

Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Simulações de Monte Carlo no Modelo de
Heisenberg com Interações Competitivas

ALESSANDRO MENDONÇA DA SILVA

UFMT - Cuiabá, Setembro 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Simulações de Monte Carlo no Modelo de
Heisenberg com Interações Competitivas

ALESSANDRO MENDONÇA DA SILVA

Orientador:

PROF. DR. PAULO HENRIQUE LANA MARTINS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Cuiabá-MT, Setembro de 2010

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte

S586s Silva, Alessandro Mendonça da.
Simulações de Monte Carlo no Modelo de Heisenberg com
Interações Competitivas / Alessandro Mendonça da Silva. –
Cuiabá, 2010.

Orientador: Paulo Henrique Lana Martins.
Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso.
Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física.

1. Sistemas Magnéticos. 2. Simulações de Monte Carlo. 3.
Interações Competitivas. I. Título.

Catalogação na fonte: Maurício S. de Oliveira - Bibliotecário CRB/1 1860



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone- 65 615 8734/ 8937 E-mail: pgf@fisica.ufmt.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título: “Simulações de Monte Carlo no Modelo de Heisenberg com Interações Competitivas”

Autor: Alessandro Mendonça da Silva

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 09 de setembro de 2010, pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Henrique Lana Martins
Universidade Federal de Mato Grosso – IF/UFMT
Orientador

Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica
Universidade Federal de Goiás – UFG
Examinador Externo

Prof. Dr. Mauricio Godoy
Universidade Federal de Mato Grosso – IF/UFMT
Examinador Interno

A minha amada esposa, Débora, que sempre
me proporcionou o suporte necessário,
pela dedicação, carinho e apoio. . .

Agradecimentos

A Deus pela vida e pela oportunidade de recomeçar;

A minha família;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Henrique Lana Martins, pela dedicação e amizade;

Ao Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda;

Ao Prof. Dr. Romildo Jeronimo Ramos;

Ao Prof. Dr. Sandro Silva e Costa;

Ao Prof. Dr. Luis Alejandro Correa Borbonet;

Ao CNPq pelos recursos computacionais.

Resumo

Neste trabalho, discutimos o comportamento de um sistema magnético, caracterizado pela competição entre as interações de super troca e de dupla troca. Foi considerada uma rede cúbica simples ($L \times L \times L$), onde pares de primeiros vizinhos interagem via super troca antiferromagnética e dupla troca ferromagnética. Por meio de técnicas computacionais, como as simulações de Monte Carlo, foi possível ajustar a proporção da influência das duas interações sobre o sistema, além de outros parâmetros, e assim mapear as fases sob algumas das condições de interesse. O modelo aqui descrito é relevante para a compreensão de certas classes de materiais magnéticos, tais como algumas manganitas dopadas, que exibem a magnetorresistência colossal.

Palavras-chave: sistemas magnéticos, simulações de Monte Carlo, interações competitivas.

Abstract

In this work we discuss the behavior of a magnetic system which is characterized by the competition between superexchange and double-exchange interactions. We consider simple cubic lattices ($L \times L \times L$), where nearest-neighbor pairs interact via antiferromagnetic superexchange and ferromagnetic double-exchange interactions. By means of computing techniques as Monte Carlo simulations, it was possible to adjust the influence ratio of both interactions over the system, and other parameters, so we mapped phases in conditions of interest. This model is relevant to understand some magnetic materials, such as doped manganites, which exhibit the colossal magnetoresistance effect.

