



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTRUTURA DOS DIAGRAMAS DE FASES DE UM  
MODELO DE FILMES FINOS VIA MÉTODOS DE  
MONTE CARLO\***

**DANIEL DE OLIVEIRA MALLIO**

**\* Pesquisa financiada pela CAPES.**

**São Carlos**

**2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTRUTURA DOS DIAGRAMAS DE FASES DE UM  
MODELO DE FILMES FINOS VIA MÉTODOS DE  
MONTE CARLO\***

**DANIEL DE OLIVEIRA MALLIO**

**\* Pesquisa financiada pela CAPES.**

Dissertação de Mestrado submetida à  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação  
em Física, da Universidade Federal de São  
Carlos, como requisito parcial para a obtenção  
do título de Mestre em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Paulo Daniel Emmel.**

**São Carlos**

**2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M254ed

Mallio, Daniel de Oliveira.

Estrutura dos diagramas de fases de um modelo de filmes finos via métodos de Monte Carlo / Daniel de Oliveira Mallio. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
123 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física estatística. 2. Filmes finos. 3. Diagrama de fases. 4. Ising, Modelo de. 5. Métodos de Monte Carlo. I. Título.

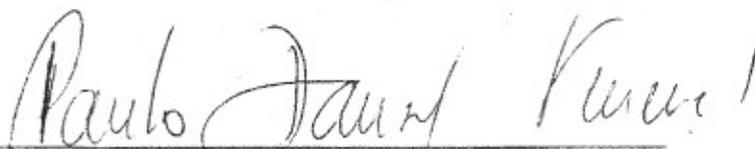
CDD: 530.13 (20ª)

**DANIEL DE OLIVEIRA MALLIO**

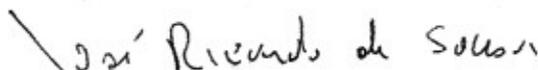
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Aprovado em: 17 de dezembro de 2010**

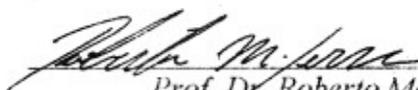
**BANCA EXAMINADORA**



*Prof. Dr. Paulo Daniel Emmel (Orientador)*  
*Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. José Ricardo de Souza*  
*Universidade Federal do Amazonas - DF*



*Prof. Dr. Roberto Menezes Serra*  
*Universidade Federal de ABC*

Aos meus pais,  
**Raphael Buzaito Mallio** (*in memoriam*)  
e **Elza de Oliveira Mallio.**

---

## **Agradecimentos**

---

À minha mãe, Elza de Oliveira Mallio.

Ao meu orientador Paulo Daniel Emmel.

Aos amigos, Laura Bussab, Cássio Garcia, Vinicius Mota e Gustavo Linzmayer.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar.

---

## Resumo

---

Sistemas de multicamadas constituídos por camadas magnéticas de heteroestruturas podem possuir uma variedade de fases magnéticas - essas dependentes de fatores como os parâmetros de troca, a geometria do material, a temperatura  $T$  à qual ele é submetido e o campo  $B$  nele aplicado. Vamos considerar um modelo de Filme Fino no qual as varias camadas que o compõem são formadas por  $K$  planos de Ising que possuem a mesma constante de acoplamento e que possua entre os planos  $K/2$  e  $K/2+1$  um acoplamento antiferromagnético cuja interpretação Física seriam defeitos e/ou impurezas no material. O sistema é modelado pelo seguinte Hamiltoniano de spin:

$$H = -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \right) - J_I \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i ,$$

onde os dois primeiros somatórios representam a interação de primeiros vizinhos nas camadas superiores e inferiores e o terceiro representa o acoplamento interfacial antiferromagnético e o último representa a interação do sistema com o campo B. O cálculo das respostas magnéticas do modelo permite-nos obter as temperaturas e os respectivos campos críticos relativos as transições de fase de 1ª e 2ª ordens viabilizando a construção dos diagramas de fases do sistema. Obtivemos também a campo nulo os expoentes críticos relativos às respostas magnéticas do material a fim de verificar a Relação de Rushbrooke. Fizemos também uma análise acerca dos ciclos de histerese do material. Os métodos de Monte Carlo utilizados nos cálculos são os Algoritmos de Amostragem Entrópica cuja idéia principal é explorar o principio da máxima entropia -Entropic Sampling - e o algoritmo de Amostragem Relevante usual, introduzido por Metropolis et al.

---

## Abstract

---

Multilayer systems consisting of magnetic layers of heterostructures can have a variety of magnetic phases - those dependent on factors such as the exchange parameters, the geometry of the material, the temperature  $T$  to which it is submitted and the field  $B$  applied on it. Let us consider a model of Thin Film in which the various layers that compose it are formed by  $K$  Ising plans that have the same coupling constant and which has plans between  $K / 2$  and  $K / 2 + 1$  an antiferromagnetic coupling whose interpretation would be physical defects and / or impurities in the material. The system is modeled by the following spin Hamiltonian:

$$H = -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \right) - J_I \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i,$$

where the first two summations represent the interaction of first neighbors in the upper and lower layers and the third represents the interfacial antiferromagnetic coupling and the latter represents the system's interaction with the field  $B$ . The calculation of magnetic response of the model allows us to obtain temperatures and their critical fields on phase transitions of the 1st and 2nd orders allowing us to build the phase diagrams of the system. We also obtained the zero field critical exponents related to the magnetic response of the material to verify the Rushbrooke relations. We also made an analysis about the cycles of hysteresis of the material. The Monte Carlo algorithms used are the "Entropic Sampling" whose main idea is to exploit the principle of maximum entropy, and the usual "Importance Sampling" algorithm, introduced by Metropolis et al.

---

## Lista de Figuras

---

1. Vista da secção reta do modelo de filmes finos.....	15
2. Calor específico para o modelo de Ising 2D na rede quadrada.....	17
3. Diagrama de fases de um fluido típico.....	19
4. Diagrama de fases de uma substância ferromagnética.....	19
5. Diagrama de fases de Gibbs.....	21
6. Diagrama de fases de um Supercondutor do tipo 1 .....	24
7. Dois sistemas termodinâmicos separados por uma parede condutora.....	26
8. Exemplos de funções que apresentam criticalidade.....	31
9. Fluxograma do algoritmo Amostragem Relevante <i>Importance Sampling</i> .....	46
10. Fluxograma do algoritmo Amostragem Entrópica <i>Entropic Sampling</i> .....	49
11. Entropia específica do modelo de Ising-2D apresentando “efeitos de borda”.....	51
12. Entropia específica correta para o modelo de Ising-2D.....	51
13. Exemplo de um histograma <i>flat</i> .....	52
14. As condições periódicas de contorno no modelo de Ising 2D.....	54
15. Função repostada: Calor específico para o modelo de Ising 2D.....	55
16. Expoente crítico $\alpha$ para o modelo de Ising 2D.....	56
17. Função resposta: Susceptibilidade magnética para o modelo de Ising 2D.....	56
18. Expoente crítico $\beta$ para o modelo de Ising-2D.....	56
19. Função resposta: Magnetização específica para o modelo de Ising 2D.....	57
20. Expoente crítico $\gamma$ para o modelo de Ising-2D.....	57
21. Dependência do campo com a magnetização por spin a baixas temperaturas para o modelo de Ising-2D.....	58
22. Dependência do campo com a magnetização por spin próxima a temperatura crítica para o modelo de Ising-2D.....	58
23. Dependência do campo com a magnetização por spin acima da temperatura crítica para o modelo de Ising-2D.....	59
24. O modelo de filmes finos.....	61
25. Respostas magnéticas à campo nulo no modelo de filmes finos no caso $J_I = -J$ .....	63

26. Respostas magnéticas para campos aplicados abaixo do campo crítico para transição de fase de 1º ordem no modelo de filmes finos no caso $J_I = -J$ .....	63/64
27. Magnetizações específicas e seu respectivos campos aplicados para que ocorram transições de fase de 2ª ordem no caso $J_I = -J$ .....	64
28. Gráficos $m(B) \times B$ na região de temperaturas críticas para o caso $J_I = -J$ .....	65
29. Detalhe dos gráficos $m(B) \times B$ na região de temperaturas críticas para o caso $J_I = J$ ..	66
30. Os expoentes críticos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ para o caso $J_I = -J$ .....	67
31. Magnetizações específicas e seu respectivos campos aplicados para que ocorram transições de fase de 1ª ordem no caso $J_I = -J$ .....	68
32. Magnetizações para diferentes valores do campo aplicado $B$ no caso $J_I = -J$ .....	69
33. Parâmetro de ordem para o caso $J_I = -J$ .....	70
34. Magnetização acima do campo crítico superior $B_{C2}$ para o caso $J_I = -J$ .....	70
35. Ciclos de Histerese para o caso $J_I = -J$ .....	71/72
36. Diagrama $m(T) \times T$ para o caso $J_I = -J$ .....	73
37. Diagrama de Fases $B(T) \times T$ para o caso $J_I = -J$ .....	73
38. Respostas magnéticas a campo nulo no modelo de filmes finos no caso $J_I = -0,5J$ ..	74
39. Respostas magnéticas para campos aplicados abaixo do campo crítico para transição de fase de 1º ordem no modelo de filmes finos no caso $J_I = -0,5J$ .....	75
40. Magnetizações específicas e seu respectivos campos aplicados para que ocorram transições de fase de 2ª ordem no caso $J_I = -0,5J$ .....	75
41. Magnetizações específicas e seu respectivos campos aplicados para que ocorram transições de fase de 1ª ordem no caso $J_I = -0,5J$ .....	76
42. Magnetizações específicas e seus respectivos campos aplicados para que ocorram transições de fase de 1ª ordem no caso $J_I = -0,5J$ .....	77
43. Ciclos de Histerese para o caso $J_I = -0,5J$ .....	77/78
44. Comparação entre os ciclos a uma dada temperatura para ambos os casos estudados.....	79
45. Os expoentes críticos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ para o caso $J_I = -0,5J$ .....	80
46. Parâmetro de ordem e os Diagramas de Fases $m(B) \times B$ e $B(T) \times T$ para o caso $J_I = 0,5J$ .....	81/82
47. Parâmetros de ordem para ambos os casos estudados.....	82/83
48. Respostas magnéticas a campo nulo para o caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	84

49. Magnetizações acima do campo crítico $B_{C1}$ para que ocorram transições de fase de 1ª ordem no caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	84
50. Comparação entre as magnetizações específicas acima do campo crítico $B_{C2}$ para o caso $J_I = -10^{-3}J$ com a magnetização proveniente de um Ferromagnético ideal $J_I = J$ ...	85
51. Ciclos de Histerese para o caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	85/86
52. Comparação entre os ciclos de Histerese para os três casos estudados quando $kT/J = 0.8$ .....	87
53. Parâmetro de ordem para o caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	88
54. Diagrama $m \times T$ para o caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	88
55. Diagrama de fases $B \times T$ para o caso $J_I = -10^{-3}J$ .....	89
56. “Assinatura usual” do fenômeno “Exchange Bias”.....	90
57. “Exchange Bias” não usual.....	90
58. O ciclo de Histerese é separado em duas áreas distintas.....	91
59. Exemplo de uma parede de domínio de Néel.....	91
60. Ciclos de Histerese para diferentes valores do parâmetro de troca $J_I$ em $kT/J = 0.8$ .....	93/94
61. Ciclos de Histerese para diferentes valores do parâmetro de troca $J_I$ em $kT/J = 1.4$ ..	95
62. Comparação entre as magnetizações obtidas via Entropic Sampling e o algoritmo de Metropolis.....	95
63. Curvas de magnetização na região crítica para o caso $J_I = -J$ .....	98
64. Detalhe dos gráficos $m(B) \times B$ na região de temperaturas críticas para o caso $J_I = J$ .....	98
65. Respostas magnéticas para o caso $J_I = -10^{-3}J$ a campo nulo.....	99
66. Diagramas $m \times T$ .....	99/100
67. Diagramas $B \times T$ .....	101/102
68. O fenômeno “exchange bias” que ocorre em nosso modelo; o ciclo de histreses é separado em 2 áreas distintas.....	103
69. O Paramagnetismo.....	120
70. O Ferromagnetismo.....	120
71. O Antiferromagnetismo.....	121
72. O Ferrimagnetismo.....	122

---

## Lista de Tabelas

---

1. Consumo de energia anual.....	37
2. Probabilidades de transição.....	37
3. Valores dos expoentes críticos.....	68
4. Valores dos expoentes críticos (2).....	81

---

# Sumário

---

<b>1. Introdução.....</b>	<b>13</b>
<b>2. Transições de fase e criticalidade.....</b>	<b>19</b>
2.1 Termodinâmica de transições de fase.....	19
2.2 O Ensemble canônico.....	25
2.3 A definição de expoentes críticos. Caso geral.....	29
2.4 Criticalidade em sistemas magnéticos.....	32
<b>3. Algoritmos de Monte Carlo.....</b>	<b>35</b>
3.1 Cadeias de Markov.....	35
3.2 O princípio do Balanço Detalhado.....	40
3.3 Técnicas de Histograma.....	42
3.4 O algoritmo de Metropolis.....	44
3.5 O algoritmo Entropic Sampling.....	46
3.6 Evitando efeitos de borda no algoritmo “Entropic Sampling”.....	50
3.7 Aplicações: O modelo de Ising Bidimensional.....	52
<b>4. Estudo de um modelo de filmes finos.....</b>	<b>60</b>
4.1 O Modelo.....	60
4.2 Transições de fases, criticalidade e diagramas no modelo TF.....	62
4.3 Aplicações.....	89
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>92</b>
<b>Referências.....</b>	<b>104</b>
<b>Apêndice A.</b> Deduções da expressão para o calor específico a campo constante e da susceptibilidade magnética via relações Flutuação-Dissipação.....	<b>106</b>
<b>Apêndice B.</b> Hipótese de escala termodinâmica e a relação de Rushbrooke.....	<b>110</b>
<b>Apêndice C.</b> Os principais ordenamentos magnéticos.....	<b>118</b>

## Introdução

Uma área de investigação científica que vem sendo amplamente estudada recentemente é a física de filmes finos (TF) – do inglês *Thin Films*<sup>[1]</sup>. Ela lida com sistemas que possuem entre si apenas uma propriedade em comum, a de que suas dimensões são “muito pequenas”; na prática suas dimensões variam entre micrometros até nanômetros, sendo que suas outras propriedades físicas são diferentes, assim como seus métodos de investigação.

A razão desse crescimento é sua aplicação nas mais variadas áreas do conhecimento, dentre elas podemos citar:

(i) Fenômenos óticos associados aos TF, especialmente os de interferência de cores que pode ser facilmente observado, e.g., em um TF de óleo derramado na água ou numa superfície molhada. Esse fenômeno atraiu a atenção de físicos aproximadamente na segunda metade do século XVII, seu descobrimento e explicação estão associados a nomes como Boyle, Hooke e Newton. Duzentos anos depois o estudo da ótica de TF progrediu, devido ao avanço nos processos de medição experimental e aos trabalhos teóricos de Drude. A interferência em TF forneceu maneiras para medições precisas de sua espessura e encontrou mais aplicações na ótica e outros campos<sup>[1]</sup>.

(ii) O estudo da tensão superficial de líquidos desenvolveu técnicas para a investigação de filmes monomoleculares de substâncias orgânicas na superfície de líquidos; isto é importante na investigação de vários processos bioquímicos e fisiológicos. Além disso, o estudo de forças superficiais em TF de substâncias orgânicas possui papel importante na mecânica de fricção; mesmo nos dias atuais é objeto de pesquisa nos estudos de proteção de materiais<sup>[1]</sup>.

(iii) Desde o início do século passado as propriedades elétricas dos TF vêm sendo estudadas, desde medições de condutividade ao estudo da supercondutividade, assim como a emissão de elétrons por TF<sup>[1]</sup>.

(iv) O grande avanço no desenvolvimento da eletrônica durante e nos anos posteriores a segunda guerra mundial provocou uma profunda diminuição nas dimensões dos aparelhos eletrônicos, e.g., nos anos da chamada “corrida espacial” houve uma grande demanda para a produção de equipamentos radio eletrônicos de alta confiabilidade com dimensões pequenas e de baixo peso. Recentemente também houve desenvolvimento

considerável no campo da Física Médica; este ramo requer entre outras coisas, dispositivos eletrônicos que possam ser implantados em homens ou animais para medir, controlar e estimular vários processos vitais<sup>[1]</sup>.

(v) Por fim, nos dias de hoje o maior estímulo para a miniaturização dos equipamentos eletrônicos é o desenvolvimento da informática, que requer o máximo de confiabilidade e as menores dimensões possíveis para esses objetos.

O objetivo de nosso trabalho é o estudo das transições de fase e do comportamento magnético de um sistema compostos por camadas que interagem ferromagneticamente e que possua em uma de suas camadas um acoplamento antiferromagnético que pode ser interpretado fisicamente como uma impureza no material. Mais especificamente, obteremos as funções relevantes para determinar a temperatura à qual o sistema sofre transições de fase, as chamadas “Funções resposta”. Utilizando a notação usual na qual as letras minúsculas representam as grandezas físicas específicas, i.é, função de Gibbs específica ( $g$ ), entropia específica ( $s$ ) e volume específico ( $v$ ), da termodinâmica, temos que nesse tipo de transição,  $g$  é contínua; as derivadas de primeira ordem de  $g$  com respeito às variáveis  $T$  e  $P$  também são contínuas, portanto *não há mudança no volume específico e não há calor latente*<sup>[2]</sup>; mas há descontinuidades nas derivadas de segunda ordem; ou seja:

$g$ ,  $s$  e  $v$  são contínuas

mas

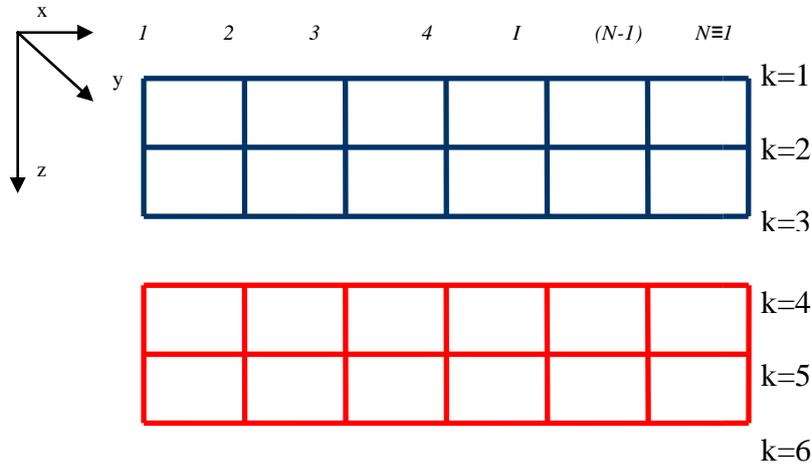
$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

são descontínuas. Como:

$$C_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P, \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{ e } \kappa = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T,$$

isto significa que  $C_P$ ,  $\beta$  e  $\kappa$  são descontínuos. Às segundas e terceiras diferenciais parciais ocorre o mesmo. De forma análoga, mostraremos no capítulo dois que para sistemas magnéticos temos que as grandezas físicas  $c_H(T)$  e  $\chi(T)$  que são o calor específico e a suscetibilidade magnética a campo constante respectivamente são descontínuas nesse tipo de transição. Nossa tarefa então consiste em estudar essas funções no que diz respeito ao seu comportamento crítico, ou seja, quando nosso sistema sofre uma transição de fase.

O filme é representado por uma superposição de  $K$  redes quadradas de dimensões  $L \times L$  que contem um íon por vértice, formando planos de Ising, conforme ilustrado na figura abaixo:



**FIGURA 01:** VISTA DA SECÇÃO RETA DO MODELO DE FILMES FINOS.

Vamos considerar que nosso modelo TF será descrito pelo Hamiltoniano de spin<sup>[3-4]</sup>:

$$H = -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \right) - J_l \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i$$

No qual as variáveis de spin podem assumir os valores  $\pm 1$ , a primeira soma representa a interação de primeiros vizinhos nas primeiras  $K/2$  camadas a segunda a interação de primeiros vizinhos nas  $K/2$  camadas restantes com e a terceira soma representa a interação de primeiros vizinhos intracamadas com  $J_l$  a constante de acoplamento antiferromagnética e a última soma deve-se a interação com o campo magnético  $B$ ,  $\mu_B$  o magnéton de Bohr, sendo que nosso modelo é aplicável a filmes constituídos de metais de transição/terras raras. Nessa dissertação vamos definir os seguintes valores para os parâmetros principais:

$$J \equiv \text{Parâmetro de troca} = 8.617.10^{-5} \text{ ev (elétron-volt)}$$

$$\mu_B \equiv \text{Magnéton de Bohr} = 5.788.10^{-5} \text{ ev.T}^{-1} (\text{elétron-volt/Tesla})$$

$$k \equiv \text{Constante de Boltzmann} = 8.617.10^{-5} \text{ ev.K}^{-1} (\text{elétron-volt/Kelvin})$$

Fizemos essa escolha por conveniência, já que  $k/J = 1K^{-1}$  e  $kT/J$  torna-se adimensional.

Deve-se ressaltar que os sistemas magnéticos em geral, fazem parte do mais amplo campo de investigação das transições de fase e fenômenos críticos, por vários motivos:

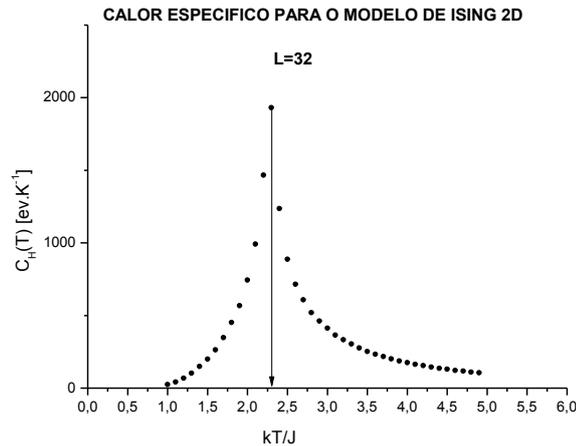
- (i) Razões históricas, já que juntamente com os fluidos (Van der Waals), as teorias de Weiss e de Néel e o modelo de Ising constituíram-se nos primeiros esforços consistentes de modelagem de um fenômeno crítico.
- (ii) Interesse científico, pois estes sistemas apresentam uma vasta gama de efeitos não triviais associados com suas propriedades críticas, que vão desde diferentes tipos de ordenamento (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, vidros de spins) passando por aplicações tecnológicas (por exemplo, o caso das magneto-resistências gigantes) até conexões com outras áreas da física como redes neurais (via vidros de spin, quase cristais (super-redes magnéticas aperiódicas), fractais (observados na vizinhança do ponto crítico), entre outras conexões conhecidas.
- (iii) Acessibilidade para abordagens teórica/computacionais, pois existem vários modelos estatísticos de spins (localizados ou itinerantes) que são capazes de descrever de forma adequada as principais propriedades físicas desses sistemas, e para os quais são conhecidas diversas técnicas de investigação, quer teóricas (Teoria do campo médio, grupo de renormalização) quer computacionais (Dinâmica molecular, Simulação Monte Carlo (MC)).

Em nossa abordagem do estudo das transições de fase e da criticalidade do modelo vamos utilizar dois dos chamados “Métodos de Monte Carlo” (MC), a saber, *Entropic Sampling*<sup>[5]</sup>, cuja idéia principal é explorar o princípio da máxima entropia, e o algoritmo de Metropolis, introduzido por Metropolis et al<sup>[6]</sup>.

Para verificar a validade de nosso esquema de solução, vamos utilizar o modelo de Ising bidimensional<sup>[7]</sup> a campo nulo, que apresenta transição de fase de segunda ordem e sua solução analítica é conhecida, de forma que nos é possível comparar nosso esquema de solução aproximada pelos resultados já rigorosamente obtidos, tais como a temperatura crítica  $T_c$  e os expoentes críticos relacionados às grandezas termodinâmicas calculadas analiticamente para esse modelo, definido pelo Hamiltoniano de spin:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu_B B \sum_i s_i$$

Abaixo mostramos o comportamento do calor específico em função da temperatura do modelo de Ising numa rede quadrada a campo nulo, onde comparamos os resultados de simulação de Monte Carlo para uma rede de tamanho  $L=32$  com a solução exata (ver por exemplo<sup>[8]</sup>, pág. 413). A solução exata apresenta uma singularidade logarítmica quando é atingida a região crítica no ponto  $kT_c/J \approx 2.27$ , enquanto a simulação apresenta um comportamento regular, apresentando um ponto de máximo na temperatura pseudo crítica  $T_c^*$ . Numa análise de tamanho finito podemos extrapolar diversos valores de  $T_c^*(L)$  para o limite termodinâmico  $L \rightarrow \infty$ , obtendo assim um valor  $T_c^*(L \rightarrow \infty)$  muito próximo da solução exata.



**FIGURA 02:** CALOR ESPECÍFICO PARA O MODELO DE ISING 2D NA REDE QUADRADA

Destarte, nossa tarefa básica consiste em obter através de algoritmos de Monte Carlo a função de partição do sistema e calcular suas propriedades termodinâmicas no Ensemble Canônico, onde a temperatura  $T$  é mantida fixa.

Sabe-se que nesse ensemble, a função de partição é escrita como:

$$Z = \sum_{\{s\}} \exp(-\beta E(s))$$

onde  $\beta = 1/kT$  ( $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann) e o símbolo  $\{s\}$  no somatório significa que a soma está sendo realizada sobre todas as configurações de spin. De forma alternativa<sup>[8]</sup>, podemos escrever a função de partição nesse ensemble como:

$$Z = \sum_E g(E) \exp(-\beta E)$$

sendo que agora a soma é realizada sobre todos os níveis energéticos acessíveis ao sistema e a função  $g(E)$  é dita densidade de estados do sistema. Para a obtenção das propriedades termodinâmicas na simulação, utilizaremos as relações de flutuação-dissipação, *e.g.*, para o calor específico a campo constante, temos:

$$C_B(T) = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2}$$

e, para a susceptibilidade magnética a campo constante:

$$\chi(T) = \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{kT},$$

onde  $m$  é a magnetização do sistema.

Assim, com o cálculo das funções termodinâmicas podemos encontrar a temperatura para a qual o sistema sofre uma transição de fase e uma análise minuciosa próxima a temperatura crítica nos permite obter os expoentes críticos associados à transição de fase.

Organizamos esta dissertação da seguinte forma: No primeiro capítulo serão abordadas as condições termodinâmicas para que ocorram transições de fase, tanto de primeira quanto de segunda ordem; introduzimos e analisamos a teoria dos fenômenos críticos e discutiremos a criticalidade em sistemas magnéticos.

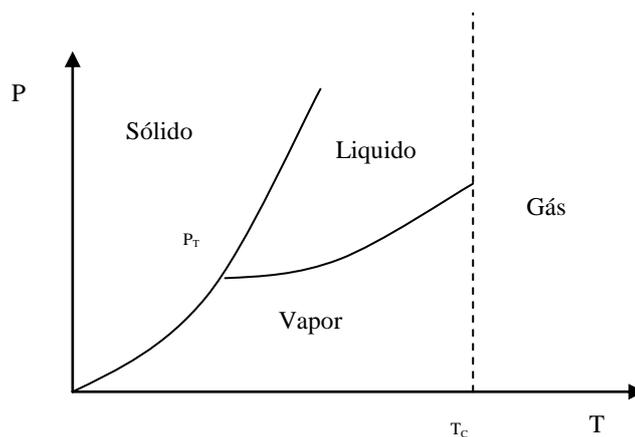
No próximo capítulo estudaremos o método de Monte Carlo, fundamentando sua base teórica que advém das chamadas cadeias de Markov e do princípio do balanço detalhado que são conceitos fundamentais na Teoria das Probabilidades e abordaremos os dois algoritmos de Monte Carlo utilizados a saber, “Importance Sampling”, e “Entropic Sampling”, para a obtenção das propriedades termodinâmicas do sistema.

Finalmente, apresentaremos os resultados obtidos, delineando nosso esquema de cálculo utilizado para a verificação das principais grandezas termodinâmicas, a temperatura onde ocorre a transição de fase e os expoentes críticos associados a essas grandezas, os ciclos de histerese para esse material e finalmente os Diagramas de fases.

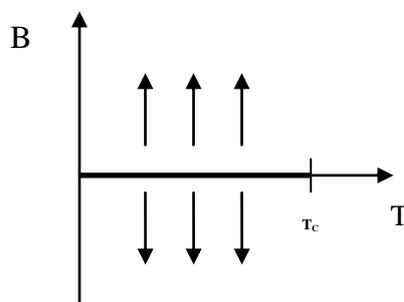
## 2. Transições de fase e criticalidade

### 2.1 Termodinâmica de transições de fase

Um diagrama de fase típico de um sistema  $PVT$  para um sistema contendo uma única substância, e.g.,  $H_2O$  é similar à figura 03. A linha sólida separa o plano  $P-T$  em regiões para as quais uma única fase é o estado termodinâmico estável. Assim que o sistema passa por uma dessas linhas, chamadas *curvas de coexistência*, uma transição de fase ocorre geralmente acompanhada por absorção ou liberação de calor latente.



**FIGURA 03:** DIAGRAMA DE FASES DE UM FLUIDO TÍPICO.



**FIGURA 04:** DIAGRAMA DE FASES DE UMA SUBSTÂNCIA FERROMAGNÉTICA.

Devemos notar que as propriedades do sistema variam suavemente através de qualquer curva às quais não cruzam a curva de coexistência. Assim, é possível passar continuamente da

fase vapor para a fase líquida tomando o sistema a uma temperatura suficientemente alta, aumentando a pressão, e, depois diminuindo novamente a temperatura. O diagrama de fase análogo para uma substância ferromagnética é mostrado na fig.(4) no plano  $B$ - $T$  com um ponto crítico em  $B_C = 0, T_C$ .

Os diagramas de fase das fig. (1) e (2) são particularmente simples, em parte devido a escolha das variáveis. Os campos (termodinâmicos)  $H$  e  $P$ , assim como a temperatura  $T$  são requeridos iguais nas fases de coexistência.

Vamos continuar nossa discussão tratando de sistemas contendo uma única substância. Se este sistema é mantido a uma temperatura e campo constantes, pode-se demonstrar que a condição para o equilíbrio termodinâmico é de que a função de Gibbs seja mínima. Vamos adotar aqui a notação usual de que quantidades extensivas por unidade de massa, ou valores específicos sejam denotados por letras minúsculas. Se as duas fases são 1 e 2 com massas  $M_1$  e  $M_2$  tal que  $M = M_1 + M_2$  é a massa total, A energia de Gibbs total será dada por:

$$G = M_1 g_1 + M_2 g_2 \quad 2.1$$

No equilíbrio, temos

$$dG = 0 = g_1 dM_1 + g_2 dM_2 \quad 2.2$$

Se o sistema é fechado, então  $M$  é constante, i. é,

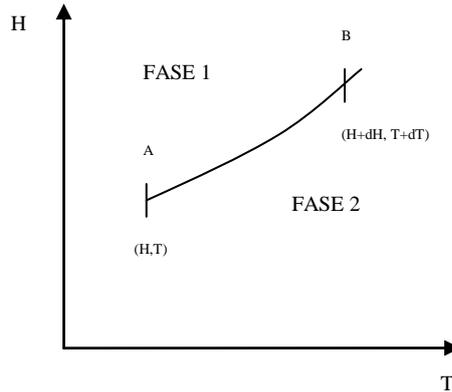
$$dM = dM_1 + dM_2 = 0 \quad 2.3$$

Substituindo (2.3) em (2.2), obtemos

$$g_1 = g_2 \quad 2.4$$

portanto, a condição de equilíbrio para a coexistência é de que as funções específicas de Gibbs sejam iguais. A igualdade de  $g$  para as duas fases em equilíbrio é um resultado fundamental que nos conduz diretamente à equação de Clausius-Clapeyron.

