desloca a posição de equilíbrio do oscilador em uma quantidade dependente do setor magnético considerado.

O deslocamento médio total do dímero é então obtido através da média térmica ponderada pelas populações p_j dos autoestados magnéticos:

$$\langle r \rangle = \sum_{j=1}^4 p_j \langle r \rangle_j, \quad (\text{A.6})$$

ou explicitamente,

$$\langle r \rangle = \sum_{j=1}^4 p_j \frac{e_j^{(1)}}{K_j} \quad (\text{A.7})$$

onde as populações térmicas p_j são dadas por:

$$p_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{2Z \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right)}. \quad (\text{A.8})$$

A expressão mostra que $\langle r \rangle$ depende diretamente da redistribuição das populações entre os diferentes estados de spin, sendo que para baixas temperaturas, $\langle r \rangle$ é dominado pelo estado fundamental, e para maiores temperaturas, há a contribuição gradativa dos estados excitados.

A.2 Flutuações vibracionais e desvio padrão

Para analisar as flutuações vibracionais do sistema, considera-se inicialmente o valor esperado de r^2 . Utilizando a relação entre as coordenadas deslocada e original,

$$r = \tilde{r} + \frac{e_j^{(1)}}{K_j}, \quad (\text{A.9})$$

obtém-se:

$$\langle r^2 \rangle_j = \langle \tilde{r}^2 \rangle_j + \left(\frac{e_j^{(1)}}{K_j} \right)^2, \quad (\text{A.10})$$

uma vez que $\langle \tilde{r} \rangle_j = 0$.

Para um oscilador harmônico quântico de frequência ω_j , o valor esperado da coordenada quadrática é conhecido e pode ser escrito como:

$$\langle \tilde{r}^2 \rangle_j = \frac{\hbar}{2m\omega_j} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right). \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a Eq. (A.11) na Eq. (A.10), obtém-se:

$$\langle r^2 \rangle_j = \frac{\hbar}{2m\omega_j} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right) + \left(\frac{e_j^{(1)}}{K_j} \right)^2. \quad (\text{A.12})$$

Realizando novamente a média térmica sobre todos os setores magnéticos, chega-se à expressão geral:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{j=1}^4 p_j \left[\frac{\hbar}{2m\omega_j} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right) + \left(\frac{e_j^{(1)}}{K_j} \right)^2 \right] \quad (\text{A.13})$$

Finalmente, o desvio padrão associado às flutuações vibracionais do dímero é definido por:

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} \quad (\text{A.14})$$

A quantidade Δr mede apenas a largura das flutuações em torno da posição média de equilíbrio. Entretanto, como o acoplamento magnetoelástico desloca a própria posição de equilíbrio de maneira dependente do setor de spin, a descrição completa da amplitude dos deslocamentos deve considerar simultaneamente o deslocamento médio $\bar{r}_j$ e as flutuações térmicas $\sigma_j(T)$. No limite de altas temperaturas, utiliza-se a aproximação:

$$\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \approx \frac{2k_B T}{\hbar\omega_j}, \quad (\text{A.15})$$

de modo que:

$$\langle \tilde{r}^2 \rangle_j \approx \frac{k_B T}{K_j}, \quad (\text{A.16})$$

recuperando o comportamento clássico esperado para as flutuações vibracionais do oscilador harmônico.

Como o deslocamento médio também contribui para a amplitude efetiva do movimento, define-se inicialmente

$$\langle r^2 \rangle_{j,T} = \bar{r}_j^2 + \sigma_j^2(T),$$

que reúne o deslocamento da posição de equilíbrio e a largura das flutuações térmicas do setor j .

A validade da expansão magnetoelástica é então estabelecida pelo parâmetro adimensional

$$\eta(T) = \max_{j,\alpha} \left\{ |\gamma_\alpha| \sqrt{\langle r^2 \rangle_{j,T}} \right\},$$

cuja condição de consistência é

$$\eta(T) \ll 1.$$

Esse critério garante que os deslocamentos permaneçam pequenos na escala espacial determinada pelos parâmetros magnetoelásticos γ_α . Quando essa condição deixa de ser satisfeita, termos cúbicos e de ordens superiores deixam de ser perturbativamente pequenos, sendo necessária uma descrição que incorpore efeitos anarmônicos ou abordagens autoconsistentes.