Keywords: magnetic systems, Monte Carlo simulations, competitive interactions.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 1 |
| 1 Conceitos Fundamentais em Estatística | 4 |
| 1.1 Variáveis Estocásticas e Probabilidade | 7 |
| 1.2 Médias e Momentos Estatísticos | 9 |
| 1.3 Função Característica | 10 |
| 1.4 A Distribuição Gaussiana | 11 |
| 2 Descrição Estatística dos Sistemas Físicos | 13 |
| 2.1 Observáveis e Valores Esperados | 13 |
| 2.2 O Equilíbrio | 15 |
| 2.3 Flutuações e Respostas | 17 |
| 2.4 Transições de Fase | 20 |
| 2.5 Expoentes Críticos | 23 |
| 2.6 Escala de Tamanho Finito | 29 |
| 3 Interações de Troca e o Modelo de Heisenberg | 31 |
| 3.1 Acoplamento de Spins | 31 |
| 3.2 Interações de Super Troca e de Dupla Troca | 36 |
| 3.3 O Modelo | 38 |
| 3.4 Resultados | 40 |
| 4 Conclusões e Perspectivas | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Apêndice | 46 |
| A Simulações de Monte Carlo e Algoritmo de Metrópolis | 46 |
| A.1 Simulações de Monte Carlo | 46 |
| A.2 Algoritmo de Metropolis | 48 |
| Bibliografia | 51 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Distribuição Gaussiana para alguns valores de μ e σ , em verde a distribuição normal padrão. | 12 |
| 2.1 | Representação de uma transição da fase tetragonal para a fase ortorrômbica. | 21 |
| 2.2 | Diagrama $p - T$. As linhas cheias representam a coexistência de duas fases, em (T_t, p_t) está o ponto triplo e em (T_c, p_c) , o ponto crítico. Figura retirada da referência [2]. | 21 |
| 2.3 | Isotermas de um fluido simples nas proximidades do ponto crítico. O patamar indica a existência de duas fases, com volumes específicos v_L e v_G . Figura retirada da referência [2]. | 23 |
| 2.4 | Curva de coexistência para oito fluidos diferentes, as densidades e temperaturas são divididas pelos seus valores críticos. Figura retirada da referência [12]. | 24 |
| 2.5 | Isotermas nas proximidades de T_c . A partir do gráfico é possível obter as soluções da equação de Curie-Weiss a campo nulo. Figura retirada da referência [2]. | 27 |
| 3.1 | Representação dos estados tripleto e singleto, a soma dos spins é $S = 1$ para o tripleto e $S = 0$ para o singleto. Figura retirada da referência [17]. | 34 |
| 3.2 | Módulos das magnetizações das sub-redes em uma rede $L = 36$. Os resultados apresentam $\cos \theta \approx 1$, $ \vec{m}_A = \vec{m}_B $, portanto o sistema é ferromagnético para $T < 0,59(8)$ | 40 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.3 | As curvas do cumulante se tocam em $T_c = 0,59(8)$, em unidades de J/k_B . Transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética. O parâmetro de ordem utilizado foi $ \vec{m}_A + \vec{m}_B $. Existe boa concordância entre este resultado e o gráfico da Figura 3.2. | 41 |
| 3.4 | Nesta figura, temos χ_L como função da temperatura para as três redes consideradas, tomando $ J_{SE} /J_{DE} = 0,1$. Os picos de susceptibilidade foram utilizados na construção do gráfico da figura 3.5. | 41 |
| 3.5 | Curvas $\ln \chi_L$ máximo em função do $\ln L$. A inclinação da reta fornece a razão entre os expoentes críticos, $\gamma/\nu = 1,98(5)$, resultado muito próximo do valor de referência, $\gamma/\nu = 1,99(5)$ [23]. Comportamento de escala típico das transições de fase contínuas. Os erros são menores que os símbolos. | 42 |
| 3.6 | Magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 24$, com $ J_{SE} /J_{DE} = 0,4$ e $H = 0$ | 42 |
| 3.7 | Magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 36$, com $ J_{SE} /J_{DE} = 0,7$ e $H = 0$. Os sítios primeiros vizinhos possuem vetores de magnetização de módulos diferentes em $T \lesssim 0,8$. O sistema é antiferromagnético para $0,8 \lesssim T \leq 0,14(1)$, em unidades de J/k_B | 43 |
| 3.8 | Cumulante do parâmetro de ordem, $ \vec{m}_A - \vec{m}_B $, transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética em $T_c = 0,14(1)$, em unidades de J/k_B | 43 |
| 3.9 | Curvas χ_L como função da temperatura para as três redes consideradas. Com $ J_{SE} /J_{DE} = 0,7$ e $H = 0$. Picos de susceptibilidade próximos de $T_c = 0,14(1)$, em unidades de J/k_B . Resultados utilizados na construção do gráfico da figura 3.10. | 43 |
| 3.10 | $\ln \chi_L$ máximo em função do $\ln L$. Obtivemos $\gamma/\nu = 1,32(7)$, distante do valor de referência, $\gamma/\nu = 1,99(5)$, provavelmente, em função da pequena quantidade de pontos. | 43 |
| 3.11 | Magnetizações das sub-redes, com $ J_{SE} /J_{DE} = 0,7$. O campo magnético desloca o ponto de compensação para temperaturas mais elevadas. | 43 |