Uma transição de fase de primeira ordem numa substância magnética é caracterizada por mudança na magnetização específica entre as duas fases, acompanhada por um calor latente. A transição de um supercondutor para o estado normal é um exemplo de uma transição de fase magnética de primeira ordem. Considere a projeção  $H$ - $T$  mostrada na figura. 3:



**FIGURA 05:** DIAGRAMA DE FASES DE GIBBS.

Em A, o campo e a temperatura são respectivamente  $H$  e  $T$ , logo temos:

$$g_1(T, H) = g_2(T, H) \quad 2.5.$$

Nas vizinhanças do estado B onde o campo e a temperatura são  $(H+dH), (T+dT)$ , temos:

$$g_1(T+dT, H+dH) = g_2(T+dT, H+dH) \quad 2.6.$$

Utilizando a Expansão de Taylor, a equação (2.6) torna-se até primeira ordem

$$\begin{aligned} g_1(T, H) + \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial g_1}{\partial H} \right)_T dH &= g_2(T, H) + \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial g_2}{\partial H} \right)_T dH \\ \Rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_H - \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_H \right\} dT &= \left\{ \left( \frac{\partial g_2}{\partial H} \right)_T - \left( \frac{\partial g_1}{\partial H} \right)_T \right\} dH \end{aligned} \quad 2.7.$$

Escrevendo a eq. (2.7) de acordo com

$$m = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T \text{ e } s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_H$$

Obtemos:

$$(s_2 - s_1)dT = (m_2 - m_1)dH$$

Ou seja:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{m_1 - m_2} \quad 2.8$$

É importante notar que as quantidades que aparecem em (2.8) devem-se referir à mesma massa da substância nas duas fases.

Uma transição de fase numa substância ocorrendo concomitantemente com uma mudança em sua entropia implica numa transferência de calor (de ou para) as vizinhanças; i. é, o *calor latente*  $L$ . Se uma massa fixa da fase 1 muda para a fase 2 numa dada temperatura  $T$ , segue da definição termodinâmica da entropia (para processos reversíveis) que  $L = T(S_2 - S_1)$  ou, por unidade de massa:

$$l = T(s_2 - s_1) \quad 2.9$$

Quando  $s_2 > s_1$ ,  $l$  é positivo e calor deve ser retirado do sistema. Substituindo a equação (2.9) em (2.8), obtemos:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{l}{T(m_1 - m_2)} \quad 2.10$$

Esta é a equação de Clausius-Clapeyron de um sistema magnético para a *inclinação na fronteira de fase*. Devemos notar que para esta equação fazer sentido, deve haver uma mudança na magnetização entre as duas fases assim como no calor latente. Essas são precisamente as condições para uma transição de fase de primeira ordem. Podemos obter, de

forma completamente análoga ao exposto acima a equação de Ehrenfest; a qual é obtida requerendo a igualdade da entropia específica nas duas fases:

$$s_1(T, B) = s_2(T, B) \Rightarrow \left[ \left( \frac{\partial s_1}{\partial T} \right)_B - \left( \frac{\partial s_2}{\partial T} \right)_B \right] dT = \left[ \left( \frac{\partial s_1}{\partial B} \right)_T - \left( \frac{\partial s_2}{\partial B} \right)_T \right] dB$$

$$\text{Com: } \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_B = \frac{C_B}{T} \text{ e: } \left( \frac{\partial s}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = \alpha_B$$

Logo, a inclinação na fronteira de fases para transições de 2ª ordem é dada pela relação:

$$\frac{dB}{dT} = \frac{1}{T} \left( \frac{c_{B_1} - c_{B_2}}{\alpha_{B_2} - \alpha_{B_1}} \right)$$

Vimos que, numa transição de fase de primeira ordem temos: uma mudança na magnetização específica; há um calor latente, o que significa que há uma mudança na entropia específica e, não há mudança na função específica de Gibbs, i. é:

$$g_1 = g_2, m_1 \neq m_2 \text{ e } s_1 \neq s_2$$

Como

$$m = - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \text{ e } s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_H \quad 2.11,$$

podemos descrever simplesmente uma transição de fase de primeira ordem como aquela em que  $g$  é contínua, mas as derivadas de primeira ordem de  $g$  com respeito as variáveis naturais  $H$  e  $T$  são descontínuas.

Transições de fase de segunda ordem podem ser definidas estendendo esta classificação. Numa transição de fase de segunda ordem,  $g$  é contínua; as derivadas primeiras de  $g$  com respeito a  $T$  e  $H$  também são contínuas de forma que não há mudança na magnetização específica e não há calor latente. Porém há descontinuidades nas derivadas de segunda ordem, i.é,

$g$ ,  $s$  e  $m$  são contínuas

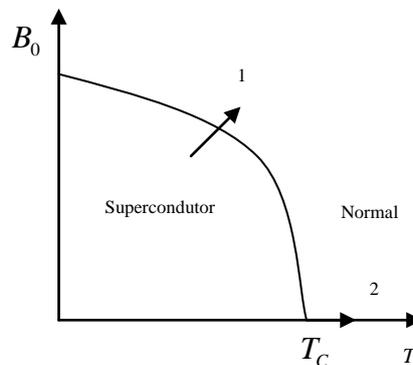
mas

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H, \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T, \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T, \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H \text{ são descontínuas.}$$

Vejam os alguns exemplos de transições de fase de primeira ordem:

1. Um sólido fundindo-se para o estado líquido, o líquido vaporizando-se para um gás e o sólido sublimando para o gás são os exemplos mais familiares de transição de primeira ordem.
2. Abaixo de uma temperatura crítica  $T_C$  alguns metais tornam-se supercondutores. A fase supercondutora pode ser destruída aumentando a temperatura acima de  $T_C$  na ausência de um campo magnético. Em qualquer temperatura  $T < T_C$ , a fase supercondutora também pode ser destruída por um campo magnético aplicado acima de certo valor crítico  $B_{0c}(T)$ ; este campo crítico aumenta à medida que a temperatura é reduzida, atingindo o valor:  $B_{0c}(0)$  para  $T \rightarrow 0$ . Isto é ilustrado abaixo para um supercondutor típico.

A transição de um supercondutor para um condutor normal é uma transição de fase de primeira ordem, *sempre que a transição ocorrer na presença de um campo aplicado*. Tal transição está indicada com a seta 1 na figura abaixo.



**FIGURA O6:** DIAGRAMA DE FASES DE UM SUPERCONDUTOR DO TIPO 1.

Vejam agora exemplos de transição de fase de segunda ordem:

1. Materiais magnéticos podem ser divididos em três classes principais: a *classe diamagnética*, onde os átomos do material não possuem momento magnético permanente, mas este pode ser induzido mediante a aplicação de um campo

magnético; a *classe paramagnética*, onde os átomos possuem um momento magnético permanente, mas isto requer a aplicação de um campo magnético externo para destruir a orientação aleatória dos momentos magnéticos individuais e produzir no material um momento magnético resultante; e a *classe ferromagnética*, onde os átomos possuem momento magnético e estes acoplam-se para dar ao material um momento magnético resultante, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Aumentando a temperatura do ferromagneto, ele torna-se paramagnético na *temperatura de Curie*. Esta transição é uma transição de fase de segunda ordem.

2. A transição de um supercondutor para um condutor normal é uma transição de fase de segunda ordem, sempre que a transição *não ocorrer sob a ação de um campo magnético aplicado*. Esta transição está indicada pela seta 2 na figura.6.

## **2.2 O Ensemble Canônico.**

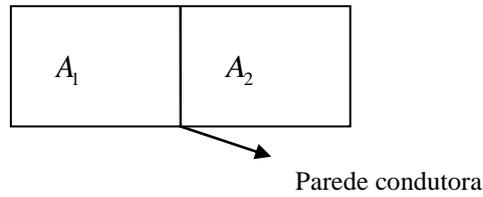
Vamos considerar um sistema composto por  $N$  partículas idênticas confinadas num espaço de volume  $V$ . Tipicamente,  $N \sim 10^{23}$ , portanto é natural fazermos a análise no limite termodinâmico, ou seja,

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = n \equiv cte.$$

$n$  representa a densidade de partículas e torna-se obviamente um parâmetro importante do sistema.

Vamos dividir o sistema em questão em dois subsistemas  $A_1$  e  $A_2$  e supor que entre eles há somente troca de energia, i. é:

- 1- O sistema possui uma parede condutora (há troca de energia (calor))
- 2- As paredes são fixas e impermeáveis (não há troca de partículas)



**FIGURA 07:** DOIS SISTEMAS TERMODINÂMICOS SEPARADOS POR UMA PAREDE CONDUTORA.

Neste ponto surge a seguinte pergunta: Como o sistema irá atingir o equilíbrio?

$$A_1 \leftrightarrow \Omega_1(N_1, V_1, E_1); A_2 \leftrightarrow \Omega_2(N_2, V_2, E_2)$$

$$A^{(0)} = A_1 + A_2; E^{(0)} = E_1 + E_2$$

$$\Omega^{(0)} = \Omega_1(N_1, V_1, E_1)\Omega_2(N_2, V_2, E_2)$$

Onde  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  são as densidades de estado dos sistemas 1 e 2 respectivamente; portanto, o sistema irá atingir o equilíbrio quando  $\Omega^{(0)}$  for máximo. Em outras palavras,

$$\left. \frac{d\Omega^{(0)}}{dE_1} \right|_{E^{(0)}} = 0.$$

E, utilizando o vínculo  $E^{(0)} = E_1 + E_2 = cte$ , obtemos:

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1(E_1)) = \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2(E_2)) \Rightarrow \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}$$

portanto, obtemos:  $\beta_1 = \beta_2$ ;  $\beta_i = \frac{\partial}{\partial E_i} (\ln \Omega_i(E_i))$ .

Interpretação: da 2ª lei da Termodinâmica,  $\Delta S^{(0)} > 0$ ;

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 .$$

Suponha que a troca de energia se deu de  $A_1$  para  $A_2$ , então

$$\Delta S^{(0)} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} - \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \Delta E > 0; \therefore \frac{\partial S_2}{\partial E_2} > \frac{\partial S_1}{\partial E_1}.$$

Combinando as 1° e 2° leis da Termodinâmica para um processo reversível, obtemos:

$$\begin{aligned} E &= TS + pV + \mu N \\ \Rightarrow dS &= \frac{1}{T} dE - \frac{p}{T} dV + \mu dN \end{aligned}$$

Porém, de acordo com o lema da diferencial total,  $dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN$ ; temos:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \text{ (Termodinâmica); } \beta_i = \frac{\partial}{\partial E_i} (\ln \Omega_i(E_i)) \text{ (Estatística)}$$

Obtendo assim o importante resultado que estabelece a “ponte” entre a Termodinâmica e a Mecânica Estatística:

$$S = k \ln(\Omega). \quad 2.12$$

a fórmula (2.12) determina o valor *absoluto* da entropia em termos do número total dos microestados acessíveis ao sistema, em conformidade com o dado microestado. O zero da entropia corresponde então ao estado especial para o qual somente um microestado é acessível – assim chamado “configuração única”; a abordagem estatística também não contraria a 3° lei da termodinâmica, como era de se esperar. Assim, para um dado macroestado  $(N, V, E)$ , um sistema termodinâmico, em qualquer tempo  $t$ , é equiprovável de estar em qualquer um dos vários microestados associados a ele. À medida que o tempo passa, o sistema continua a “transitar de um estado para outro”, com o resultado de que, num intervalo conveniente de tempo, observa-se um “comportamento médio” sobre a variedade de microestados que o sistema passa. Dessa forma, podemos pressupor que, se nós considerarmos num *único* instante de tempo um grande número de sistemas – todos sendo “cópias mentais” do sistema dado – os quais são caracterizados pelo mesmo macroestado do sistema original, mas que

naturalmente abranja todos os diferentes microestados somos levados a concluir que a média sobre qualquer sistema dessa coleção, a qual chamaremos de Ensemble seria idêntica a média temporal do sistema dado. É em base nessa expectativa que foi assim construída a poderosa *Teoria de ensembles*.

Um sistema estatístico em equilíbrio, ou seja, aquele no qual a função densidade  $\rho$  não dependa do tempo está baseado na idéia da função partição, a qual contém todas as informações essenciais sobre o sistema considerado. Sua forma geral é:

$$Z = \sum_{\{s\}} \rho(s) \quad 2.13$$

Onde  $\{s\}$  representa a soma sobre todas as possíveis configurações do sistema. Conforme foi discutido, os macroestados do sistema eram definidos por  $(N, V, E)$ , o que corresponde na teoria de ensemble ao *ensemble microcanônico*<sup>[7]</sup>. Nele consideramos que:

$N \equiv$  número de partículas (fixo)

$V \equiv$  volume do “container” (fixo)

$E - \Delta/2 \leq E \leq E + \Delta/2$  (Energia variável num “pequeno intervalo”)

O problema básico consiste em determinar  $\Omega(N, V, E)$  para os diferentes microestados acessíveis ao sistema. Entretanto, o conceito de energia variável num “pequeno intervalo” no mundo real não é satisfatório; De fato, a energia total  $E$  do sistema é uma grandeza de difícil mensuração. É extremamente difícil manter seu valor sobre um controle restrito.

Para contornar esse problema utiliza-se uma temperatura fixa  $T$ , já que é um parâmetro observável (basta utilizar um termômetro) e controlável (colocando o sistema em estudo em contato com um *reservatório térmico* apropriado) de tal forma que a troca de energia entre o *sistema* e o *reservatório* não afete a *temperatura* do sistema.

Novamente podemos pensar num *ensemble de sistemas*; entretanto, o macroestado será definido pelos parâmetros  $(N, V, T)$ . Este é o *Ensemble canônico*; nele a *função densidade* é dada por  $\rho(s) = \exp(-H / k_B T)$ , onde  $H$  é o Hamiltoniano do sistema,  $T$  é a temperatura e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Nesse caso, a função partição será:

$$Z = \sum_{\{s\}} \exp(-E / k_B T) \quad 2.14$$

Porém, na maioria dos casos, os níveis de energia acessíveis ao sistema são degenerados, i. é, cada qual possui uma densidade de estados  $\Omega(E)$  pertencentes ao mesmo valor da energia  $E$ . Nesse caso, a função partição pode ser expressa por:

$$Z = \sum_E \Omega(E) \exp(-E / k_B T) \quad 2.15$$

Assim, ao obtermos a função de partição, estamos aptos a obter a termodinâmica do sistema através do cálculo de médias no ensemble, i.é, para um observável  $f$  temos:

$$\langle f \rangle_T = \frac{\sum_{\{s\}} f \exp(-H / kT)}{Z} \quad 2.16$$

ou, de forma análoga:

$$\langle f \rangle_T = \frac{\sum_E f \Omega(E) \exp(-E / k_B T)}{Z} \quad 2.17$$

Essas grandezas termodinâmicas tais como o calor específico a campo constante e a susceptibilidade são obtidas via relações de flutuação-dissipação, as quais serão demonstradas no apêndice A.

### **2.3 A definição de expoentes críticos. Caso geral.**

Vamos começar este parágrafo com a definição de ponto crítico de uma dada função termodinâmica adimensional  $f(x)$  /  $x = \frac{T - T_c}{T_c}$  onde  $T_c$  é a temperatura crítica do sistema, ou seja, aquela à qual o sistema sofreu uma transição de fase. Nesse caso, quando  $T \rightarrow T_c$ , o número  $x = x_c$  é dito ponto crítico de  $f(x)$ . Define-se por expoente crítico de  $f(x)$  o conjunto de números que descrevem seu comportamento crítico<sup>[8]</sup>.

Assumimos que  $f(x)$  possui as seguintes propriedades:

1).  $f(x) > 0$  e contínua para  $x \rightarrow x_c$

$$2). \exists \lambda/: \lambda = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln(f(x))}{\ln(x)} \quad 2.18$$

Se  $\lambda$  é expoente crítico de  $f(x)$ , denotamos  $f(x) \propto x^\lambda$ . Deve-se, entretanto ficar claro que, em geral, a notação acima não implica na relação:

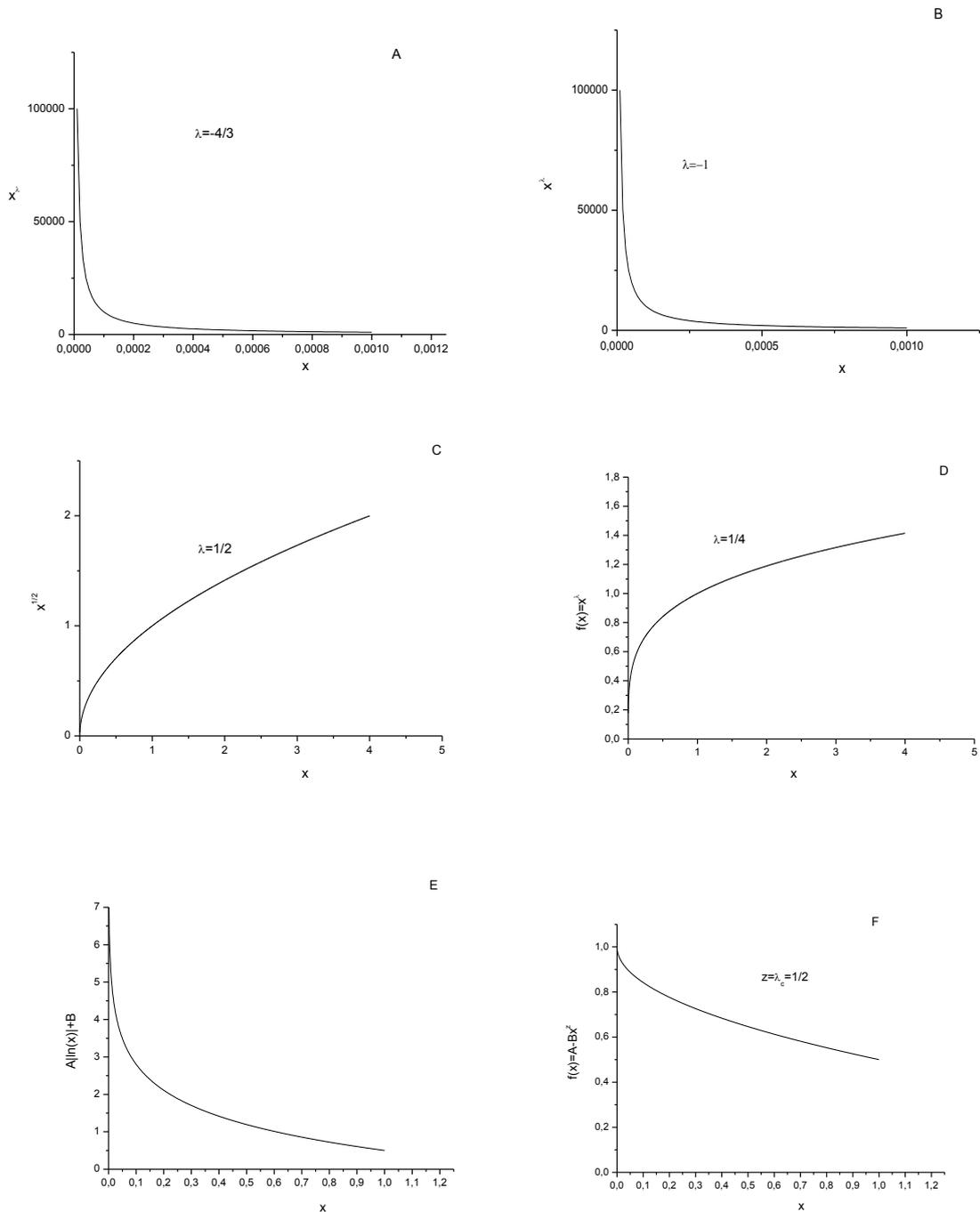
$$f(x) = Ax^\lambda, A \equiv \text{constante} \quad 2.19$$

No caso geral, temos:

$$f(x) = Ax^a (1 + Bx^b + \dots) \quad [b > 0] \quad 2.20$$

Devemos notar que a definição (2.21) de um expoente crítico não distingue as formas funcionais (2.22) e (2.23), em ambas  $\lambda = a$ . Nesse caso nos questionamos qual a razão de focarmos nossa atenção apenas ao expoente crítico  $\lambda$ , que contém consideravelmente menos informação que a forma funcional completa (2.20). A resposta vem do fato experimental de que suficientemente perto do ponto crítico o primeiro termo é dominante. Dessa forma, uma plotagem LogxLog dos pontos obtidos experimentalmente ou via simulação computacional nos dá um comportamento de linha reta e obviamente  $\lambda$  será o coeficiente angular dessa reta. Portanto  $\lambda$  é uma grandeza de fácil mensuração, enquanto a função completa pode não o ser. Uma segunda razão para focarmos nossa atenção no cálculo do expoente crítico é que, conforme veremos existem um grande número de relações envolvendo os pontos críticos, essas derivadas de considerações fundamentais da mecânica estatística e da termodinâmica, que transcendem qualquer sistema em particular.

Vamos concluir essa sessão com uma discussão de quatro exemplos simples (conferir as figuras abaixo). Estes exemplos foram escolhidos para ilustrar o fato de que existe uma correspondência unívoca entre a magnitude do expoente crítico e o comportamento qualitativo da função que estamos estudando próxima ao ponto crítico  $x_c \rightarrow 0$ .



**FIGURA 08:** EXEMPLO DE FUNÇÕES QUE APRESENTAM CRITICALIDADE.

Nos dois primeiros casos podemos ver que quando  $\lambda$  é negativo, a correspondente  $f(x)$  diverge para o infinito. Nos casos C e D, vemos que para valores positivo de  $\lambda$ , a função aproxima-se de zero; aqui é importante ressaltar que quanto menor for a magnitude de  $\lambda$  mais “agudo” será o comportamento de  $f(x)$ , no sentido de que, para  $\lambda < 0$ , a divergência é mais

rápida do que a convergência para 0 quando  $\lambda > 0$ . O caso intermediário em que  $\lambda = 0$  não corresponde a um único tipo de comportamento. De fato pode corresponder a uma divergência logarítmica como mostrado na figura E, ou numa singularidade cuspidal, conforme ilustrado na figura F ou até mesmo numa função analítica. Sendo que essas três possibilidades diferem nitidamente uma da outra, somos motivados a introduzir outro tipo de expoente crítico, para distinguir os casos de singularidade logarítmica e singularidade cuspidal. Para encontrarmos o expoente  $\lambda$  que descreve a parte singular de  $f(x)$  com singularidade cuspidal, devemos encontrar o menor inteiro  $j$  tal que a diferencial  $\frac{d^j f(x)}{dx^j} \equiv f^{(j)}(x)$  divirja quando  $x \rightarrow 0$ . Dessa forma definimos:

$$\lambda_s = j + \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln |f^{(j)}(x)|}{\ln(x)} \quad 2.21$$

Por exemplo, a função plotada na figura F é  $f(x) = cte. - x^{1/2}$ , e a derivada primeira diverge quando  $x \rightarrow 0$ . Assim, da equação (a.4) segue que  $\lambda_s = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$  para este exemplo. Na próxima seção deste capítulo, vamos introduzir os expoentes críticos que serão estudados em nosso modelo.

#### **2.4 Criticalidade em sistemas magnéticos.**

Nas proximidades do ponto crítico, as grandezas termodinâmicas possuem comportamento singular<sup>[9]</sup>. A susceptibilidade magnética  $\chi$  possui comportamento divergente e a magnetização espontânea  $m^*$  anula-se quando  $T \rightarrow T_c$ , a campo nulo. De fato mostraremos esses resultados obtidos via simulação Monte Carlo, tanto para o modelo de Ising, quanto para o modelo que estamos estudando.

Para descrever de forma adequada o comportamento nas proximidades do ponto crítico admitimos que a magnetização espontânea anule-se de acordo com

$$m \sim (T - T_c)^\beta \quad 2.21$$

que a susceptibilidade a campo nulo, possua comportamento divergente de acordo com

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad 2.23$$

e que, ao longo da isoterma crítica,  $T = T_c$ , a magnetização e o campo estejam relacionados por :

$$H \sim m^\delta \quad 2.24$$

experimentalmente, também observa-se que a capacidade térmica molar a campo nulo,  $C_H$ , possua comportamento singular obedecendo a seguinte lei:

$$C_H \sim (T - T_c)^\alpha \quad 2.25$$

cuja singularidade, que pode ser do tipo logarítmica ( $\alpha = 0$ ) ou uma singularidade cuspidal. No caso em que apresenta singularidade cuspidal, é natural admitir o seguinte comportamento para  $C_H$  :

$$C_H \sim C_c (T - T_c)^\alpha \quad 2.26$$

onde  $C_c$  é o ponto cúspide do calor específico. Neste caso conforme visto acima é conveniente trabalhar com a grandeza  $\frac{dC_H}{dT}$ .

Uma singularidade classificada por  $\alpha=0$  deve ser descrita de forma mais específica. Ela pode ser uma divergência do tipo logarítmico

$$C_H \sim \log(T - T_c) \quad 2.27$$

mas pode também corresponder a apenas um salto em  $C_H$ .

Os expoentes críticos  $\alpha, \beta, \gamma$ , e  $\delta$  não são independentes entre si, mas guardam certas relações, tal como a relação de Rushbrooke:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

2.28.

Que será demonstrada a partir da teoria de escala de Widom, no apêndice B.

### 3. Algoritmos de Monte Carlo

Nos diversos métodos de Monte Carlo (MC), não estamos interessados em simular a dinâmica de um sistema; ao invés disso a idéia é gerar estados  $i, j, \dots, n$ , por um *processo estocástico* tal que a probabilidade  $p_i$  do estado  $i$  é aquela dada pela distribuição apropriada (*canônica, grand canônica, etc.*).

Em uma “rodada” de uma simulação MC  $\eta$  estados são gerados e a quantidade desejada  $x_i$  (energia, magnetização, etc.) é calculada para cada estado. Se as probabilidades  $p_i$  estiverem corretas, temos:

$$\langle x \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_i p_i x_i \quad 3.1.$$

Geralmente realizamos a simulação no *ensemble canônico*, onde a probabilidade de transição  $p_i$  é dada pelo peso de Boltzmann

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \sum_i p_i = 1. \quad 3.2,$$

sendo  $Z$  a função de partição do sistema. Devemos elucidar duas perguntas, cuja resposta é o que fundamenta a base teórica do método, que são:

- I) Como o computador gera esses estados?
- II) Como posso me certificar de que as probabilidades estão corretas?

#### 3.1 Cadeias de Markov.

Daremos em seguida as principais definições das quais desenvolveremos em seguida o raciocínio, através de exemplos.

Seja um conjunto  $\Gamma$  ao qual pertença uma coleção de *variáveis aleatórias*; em Estatística, as seguintes definições para *variável aleatória* são equivalentes:

1) Variável aleatória é um tipo de variável que pode assumir diferentes valores numéricos, definidos para cada evento de um espaço amostral  $\Gamma$

2) Variável aleatória pode ser entendida como o resultado numérico de operar um mecanismo não determinístico ou de fazer uma experiência não determinística para gerar resultados aleatórios. Exemplo: A roleta de um Cassino.

Vamos considerar que essas variáveis são dependentes de um parâmetro  $t$ , denotadas por  $X_t$  que define um processo aleatório; quando  $t$  significa o tempo o conjunto  $\Gamma$  definirá um *Processo estocástico*. Vamos considerar aqui aqueles para os quais  $\Gamma$  é o conjunto dos inteiros não negativos, ou seja,  $\Gamma \equiv Z_+$ . Para esse processo ser dito Markoviano, é necessário que a probabilidade condicional, ou seja, a probabilidade de ocorrência de um evento A, dado que B eventos tenham ocorridos, usualmente denotada por  $P(A|B)$ , onde A é um evento futuro, e B são os eventos passados e o presente, seja independente dos eventos passados, e só dependa do estado presente.

Logo, um processo estocástico resulta ser um processo Markoviano se:

$$P\{(X_{t_{k+1}} \leq x_{k+1}) | (X_{t_k} = x_k, \dots, X_{t_0} = x_0)\} = P\{(X_{t_{k+1}} \leq x_{k+1}) | (X_{t_k} = x_k)\} \quad 3.3$$

para  $t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_k \leq t_{k+1} = 0, 1, 2, \dots$  e toda sequência  $k_0, k_1, \dots, k_{t-1}, k_t, k_{t+1}$

De uma maneira informal, podemos dizer que um processo estocástico é Markoviano se os estados futuros dependam apenas do estado presente e não dos estados anteriores.

As probabilidades condicionais  $P\{(X(t_{k+1}) \leq x_{k+1}) | (X(t_k) = x_{k+1})\}$  são denominadas Probabilidades de transição e vamos denotá-las por  $T_{x_k \rightarrow x_{k+1}}$ , e interpretamos como sendo a probabilidade do estado  $X(t_{k+1})$  ser  $x_{k+1}$  no instante  $t_{k+1}$  dado que o estado  $X(t_k)$  é igual a  $x_k$  no instante  $t_k$ .

Vamos elucidar essas idéias com o seguinte exemplo:

Considere que o consumo anual de energia de uma cidade seja dado por:

**TABELA 01: CONSUMO DE ENERGIA ANUAL.**

I	Residencial	30%
II	Comercial	20%
III	Industrial	50%

Vamos representar a tabela-1 pelo vetor  $\mathbf{x} = (I \ II \ III)$ , denominado *vetor de estados* e a probabilidade de ocorrência de cada caso pelo vetor

$$\boldsymbol{\pi} = \left( \frac{3}{10} \quad \frac{2}{10} \quad \frac{5}{10} \right) \quad 3.4$$

denominado *vetor de probabilidade de estado*.

Considere agora a tabela abaixo, que mostra as probabilidades de transição para intervalos de 5 anos:

**TABELA 2: PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO.**

	Para I	Para II	Para III
De I	0.8	0.1	0.1
De II	0.1	0.7	0.2
De III	0	0.1	0.9

Então, conforme discussão acima identificamos a tabela acima como sendo a matriz de transição:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{4}{5} & \frac{1}{10} & \frac{1}{10} \\ \frac{1}{10} & \frac{7}{10} & \frac{1}{5} \\ 0 & \frac{1}{10} & \frac{9}{10} \end{pmatrix} \quad 3.5$$

Onde cada elemento é denotado por  $T_{i \rightarrow j}$  que são as probabilidades de transição conforme discussão precedente. Entendemos essas probabilidades de transição conforme o exemplo abaixo:

$T_{I \rightarrow I} \equiv$  Probabilidade do estado ser I após 5 anos dado que o estado atual (presente) é I, ou seja,  $T_{I \rightarrow I} = P\{X_{t+5} = I | X_t = I\} = \frac{4}{5}$ , que é justamente o elemento  $T_{11}$  da matriz de transição  $\mathbf{T}$ .

$T_{I \rightarrow II} \equiv$  Probabilidade do estado ser II após 5 anos dado que o estado atual (presente) é I, ou seja,  $T_{I \rightarrow II} = P\{X_{t+5} = II | X_t = I\} = \frac{1}{10}$  que é justamente o elemento  $T_{12}$  da matriz de transição  $\mathbf{T}$ , e assim por diante.

Assim, a partir de  $\mathbf{T}$  e o vetor de probabilidade de estados  $\boldsymbol{\pi}$  para o instante  $t$ , denotado por  $\boldsymbol{\pi}^{(0)}$ , pode-se calcular o vetor de estado  $\boldsymbol{\pi}$  para  $t+5\text{anos}$ , denotado por  $\boldsymbol{\pi}^{(1)}$ :

$$\boldsymbol{\pi}^{(1)} = \boldsymbol{\pi}^{(0)}\mathbf{T} \quad 3.6$$

Que, de acordo com (3.4) e (3.5) nos dá a solução:

$$\boldsymbol{\pi}^{(1)} = (26 \quad 22 \quad 52) \quad 3.7$$

Reafirmando que o processo acima é Markoviano pois a probabilidade condicional de  $X_t$  assumir um determinado valor num determinado instante depende somente do valor que ela tenha tomado no instante anterior<sup>[10]</sup>.

Para elucidar essas idéias do ponto de vista físico, vamos considerar um sistema clássico finito com um dado número  $M$  de *microestados*. Por exemplo, para o modelo de Ising cujo Hamiltoniano é dado por:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$

que consiste de  $N$  partículas temos  $M = 2^N$  microestados e desta maneira podemos calcular a energia  $E_i$  de qualquer estado  $i$ . Se, por exemplo, desejarmos calcular valores esperados de acordo com o *ensemble canônico* poderíamos utilizar um gerador de variáveis aleatórias para

atribuir os valores da *variável de spin* de todas as partículas, calculamos a contribuição de cada *microestado* por  $\exp(-\beta E)$  e repetimos o processo até que um valor esperado relevante tenha convergido. Este processo seria extremamente ineficiente, dado que todos os estados apareceriam com iguais probabilidades, incluindo aqueles em que o *peso* é pequeno de tal forma que, em efeito, eles não contribuem para a média termodinâmica do sistema. Para tornar o processo de amostragem da simulação efetivo, devemos focar naqueles estados cuja contribuição é dominante para o cálculo das quantidades de interesse. Isto pode ser feito gerando uma seqüência de estados de acordo com uma cadeia de Markov.

Temos uma Cadeia de Markov, quando as variáveis  $X_t$  pertencentes ao conjunto  $\Gamma$  sejam definidas num espaço de estados discreto; segue dessa definição que o exemplo dado acima é uma Cadeia de Markov, pois o espaço de estados é discreto.

Ao discretizarmos o parâmetro  $t$ , temos uma Cadeia de Markov em tempo discreto, obtendo:

$$P\{(X_{k+1} = x_{k+1}) | (X_k = x_k, \dots, X_0 = x_0)\} = P\{(X_{k+1} = x_{k+1}) | (X_k = x_k)\} \quad 3.9$$

Sendo que a equação acima é válida para qualquer seqüência,  $0, 1, \dots, k, k+1$   
Dessa forma, as probabilidades de transição são,

$$P\{(X_{k+1} = x_{k+1}) | (X_k = x_k)\} = T_{X_k \rightarrow X_{k+1}} \quad 3.10$$

Representando, portanto, a probabilidade do estado  $X_{k+1}$  ser  $x_{k+1}$  no tempo  $k+1$  dado que o estado  $X_k$  é  $x_k$  no instante  $k$ .

A probabilidade de transição é dita estacionária quando estas não se modificam em relação ao parâmetro  $t$ , i.é, tornam-se independentes do tempo. Neste caso, temos:

$$P\{(X_{k+1} = x_{k+1}) | (X_k = x_k)\} = P\{(X_1 = x_1) | (X_0 = x_0)\} \quad 3.11$$

Ou, simplificando:

$$T_{k \rightarrow k+1} = T_{0 \rightarrow 1}$$

Onde novamente a equação acima é válida para qualquer sequência,  $0, 1, \dots, k, k+1$ ; a equação (3.11) é denominada probabilidade de transição de passo 1.

A existência de probabilidades de transição estacionária implica que para todo  $x_{k+n}$  e  $x_k$  sendo  $n$ , ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) temos:

$$T_{k \rightarrow k+n} = T_{0 \rightarrow n} \quad 3.12$$

Sendo essa relação válida para qualquer sequência  $1, 2, \dots, k-1, k, k+1$ .

Dizemos que a (3.12) representam as probabilidades de transição de passo  $n$ .

As Cadeias de Markov aqui consideradas possuem as seguintes propriedades:

$$T_{i \rightarrow j} \geq 0.$$

$$\sum_j T_{i \rightarrow j} = 1$$

Em outras palavras, são sempre positivas e possuem um número finito de estados.

### **3.2 O princípio do balanço detalhado.**

Vamos considerar o modelo de Ising numa dada temperatura  $T$ . Considere um conjunto de sítios  $\{\alpha\}$  cada um possuindo uma variável de spin  $\sigma_\alpha$  que pode assumir os valores  $+1$  ou  $-1$ . Uma configuração (ou microestado)  $i$  é especificada pelo conjunto de valores  $\sigma_\alpha$  para todos  $\alpha$ . Desejamos então determinar a matriz de transição  $\mathbf{T}$ , de forma que a distribuição de probabilidade estacionária seja dada por:

$$\pi_i = \exp[-\beta E_i] / Z \quad 3.12$$

Onde  $\pi_i$  é o  $i$ -ésimo elemento do vetor probabilidade de estados  $\boldsymbol{\pi}$  e  $Z$  a função de partição do sistema. Um método possível de gerar uma sequência de estados a partir de um estado inicial  $i$  é sortear um sítio  $\alpha$  da rede e inverter o valor do seu spin. O estado resultante (que poderá ser

o mesmo se a tentativa de inversão falhar) será denotado por  $j$ . Seja  $T_{i \rightarrow j}$  a probabilidade de transição  $i \rightarrow j$ . Após  $n$  passos a probabilidade de transição  $T_{i \rightarrow f}(n)$  é dada por:

$$T_{i \rightarrow f}(n) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}} T_{i_{n-1} \rightarrow f} T_{i_{n-2} \rightarrow i_{n-1}} \dots T_{i \rightarrow i_1}.$$

Conforme discussão precedente, após muitos passos o sistema irá se aproximar de uma distribuição limite:

$$\pi(f) = \lim_{n \rightarrow \infty} T_{i \rightarrow f}(n)$$

independentemente da configuração inicial, se a matriz de transição for regular. Nós obtemos a distribuição desejada (3.11) requerendo que a distribuição de probabilidade seja normalizada e que satisfaça:

$$\frac{\pi(m)}{\pi(j)} = \exp[-\beta(E(m) - E(j))]$$

Para todos os pares de estados  $m, j$ . Também impomos a normalização das probabilidades de transição, i. é,

$$\sum_j T_{m \rightarrow j} = 1 \tag{3.13}$$

E que obedeça:

$$\frac{T_{m \rightarrow j}}{T_{j \rightarrow m}} = \frac{\pi(j)}{\pi(m)} = \exp[-\beta(E(j) - E(m))]$$

Dessa forma, obtemos:

$$\pi(m) = \sum_j T_{m \rightarrow j} \pi(j) = \sum_j T_{j \rightarrow m} \pi(j) \tag{3.14}$$

O primeiro passo em (3.14) segue da normalização (3.12), enquanto que no segundo passo devemos substituir a condição (3.13). De (3.10) nós vemos que (3.14) implica que  $\pi(m)$  é uma distribuição estacionária de probabilidade do processo. Essa equação é denominada *Princípio do balanço detalhado* e podemos notar que é uma condição suficiente para chegarmos na distribuição de probabilidade correta, desde que nosso sistema não contenha nenhuma “armadilha”, ou seja, é sempre possível ir de um dado microestado para outro.

### **3.3 Técnicas de histograma**

Vamos continuar nossa discussão sobre o método de Monte Carlo, introduzindo algumas idéias com a intenção de melhorar o método. Vamos supor que, em uma “rodada” da simulação,  $N$  estados são gerados. Vamos supor ainda que nosso intuito é estimar uma variável  $x(i)$  num dado microestado  $i$ . Se as probabilidades  $\pi(i)$  estiverem corretas, i.é, obedecerem ao princípio do balanço detalhado, o valor estimado da variável será dado por:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x(i).$$

No *ensemble canônico*, a freqüência na qual os diferentes estados ocorrem é dada pela distribuição de probabilidade,  $\pi_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$  (peso de Boltzmann)

Usualmente, nosso interesse é obter a quantidade  $\langle x \rangle$  não apenas para um valor fixo da temperatura  $T$ , porém para uma faixa de temperaturas. A questão que surge nesse ponto é a seguinte: É necessário repetir a simulação para cada temperatura? A resposta é não. Em princípio é possível simular uma única vez o sistema a uma dada temperatura fixa. Para compreendermos este fato melhor, seja  $\pi(i)$  a probabilidade correta para o  $i$ -ésimo microestado na simulação corrente a uma dada temperatura  $T$  e  $\pi'(i)$  a probabilidade em outra temperatura  $T'$ . Dessa forma, obtemos:

$$\frac{\pi'(i)}{\pi(i)} = \frac{Z}{Z'} e^{[-(\beta' - \beta)E(i)]}$$

Se os microestados são gerados com as frequências corretas à temperatura  $T$ , temos:

$$\langle x(T) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad 3.15$$

Na temperatura  $T'$ , os mesmos microestados que aparecem em (3.15) ocorrem com um “peso”:

$$w_i(T') = \frac{e^{-(\beta' - \beta)E_i}}{\sum_{j=1}^N e^{-(\beta' - \beta)E_j}} \quad 3.16$$

Assim:

$$\langle x(T') \rangle = \sum_{j=1}^N w_j(T') x_j \quad 3.17$$

A equação (3.17) implica então que podemos calcular a dependência da temperatura em uma única simulação da variável desejada numa dada temperatura fixa. Devemos ressaltar que esta técnica que aperfeiçoa o Método de Monte Carlo contém suas dificuldades inerentes; de fato, é importante que a diferença de temperatura  $|T - T'|$  não seja “grande”. Se acaso o for, o expoente em  $\exp[-(\beta' - \beta)E_i]$  às vezes torna-se tão grande que a amostragem torna-se distorcida por uma forte dependência de eventos raros, i.é, microestados que são importantes à temperatura  $T$  e dominam o valor esperado (3.15) fazem um papel secundário à temperatura  $T'$ . Outra debilidade da técnica é que ela não permite estimar os erros numéricos facilmente. De forma geral a técnica funciona para sistemas “pequenos”, pois a faixa de temperatura permitida para a simulação reduz-se à medida que aumentamos o tamanho do sistema.

### 3.4 O Algoritmo de Metropolis

No método de Metropolis<sup>[6]</sup> configurações são geradas a partir de um estado precedente que depende da diferença da energia entre o estado inicial e final. A seqüência de estados produzidos segue um caminho temporal ordenado, porém aqui o tempo leva o nome de *variável estocástica* cujo significado foi enunciado na secção 3.1. No caso geral, para certos modelos tal como o modelo de Ising a dependência temporal é descrita pela equação mestra:

$$\frac{\partial \pi_n}{\partial t} = - \sum_{n \neq m} [\pi_n T_{n \rightarrow m} - \pi_m T_{m \rightarrow n}] \quad 3.18$$

onde  $\pi_m$  é a probabilidade do sistema estar no estado  $m$  no tempo  $t$  e  $T_{n \rightarrow m}$  é a taxa de transição  $n \rightarrow m$ , conforme discutido anteriormente. No equilíbrio, a derivada temporal anula-se e obtemos novamente o princípio do balanço detalhado:

$$\frac{T_{m \rightarrow j}}{T_{j \rightarrow m}} = \frac{\pi_j}{\pi_m} \quad 3.19$$

A probabilidade de ocorrência do  $n$ -ésimo estado no ensemble canônico é dada por:

$$\pi_n = \frac{\exp(-E_n / kT)}{Z} \quad 3.20$$

onde  $Z$  é a função de partição, a priori, desconhecida. Entretanto, podemos evitar essa dificuldade se gerarmos uma cadeia Markoviana de estados, que, conforme discutido anteriormente satisfaça a condição de gerar cada estado a partir do estado precedente.

Assim, se produzirmos o estado  $n$  a partir do  $m$ , a probabilidade relativa é simplesmente o raio das probabilidades individuais, de forma que eliminamos o denominador. Como resultado, apenas a diferença de energia entre os dois estados é necessária, *e.g.*

$$\Delta E = E_n - E_m \quad 3.21$$

Qualquer taxa de transição que satisfaça o princípio do balanço detalhado é aceitável. A primeira taxa de transição que teve como primeira aplicação a mecânica estatística é da forma:

$$\begin{aligned} T_{n \rightarrow m} &= \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E / kT) & \Delta E > 0 \\ &= \tau_0^{-1} & \Delta E < 0 \end{aligned} \quad 3.22$$

Onde  $\tau_0$  é o tempo requerido para girar o spin. (Geralmente esta “unidade de tempo” deve ser igualado à unidade e suprimido das equações.) O algoritmo é descrito pelo esquema sinóptico abaixo:

### O algoritmo de Metropolis

- (1)- Sorteie um estado inicial.
- (2)- Escolha um sitio  $i$
- (3)- Calcule a variação de energia  $\Delta E$  que resulta do “giro” do spin no sitio  $i$
- (4)- Sorteie um numero  $r$ :  $0 < r < 1$ .
- (5)- Se  $r < \exp(-\Delta E/kT)$ , “gire” o spin
- (6)- Retorne ao item (2) e itere até coletar um número suficiente de dados.
- (7)- obtenha as grandezas termodinâmicas do sistema na temperatura  $T$ .
- (8)- Faça  $T \rightarrow T+dT$  e retorne para (2). Itere até  $T=T_{final}$

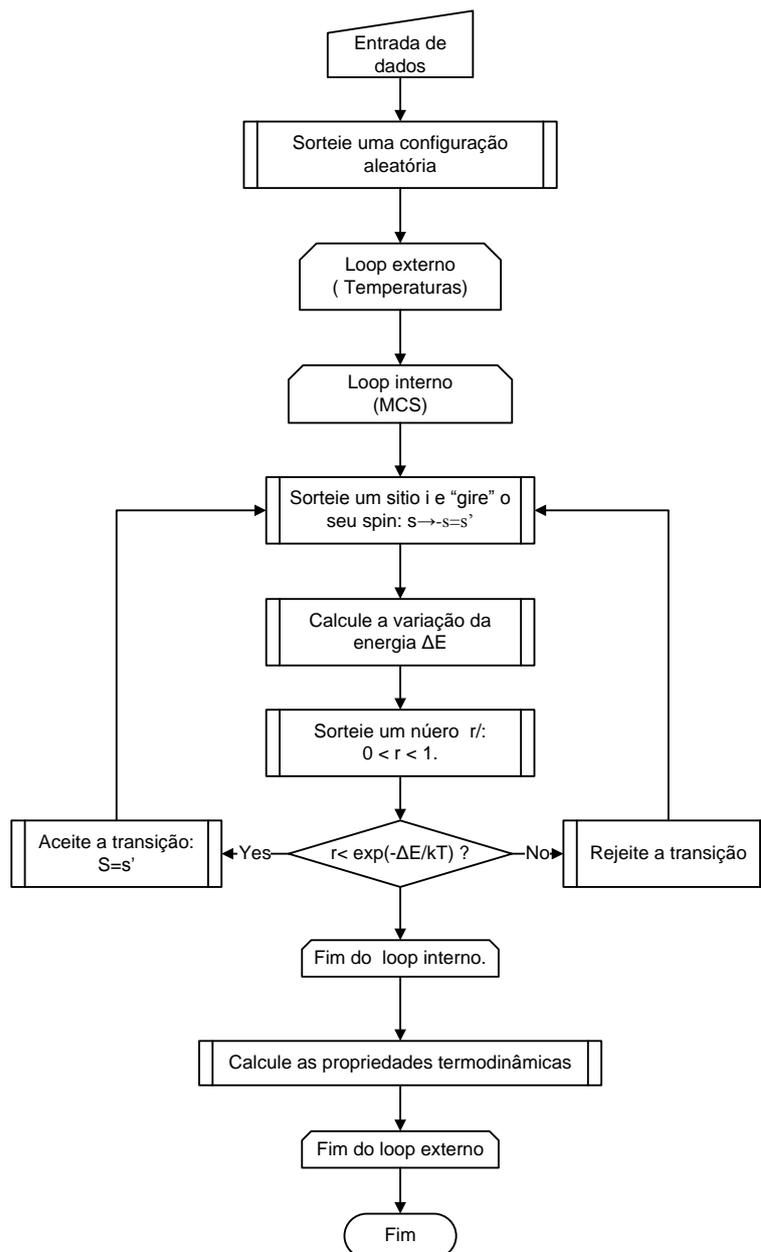


FIGURA 09: FLUXOGRAMA DO ALGORITMO DE METROPOLIS

### 3.5 O algoritmo “Entropic Sampling”

A maioria dos algoritmos MC são baseados na idéia do algoritmo de Metropolis (*Importance Sampling*) introduzida por Metropolis *et al*<sup>[6]</sup>. A média termodinâmica de um observável  $\langle O(x) \rangle$  pode ser estimada por:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n O(x_i) p(x_i) \exp[-\beta H(x_i)]}{\sum_{i=1}^n p(x_i) \exp[-\beta H(x_i)]} \quad 3.23$$

Onde  $x_i$  representa o microestado de um dado sistema com Hamiltoniano  $H$ . Se  $\pi(x)$  é constante, poucas amostragens contribuirão significativamente para a soma na equação (3.23) e um valor enorme de  $n$  será requerido para obtermos uma estimativa razoável de  $\langle O \rangle$ ; “amostragem relevante” é obtida se escolhermos  $\pi(x)$  como o fator peso de Boltzmann  $\exp[-\beta H(x)]$ .

A idéia principal da “amostragem entrópica” reside no fato de obtermos a amostragem da entropia de um dado sistema numa temperatura tendendo ao infinito. Para este trabalho, configurações serão projetadas sobre a energia interna  $E$ , mas o método pode ser generalizado para qualquer quantidade, tais como a magnetização, ou qualquer combinação dos vários *parâmetros de ordem* do sistema. A função de partição pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_x \exp[-\beta E(x)] \\ \Rightarrow Z(\beta) &= \sum_E \Omega(E) \exp[-\beta E] \\ Z(\beta) &= \sum_E \exp[S(E) - \beta E] \end{aligned} \quad 3.24$$

Lembrando que  $\Omega(E)$  é a densidade de estados do sistema e  $S(E)$  é a entropia para uma dada  $E$ .  $\sum_x$  é a soma sobre todos os microestados. No caso da “amostragem relevante”, para obtermos uma distribuição de Boltzmann  $P(x) \propto \exp[-\beta E(x)]$ , ou ainda,  $P(E) \propto \exp[S(E) - \beta E]$ , é suficiente impor, além da ergodicidade, a condição de balanço detalhado:

$$\frac{T(x \rightarrow x')}{T(x' \rightarrow x)} = \exp\{-\beta[E(x') - E(x)]\} \quad 3.25$$

tendo em mente que a razão entre as probabilidades de transição dependem apenas da energia do sistema.

Na temperatura infinita,  $Z(\beta = 0) = \sum_x 1 = \sum_E \exp(S(E))$ . Por analogia, temos:

$$P(E) \propto \exp[A(E)] = \exp[S(E) - J(E)] \quad 3.26$$

Assim, conforme anteriormente, impomos a ergodicidade e uma condição de balanço detalhado similar:

$$\frac{T(x \rightarrow x')}{T(x' \rightarrow x)} = \exp\{-[J(E(x')) - J(E(x))]\} \quad 3.27$$

As eq. (3.25) e (3.26) são as principais sobre as quais o novo algoritmo é baseado. É trivial observar que o algoritmo de Metropolis é um caso particular desse algoritmo, se fizermos  $J(E) = \beta(E)$ . Conforme sabemos, para obtermos  $\Omega(E)$  basta obtermos  $S(E)$ . Nosso objetivo é então obter  $S(E)$  através de uma dada escolha de  $J(E)$  e conseqüentemente a função partição do sistema.

Na prática, uma estimativa razoavelmente grosseira de  $S(E)$  é necessária antes que uma longa simulação MC possa ser efetuada; pode ser obtida facilmente para sistemas de pequeno porte, iterando da maneira mostrada no esquema sinóptico abaixo:

- (i) Inicie com uma configuração aleatória
- (ii) Faça  $J(E) = S(E) = 0$  p/ todas  $E$ .
- (iii) Faça  $H(E) = 0$  p/ todas  $E$
- (iv) Obtenha o histograma  $H(E)$  de  $E$  p/ uma “pequena rodada MC”. Uma tentativa de giro será dada da seguinte maneira:
  - (a) Sorteia-se uma variável aleatória  $r$ :  $0 < r < 1$ .
  - (b) Calcula-se a razão  $\eta = \exp\{-[J(E(x')) - J(E(x))]\}$
  - (c) A transição  $x' \rightarrow x$  será aceita se:  $P(x' \rightarrow x) = \min(1, \eta)$  ou  $\eta < r$ . (note que na primeira iteração qualquer tentativa será aceita).
- (v) A nova estimativa para  $S(E)$  será dada por:
 
$$S(E) \rightarrow J(E), \text{ se } H(E) = 0$$

$$S(E) \rightarrow J(E) + \ln(H(E)), \text{ se } H(E) \neq 0$$

(vi) Faça  $J(E) \rightarrow S(E)$

(vii) Repita os passos (iii) a (vi) até obter um histograma *flat*; i.é,

$$H_{\min}(E) = x\% H_{\text{médio}}(E), \text{ em geral escolhemos } x=80.$$

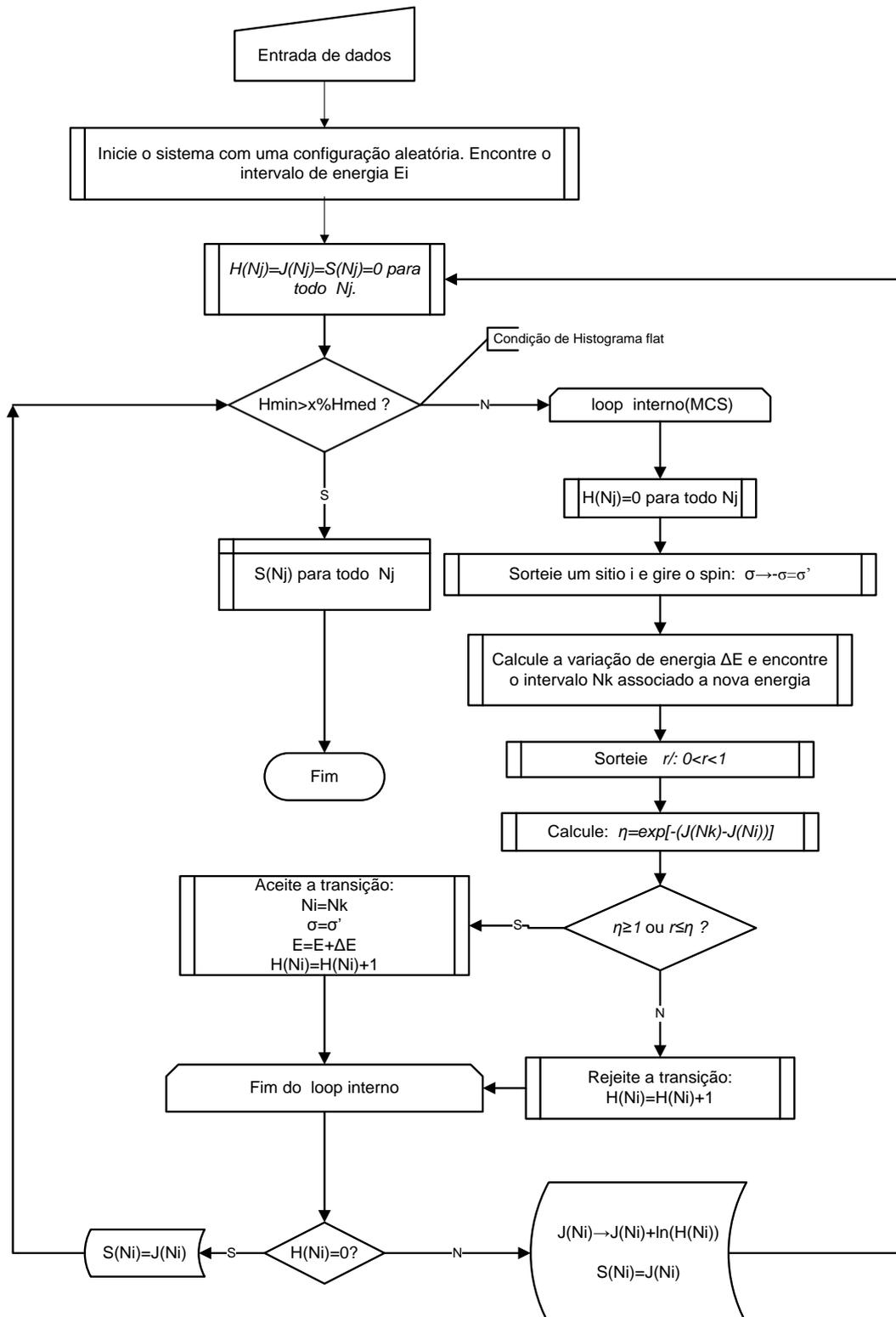


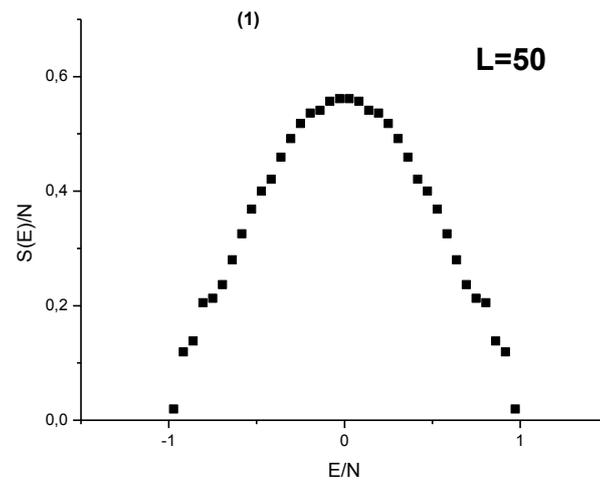
FIGURA 10: FLUXOGRAMA DO ALGORITMO “ENTROPIC SAMPLING”.

### **3.6 Evitando “efeitos de borda” no algoritmo Amostragem Entrópica**

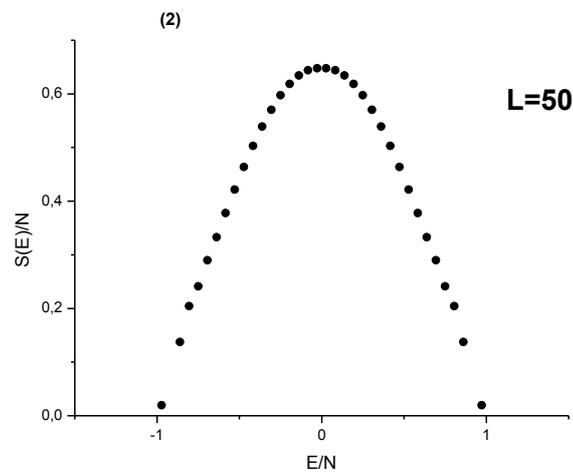
No item anterior, vimos um algoritmo de Monte Carlo que utiliza-se de um “passeio aleatório” no espaço das energias para obtermos uma estimativa da entropia  $S(E)$  do sistema e, conseqüentemente, sua densidade de estados  $\Omega(E)$  para sistemas estatísticos. Devemos ressaltar que este método possui um bom funcionamento quando trabalhamos com sistemas pequenos, i.é, sistemas da ordem de  $10^2$  partículas, evitando assim que o sistema fique encurralado num dado mínimo local do intervalo total de energia. Este problema é conhecido na literatura como “trapping”. Para contornarmos esse problema, propusemos com sucesso uma otimização no algoritmo que consiste em, ao invés de simularmos de uma só vez todo o intervalo de energia, o dividimos em  $N$  subintervalos, e.g., se tivermos um sistema cuja energia total varie entre  $0 < E < \alpha$ , fazemos com que em cada um desses sub-intervalos ela varie de  $\frac{(i-1)\alpha}{N} < E_i < \frac{i\alpha}{N}$ , ( $i=1, \dots, N$ ). Se este método for aplicado sistematicamente até simularmos todo o intervalo da energia do sistema, efeitos de borda em cada um desses subintervalos podem ocorrer de forma a obtermos erros no cálculo de  $S(E)$ . Aqui mostraremos que tais erros podem ser evitados através de uma simples modificação no algoritmo. Ao restringirmos o passeio aleatório para algum subintervalo relativo ao intervalo total de energia, temos duas opções básicas para proceder no caso em que o “caminhante aleatório” esteja situado na borda do intervalo de energia considerado e uma dada tentativa de “inverter” um dos spins da rede resultar com que ele “caia fora” do intervalo em questão:

- (1). Rejeitamos a inversão do spin e não atualizamos o histograma de energia  $H(E)$  do nível energético corrente.
- (2). Rejeitamos a inversão do spin e contamos a visita do caminhante aleatório no nível energético da borda mais uma vez, i. é, fazemos  $H(E) \rightarrow H(E)+1$ .

Utilizamos ambos os métodos e vimos que o método (1) nos leva a erros sistemáticos no cálculo da entropia  $S(E)$  do sistema; enquanto o método (2) nos conduz ao valor corretos da entropia. O resultado desse efeito pode ser visualizado para o calculo da entropia especifica do modelo de Ising 2D ilustrado abaixo .



**FIGURA 11:** ENTROPIA ESPECÍFICA DO MODELO DE ISING 2D APRESENTANDO EFEITOS DE BORDA.



**FIGURA 12:** ENTROPIA ESPECÍFICA PARA O MODELO DE ISING 2D.

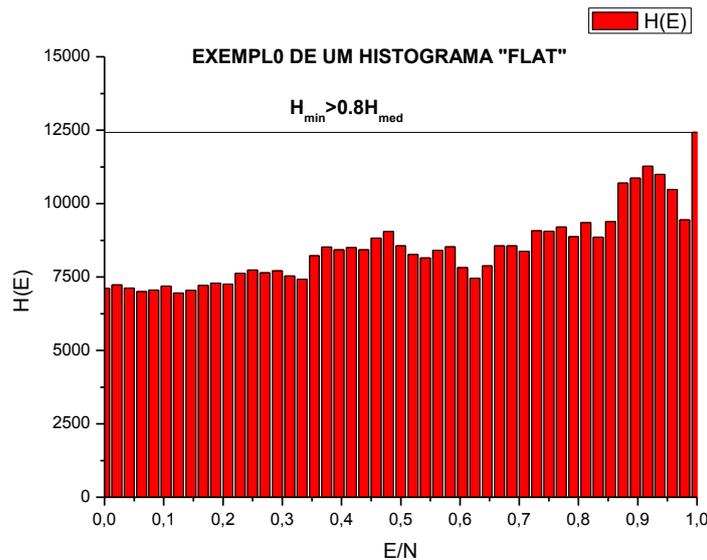


FIGURA 13: EXEMPLO DE UM HISTOGRAMA FLAT.

### 3.7 Aplicação: O modelo de Ising Bidimensional

O modelo de Ising<sup>[7]</sup> foi introduzido como uma tentativa de explicar o magnetismo nos materiais como, por exemplo, Ferro e Níquel, onde uma fração dos spins atômicos torna-se espontaneamente polarizada numa dada direção, dando origem a um campo magnético macroscópico não nulo que ocorre apenas para  $T < T_C$ ,  $T_C$  é denominada temperatura de Curie-Weiss. Proposto por Lenz ao seu aluno Ernst Ising como tarefa de sua tese de doutorado, o mesmo resolveu o problema, mostrando que num tratamento unidimensional o modelo não apresentava transição de fase. Ising concluiu (erroneamente) que o mesmo ocorreria para dimensões maiores. Foi a partir de argumentos qualitativos e aproximações, dos quais surgem a “Teoria do campo médio” onde estabeleceu-se que o modelo poderia exibir uma transição de fase em dimensões maiores, resultado este confirmado futuramente pelo famoso trabalho de Osager<sup>[7]</sup>, que atacou o problema analiticamente.

A partir desse resultado, o modelo de Ising tornou-se o mais famoso “protótipo” da mecânica estatística para a explicação do magnetismo (em particular do ferromagnetismo) na matéria. No caso mais geral, o Hamiltoniano do modelo é dado por:

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad 3.28$$

onde o símbolo  $\langle i,j \rangle$  representa a interação de primeiros vizinhos, de forma que, se tivermos  $q$  vizinhos a primeira soma contém  $qN/2$  termos, sendo  $N$  o número de íons da rede. Usualmente, consideramos a matriz  $J_{ij}$  isotrópica e igual a um dado valor  $J$  que denominamos “parâmetro de troca”. Assim, a equação (4.1) fica:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad 3.29$$

Conforme vimos no início deste capítulo, nos métodos de Monte Carlo não nos interessa simular a dinâmica do sistema; ao invés disso geramos estados que obedeçam a um processo Markoviano e obedeça a uma condição de balanço detalhado, sendo esta diferente para cada tipo de técnica empregada.

A técnica de simulação mais conhecida (e também a mais demorada do ponto de vista computacional) deve-se a Metropolis et al<sup>[6]</sup> e é conhecida como “Importance Sampling” (Amostragem relevante). Através dela obtemos diretamente as funções resposta (calor específico e susceptibilidade magnética) via *Relações Flutuação-Dissipação*, as quais serão demonstradas no apêndice A1. Basicamente através de um *passeio aleatório no espaço configuracional* construímos de forma iterativa as médias termodinâmicas de tal ou qual grandeza Física relevantes ao estudo do sistema.

Sorteando um dado íon  $k$  da rede, a energia inicial do sistema pode ser escrita como:

$$E_i = \left( -J \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \neq k \\ j \neq k}} s_i s_j - B \sum_{i \neq k} s_i \right) + \left( -J \sum_{\substack{\langle k,i \rangle \\ i \neq k}} s_k s_j - B s_k \right) \quad 3.30$$

Onde aplicamos as condições periódicas de contorno, ilustrada abaixo. Após o “flipping” do spin  $s_k$ , i.é, fazemos  $s_k \rightarrow -s_k$  temos que sua energia final será dada por:

$$E_f = \left( -J \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \neq k \\ j \neq k}} s_i s_j - \mu_0 B \sum_{i \neq k} s_i \right) + \left( J \sum_{\substack{\langle k,i \rangle \\ i \neq k}} s_k s_j + \mu_0 B s_k \right) \quad 3.31$$

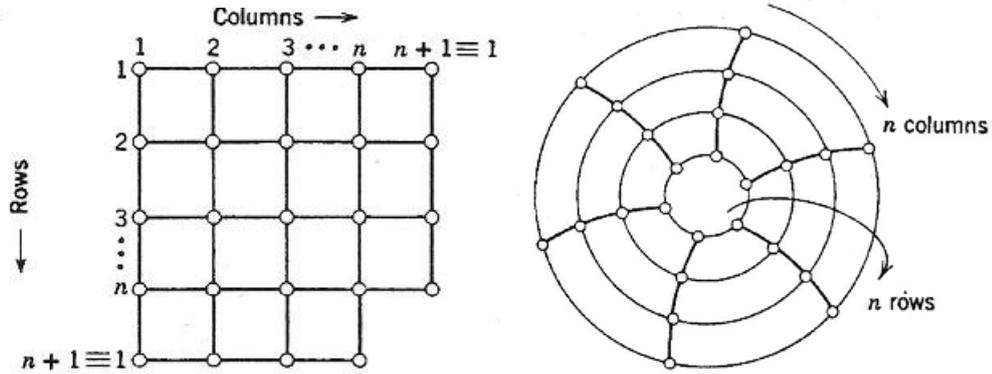


FIGURA 14: AS CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO NO MODELO DE ISING 2D.

Subtraindo (3.31) de (3.30), obtemos:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$$\Rightarrow \Delta E = 2J \sum_{j=1}^q \sigma_k \sigma_j + 2B \sigma_k \quad 3.32$$

sendo  $q$  o numero de coordenação (numero de primeiros vizinhos).

Analogamente para a magnetização, temos:

$$M_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \sigma_j + \sigma_k \quad \text{e} \quad M_f = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \sigma_j - \sigma_k$$

Logo:

$$\Delta M = -2\sigma_k \quad 3.33$$

Assim, com a obtenção da variação da energia  $\Delta E$ , obtemos a grandeza  $a = \exp(\Delta E / kT)$  e utilizamos o Princípio do balanço detalhado para determinar se aceitamos a transição  $s_k \rightarrow -s_k$ .

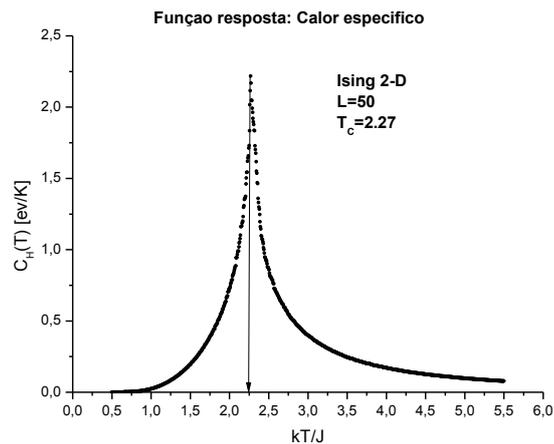
Então, após um grande número de passos de Monte Carlo<sup>[12]</sup>, as propriedades do sistema são determinadas e adicionadas à média estatística que estamos calculando. Com esse algoritmo, estados são gerados com uma probabilidade proporcional a:

$$P_n(t) = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} \quad 3.34$$

Dessa forma, a média de um observável  $\hat{A}$ , denotada por  $\langle A \rangle$  que é igual a:

$$\langle A \rangle = \sum_n P_n A_n \quad 3.35$$

torna-se simplesmente médias aritméticas sobre toda a amostragem dos estados que são gerados. Dessa forma, através das Relações de Flutuação-Dissipação (as quais serão demonstradas no apêndice), obtemos o comportamento das funções resposta, conforme ilustrado abaixo:



**FIGURA 15:** A FUNÇÃO RESPOSTA CALOR ESPECÍFICO PARA O MODELO DE ISING 2D.

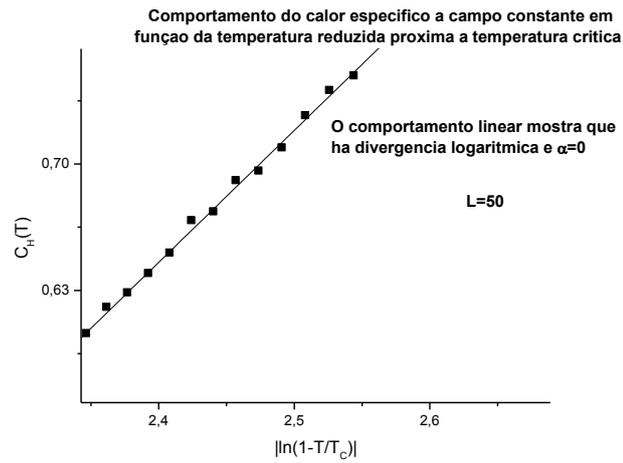


FIGURA 16: O EXPOENTE CRÍTICO  $\alpha$  PARA O MODELO DE ISING 2D.

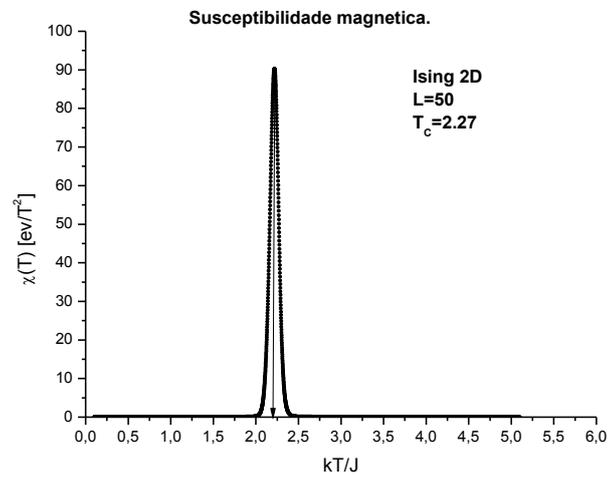


FIGURA 17: FUNÇÃO RESPOSTA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA PARA O MODELO DE ISING 2D

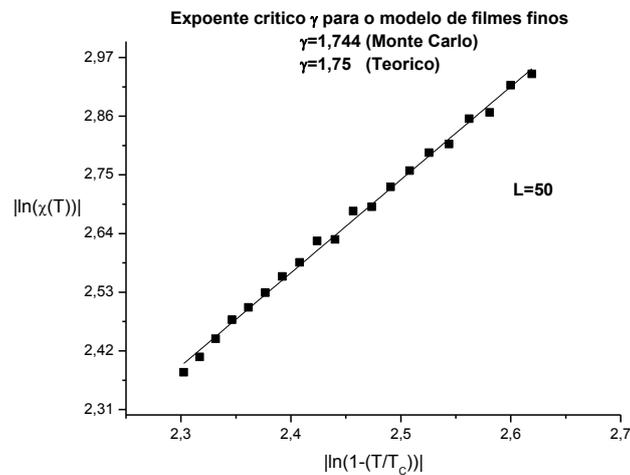


FIGURA 18: EXPOENTE CRÍTICO  $\gamma$  PARA O MODELO DE ISING 2D.

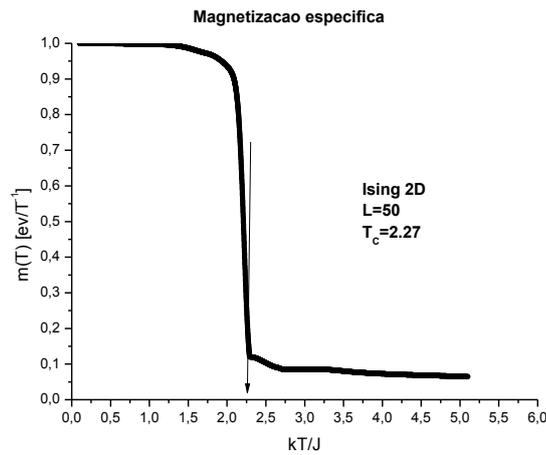


FIGURA 19: MAGNETIZAÇÃO ESPECÍFICA PARA O MODELO DE ISING 2D.

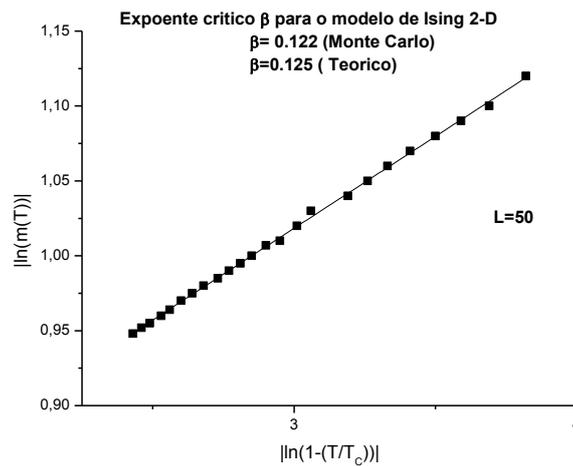
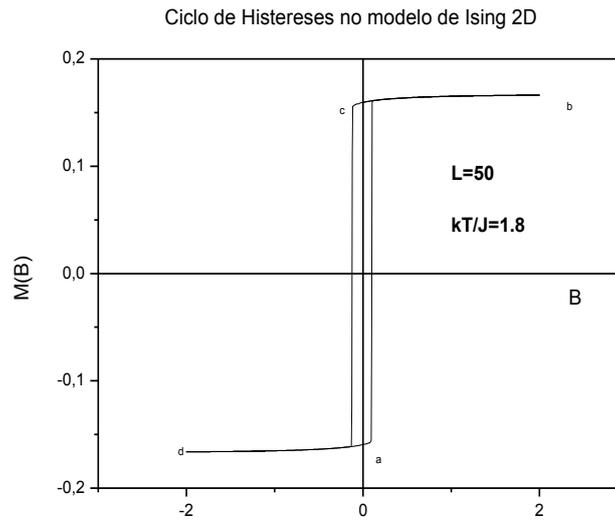
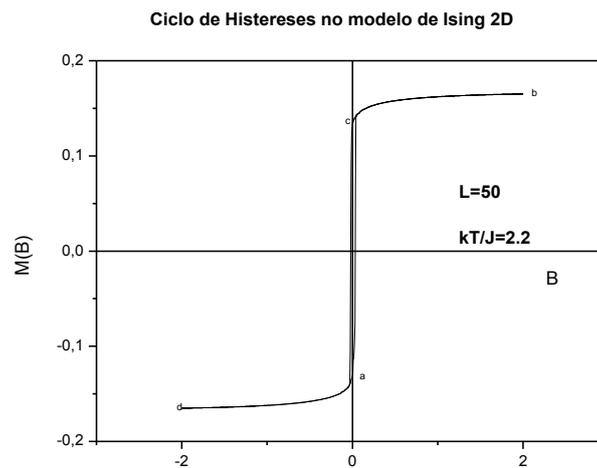


FIGURA 20: EXPOENTE CRÍTICO  $\beta$  PARA O MODELO DE ISING 2D.

De fato, através do método de Monte Carlo, obtemos um valor bem próximo da temperatura crítica, com um erro de  $\Delta = \pm 5 \times 10^{-3}$ , além do comportamento da resposta do material ao aumentarmos a temperatura, mostrando realmente uma divergência nessas funções, de forma a obtermos uma transição de 2ª ordem. Utilizando o algoritmo de Metropolis usual, uma plotagem *log-log* dos dados obtidos na simulação próximos a temperatura crítica nos dá uma linha reta e os expoentes críticos são facilmente determinados, sendo numericamente igual a inclinação dessas retas. Obtivemos também os ciclos de histerese:

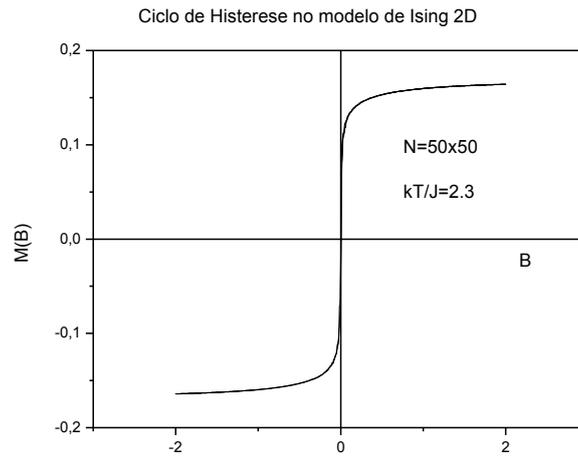


**FIGURA 21:** DEPENDÊNCIA DO CAMPO COM A MAGNETIZAÇÃO POR SPIN A BAIXAS TEMPERATURAS PARA O MODELO DE ISING 2D.



**FIGURA 22:** DEPENDÊNCIA DO CAMPO COM A MAGNETIZAÇÃO POR SPIN PRÓXIMA A TEMPERATURA CRÍTICA PARA O MODELO DE ISING 2D.

Após a transição de fase o sistema torna-se paramagnético e não há ciclos, conforme ilustrado na figura abaixo:



**FIGURA 23:** DEPENDÊNCIA DO CAMPO COM A MAGNETIZAÇÃO POR SPIN A BAIXAS TEMPERATURAS PARA O MODELO DE ISING 2D.

A interpretação dos ciclos é dada da seguinte forma, no final de um ciclo, o estado magnético do material é o mesmo que ele tinha no início de um ciclo. De fato, a *energia magnética* do material é a mesma. Portanto a área no interior do ciclo representa uma perda de energia. Ela deve-se ao calor produzido nas mudanças irreversíveis do material (dinâmica de domínios).

## 4. Estudo de um modelo de filmes finos

Sistemas de multicamadas constituídos por camadas magnéticas de heteroestruturas podem possuir uma variedade de fases magnéticas<sup>[13]</sup> – essas dependentes de fatores como os parâmetros de troca, a geometria do material, a temperatura  $T$  à qual ele é submetido e o campo  $B$  nele aplicado. Este fato abre vastas possibilidades para as várias aplicações técnicas de tais estruturas. Em particular, sistemas desse tipo são utilizados para a modelagem de um filme fino (TF) e faz com que os resultados teóricos e/ou computacionais desses estados e suas propriedades um campo de pesquisa muito atual<sup>[13]</sup>. Podemos citar como meios teóricos para o estudo desses sistemas métodos analíticos tal como o *Ansatz de Bethe* (válido para sistemas quânticos) e aproximativos como a *Teoria do Campo Médio*, ou através do uso de métodos numéricos, em particular os chamados *MMC Métodos de Monte Carlo*. Nesse estudo, vamos considerar que  $K$  camadas com constantes de acoplamento  $J=1$ , possuam entre a camada  $K/2$  e  $(K/2+1)$  uma interação com acoplamento interfacial negativo (antiferromagnético) cuja interpretação física seria um defeito proveniente de materiais de terras raras, pois sua maioria é antiferromagnética, ao menos numa determinada faixa de temperatura<sup>[14]</sup>.

Em nosso estudo, estamos interessados na obtenção das funções resposta para a verificação de transições de fase no sistema, e, como estamos lidando com um sistema *quasi-bidimensional* também estudamos a criticalidade desses sistemas; i.é, obtemos os expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  à campo nulo e verificamos se satisfazem a relação de Rushbrooke que advém da hipótese de escala termodinâmica; também obtivemos os ciclos de histerese e os diagramas de fases para o sistema.

### 4.1 O Modelo

Vamos considerar que nosso modelo TF será descrito pelo seguinte sistema magnético, conforme figura, representado por uma superposição de  $K$  redes quadradas de dimensões  $L \times L$  que contem um íon por vértice, formando planos de Ising:

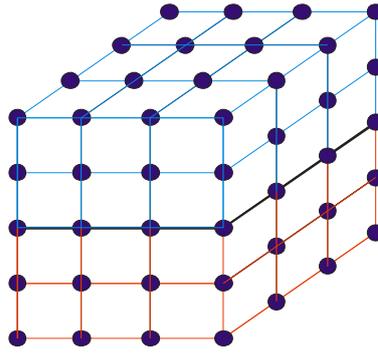


FIGURA 24: O MODELO DE FILMES FINOS.

Seu Hamiltoniano é:

$$H = -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \right) - J_I \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i \quad 4.1$$

em que as variáveis de spin podem assumir os valores  $\pm 1$ , a primeira soma representa a interação de primeiros vizinhos nas  $K/2$  camadas inferiores, a segunda a interação de primeiros vizinhos nas  $K/2$  camadas superiores, ambas com o mesmo valor de  $J$  escolhido de tal maneira que a razão  $(k/J)$  onde  $J$  é o parâmetro de troca e  $k$  é a constante de Boltzmann seja igual a  $1 \text{ Kelvin}^{-1}$ , a terceira soma representa a interação de primeiros vizinhos intracamadas com  $J_I < 0$  sendo a constante de acoplamento antiferromagnética (sempre consideramos  $J \geq |J_I|$ ) e a última soma deve-se a interação com o campo magnético  $B$ , onde  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr, dado por  $5,788 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$  de forma que  $B$  é medido em Tesla [T].

Verificamos três casos de interesse, o caso em que todos os  $K$  planos possuem interação com a mesma constante de acoplamento (em valor absoluto),  $J = |J_I|$ , o caso em que essa relação é proporcional à metade, ou seja  $J = 0.5|J_I|$  e o caso  $J \ll |J_I|$ , de forma a termos um Hamiltoniano do tipo  $H = H_0 + V$ , onde  $V$  seria uma perturbação de caráter antiferromagnético.

## **4.2 Transições de fase, criticalidade e diagramas do modelo TF**

Na análise que segue mostraremos os resultados obtidos no cálculo das respostas magnéticas do material ao qual iniciamos a simulação em seu estado inicial desmagnetizado, que pela simetria do problema é o estado fundamental (desde que não haja campo aplicado) e indicamos as transições de fase de primeira e segunda ordem.

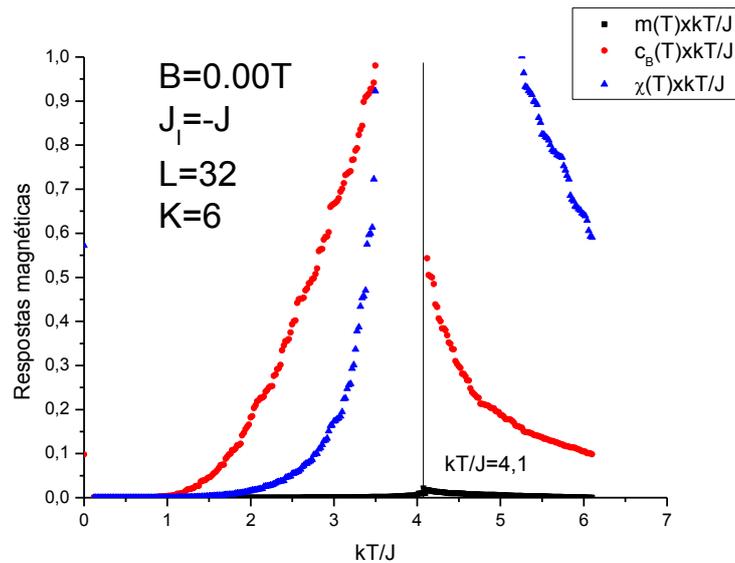
Veremos que para ocorrer uma transição de fase de 1ª ordem será necessária a aplicação um campo magnético maior que um dado valor crítico para os valores dados do parâmetro de troca  $J$  ( $J=1$ ),  $J_I=-J$ ,  $J_I=-0.5J$ ,  $J_I=-10^{-3}J$ ; este será denotado por  $B_{C1}$ .

Conforme veremos nos gráficos dessas funções, nota-se que a campo nulo, embora as interações predominantes no material sejam de caráter ferromagnético, a interação antiferromagnética entre as camadas do meio do material possui um papel crucial em nosso modelo; neste caso em que o acoplamento antiferro possui o mesmo valor em módulo que o acoplamento ferro presente no material, ele impede que para  $B=0$  o material se magnetize (pois sempre iniciamos nossa “amostra” desmagnetizada, ou seja, damos ao sistema a condição inicial  $m(B=0)=0$ ) de forma a obtermos somente uma transição de fase, sendo esta do estado antiferromagnético ao qual o material se encontra para o estado ferromagnético (esta é dada pela temperatura de Néel). A partir de um campo maior que certo valor crítico, estimado por  $B_{C1}$  o sistema começa a apresentar transições de fase de 1ª e 2ª ordem, e suas temperaturas críticas podem ser facilmente estimadas através da plotagem das Respostas Magnéticas do material. Podemos ver o resultado nos gráficos abaixo, onde denotamos:

$c_B(T) \equiv$  Calor específico da amostra à campo constante.

$m(T) \equiv$  Magnetização específica da amostra.

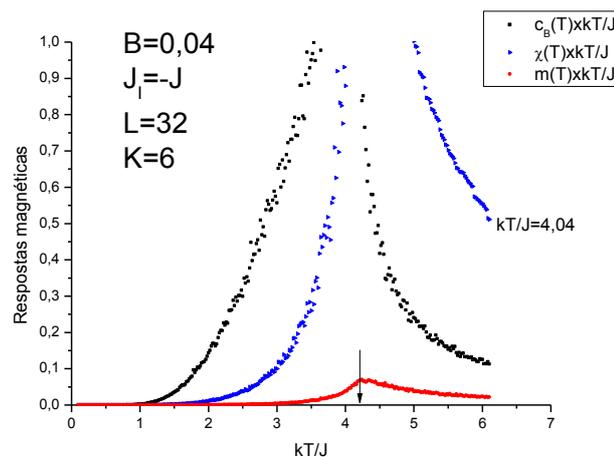
$\chi(T) \equiv$  Susceptibilidade magnética da amostra à campo constante.

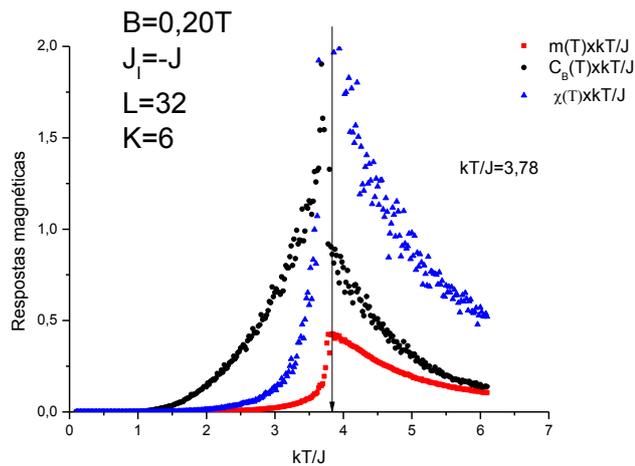


**FIGURA 25:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS A CAMPO NULO NO MODELO DE FILMES FINOS NO CASO  $J_1 = -J$

O valor da(s) temperatura(s) crítica(s) são obtidos a partir da análise dos gráficos das Respostas Magnéticas. A campo nulo nota-se que há transição de fase de 2ª ordem do estado antiferromagnético para o paramagnético na temperatura de Néel (Figura 29).

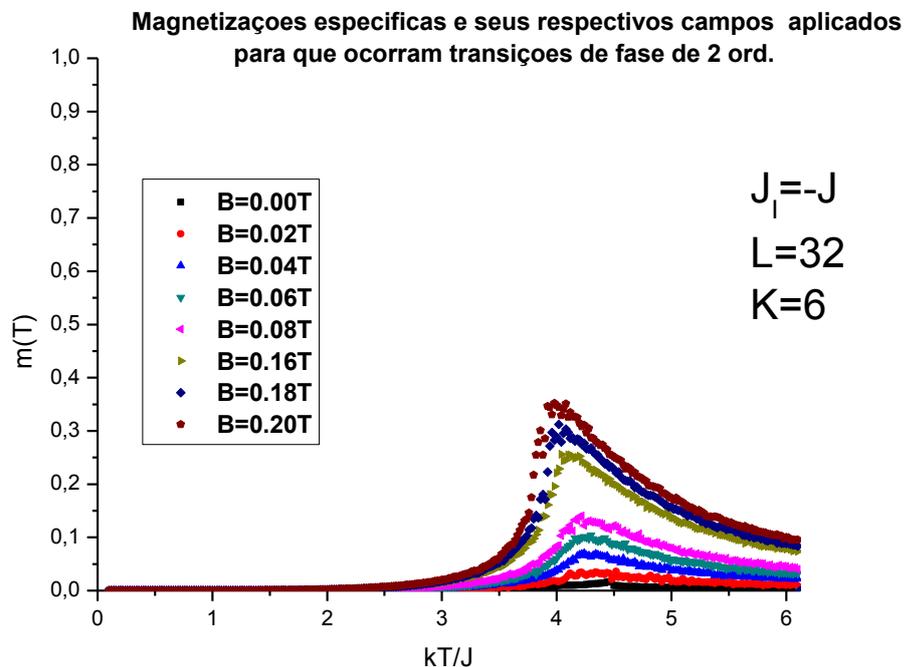
Dentre os valores de campo na faixa  $B=0T \rightarrow B \approx 0.2T$ , o sistema ainda não sofre transição de fase de 1ª ordem; ainda não atingimos o campo crítico e agora temos uma transição do tipo AF-FE, determinadas pelas temperaturas críticas nos exemplos abaixo:





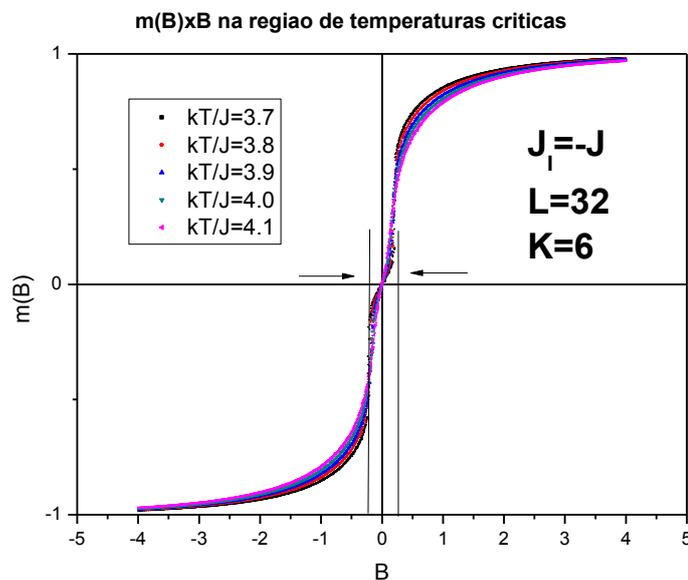
**FIGURA 26:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS PARA CAMPOS APLICADOS ABAIXO DO CAMPO CRÍTICO PARA TRANSIÇÃO DE FASE DE 1<sup>o</sup> ORD. NO MODELO DE FILMES FINOS PARA O CASO  $J_1=-J$ .

De fato, não há transição de fase de 2<sup>a</sup> ordem nessa faixa de campo aplicado (entre 0.0T a 0.2T). Isto pode ser visto pelos gráficos da magnetização abaixo:



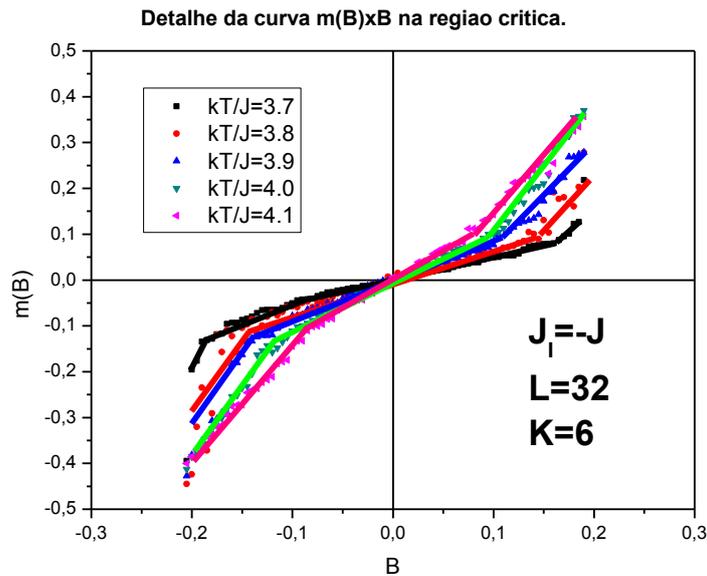
**FIGURA 27:** MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS E SEUS RESPECTIVOS CAMPOS APLICADOS PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 2<sup>a</sup> ORDEM NO CASO  $J_1=-J$ .

As curvas nos mostram que as magnetizações nessa faixa de campo aplicado são funções contínuas em relação à temperatura. Entretanto, podemos notar na figura abaixo que para esses valores do campo aplicado os gráficos de  $m(B) \times B$  parametrizados pelas temperaturas pertencentes a região de criticalidade apresentam descontinuidade em suas derivadas para esses pontos, de forma que os gráficos  $\chi(T) = \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{kT/J = kT_c/L}$  apresentam singularidade sendo esse um resultado típico de transição de fase de 2ª ordem que estão ilustrados na figura 30. Em nossas figuras, de acordo com a escala utilizada, omitimos o fato de que na simulação ao invés de singularidades, temos pontos de máximo para as funções simuladas; sendo assim obtemos  $T_c(L)$  que é na realidade denominada Temperatura *pseudo-crítica do sistema*; dessa forma ao nos referirmos em temperatura crítica nas simulações, fica subentendido que estamos falando de sua temperatura *pseudo-crítica*. Devemos salientar, entretanto, que na análise de tamanho finito  $L$ , estimamos  $T_c^*(L \rightarrow \infty)$  que representará assintoticamente a temperatura crítica do sistema.



**FIGURA 28:** GRÁFICOS  $m(B) \times B$  NA REGIÃO DE TEMPERATURAS CRÍTICAS PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

Podemos ver a região delimitada acima em detalhe:

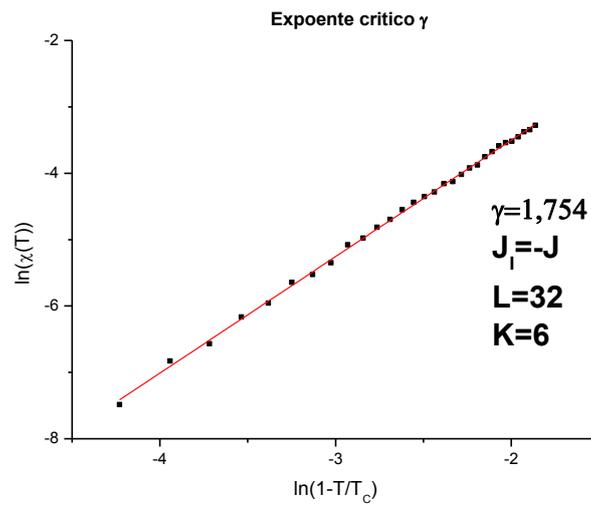


**FIGURA 29:** DETALHE DOS GRÁFICOS  $m(B) \times B$  NA REGIÃO DE TEMPERATURAS CRÍTICAS PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

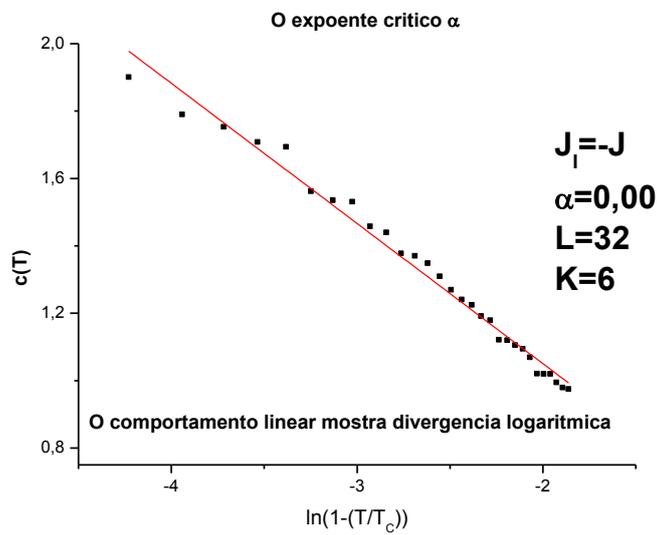
Dessa forma, obtemos os campos críticos e as temperaturas para que ocorram transições de fase de 2ª ordem AF-FE e assim podemos traçar a linha de coexistência das fases antiferromagnética e ferromagnética.

Para a investigação do comportamento crítico desses sistemas, concluiu-se que os principais parâmetros são a dimensionalidade espacial  $d$  e o número relativo às várias orientações do spin,  $n$ . Como em nosso sistema aplicamos as condições periódicas de contorno somente no plano  $x$ - $y$  podemos afirmar que temos  $d=2$  e  $n=1$ , ou seja, ainda trata-se de um sistema bidimensional (pois em um filme fino sua altura é desprezível em relação as suas dimensões horizontais).

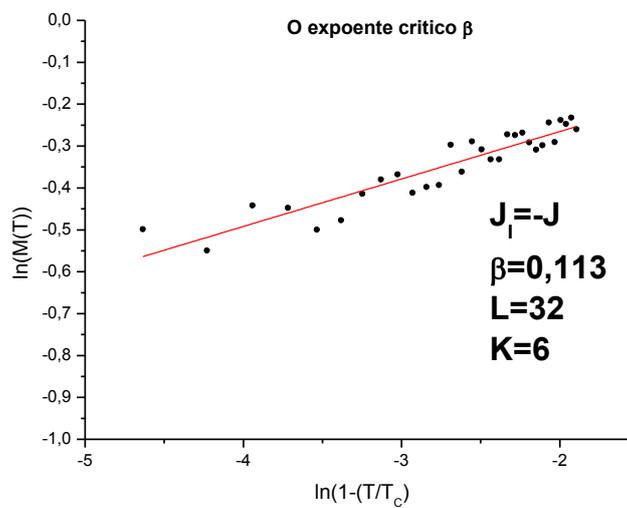
Para sistemas na mesma classe de universalidade os expoentes e as funções de escala são os mesmos na vizinhança do ponto crítico. Nosso modelo claramente é uma variante do modelo de Ising, de forma que pertence a mesma classe de universalidade. Obtivemos os expoentes críticos relativos ao calor específico, susceptibilidade magnética e magnetização específica, obtendo o importante resultado  $\alpha + 2\beta + \gamma \approx 2$  ou seja, a Relação de Rushbrooke, esta ligada a hipótese de escala termodinâmica a qual será apresentada no apêndice B. Abaixo apresentamos alguns gráficos das Funções  $\text{Log}(\text{Respostas magnéticas})$  vs.  $\text{Log}(1 - T/T_C)$  onde  $T/T_C$  denota a temperatura reduzida do sistema. Na região crítica o comportamento desses gráficos nos dá uma função linear, onde o coeficiente angular da reta é identificado como o expoente crítico da função.



30-A



30-B



30-C

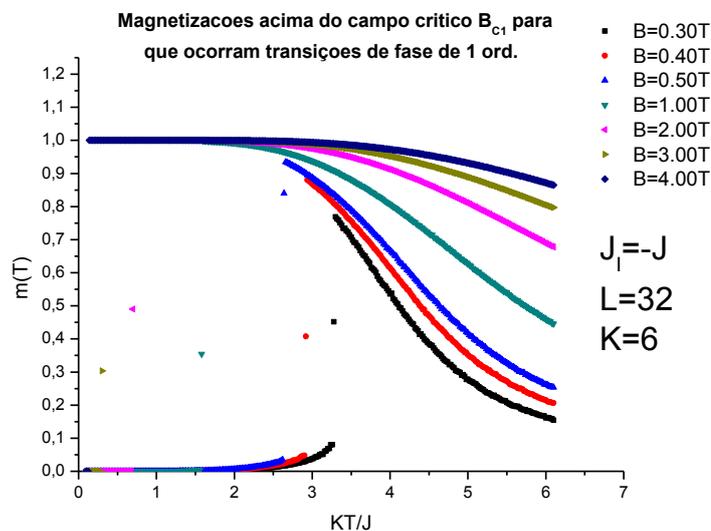
**FIGURA 30: OS EXPOENTES CRÍTICOS  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  PARA O CASO  $J_1=-J$ .**

**TABELA 3:** VALORES DOS EXPOENTES CRÍTICOS.

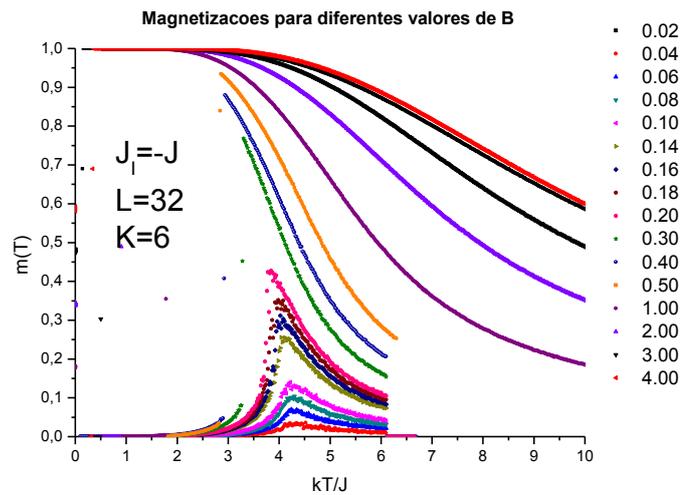
Valores obtidos			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.00	0.110	1,754	1.988
Valores conhecidos <sup>[8]</sup>			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.00	0.125	1,750	2.000

Dessa forma, sendo a dimensionalidade espacial do modelo e a de rotação dos spins  $d=2$  e  $n=1$  respectivamente, concluímos que o modelo TF está na classe de universalidade do modelo de Ising.

Entre os campos  $B_{C1} \approx 0.2T$  e  $B_{C2} \approx 4.25T$  o sistema passa a apresentar transição de fase de 1ª ordem, caracterizada por uma descontinuidade na magnetização específica conforme ilustramos na figura abaixo:



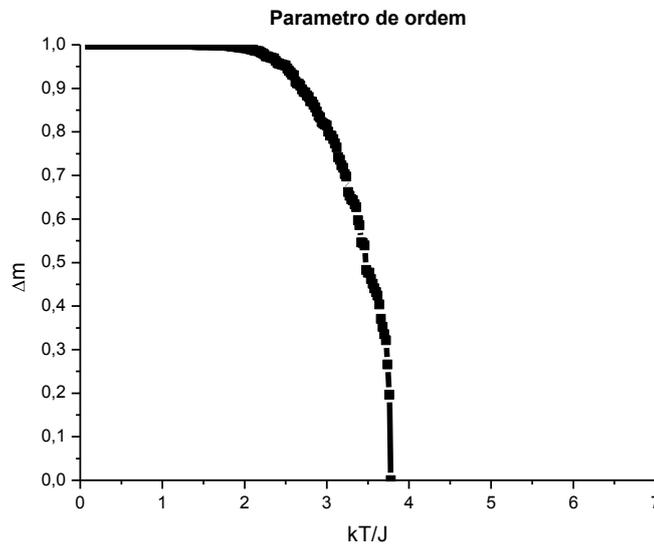
**FIGURA 31:** MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS E OS SEUS RESPECTIVOS CAMPOS APLICADOS PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 1ª ORDEM NO CASO  $J_1 = -J$ .



**FIGURA 32:** MAGNETIZAÇÕES PARA DIFERENTES VALORES DO CAMPO  $B$  NO CASO  $J_1 = -J$ .

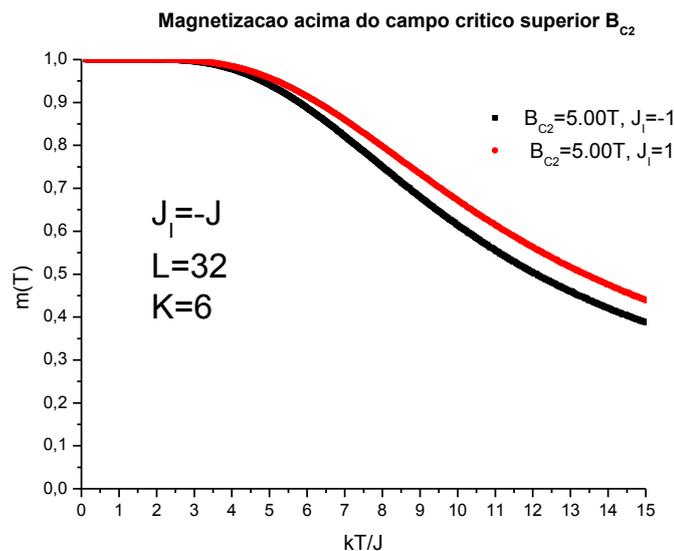
Obviamente os valores dos campos, suas respectivas magnetizações e as temperaturas críticas para que o sistema apresente transições de fase de 1ª ordem são obtidas através dos pontos de descontinuidade do gráfico da figura 35. Esses pontos são os que definem a linha das fases AF-FE para transições de 1ª ordem. A diferença da magnetização específica das duas sub-redes que compõem o sistema define o parâmetro de ordem do sistema, que como o próprio nome sugere está ligado ao seu grau de ordenamento. Para uma explicação mais concisa, vamos utilizar como exemplo o ordenamento Antiferromagnético; geralmente ele é descrito como uma rede formada por duas sub-redes de magnetizações opostas e que se interpenetram, de forma que a magnetização total é nula. Entretanto, de acordo com [9], isso acontece somente no estado antiferromagnético restrito que se dá na ausência da aplicação de um campo externo, de forma que  $m_1 = -m_2$  e a magnetização total é nula;  $m = \frac{1}{2}(m_1 + m_2) = 0$ . Quando temos um campo aplicado, temos o “estado antiferromagnético genérico” para o qual  $m \neq 0$ . Vamos supor então que  $m_1 = a$  e  $m_2 = b$ . Analogamente poderíamos ter  $m_1 = b$  e  $m_2 = a$ . Isso nos diz que um sistema antiferromagnético apresenta duas fases termodinâmicas em coexistência; ambas com a mesma magnetização,  $m = (a + b)/2$ , de forma que não podem ser distinguidas por sua magnetização. Daí a necessidade da introdução de um parâmetro de ordem, nesse exemplo denotado por  $\eta$  e definido por  $\eta = \frac{1}{2}(m_1 - m_2)$  que toma o valor positivo numa fase e negativo na outra. O parâmetro de ordem é definido de formas diferentes para tal ou qual sistema Físico. Resumidamente, o parâmetro de ordem é um fator que distingue fases num sistema; ele é diferente de zero em uma fase ordenada e

identicamente nulo numa fase desordenada. Em nosso estudo, o parâmetro de ordem é definido simplesmente pela diferença das magnetizações nas fases FE e AF, conforme ilustrado abaixo:



**FIGURA 33:** PARAMETRO DE ORDEM PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

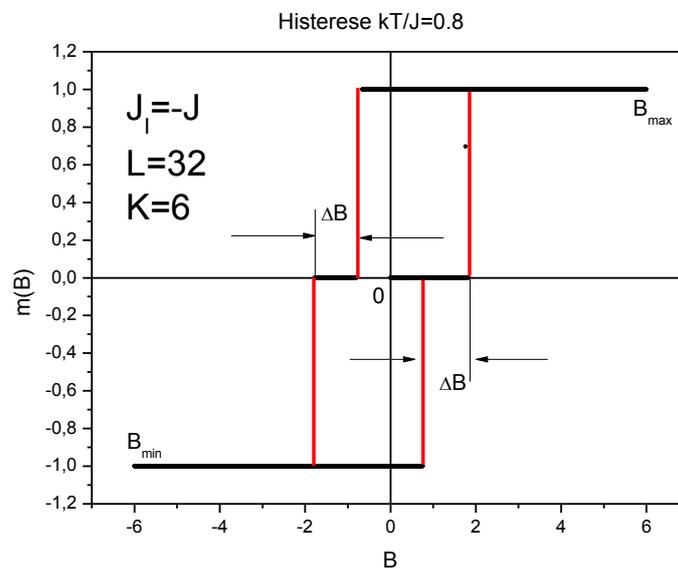
Para um campo crítico superior, denotado por  $B_{C2}$ ,  $B_{C2} > 4.25T$ , o sistema deixa de apresentar a fase antiferromagnética, tornando-se similar a um ferromagnético ideal, conforme ilustrado na figura abaixo.



**FIGURA 34:** MAGNETIZAÇÃO ACIMA DO CAMPO CRÍTICO  $B_{C2}$  PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

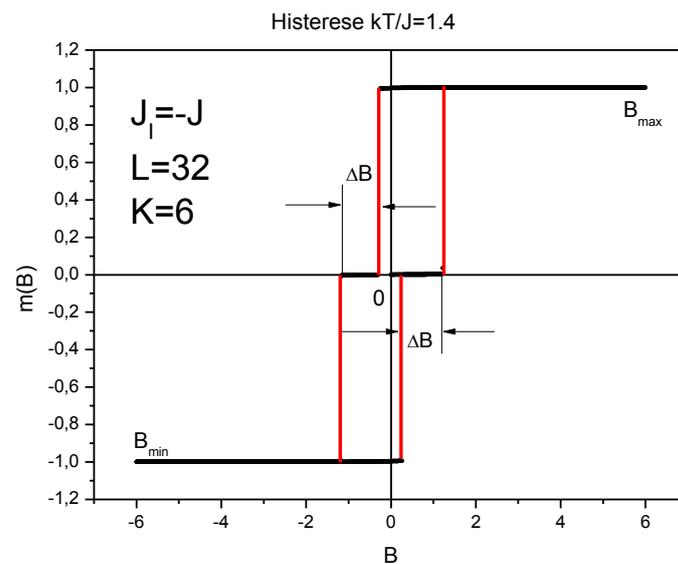
As transições de fase de 1ª ordem também são ilustradas nos gráficos  $m(B) \times B$ , que mostramos abaixo. Os ciclos de histerese magnéticas de nossa “amostra” cabe ressaltar, foram obtidos com ela inicialmente desmagnetizada e a campo nulo.

Pode-se observar nos gráficos abaixo que os ciclos apresentam simetria em relação ao campo. O ciclo percorre o caminho horário nas figuras abaixo, e as linhas destacadas em vermelho são os pontos para os quais o sistema sofre transição de fase de primeira ordem. Conforme foi dito, submetemos a “amostra” a  $B=0$ ,  $m(B)=0$  e a magnetizamos através da aplicação do campo  $B$ , na seguinte ordem  $B=0 \rightarrow B=B_{\max} \rightarrow B=B_{\min} \rightarrow -B_{\max} \rightarrow B=B_{\max}$ . Nesse caso  $J=-J_I$  escolhemos  $B_{\max}=6,0T$ .

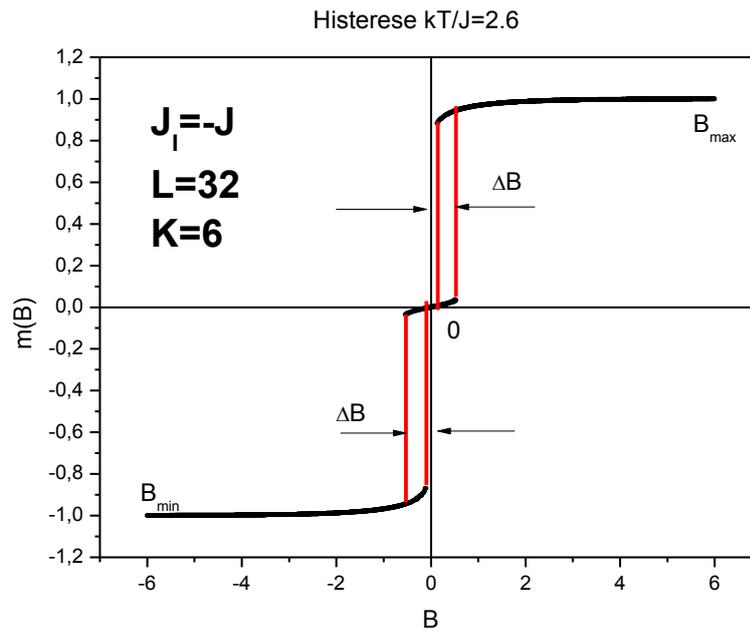


ε

35 A



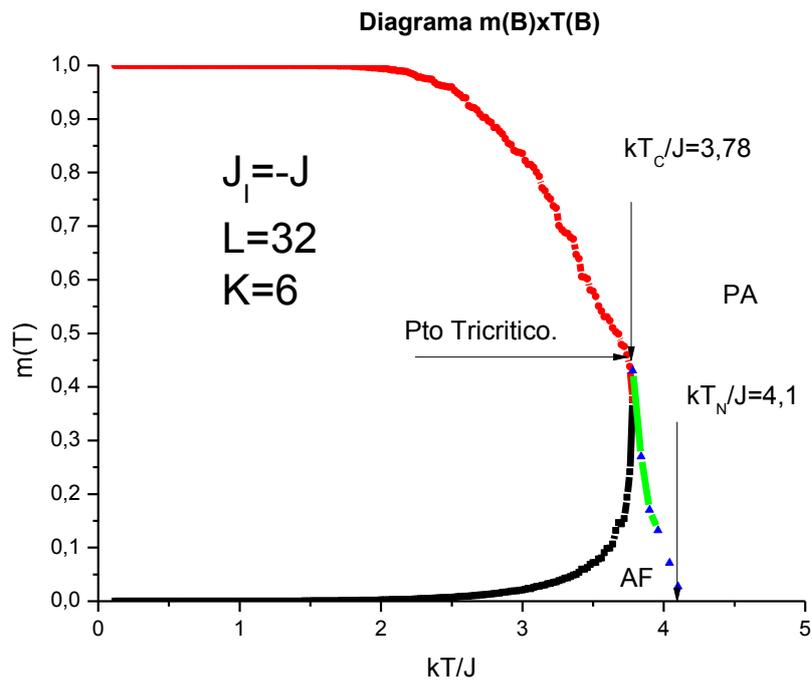
35 B



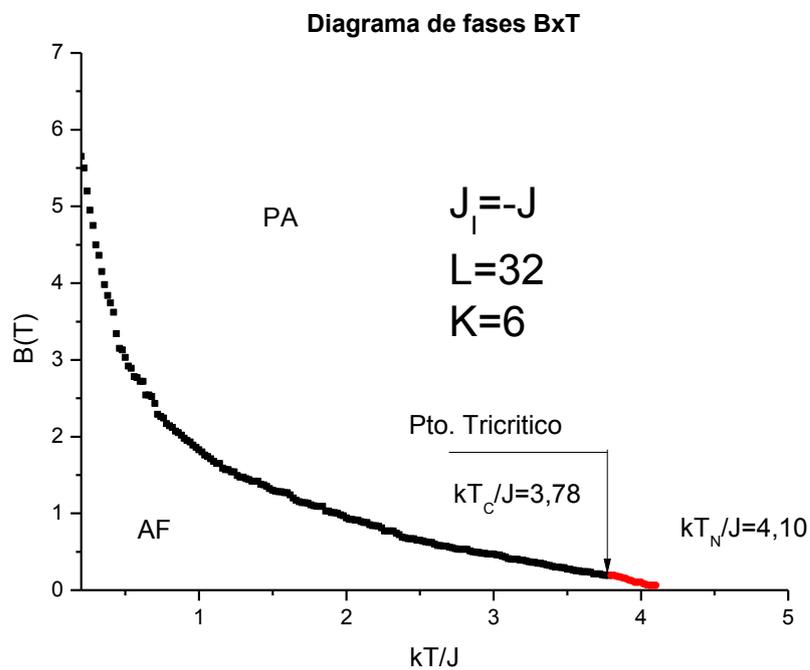
35 C

**FIGURA 35:** CICLOS DE HISTERESE PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

De acordo com a figura 35, podemos notar que temos de fato um comportamento Antiferromagnético na amostra, estes evidenciados pelos valores  $m(B) = 0$  nos intervalos  $\Delta B$  nos gráficos acima. Nota-se também que as transições de fase de 1ª ordem apresentam simetria para campo reverso. Vemos, portanto, que a análise dos gráficos acima nos permite construir o diagrama  $m(T) \times (T)$ , parametrizadas pelo campo  $B$  e o diagrama de fase do sistema,  $B(T) \times T$ , i.é, através das temperaturas críticas de transição de 1ª ordem AF-FE e para as temperaturas críticas de transição de 2ª ordem estas também sendo do tipo AF-FE obtidas pelas respostas magnéticas do material obter as regiões distintas onde o material possui comportamento ferromagnético, antiferromagnético e paramagnético.



**FIGURA 36:** DIAGRAMA  $m(T) \times T$  PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

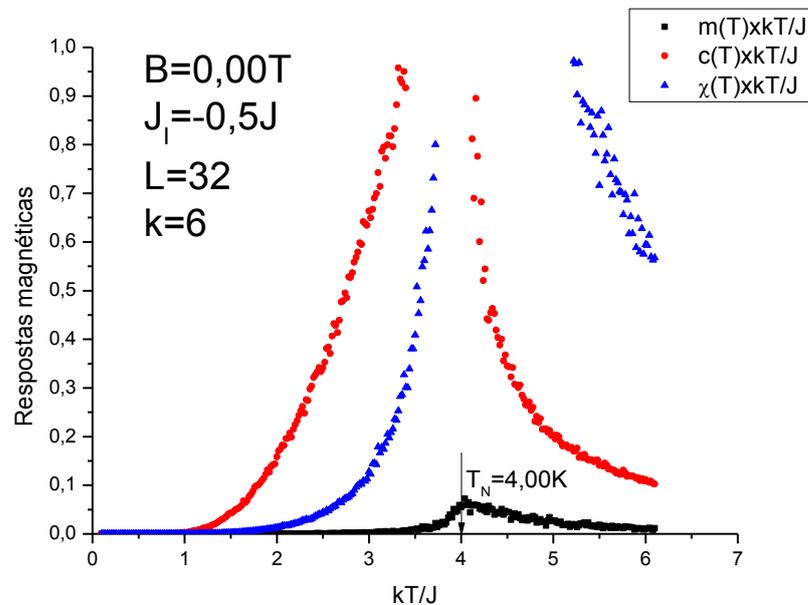


**FIGURA 37:** DIAGRAMA DE FASES  $B(T) \times T$  PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

Acerca dos gráficos acima, nota-se que à temperatura crítica  $T_c \approx 3,78K$ , ambos os diagramas apresentam mudança de comportamento; o diagrama  $m(T) \times T$  apresenta uma

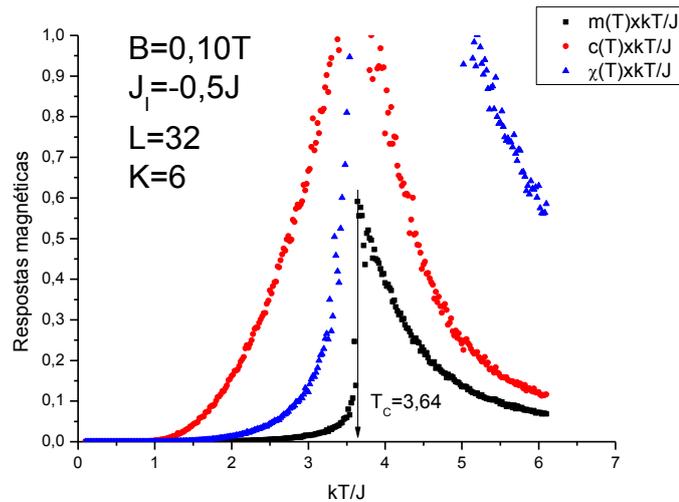
modificação no comportamento das transições de fase (o sistema deixa de sofrer transições de 1ª ordem e passa a sofrer transições de 2ª ordem, ambas do estado Antiferromagnético para o estado Ferromagnético, enquanto que o diagrama  $B(T) \times T$  tem sua derivada descontínua nesse ponto; tal ponto é dito ponto tricrítico e é através dele que distinguimos as transições de 1ª e 2ª ordens, i.é, para  $T < T_C$  temos transição de 1ª ordem enquanto que para  $T > T_C < T_N$  a transição é de 2ª ordem. A transição de fase do estado Ferromagnético para o Paramagnético se dá de maneira contínua acima da temperatura de Néel, estimada por  $T_N \approx 4,10K$ , conforme ilustrado nos diagramas.

A análise para a próxima constante de acoplamento  $J_I$  é similar. Para o caso  $J_I = -0,5J$  temos:



**FIGURA 38:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS A CAMPO NULO NO MODELO DE FILMES FINOS NO CASO  $J_I=0.5 \cdot J$ .

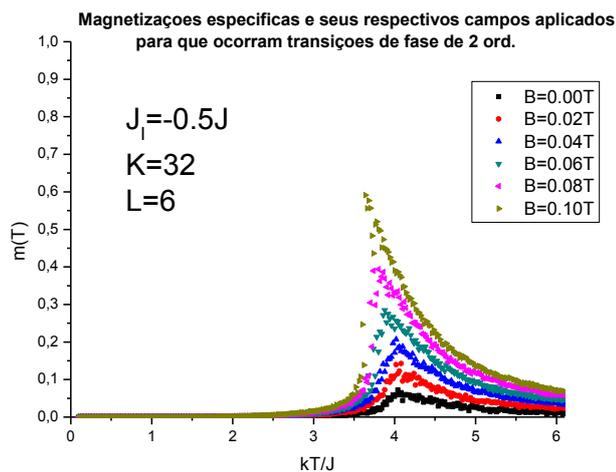
Ou seja, para esse acoplamento a temperatura de Néel reduz-se de aproximadamente 0,1K. O campo crítico  $B_{C1}$  para essa constante de acoplamento também diminui. Temos transições de 2ª ordem do tipo AF-FE até o valor  $B_{C1} \approx 0,10T$ .



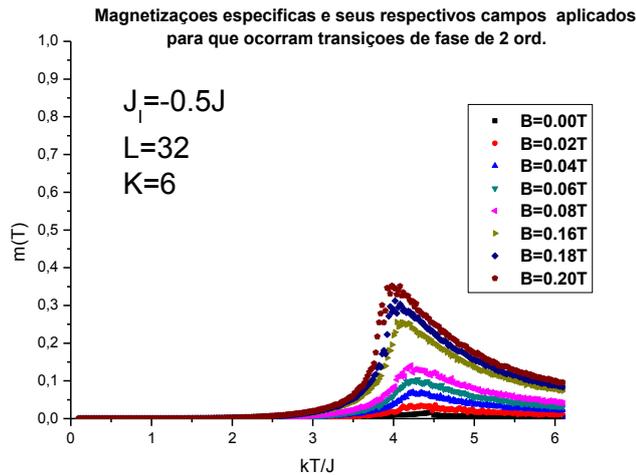
**FIGURA 39:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS PARA CAMPOS APLICADOS ABAIXO DO CAMPO CRÍTICO PARA TRANSIÇÃO DE FASE DE 1ª ORDEM NO MODELO DE FILMES FINOS NO CASO  $J_1 = -0.5J$

Os valores das temperaturas críticas obtidas através do cálculo das respostas magnéticas do material, conforme sabemos, nos permite obter a linha de coexistência das fases antiferromagnética e ferromagnética para a construção do diagrama  $m(T) \times T$ .

Abaixo podemos visualizar as magnetizações para os distintos valores do campo aos quais temos somente transições de fase de 2ª ordem (curvas de magnetização contínuas). Comparando o gráfico abaixo com o mesmo gráfico para o caso  $J_1 = -J$  :

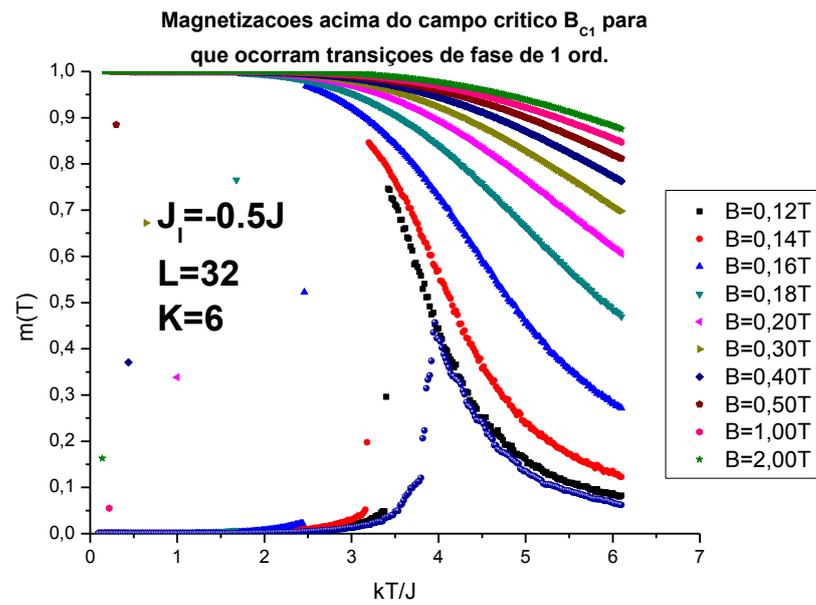


**FIGURA 40:** MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS E SEUS RESPECTIVOS CAMPOS APLICADOS PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 2ª ORDEM NO CASO  $J_1 = 0.5-J$ .



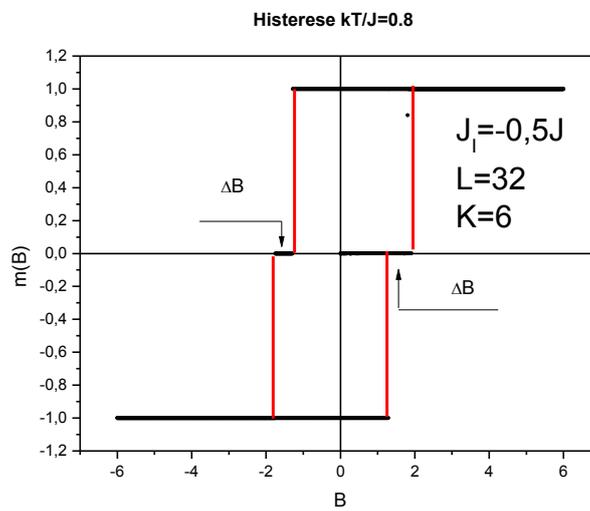
**FIGURA 41:** MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS E SEUS RESPECTIVOS CAMPOS APLICADOS PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 2ª ORDEM NO CASO  $J_1 = -0,5J$ .

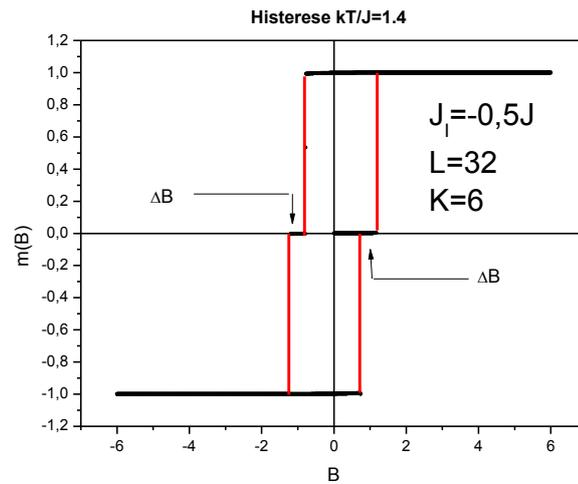
Podemos notar que a diminuição do parâmetro de troca inter-camadas antiferromagnético acarretou tanto uma diminuição no valor do campo crítico para que o sistema passe a exibir transições de 1ª ordem tanto quanto nas suas temperaturas críticas, entretanto o material se magnetiza mais facilmente; e.g, no caso  $J_1 = -J$  temos que para um campo aplicado no valor  $B = 0,08T$ , sua magnetização específica máxima correspondente é  $m = 0,14 \text{ ev/T}$ , enquanto que para esse caso temos para esse mesmo valor de campo aplicado  $m = 0,38 \text{ ev/T}$ . Isso deve-se ao fato que ao diminuirmos o acoplamento  $J_1$  aumentamos a capacidade do sistema se orientar de maneira ferromagnética. A partir do campo crítico  $B_{C1} \approx 0,10T$  até o campo  $B_{C2} \approx 4,00T$  o sistema passa a apresentar descontinuidade na magnetização caracterizando transições de fase de 1ª ordem conforme ilustrado na figura abaixo:



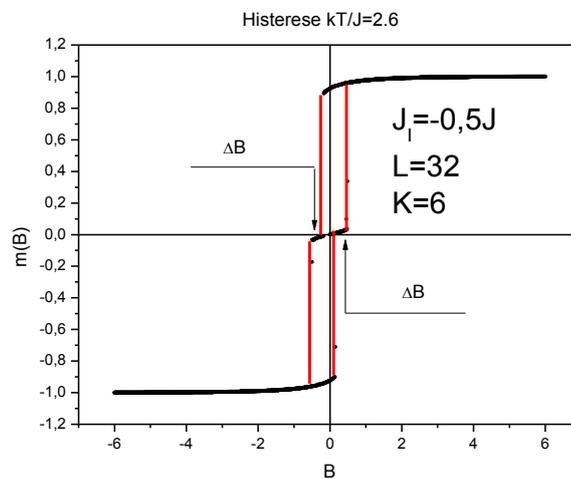
**FIGURA 42:** MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS E SEUS RESPECTIVOS CAMPOS APLICADOS PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 1ª ORDEM NO CASO  $J_1 = -0.5J$ .

Vejamos os ciclos de histerese para esse caso obtidos nas mesmas temperaturas que no caso  $J_1 = -J$ .





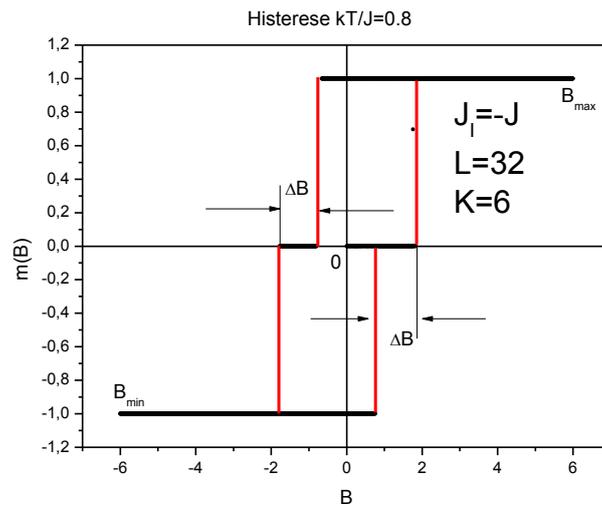
43-B



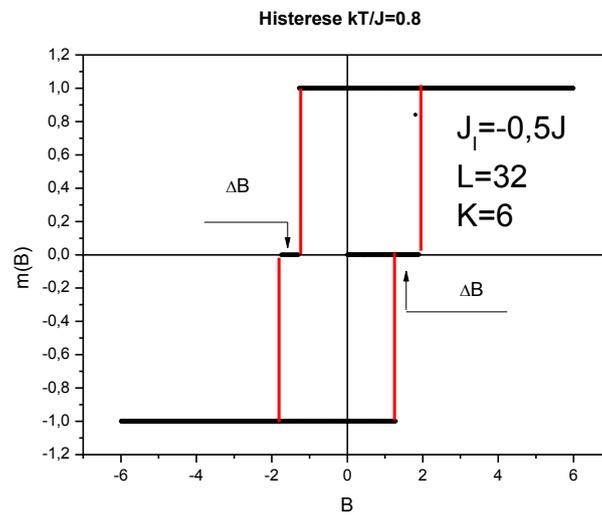
43-C

**FIGURA 43:** CICLOS DE HISTERESE PARA O CASO  $J_1 = 0.5 \cdot J$ .

Novamente, e como era de se esperar o sistema apresenta comportamento antiferromagnético evidenciado pelos gráficos acima onde temos  $m(B)=0$  nos intervalos  $\Delta B$ . Entretanto a diminuição do valor absoluto do parâmetro de troca antiferromagnético acarretou em uma diminuição significativa desse intervalo. Por exemplo, à  $kT/J=0.8$  e  $J_1=-1$  tínhamos  $\Delta B \approx 1T$ , enquanto que à mesma temperatura no caso  $J_1=-0,5$  temos o valor  $\Delta B \approx 0,45T$ . Isso está ilustrado abaixo:



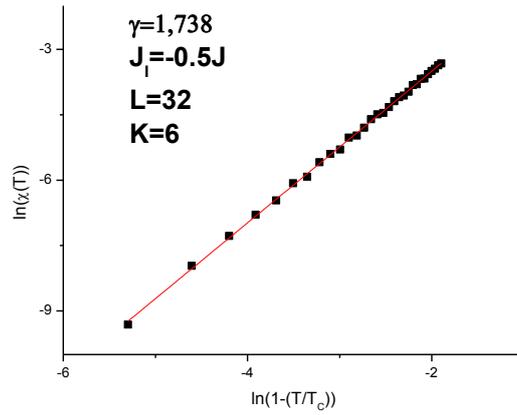
44-A



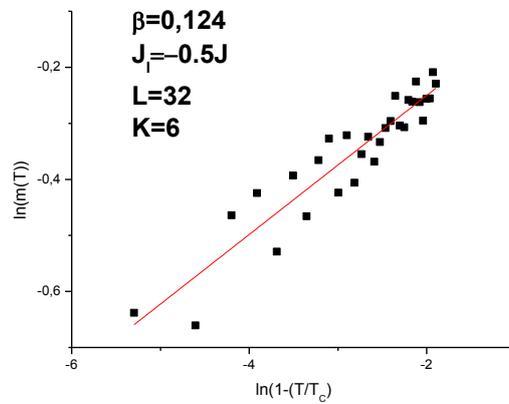
44-B

**FIGURA 44:** COMPARAÇÃO ENTRE OS CICLOS A UMA DADA TEMPERATURA PARA AMBOS OS CASOS ESTUDADOS.

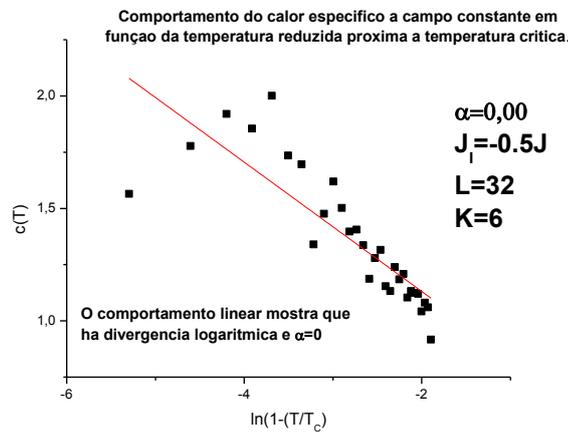
Os expoentes críticos obtidos para esse caso estão ilustrados abaixo:



45-A



45-B



45-C

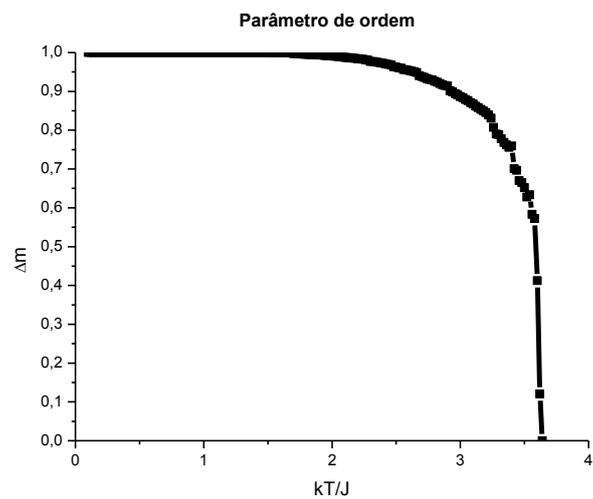
**FIGURA 45:** OS EXPOENTES CRÍTICOS  $\alpha$ ,  $\beta$ , E  $\gamma$  PARA O CASO  $J_I = -0.5J$ .

Novamente, os expoentes críticos estão satisfazendo a relação de Rushbrooke. Temos:

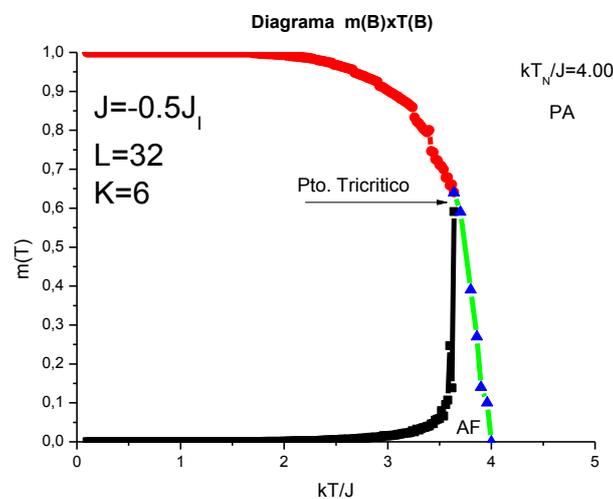
**TABELA 4: VALORES DOS EXPOENTES CRÍTICOS (2).**

Valores obtidos			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.00	0.124	1,738	1.986
Valores conhecidos <sup>[8]</sup>			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.00	0.125	1,750	2.000

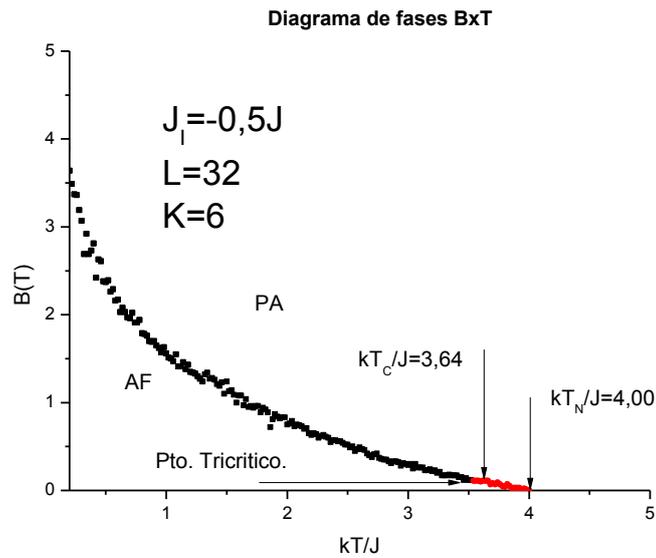
Resultado esse também esperado, já que a diminuição da magnitude do parâmetro  $J_I$  não afeta a dimensionalidade espacial  $d$  e o número relativo às varias orientações do spin,  $n$ . Abaixo mostramos o parâmetro de ordem e os diagramas de fases para este caso:



46-A



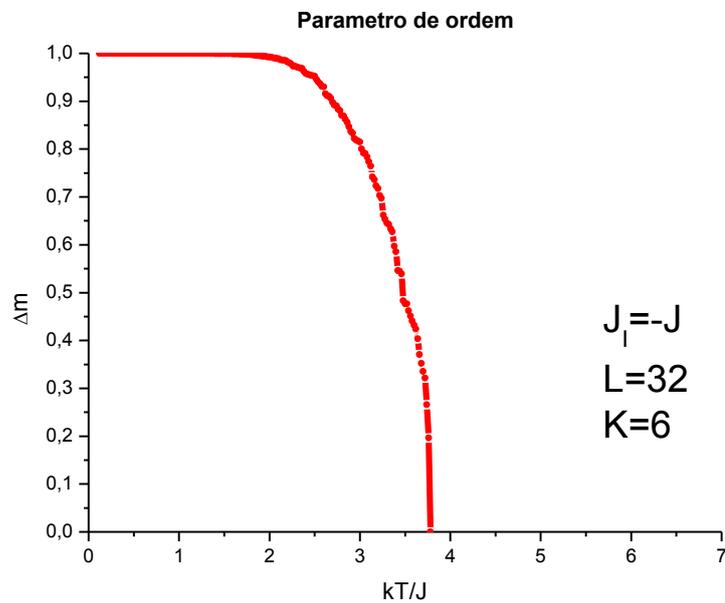
46-B



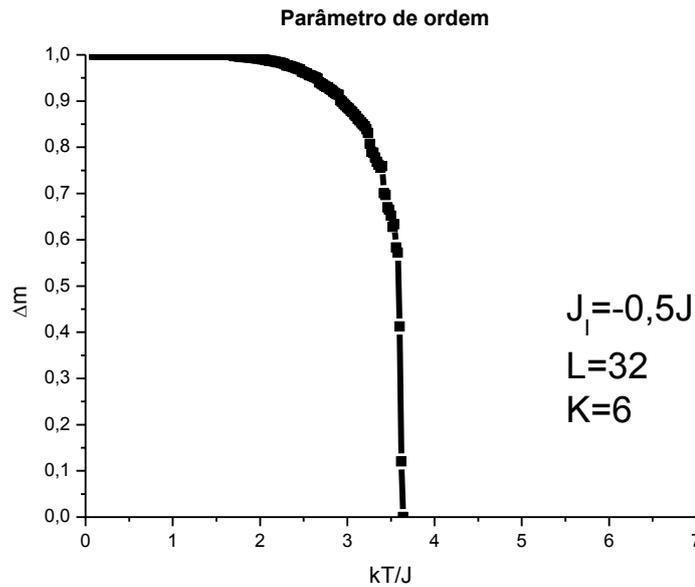
46-C

**FIGURA 46:** PARÂMETRO DE ORDEM E OS DIAGRAMAS DE FASES  $m(B) \times B$  E  $B(T) \times T$  PARA AMBOS OS CASOS ESTUDADOS.

A análise dos gráficos acima é similar ao caso  $J_I = -J$ ; através do parâmetro de ordem, podemos ver a tendência do sistema manter-se desorganizado ( $\Delta m = 0$ ) numa temperatura menor que para o caso  $J_I = -J$ . Comparando ambas as figuras, temos:



47-A

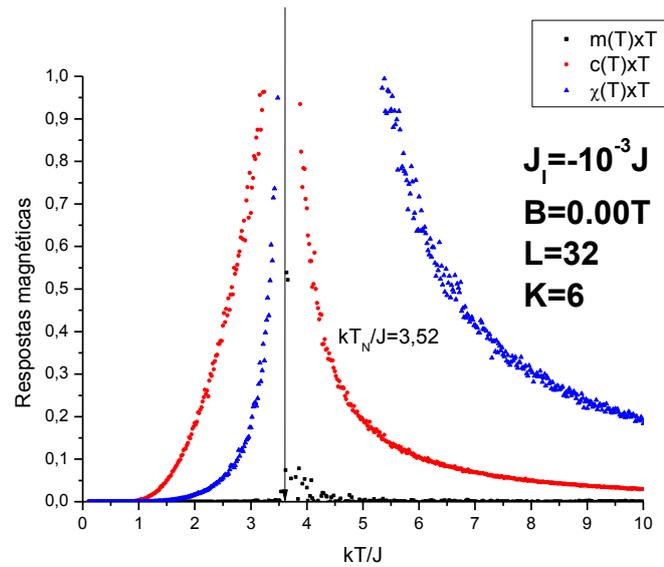


47-B

**FIGURA 47:** PARAMETRO DE ORDEM PARA AMBOS OS CASOS ESTUDADOS.

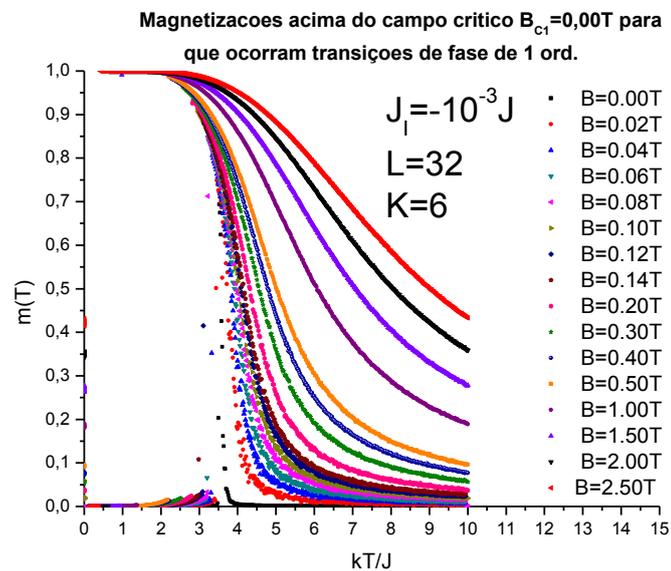
Ou seja, no caso  $J = -J_I$  o sistema passa para um estado desorganizado em  $kT/J \approx 3.78$  enquanto que para  $J = -0.5J_I$  este valor diminui para  $kT/J \approx 3,64$  que são justamente as temperaturas críticas para que o sistema deixe de sofrer transições de fase de 1ª ordem e passe a sofrer transições de fase de 2ª ordem; este é o ponto tricrítico conforme observamos nas discussões dos resultados obtidos no caso anterior. A transição de fase do estado ferromagnético para o paramagnético se dá de maneira contínua acima da temperatura de Néel, estimada por  $T_N \approx 4,00K$ , conforme ilustrado nos diagramas. Podemos notar em ambos os diagramas que houve uma redução na região em que o material encontra-se no estado antiferromagnético esta, claro está, devido a redução do acoplamento antiferromagnético  $J_I$ .

Vamos agora à análise do caso  $J_I = -10^{-3}J$  de forma a termos um acoplamento antiferromagnético desprezível em relação aos acoplamentos ferromagnéticos no sistema. Conforme fizemos nos casos anteriores, vamos primeiramente observar as respostas magnéticas do sistema. Esse caso difere-se dos demais, pois desta vez teremos apenas uma transição de 2ª ordem, esta da fase antiferromagnética para a fase paramagnética à campo nulo conforme figura abaixo:



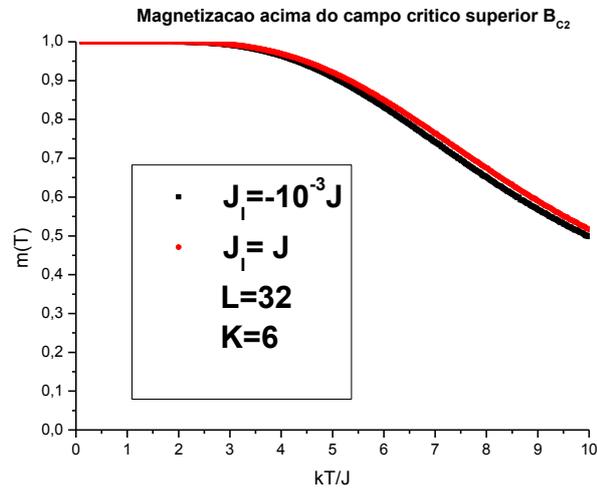
**FIGURA 48:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS A CAMPO NULO PARA O CASO  $J_1 = 10^{-3} J$

As demais transições de fase são de 1ª ordem, acima do campo crítico inferior  $B_{C1}=0.00T$  e até o campo crítico superior  $B_{C2}=2.50T$  o sistema sofre transições de fase de 1ª ordem, conforme mostrado na figura abaixo.



**FIGURA49:** MAGNETIZAÇÕES ACIMA DO CAMPO CRÍTICO  $B_{C1}$  PARA QUE OCORRAM TRANSIÇÕES DE FASE DE 1ª ORDEM NO CASO  $J_1 = 10^{-3} J$

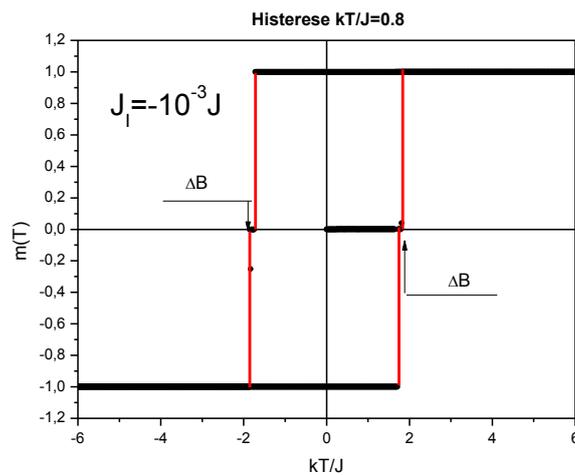
Para um campo aplicado acima de  $B_{C2}=2.50T$  o sistema deixa de apresentar transições de fase; abaixo ilustramos esse resultado para o caso  $B=3.00T$  e comparamos com um filme ferromagnético ideal, onde  $J_I=J$ .

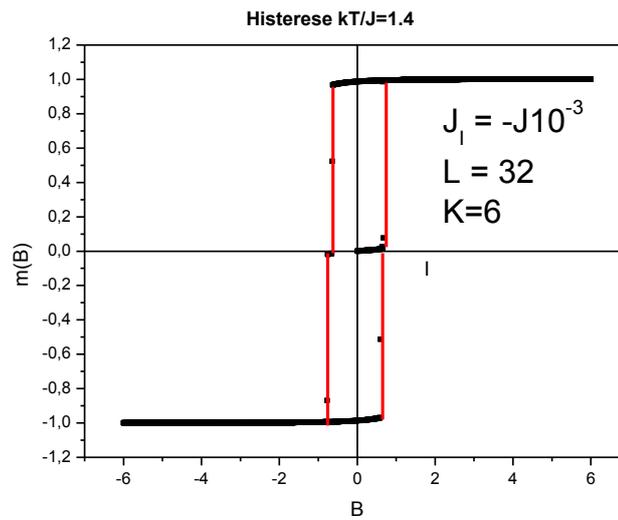


**FIGURA 50:** COMPARAÇÃO ENTRE AS MAGNETIZAÇÕES ESPECÍFICAS ACIMA DO CAMPO CRÍTICO  $B_{C2}$  PARA O CASO  $J_I=10^{-3}J$  COM A MAGNETIZAÇÃO PROVENIENTE DE UM FERROMAGNÉTICO IDEAL,  $J_I=J$ .

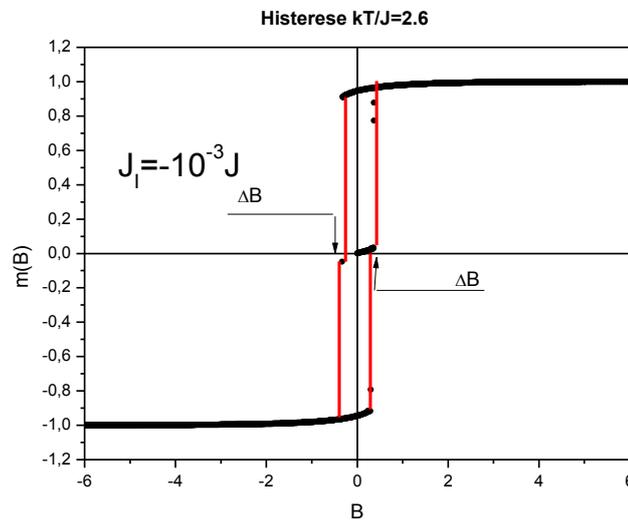
Novamente podemos notar que acima do campo crítico superior  $B_{C2}$  o material possui comportamento análogo ao de um filme ferromagnético ideal.

Vejamos os ciclos de histerese para esse caso obtidos nas mesmas temperaturas que nos casos anteriores:





51-B

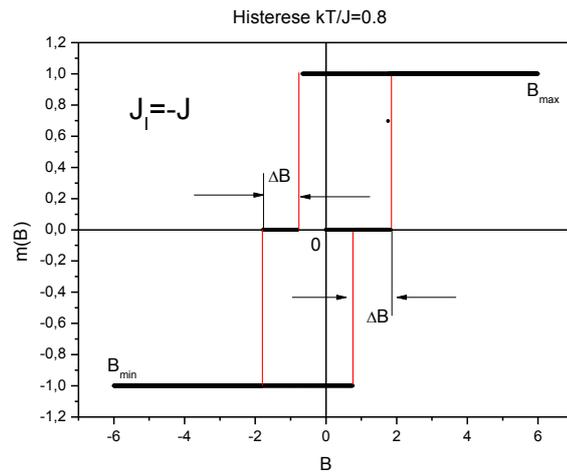


51-C

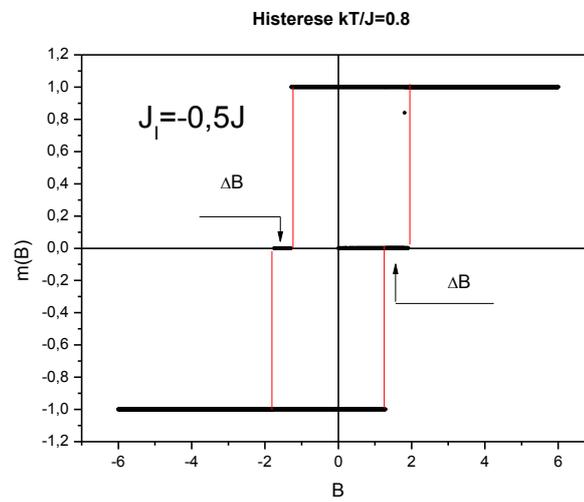
**FIGURA 51:** CICLOS DE HISTERESE PARA O CASO  $J_1 = 10^{-3} J$ .

As figuras acima nos mostram a simetria de campo reverso. Novamente há uma diminuição no intervalo  $\Delta B$ .

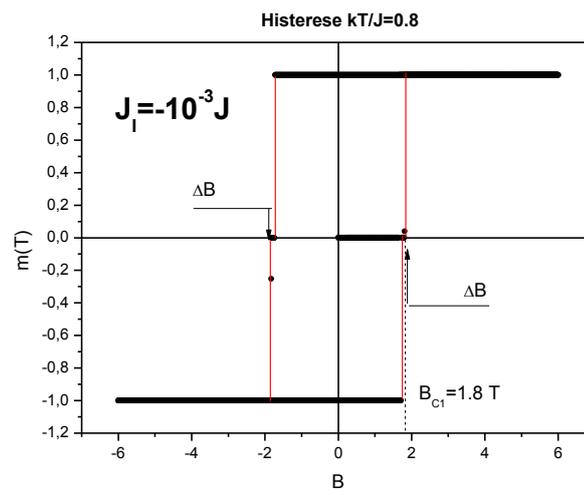
Vejamos para o número  $kT/J=0.8$  a diminuição progressiva desse intervalo:



52-A



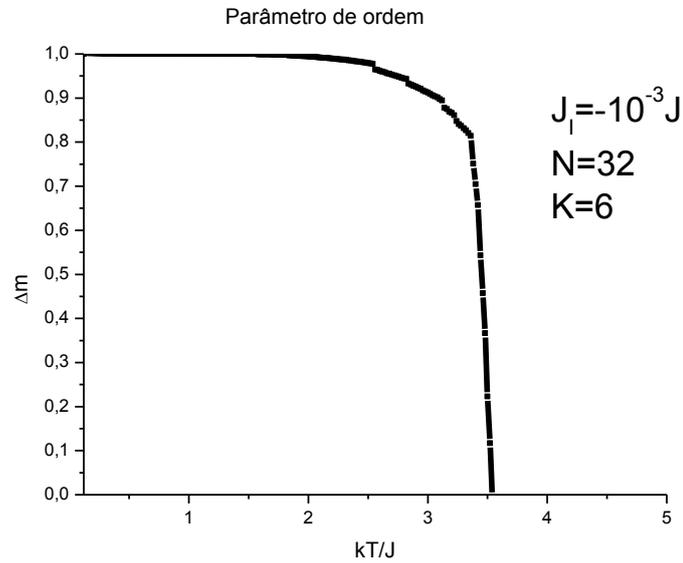
52-B



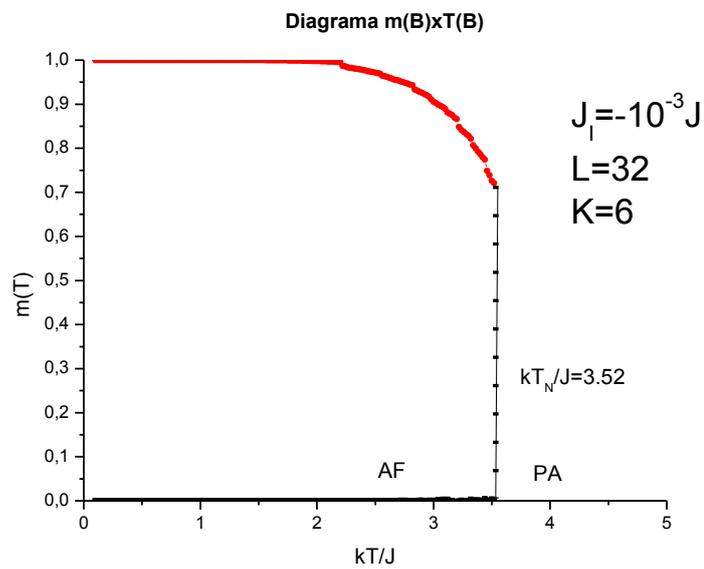
52-C

**FIGURA 52:** COMPARAÇÃO ENTRE OS CICLOS DE HISTERESE PARA OS TRES CASOS ESTUDADOS QUANDO  $kT/J = 0.8$ .

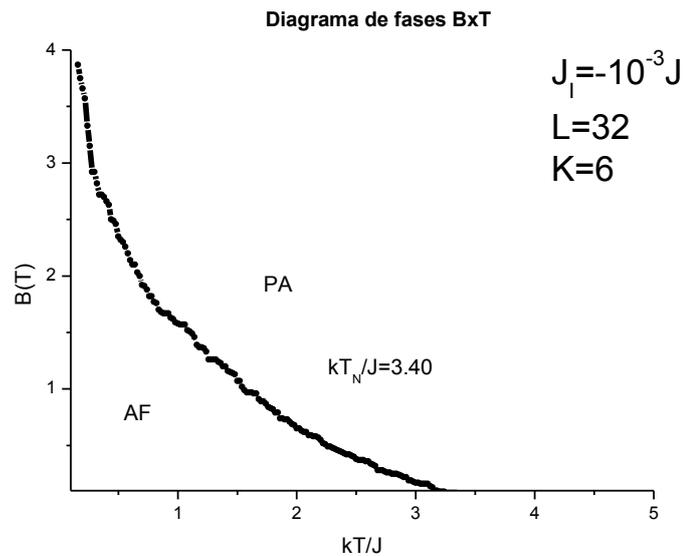
O parâmetro de ordem, bem como os diagramas de fases para essa constante de acoplamento  $J_I = -10^{-3} J$  sistema esta mostrado nos gráficos abaixo:



**FIGURA 53:** PARAMETRO DE ORDEM PARA O CASO  $J_I = -10^{-3} J$ .



**FIGURA 54:** DIAGRAMA  $m \times T$  PARA O CASO  $J_I = -10^{-3} J$ .

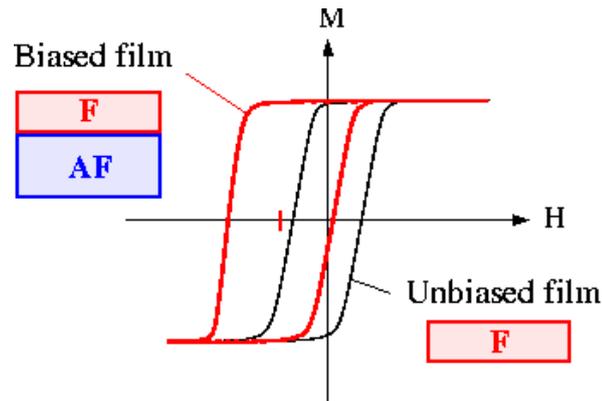


**FIGURA 55:** DIAGRAMA DE FASES B x T PARA O CASO  $J_I = 10^{-3} \text{ J}$ .

Podemos notar que houve uma diminuição significativa na região em que o material possuía comportamento antiferromagnético, além de que não há mais uma linha de coexistência das fases AF-FE para transições de 2ª ordem. Isso ocorre devido ao fato não obtermos para esse caso transições desse tipo para um campo aplicado  $B_{C1} > 0$ .

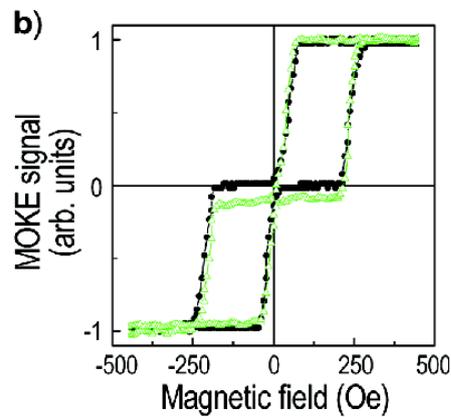
### 4.3 Aplicações

Comparando esses últimos gráficos, com os digramas de fases e ciclos de histerese dos casos anteriores, vemos claramente que o comportamento antiferromagnético diminui, a medida que diminuimos em módulo o parâmetro de troca antiferromagnético,  $J_I$ . Através desses ciclos de histerese podemos notar que o fato de nosso modelo TF ser representado por um sistema de multicamadas de interação ferromagnética e antiferromagnética na interface, observamos um tipo não usual do fenômeno de “Troca de Anisotropia” conhecido como *Exchange Bias*, cuja assinatura usual é a de deslocar o centro do loop de histerese magnética de  $B=0$  para  $B \neq 0$ , conforme ilustrado abaixo:

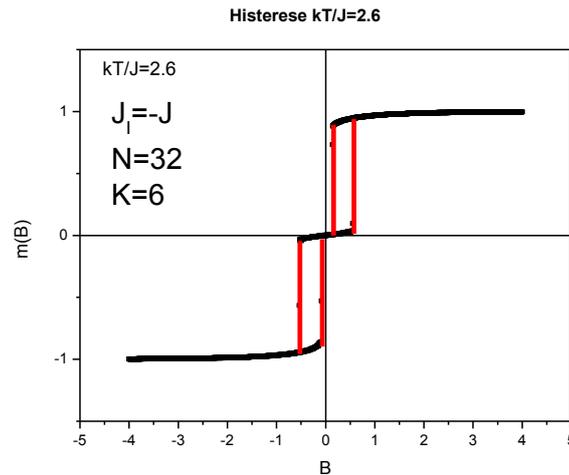


**FIGURA 56:** ASSINATURA USUAL DO FENOMENO EXCHANGE BIAS.

Em nosso caso de *Exchange Bias* (EB) a “amostra” pode dividir-se em dois subsistemas diferentes. Isso pode ser obtido, conforme já ressaltamos através da aplicação do campo magnético na amostra completamente desmagnetizada e a campo nulo. Abaixo está ilustrado o fenômeno de EB onde há a divisão do sistema em dois subsistemas<sup>[15]</sup>, para podermos comparar com nossos resultados.



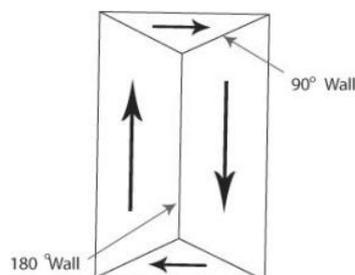
**FIGURA 57:** “EXCHANGE BIAS” NÃO USUAL: A AMOSTRA DIVIDI-SE EM 2 SUB-SISTEMAS.



**FIGURA 58:** O CICLO DE HISTERESE DE NOSSO MODELO É SEPARADO EM DUAS ÁREAS DISTINTAS.

Onde podemos notar claramente a divisão do ciclo em duas áreas distintas. Podemos pensar no fenômeno acima como uma superposição das magnetizações geradas por um material ferromagnético e outro antiferromagnético, conforme ilustrado abaixo:

A Física essencial por trás de nosso modelo e que explica os diagramas e o fenômeno EB é a interação de troca antiferromagnética na interface. Sendo que os materiais antiferromagnéticos possuem magnetização residual nula, suas orientações de spin são fracamente influenciadas pelo campo. Vimos que um filme ferromagnético com um acoplamento antiferromagnético mantém seus spins “ancorados” na interface. Uma reversão dos momentos magnéticos do spin é interpretada como um “custo energético” necessário à criação de uma parede de domínio de Néel (ver figura abaixo) dentro do filme.



**FIGURA 59:** EXEMPLO DE UMA PAREDE DE DOMÍNIO DE NEEL.

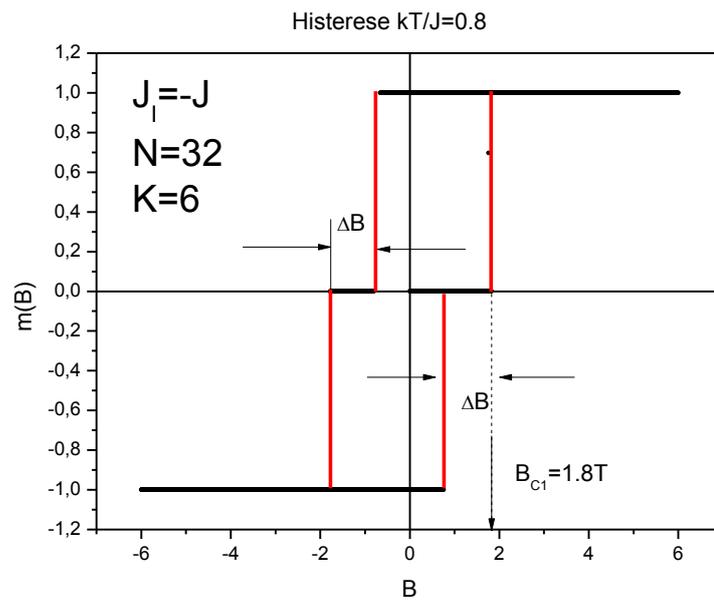
O fenômeno de *Exchange Bias* que ocorrem em sistemas de bi ou multicamadas possui grande utilidade na gravação magnética, onde eles são utilizados para “prender” os estados do disco rígido de um computador até o ponto de máxima sensibilidade, permitindo o armazenamento de informação.

## 5. Conclusões

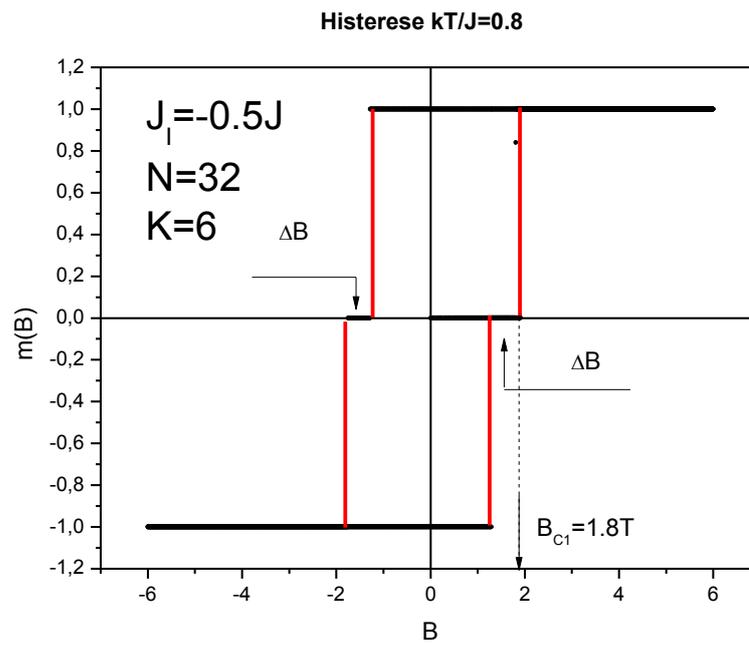
Em nosso trabalho foi feito um estudo a respeito de filmes finos magnéticos modelados por uma superposição de planos de Ising ferromagnéticos e que possuem entre os planos do centro do filme um acoplamento interfacial antiferromagnético, que denotamos por  $J_I$ . O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \right) - J_I \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i$$

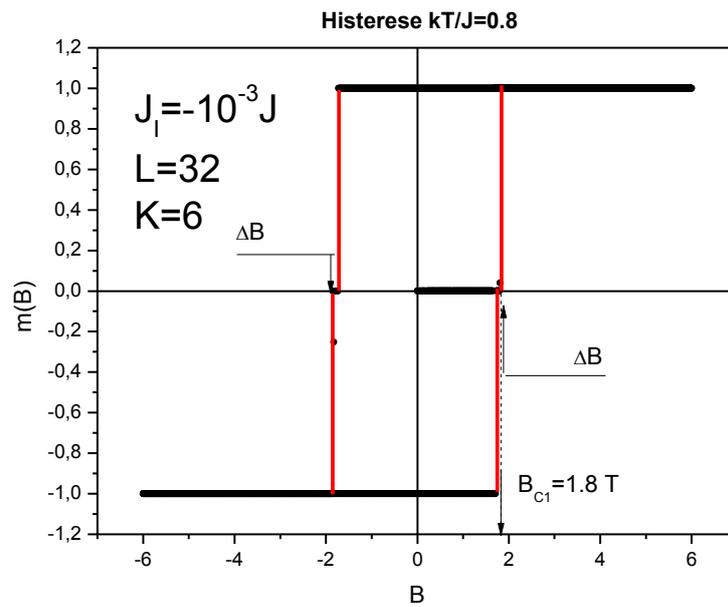
Onde  $J$  é o parâmetro de troca ferromagnético,  $\mu_B$  o magnéton de Bohr,  $B$  o campo aplicado e as somas se estendem sobre primeiros vizinhos. Foram obtido (a): as temperaturas críticas para transições de 1ª e 2ª ordens; os campos magnéticos críticos  $B_{C1}$  e  $B_{C2}$ , onde  $B_{C1}$  é o campo crítico para que o sistema deixe de sofrer transições de 2ª ordem e passe a sofrer transições de 1ª ordem e  $B_{C2}$  é o campo crítico ao qual o sistema deixa de apresentar transições de fase, os expoentes críticos a campo nulo (transições de 2ª ordem), as curvas de magnetização ( $m \times B$ ) com a amostra sujeita a condição inicial  $m(B=0)=0$  na qual aplicamos um campo de forma crescente até um valor  $B=B_{max}$ , depois diminuimos o campo até um valor mínimo  $B=B_{min} = -B_{max}$  e finalmente aumentamos o campo até o valor  $B=B_{max}$ . Através desse procedimento obtemos os ciclos de histerese que evidenciam as transições de 1ª ordem do sistema. Também obtemos o parâmetro de ordem do sistema e os diagramas de fases. Através da obtenção das curvas de magnetização conforme mostrado abaixo podemos notar que iniciando o “material” sob a condição  $m(B=0)=0$  ele apresenta uma dificuldade em se magnetizar a baixas temperaturas, não importando o valor do parâmetro de troca interfacial antiferromagnético, conforme mostramos abaixo, onde comparamos as curvas para os três casos do valor  $J_I$ :



60-A



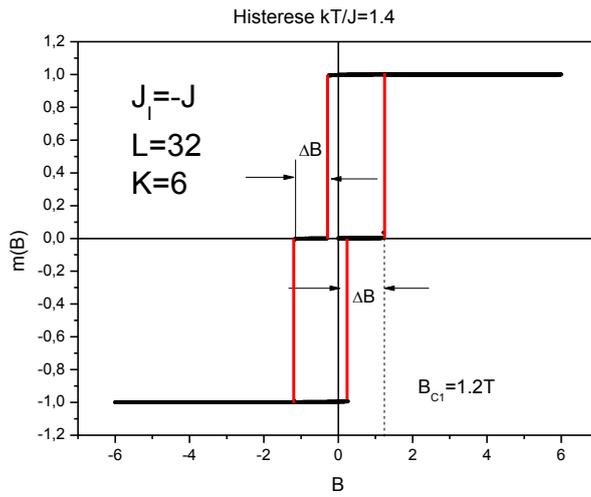
60-B



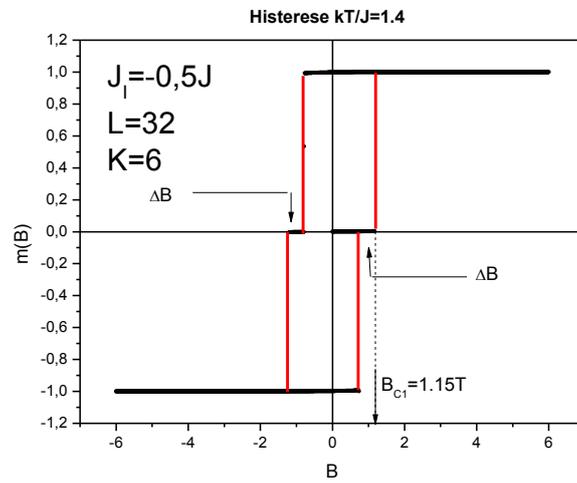
60-C

**FIGURA 60:** CICLOS DE HISTERESE PARA DIFERENTES VALORES DO PARÂMETRO DE TROCA  $J_1$  EM  $kt/J=0.8$

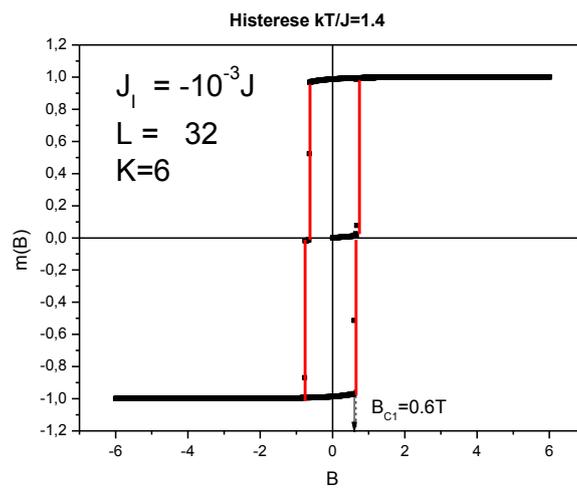
Para baixas temperaturas ( $kt/J=0.8$ ) podemos notar que ao aplicarmos o campo a partir do valor  $B=0$  até  $B=B_{max}$  não importando o valor do parâmetro de troca sempre teremos uma transição de fase no campo crítico  $B_{c1} = 1.8\text{T}$ . Esse fato nos mostra que a baixas temperaturas e sob a condição inicial  $m(B=0)=0$  qualquer valor para o parâmetro de troca antiferromagnético tem a capacidade de “ancorar” os spins mesmo para valores altos do campo ao sistema sujeito a essa condição inicial. Ao aumentarmos um pouco o valor da temperatura, o sistema perde essa propriedade, conforme podemos observar nas figuras abaixo:



61-A



61-B



61-C

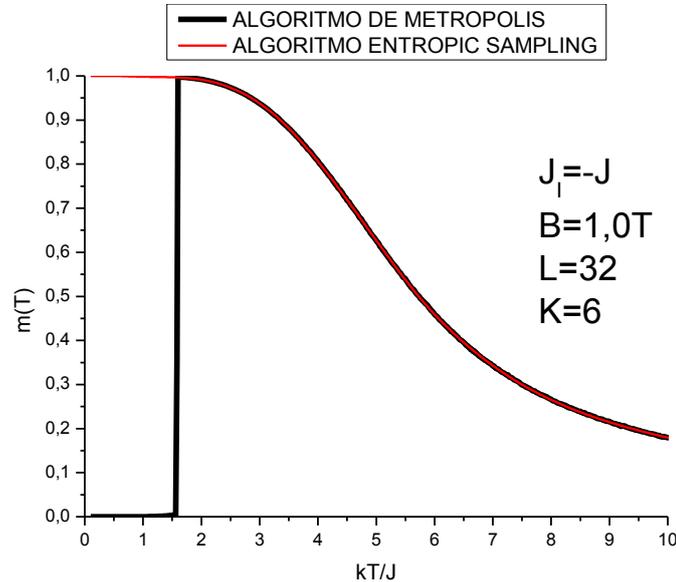
FIGURA 61: CICLOS DE HISTERESE PARA DIFERENTES VALORES DO PARAMETRO DE ORDEM  $J_1$  EM  $kT/J=1.4$ .

Não há mudança significativa no valor dos campos críticos  $B_{C1}$  para os acoplamentos  $J_I = -J$  e  $J_I = -0.5J$ ; entretanto, para o acoplamento perturbativo  $J_I = -10^{-3}J$  há uma diminuição de 1/3 do valor de  $B_{C1}$  comparado nessas duas temperaturas, ou seja, concluímos que o efeito da magnitude do parâmetro de troca antiferromagnético só pode ser diferenciado a partir de um determinado valor de temperatura, não sendo observada a diferença a baixas temperaturas.

Na determinação das temperaturas críticas para que ocorressem transições de fase de 2ª ordem, vimos que o algoritmo Entropic Sampling é mais eficiente no sentido de obtermos dados equivalentemente precisos despendendo de um tempo de simulação muito menor que o algoritmo de Metropolis usual. Isso se deve ao fato de que, no “Ensemble das Entropias”, conforme foi mostrado no capítulo terceiro dessa dissertação, nos basta simular uma única vez o sistema em contato com um reservatório térmico, a fim de obtermos a entropia do sistema e conseqüentemente a densidade de estados através da “ponte” que liga a Mecânica Estatística e a Termodinâmica dada por  $S(E) = k \ln(g(E))$ , construir a função de partição e extrair as grandezas termodinâmicas do sistema. A vantagem do Ensemble Entrópico na determinação precisa das temperaturas críticas para o sistema é a de que podemos através desse resultado fazer uma simulação minuciosa via algoritmo de Metropolis nas vizinhanças da temperatura crítica  $T_C$  e assim obter a magnitude dos expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , que são dados através dos coeficientes angulares das retas  $\text{Log}(Função\ Resposta) \times \text{Log}(1-T/T_C)$  e seu cálculo nos levou a concluir que o sistema satisfaz a relação de Rushbrooke e está na classe de universalidade do modelo de Ising.

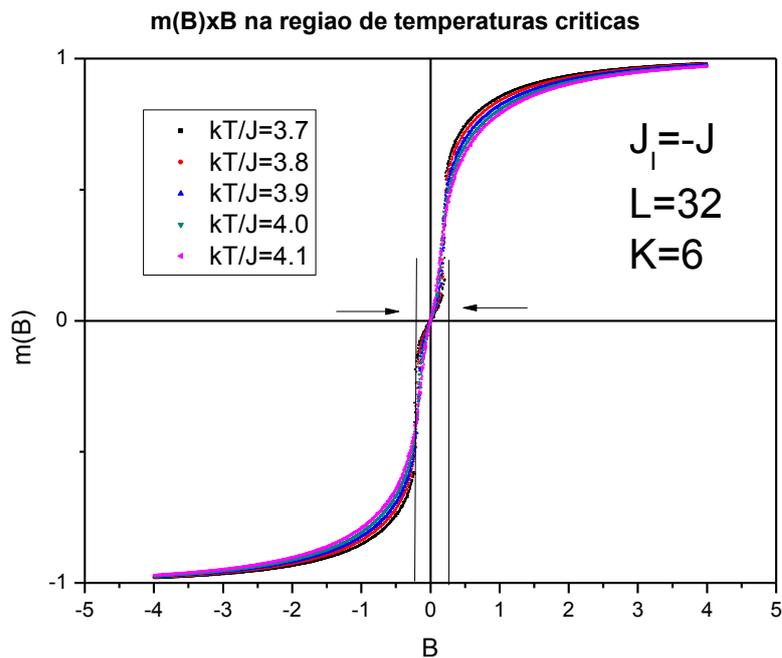
No Ensemble Entrópico não é possível visualizar as transições de fases de 1ª ordem que ocorrem nesse sistema. De fato, como ele se baseia na construção da densidade de estados utilizando o princípio de máxima entropia, (mantendo o sistema em contato térmico com um reservatório térmico em que  $T \rightarrow \infty$ ), obtemos apenas uma visão global do sistema, e nos é impossível iniciar o sistema sob a condição inicial  $m(B=0)=0$  (isto só é possível quando não há campo aplicado, pois assim  $m(B=0)=0$  é o estado fundamental do sistema, lembrando que na amostragem entrópica o passeio aleatório é realizado no espaço das energias), que é essencial à visualização de todas as transições de fase que ocorrem no sistema. Portanto, embora a “Amostragem Entrópica” seja útil no sentido de obtermos temperaturas críticas via funções resposta calor específico e susceptibilidade magnética, ela não é um processo de amostragem flexível como o algoritmo de Metropolis, o qual nos permite simular o sistema em contato com vários reservatórios térmicos em distintas temperaturas sob a condição  $m(B=0)=0$ ; em outras palavras não conseguimos através desse algoritmo simular

corretamente a magnetização do sistema sujeito a essas condições iniciais, conforme ilustrado abaixo:

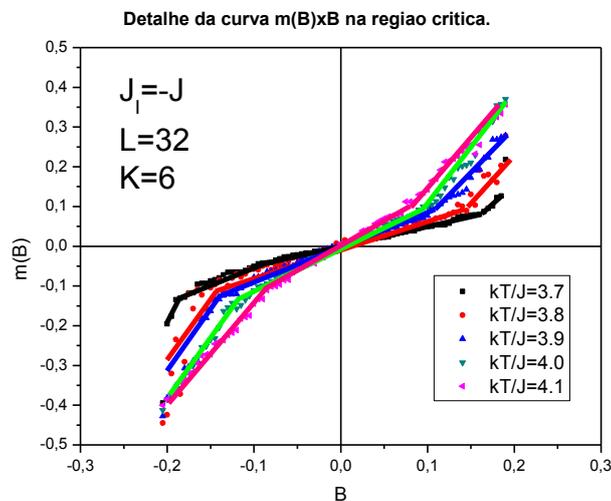


**FIGURA 62:** COMPARAÇÃO ENTRE AS MAGNETIZAÇÕES OBTIDAS VIA ENTROPIC SAMPLING E O ALGORITMO DE METROPOLIS.

Assim, através da obtenção das curvas de magnetização ( $m \times B$ ) sob as condições iniciais supracitadas conseguimos visualizar o comportamento antiferromagnético do sistema abaixo do campo crítico  $B_{CI}$ . Esse comportamento também é ilustrado pelas curvas de magnetização em função da temperatura. Para constantes de acoplamento antiferromagnético da ordem de magnitude da constante de acoplamento ferromagnético foram observadas transições de 2ª ordem para campos aplicados não nulos. Isso é visto claramente nos gráficos abaixo para o caso  $J_1 = -J$  em que nas curvas de  $m(B) \times B$  podemos ver claramente que há descontinuidade nas derivadas  $\left. \frac{\partial m}{\partial B} \right)_T$ , ou seja, descontinuidade na susceptibilidade magnética, sendo este um resultado típico de transição de 2ª ordem.



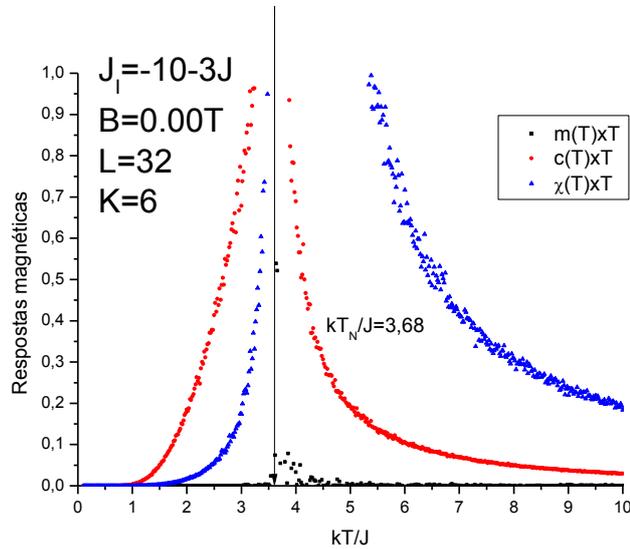
**FIGURA 63:** CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO NA REGIÃO CRÍTICA PARA O CASO  $J_1 = -J$



**FIGURA 64:** DETALHE DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO NA REGIÃO CRÍTICA PARA O CASO  $J_1 = -J$ .

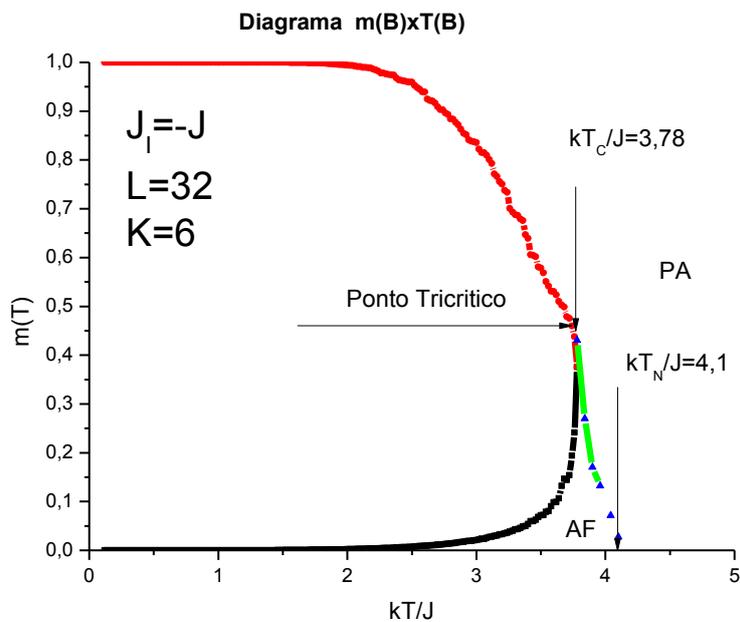
Os diagramas de Fases  $m(T) \times T$  desse material apresentam uma linha de coexistência das fases Antiferromagnética e Ferromagnética cujos pontos são determinados pelas magnetizações do sistema nas temperaturas de transição de fase de 2ª ordem. Não foram observadas linhas de transição para a fase paramagnética, sugerindo que há uma passagem contínua para o estado paramagnético.

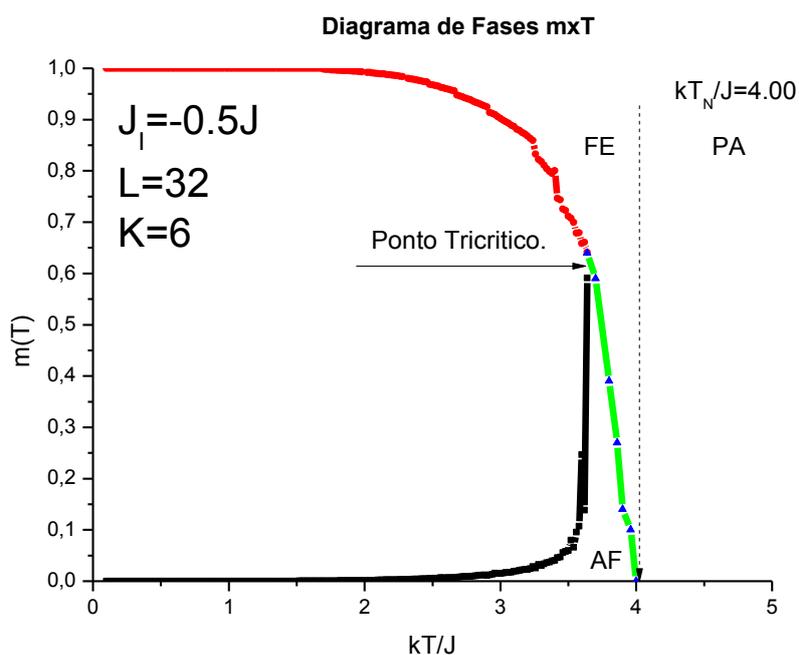
No caso em que  $|J_I| \ll J$ , vimos que ocorre somente transição de 2ª ordem para um campo aplicado  $B \rightarrow 0$ , conforme ilustrado abaixo:



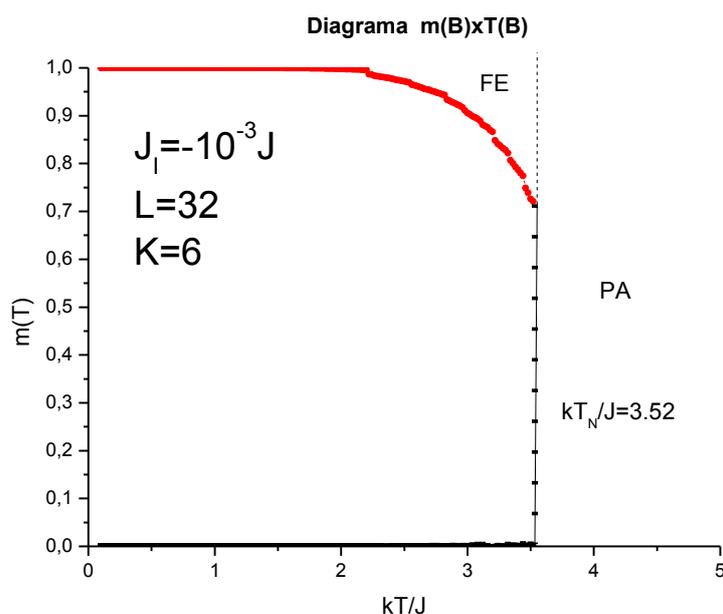
**FIGURA 65:** RESPOSTAS MAGNÉTICAS PARA O CASO  $J_I = -10^{-3}J$  A CAMPO NULO.

Assim, para  $|J_I| \ll J$  obtemos um diagrama de fases com uma estrutura diferente dos demais casos, conforme ilustramos nas figuras abaixo.





66-B



66-C

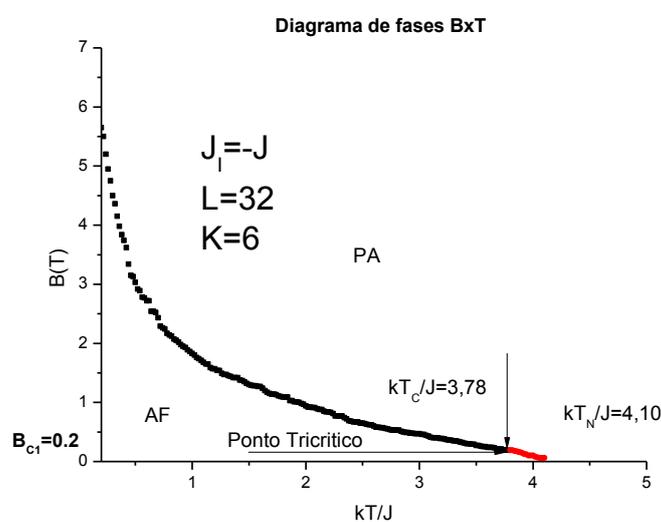
**FIGURAS 66: DIAGRAMAS  $m \times T$ .**

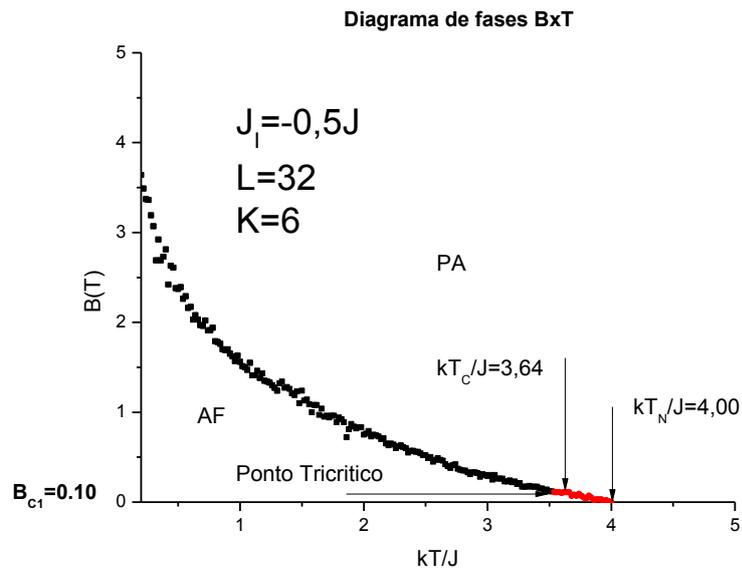
Na escala dos gráficos acima, nota-se que para o caso  $J_1 = -10^{-3}J$  não é possível visualizar a fase antiferromagnética. Nesse caso, a magnetização é extremamente pequena, de forma a não enxergarmos a região no diagrama que apresenta essa fase. É nosso intuito posteriormente analisarmos de forma mais cuidadosa acoplamentos antiferromagnéticos muito menores que os acoplamentos ferromagnéticos do sistema, a fim de podermos observar com mais clareza o diagrama que foi obtido na figura 66-C.

Os diagramas de fases  $B \times T$  obtidos nos mostram que o campo aplicado no “material” é uma função convexa em relação a temperatura. Na região de temperaturas críticas para transições de fase de 2ª ordem que ocorrem quando o parâmetro de troca interfacial antiferromagnético é da ordem de magnitude do parâmetro ferromagnético foram observadas derivadas descontínuas, evidenciando que naquela região não temos mais transições de 1ª ordem, significando que deixa de ter validade a equação de Clausius-Clapeyron para transições de fase de 1ª ordem, dada por:

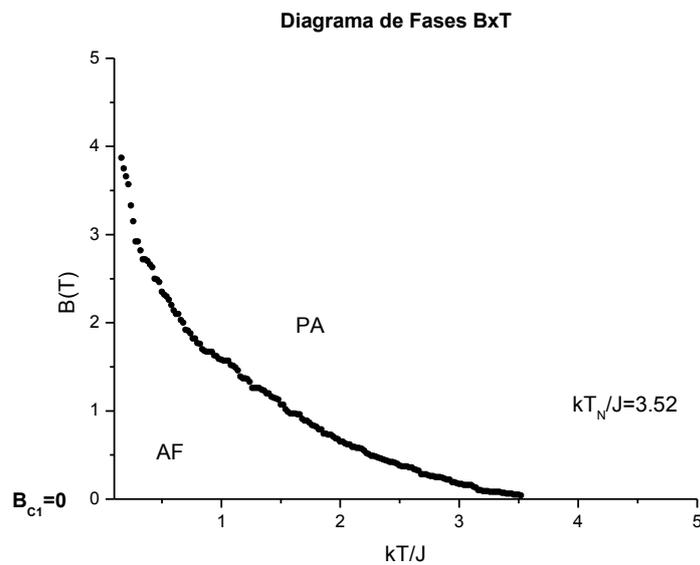
$$\frac{dB}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{m_1 - m_2}$$

Sendo  $s$  a entropia específica e  $m$  a magnetização específica do material. Estes resultados estão mostrados abaixo, onde destacamos em vermelho a região em que o sistema deixa de sofrer transições de fase de 1ª ordem bem como o valor do campo crítico  $B_{C1}$ .





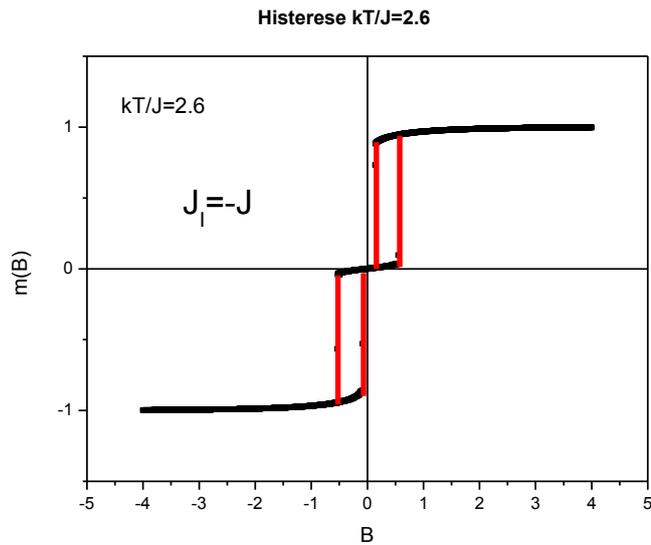
67-B



67-C

**FIGURAS 67: DIAGRAMAS  $B \times T$ .**

Finalmente, como uma possível aplicação, vimos que o sistema apresenta um tipo não usual do fenômeno de Exchange Bias (útil para o armazenamento de informação)<sup>[15]</sup>, onde o ciclo de histerese é dividido em duas áreas distintas conforme mostrado na figura abaixo:



**FIGURA 68:** O FENÔMENO “EXCHANGE BIAS” QUE OCORRE EM NOSSO MODELO; O CICLO DE HISTRESES É SEPARADO EM 2 ÁREAS DISTINTAS.

Considerando os vários modelos conhecidos para a descrição de sistemas magnéticos (Modelo de Ising, q-Potts, Modelo de Heisenberg etc.), temos como proposta futura para o melhor entendimento desses sistemas, a implementação desses modelos e a modificação do Hamiltoniano estudado; propomos estudar sistemas nos quais as constantes de acoplamento diferenciam-se uma das outras nas camadas inferiores e superiores e introduzir um acoplamento interfacial Antiferromagnético anisotrópico, ou seja:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l - \sum_{\langle i,k \rangle} J_{ik} s_i s_k - \mu_B B \sum_i s_i$$

De forma a aumentarmos a complexidade do sistema e torná-lo mais próximo de um sólido magnético real.

## Referências

- [1] ECKERTOVÁ, L.. **Physics of thin films**. 2. ed. [s.l.]: Springer, 1986. 344 p.
- [2] FINN, C.B.P. **Thermal Physics**. London: Chapman and Hall, 1993.
- [3] LANDAU, D. P.; FERRENBERG, Alan M.. Monte Carlo study of phase transitions in ferromagnetic bilayers. **Journal Of Applied Physics**, Georgia, v. 70, n. 10, p.6215-6217, 15 nov. 1991.
- [4] KIM, Hyojin. Monte Carlo Study of Phase Transitions in Thin Ising Bilayers with an Antiferromagnetic Interfacial Coupling. **J. Korean Phys.soc.**, v. 38, n. 4, p.435-[[?]], 2001.
- [5] LEE, Jooyoung. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling. **Phys. Rev. Lett**, Tallahassee, v. 71, n. 2, p.211-214, 12 jul. 1993.
- [6] METROPOLIS, N. et al. Equations of State Calculations by Fast Computing Machines. **Journal Of Chemical Physics**, Los Alamos, v. 21, n. 6, p.1087-1092, 1953.
- [7] ONSAGER, Lars. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. **Phys. Rev.**, New Haven, v. 65, n. 3-4, p.117-149, 1944.
- [8] PATHRIA, R.K. **Statistical Mechanics**. 2 ed. [s. l.]: Pergamon, 1996
- [9] STANLEY, H. E. **Introduction to phase transitions and critical phenomena**. Oxford: Oxford University Press, 1971.
- [10] OLIVEIRA, M. J. de. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 384 p.
- [11] TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. de . **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001. v. 1. 242 p.
- [12] ONSAGER, Lars. Avoiding boundary effects in Wang-Landau sampling. **Phys. Rev.**, Georgia, v. 67, n. 6, 067102 [2 pages], 16 jun. 2003.

[13] TIMONIN, P. N.; SHIROKOV, V. B.. Phase transitions in random magnetic bilayer with the mean-field approximation. **Phys. Rev.**, Rostov-on-don, v. 74, n. 9, 094401 [6 pages], 01 jul. 2006.

[14] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D.. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. [s. l.]: Wiley-IEEE, 2008.

[15] ROSHCHIN, I. V. et al. Lateral length scales in exchange bias. **Europhys. Lett.**, v. 71, n. 2, p.297-306, 17 jul. 2005.

[16] HURD, C. M.. Varieties of magnetic order in solids. **Contemporary Physics**, v. 23, n. 5, p.469-493, 1982.

## Apêndice A. As relações de Flutuação-Dissipação para o cálculo das funções resposta.

### A.1 Dedução da capacidade térmica $C(T)$ a campo constante.

A energia interna de um sistema em contato térmico com um reservatório à temperatura  $T$  é idêntica a sua energia média  $\langle E \rangle$

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\sum_s E_s \exp(-\beta E_s)}{Z} \quad \text{A.1}$$

tomada no Ensemble Canônico, onde a soma em  $s$  significa que estamos somando sobre todas as configurações de spin. Por definição, a função resposta calor específico é dada por:

$$C_H(T) = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_H \left. \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_H \quad \text{A.2}$$

derivando A.1 em relação a  $\beta$  e tendo em mente que:

$$Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

é a função de partição do sistema, obtemos:

$$\begin{aligned} \partial_\beta U &= \partial_\beta \left( \frac{\sum_s E_s \exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)} \right) \\ \Rightarrow \partial_\beta U &= \frac{\left( -\sum_s E_s^2 \exp(-\beta E_s) \right) \left( \sum_s \exp(-\beta E_s) \right) - \left( \sum_s E_s \exp(-\beta E_s) \right) \left( \sum_s E_s \exp(-\beta E_s) \right)}{\left( \sum_s \exp(-\beta E_s) \right)^2} \\ &= \frac{\left( -\sum_s E_s^2 \exp(-\beta E_s) \right)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)} + \frac{\left( \sum_s E_s \exp(-\beta E_s) \right)^2}{\left( \sum_s \exp(-\beta E_s) \right)^2} \\ &\therefore \partial_\beta U = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \end{aligned} \tag{A.3}$$

Porém, como  $\beta = 1/kT$  temos, de acordo com A.2:

$$\begin{aligned} C_H(T) &= \partial_\beta U \partial_T (kT^{-1}) \\ \Rightarrow C_H(T) &= -kT^{-2} \partial_\beta U \end{aligned} \tag{A.4}$$

Logo, substituindo A.3 em A.4, obtemos finalmente que:

$$C_H(T) = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2}$$

ou,

$$C_H(T) = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} \tag{A.5}$$

Ou seja, no Ensemble Canônico a função resposta Capacidade Térmica a campo constante pode ser obtida através do desvio quadrático médio da energia.

### **A.2 Dedução da Susceptibilidade Magnética $\chi(T)$ a campo constante.**

Vamos considerar que a energia no estado  $s$  possa ser escrita como:

$$E_s = E_{IS} - \mu_B B M_s \quad \text{A.6}$$

onde o primeiro termo deve se a energia de interação entre os spins e o segundo termo devido a interação dos spins com o campo.  $B$  é o campo aplicado,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e  $M_s$  é a magnetização do sistema no estado  $s$ . Por conveniência, vamos escrever:  $H = \mu_B B$ , de forma que

$$E_s = E_{IS} - H M_s \quad \text{A.7}$$

A susceptibilidade magnética a uma temperatura  $T$  é dada por:

$$\chi(T) = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} \quad \text{A.8}$$

No Ensemble Canônico, temos:

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_s M_s \exp[-\beta(E_{IS} - H M_s)]}{Z} \quad \text{A.9}$$

sendo  $Z$  a função de partição do sistema.

Dessa forma, obtemos:

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \partial_H \left( \frac{\sum_s M_s \exp[-\beta(E_{IS} - HM_s)]}{Z} \right) \\ \Rightarrow \chi(T) &= \frac{1}{Z^2} \left[ Z \left( \partial_H \sum_s M_s \exp[-\beta(E_{IS} - HM_s)] \right) - \left( \sum_s M_s \exp[-\beta(E_{IS} - HM_s)] \right) \partial_H Z \right] \\ \Rightarrow \chi(T) &= \frac{1}{Z^2} \left[ Z \left( \beta \sum_s M_s^2 \exp[-\beta(E_{IS} - HM_s)] \right) - \beta \left( \sum_s M_s \exp[-\beta(E_{IS} - HM_s)] \right)^2 \right] \\ &\Rightarrow \chi(T) = \beta \left( \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \\ &\therefore \chi(T) = \frac{(\Delta M)^2}{kT} \end{aligned} \tag{A.10}$$

Ou seja, no Ensemble Canônico, a função resposta Susceptibilidade Magnética pode ser obtida através do desvio quadrático médio da magnetização.

---

---

## Apêndice B. Hipótese de escala para as funções termodinâmicas e a relação de Rushbrooke.

---

A partir da hipótese de escala obtemos as relações funcionais entre os expoentes críticos, em particular a relação de Rushbrooke:  $\alpha+2\beta+\gamma=2$ . É dita *hipótese* pois fora concebida apenas com argumentos heurísticos que a tornam plausível, mas a “teoria dos grupos de renormalização” justifica formalmente. As primeiras exposições coerentes e claras do ponto de vista matemático deve-se a Widom. Faremos uma breve revisão a respeito das funções homogêneas, para em seguida apresentar as funções homogêneas generalizadas e finalmente a relação de Rushbrooke predita para os expoentes críticos,  $\alpha+2\beta+\gamma=2$  para os expoentes críticos. O leitor familiarizado com a teoria das funções homogêneas generalizadas pode seguir direto para a secção A.2.5.

### B.1 Funções homogêneas a uma variável.

**Definição:** Uma função  $f(r)$  é dita homogênea se para todos os valores do parâmetro  $\lambda$  quando:

$$f(\lambda r) = g(\lambda)f(r) \tag{B.1}$$

sendo  $g$  uma função não especificada.

Um exemplo simples é a parábola  $f(r) = Br^2$ , pois temos:

$$f(\lambda r) = B(\lambda r)^2 = \lambda^2 Br^2 = g(\lambda)f(r); \text{ com } g(\lambda) = \lambda^2 \tag{B.2}$$

$f(r)$  possui a propriedade de que, se conhecermos o valor de  $f(r)$  em qualquer ponto, digamos  $r_0$  e conhecermos a forma funcional de  $g(\lambda)$ , então conheceremos o valor da função em todos os pontos. Isso ocorre pois qualquer valor de  $r$  pode ser escrito na forma  $r = \lambda r_0$  e:

$$f(\lambda r_0) = g(\lambda) f(r_0) \quad \text{B.3}$$

A equação B.3 nos diz que o valor da função  $f(r)$  em qualquer ponto é relacionado com o valor de  $f(r)$  no ponto  $r = r_0$  por uma simples mudança de escala. Denominamos  $g(\lambda)$  como função de escala.  $g(\lambda)$  da equação B.1 não é arbitrária, de fato ela deve ter a forma

$$g(\lambda) = \lambda^p \quad \text{B.4}$$

onde o parâmetro  $p$  geralmente é denominado *grau de homogeneidade*.

#### Demonstração de A.4:

Suponha que vamos fazer duas mudanças de escala, primeiramente por  $\alpha$  e depois por  $\lambda$ . A equação B.1 implica que:

$$f[\lambda(\alpha r)] = g(\lambda) f(\alpha r) = g(\lambda) g(\alpha) f(r) \quad \text{B.5}$$

Um resultado idêntico também poderia ser obtido por uma única mudança de escala:

$$f[(\lambda\alpha)r] = g(\lambda\alpha) f(r) \quad \text{B.6}$$

Assim, comparando B.5 e B.6, obtemos a seguinte propriedade para a função  $g$ ,

$$g(\lambda\alpha) = g(\lambda) g(\alpha) \quad \text{B.7}$$

Ou seja, qualquer função contínua que satisfaça a equação funcional B.7, deverá ser identicamente nula ou uma lei de potencia da forma B.4. A prova, seguindo o que sabemos de  $g$  é demasiado longa, porém se assumirmos que  $g$  é uma função de classe  $C^1$  temos:

$$\partial_\alpha g(\alpha\lambda) = \lambda g'(\alpha\lambda) = g(\lambda) g'(\alpha) \quad \text{B.8}$$

Agora, fazendo  $\alpha = 1$  e escolhendo  $g'(\alpha = 1) = p$ , podemos escrever B.8 como:

$$\frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)} = \frac{d}{d\lambda} \ln(g(\lambda)) = \frac{p}{\lambda} \quad \text{B.9}$$

Integrando a E.D.O., obtemos:

$$\begin{aligned} \int d \ln(g(\lambda)) &= p \int \frac{d\lambda}{\lambda} \\ \Rightarrow \ln(g(\lambda)) &= cp \ln(\lambda) \\ \therefore g(\lambda) &= c\lambda^p \end{aligned} \quad \text{B.10}$$

Com a condição  $g'(1) = p$ , devemos ter  $c = 1$  de forma que A.10 reduz-se a B.4.

## **B.2 Funções homogêneas a várias variáveis.**

Seja  $\mathbf{r}$  um vetor  $n$ -dimensional; então:

$$f(\lambda \mathbf{r}) = g(\lambda) f(\mathbf{r}) \quad \text{B.11}$$

e, por argumentos similares aos da secção anterior, mostra-se que  $g(\lambda)$  é uma lei de potência da função  $\lambda$ . Sendo que nossa aplicação das funções homogêneas nesse apêndice esta ligada a funções de duas variáveis, vamos analisar detalhadamente o exemplo abaixo:

$$f(x, y) = x^2 + y^2 \quad \text{B.12}$$

que é evidentemente uma função homogênea de grau 2. Uma interpretação geométrica simples da homogeneidade em duas dimensões será útil nas secções subseqüentes. Se nós redefinirmos os eixos  $x$  e  $y$  /:  $x \rightarrow \lambda x$ ,  $y \rightarrow \lambda y$ , então a superfície da função  $f(\lambda x, \lambda y)$  será obtida simplesmente se nós multiplicarmos os eixos  $x$  e  $y$  por  $g(\lambda)$ . Note que se conhecermos

qualquer caminho que encerra a origem  $x = y = 0$ , é condição suficiente para determinarmos a função  $f(x, y)$  em todos os pontos.

### **B.3 Funções homogêneas generalizadas.**

Veremos nas próximas sessões que a hipótese de escala não afirma que os potenciais termodinâmicos são homogêneos da forma:

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y) \quad \text{B.13}$$

porém, possuem uma forma mais geral, dada por :

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y) \quad \text{B.14}$$

onde  $a$  e  $b$  são números arbitrários. As funções  $f(x, y)$  que satisfazem equações da forma B.14 são denominadas funções homogêneas generalizadas.

Devemos notar que B.14 não pode ser generalizada para uma equação da forma:

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y) \quad \text{B.15}$$

porque, sem perda de generalidade podemos escolher  $p=1$  na equação B.15; i.é, a função  $f(x, y)$  que satisfaz B.15, também satisfaz:

$$f(\lambda^{a/p} x, \lambda^{b/p} y) = \lambda f(x, y) \quad \text{B.16}$$

e a recíproca é verdadeira. Como B.16 possui a forma de B.14, nós concluímos que B.15 não é mais geral que B.14.

Outras formas equivalentes de B.14 que aparecem na literatura são:

$$f(\lambda x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y) \quad \text{B.17}$$

e

$$f(\lambda^a, \lambda y) = \lambda^p f(x, y) \quad \text{B.18}$$

o ponto principal que queríamos destacar nessa discussão é de que há no máximo dois parâmetros indeterminados para a função.

#### **B.4 A Hipótese de escala na Termodinâmica e a relação de Rushbrooke.**

Para a análise do comportamento crítico das funções termodinâmicas é conveniente separar a energia livre de Gibbs específica em duas partes. Uma parte regular que contenha  $g_r$  e uma parte singular  $g_s$  que contenha as singularidades associadas ao ponto crítico bem como as descontinuidades ao longo da linha de coexistência:

$$g(T, H) = g_r(T, H) + g_s(T, H) \quad \text{B.28}$$

Qualquer grandeza a partir de  $g$  também terá uma parte regular e uma parte singular. A parte singular não divergente dessas grandezas é escolhida de modo que ela se anule no ponto crítico.

A parte regular da energia livre de Gibbs admite uma expansão em torno do ponto crítico, cujos primeiros termos são:

$$g_r = g_c - s_c(T - T_c) - \frac{c_c}{2T_c}(T - T_c)^2 \quad \text{B.29}$$

Em que  $g_c, s_c$  e  $c_c$  são constantes.

É conveniente usar variáveis relativas ao ponto crítico, o qual ocorre para  $H=0$  e  $T = T_c$ . Definimos  $x = T - T_c$  e escrevemos:

$$g_s(T, H) = G(x, H) \quad \text{B.30}$$

A magnetização  $m$  e a entropia específica  $s$  são dadas por:

$$m = -\frac{\partial g}{\partial H} = -G_H(x, H) \quad \text{B.31}$$

e

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = s_c + \frac{c_c}{T_c} x - G_x(x, H) \quad \text{B.32}$$

Sendo que:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = G_x, \quad \frac{\partial G}{\partial H} = G_H.$$

Assim:

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -G_{HH}(x, H) \quad \text{B.31}$$

e

$$\frac{1}{T} c_H = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \frac{c_c}{T_c} - G_{xx}(x, H) \quad \text{B.32}$$

Ao longo da linha de coexistência,  $H = 0$  e  $x < 0$ , a magnetização espontânea  $m^*$  é obtida tomando o limite  $H \rightarrow 0$  em A.31:

$$m^* = -G_H(x, H) \quad \text{B.31}$$

e

$$m = -G_H(0, H) \quad \text{B.31}$$

Ao longo de  $H = 0$ , a susceptibilidade  $\chi$  e o calor específico a campo constante são dados respectivamente por

$$\chi = -G_{HH}(x, 0) \quad \text{B.31}$$

e

$$c_H = c_c - T_c G_{xx}(x, 0) \quad \text{B.32}$$

De acordo com Widom [8], a parte singular da energia livre de Gibbs nas vizinhanças do ponto crítico é uma função homogênea generalizada, i.é,

$$G(x, H) = \lambda^{-a} G(\lambda x, \lambda^b H) \quad \text{B.37}$$

Válida para quaisquer valores positivos de  $\lambda$ . Os expoentes  $a$  e  $b$  estão relacionados aos expoentes críticos introduzidos no capítulo primeiro, conforme veremos.

Sabendo-se que a homogeneidade de  $G$  implica na homogeneidade de suas derivadas, derivando a B.37 com respeito a  $x$  e a  $H$ , obtemos:

$$G_x(x, H) = \lambda^{-a+1} G_x(\lambda x, \lambda^b H) \quad \text{B.38}$$

e,

$$G_H(x, H) = \lambda^{-a+b} G_H(\lambda x, \lambda^b H) \quad \text{B.39}$$

Derivando novamente, obtemos:

$$G_{xx}(x, H) = \lambda^{-a+2} G_{xx}(\lambda x, \lambda^b H) \quad \text{B.40}$$

e,

$$G_{HH}(x, H) = \lambda^{-a+2b} G_{HH}(\lambda x, \lambda^b H) \quad \text{B.41}$$

Vamos agora determinar o comportamento dessas grandezas ao longo de  $H = 0$ . Considerando  $x < 0$ , escolhemos  $\lambda = |x|^{-1}$  para obter:

$$G_x(x, 0) = |x|^{a-1} G_x(-1, 0)$$

$$G_H(x, 0^+) = |x|^{a-1} G_H(-1, 0^+)$$

B.42

$$G_{xx}(x, 0) = |x|^{a-2} G_{xx}(-1, 0)$$

$$G_{HH}(x, 0) = |x|^{a-2b} G_{HH}(-1, 0)$$

Para  $x > 0$  e  $H = 0$ , escolhemos  $\lambda = |x|^{-1}$ , para obter

$$G_{xx}(x,0) = |x|^{a-2} G_{xx}(1,0)$$

B.43

$$G_{HH}(x,0) = |x|^{a-2b} G_{HH}(1,0)$$

Substituindo os resultados acima nas expressões B.33 até B.36, e, de acordo com o exposto no capítulo primeiro (pág. 26), obtemos

$$m \sim (T - T_C)^\beta = |x|^{a-b} \quad \text{B.44}$$

$$\chi \sim (T - T_C)^\beta = |x|^{a-2b} \quad \text{B.45}$$

$$C_H \sim (T - T_C)^\beta = |x|^{a-2} \quad \text{B.46}$$

Vemos que, de fato, a hipótese de escala prevê leis de potência para os expoentes críticos, em particular a relação de Rushbrooke; eliminando  $a$  e  $b$ , é fácil obter:  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ .

---

---

## Apêndice C. Os principais ordenamentos magnéticos.

---

Abaixo, vamos citar os principais tipos de ordenamento magnético em sólidos; para uma visão mais detalhada sobre o assunto recomendamos<sup>[16]</sup>. Os cinco principais tipos de ordenamentos magnéticos são:

### C.1 O Diamagnetismo.

Cada elétron no átomo cria uma corrente circular formando um campo  $\mathbf{B}_I$  cuja direção é inversa ao campo aplicado  $\mathbf{B}$ . Todo material magnético apresenta a propriedade diamagnética, porém essa é uma propriedade usualmente desprezível em relação ao ordenamento espontâneo do sistema que possui momento magnético permanente. Nesse caso, a susceptibilidade magnética em função da temperatura é essencialmente uma reta paralela ao eixo  $T$  e abaixo deste, pois  $\chi$  é negativa e praticamente independente da temperatura; Isto ocorre devido ao fato dos átomos desse tipo de material possuir camadas fechadas, não apresentando um momento magnético intrínseco. O Diamagnetismo ideal é um magnetismo não cooperativo. Temos como exemplos típicos os elementos Bi, Hg, He, etc. Os materiais Supercondutores (ex. Hg) são considerados diamagnéticos perfeitos, possuindo susceptibilidade magnética dada por  $\chi_0 = -1$ , fazendo com que ocorra o efeito Meissner, que “expulsa” as linhas de força do campo magnético do interior do material

### C.2 O Paramagnetismo.

Mediante a ação de um campo magnético  $\mathbf{B}$  os materiais paramagnéticos se imantam. Isto significa que cada elemento de volume do corpo se comporta como um ímã pequeno, e o momento magnético do corpo em conjunto é a soma vetorial dos momentos magnéticos de todos os elementos, aos quais denotaremos por  $\mathbf{M}$ . A magnetização específica do corpo (i.é,  $M/V$ ) sendo  $V$  o volume do corpo é a medida de magnetização do sistema, e a denotaremos por  $\mathbf{m}$ .

Uma magnetização diferente de zero aparece somente se houver a aplicação de um campo magnético, com a particularidade de que para campos muito intensos ela aumenta de forma linear com relação ao campo:

$$\mathbf{m} = \chi \mathbf{H} \quad \text{C.1}$$

Onde o fator adimensional  $\chi$  leva o nome de susceptibilidade magnética. Os Paramagnéticos são substâncias para as quais  $\chi > 0$ .

Pierre Curie, em 1895, estabeleceu que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura  $T$ ; ou seja:

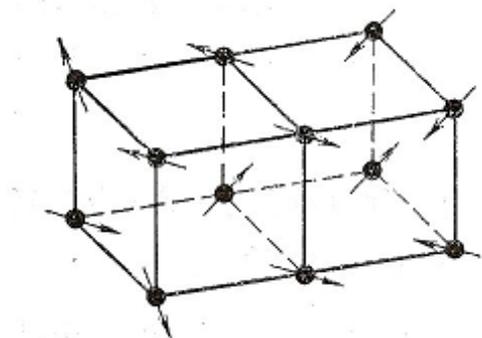
$$\chi = C/T \quad \text{C.2}$$

Esta relação cumpre-se bem a temperaturas suficientemente altas para todos os paramagnéticos; entretanto, ao baixarmos a temperatura observa-se um comportamento diferente da lei acima. Para algumas substâncias a medição da susceptibilidade nos dá uma temperatura  $\Theta_p$  cruzando o eixo das abscissas. Assim a expressão que generaliza a *Lei de Curie* é dada por:

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta_p)} \quad \text{C.3}$$

Sendo a relação acima válida para os Ferromagnéticos que comentaremos adiante, onde  $C$  e  $\Theta_p$  são constantes,  $T \gg \Theta_p$  e leva o nome de *Lei de Curie-Weiss*. As constantes  $C$  e  $\Theta_p$  diferem-se para tal ou qual substância.  $C$  é dita constante de Curie e  $\Theta_p$  é denominado ponto paramagnético de Curie.

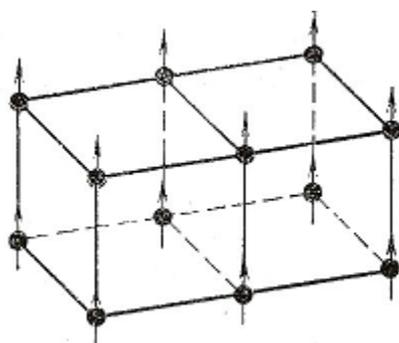
Sendo assim, podemos explicar de forma resumida que a natureza do Paramagnetismo se dá devido ao fato de que um campo magnético aplicado orienta os momentos magnéticos dos átomos que compõem o material. Nesse caso também temos um magnetismo não cooperativo.



**FIGURA 69: O PARAMAGNETISMO**

### C.3 O Ferromagnetismo.

Dentre os sólidos, existem aqueles que se magnetizam espontaneamente através de sua energia interna, e, portanto podem servir de fontes macroscópicas do campo magnético. O Ferromagnetismo não existe em todas as temperaturas; aumentando a temperatura, o momento magnético intrínseco do sólido diminui e na Temperatura de Curie,  $T_C$ , ele se anula; claro está que isso ocorre na ausência de um campo elétrico, ou seja  $\mathbf{B}=0$ .



**FIGURA 70: O FERROMAGNETISMO**

O Ferromagnetismo ideal está ilustrado na figura acima, ou seja, é caracterizado pelo alinhamento completo de todos os spins dos elétrons na direção paralela. A medição da susceptibilidade magnética mostra que gráfico de  $\chi_0^{-1}$  vs.  $T$ , na região de altas temperaturas é uma reta. Esta reta, extrapolada para região de baixas temperaturas, corta o eixo  $T$  numa temperatura  $\theta$ . O comportamento para  $T \sim \theta$  é do tipo  $\chi_0 = C / (T - \theta)$ , ou seja, a lei de Curie-Weiss. À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de  $\theta$ , a curva de  $\chi_0^{-1}$  afasta-se

da reta, cortando o eixo numa temperatura  $T_c (< \theta)$ , que é chamada de *temperatura de Curie*. A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética, que se caracteriza por uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para  $T < T_c$ .

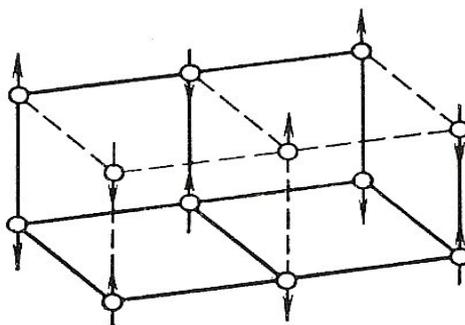
O Ferromagnetismo é explicado via mecânica quântica, onde modela-se o problema através do seguinte Hamiltoniano de Spin (Hamiltoniano de Ising) :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad \text{C.4}$$

O qual foi proposto pelo Físico alemão Lenz ao seu aluno de doutorado Ernest Ising que resolveu o problema em uma dimensão, constatando que não havia transições de ordem. Osager foi quem resolveu o problema em duas dimensões, constatando que nesse caso há transição de fase do tipo Ferro-Para, esta sendo de 2ª ordem. A constante  $J$  ( $J > 0$ ) é dita integral de troca, e a energia de interação de troca para distâncias atômicas é muito maior que a energia magnética dipolar, de forma que é a energia de interação de troca a responsável pelo comportamento Ferromagnético na matéria. O Ferromagnetismo é um magnetismo cooperativo.

#### **C.4 O Antiferromagnetismo.**

A estrutura Antiferromagnética mais simples é aquela constituída por uma rede magnética que divide-se em duas subredes com as orientações de spins antiparalelas e interpenetrantes conforme ilustrado na figura abaixo:



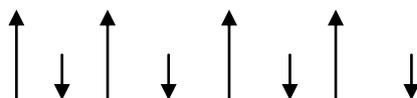
**FIGURA 71: O ANTIFERROMAGNETISMO**

O Antiferromagnetismo também é explicado através do Hamiltoniano A.4, porém neste caso temos ( $J < 0$ ). Os sólidos Antiferromagnéticos sofrem uma transição para o estado paramagnético em uma temperatura denominada Temperatura de Néel,  $T_N$ . Acima dela, no estado paramagnético, os momentos apontam em direções aleatórias devido a predominância da agitação térmica, produzindo uma magnetização total nula. Abaixo da temperatura de Néel, no estado Antiferromagnético também é nula, mas por outra razão; conforme dissemos no parágrafo anterior ele é caracterizado por um alinhamento colinear antiparalelo entre os spins e sua constituição pode ser imaginada como duas subredes ferromagnéticas e de direções opostas que se interpenetram, tendo como consequência um ordenamento magnético com magnetização total nula.

A susceptibilidade de alta temperatura satisfaz uma lei de Curie-Weiss da forma  $\chi = C / (T + \theta)$ . Nas proximidades de uma temperatura  $T_N$  (temperatura de Néel),  $\chi^{-1}$  afasta-se da reta e volta a crescer, *i. é*,  $\chi$  diminui. Abaixo de  $T_N$ , observa-se uma ordem antiferromagnética, à qual não existe uma magnetização espontânea global, porém pode se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos; cabe ressaltar que esta é uma visão simplificada do fenômeno. O Antiferromagnetismo é um magnetismo cooperativo.

### **C.5 O Ferrimagnetismo.**

Podemos pensar no Ferrimagnetismo como uma variante do Antiferromagnetismo, agora considerando duas subredes que se interpenetram também com seus spins colineares e antiparalelos, porém de diferentes magnitudes, conforme ilustrado abaixo, de forma que há uma magnetização residual.



**FIGURA 72: O FERRIMAGNETISMO.**

O Ferrimagnetismo, cabe ressaltar, difere-se dos demais casos por envolver duas substâncias magnéticas diferentes. A susceptibilidade de alta temperatura comporta-se como no caso antiferromagnético, porém o desvio da reta se dá no sentido do aumento de  $\chi$ , *i. é*, decréscimo de  $\chi^{-1}$ , que corta o eixo  $T$  numa temperatura  $T_c$  positiva. Isto é interpretado como revelando a estrutura de sub-redes opostas discutidas acima, porém com momentos magnéticos de intensidades diferentes em cada sub-rede, o que leva a uma magnetização espontânea global não nula abaixo de  $T_c$ . O comportamento de alta temperatura reflete uma redução na resposta livre dos momentos magnéticos pela s tendência a se orientarem em oposição aos vizinhos.

Estes são os principais tipos de ordenamento magnético que ocorrem na natureza.

---