3.12 Diagrama de fases com as cinco regiões demarcadas. As linhas cheias representam as transições de fase. As setas indicam os ordenamentos magnéticos, a região identificada como PA é paramagnética. 43

Introdução

O magnetismo tem sido estudado e utilizado pelo homem há centenas de anos. A primeira substância magnética conhecida foi a magnetita (Fe_3O_4) [1]. Na antiguidade, a magnetita era abundante na região então conhecida como Magnésia, nome do qual derivam as palavras relacionadas ao magnetismo. Desde a invenção da primeira bússula até os sensores magnéticos e as modernas unidades de memória MRAM¹, o conhecimento humano sobre as propriedades magnéticas dos materiais tem experimentado uma evolução espantosa.

Existem vários métodos que nos permitem caracterizar os materiais magnéticos. Além de técnicas experimentais, os sistemas magnéticos são estudados através de modelos teóricos e simulações computacionais. Entre os dois últimos, destacamos o modelo de Heisenberg e as simulações de Monte Carlo.

O modelo de Heisenberg é um mecanismo que envolve spins clássicos tridimensionais, para a descrição de um sistema magnético. Fundamentalmente, o modelo consiste em considerar um conjunto de spins alocados nos pontos de uma rede cristalina, havendo interação entre os pares de vizinhos [2, 3]. A energia de interação entre os spins vizinhos é associada ao Hamiltoniano de Heisenberg, que nos permite obter as quantidades físicas que definem o estado do sistema.

A designação método de Monte Carlo, cujo nome foi inspirado nos cassinos de Monte Carlo, corresponde a uma classe de algoritmos computacionais utilizada em simulações estocásticas, isto é, simulações que envolvem variáveis aleatórias [4]. As simulações de Monte Carlo têm aplicações importantes em física, matemática, além de outras áreas [4]. Em geral, o método utiliza algum tipo de distribuição de probabilidades para reproduzir, de maneira

¹Sigla em inglês para memória de acesso aleatório por magnetorresistência.

aproximada, uma função matemática de interesse. No estudo dos sistemas magnéticos, o método de Monte Carlo é particularmente interessante, pois permite simular um grande número de estados acessíveis ao sistema e, assim, obter valores médios de algumas grandezas físicas, como a magnetização e a energia interna, mantendo uma boa sintonia com os resultados experimentais [4, 5].

Para fins didáticos, costuma-se separar os materiais magnéticos em tipos ou classes, assim, destacaremos aqueles considerados os mais importantes.

- Ferromagnetos - materiais cujos átomos possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes e existe uma forte interação entre estes dipolos, a ponto de manter as propriedades magnéticas (como a magnetização) na ausência de um campo magnético externo. Os materiais que apresentam este comportamento são o ferro, o níquel e o cobalto [1];
- Paramagnetos - materiais cujos átomos também possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes, entretanto, a interação entre os dipolos não é suficientemente forte para manter a magnetização na ausência do campo magnético externo [2]. Exemplos de materiais paramagnéticos são o alumínio, o magnésio e o titânio;
- Antiferromagnetos - materiais cujos momentos de dipolos magnéticos têm arranjo regular, porém os dipolos vizinhos se alinham em sentidos opostos. Como a soma vetorial dos momentos de dipolos magnéticos é nula, tais materiais não apresentam magnetização espontânea [1]. Normalmente, observamos antiferromagnetismo em óxidos envolvendo metais de transição, como o óxido de manganês (MnO) [1].
- Ferrimagnetos - materiais que, assim como os ferromagnetos, apresentam magnetização espontânea, contudo, a estrutura desses compostos favorece a formação de momentos de dipolos magnéticos de módulos diferentes [1]. Os ferrimagnetos apresentam propriedades magnéticas muito semelhantes as dos ferromagnetos. A substância ferrimagnética conhecida há mais tempo é a própria magnetita que, originalmente, foi classificada como um ferromagneto, até que Néel descobriu o ferrimagnetismo em 1948 [6];
- Diamagnetos - materiais cujos átomos não possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes mas, na presença de um campo magnético externo, adquirem momentos de dipolos magnéticos induzidos [1, 3]. Um diamagneto sempre é repelido por um campo magnético externo, visto que seus dipolos induzidos sempre se opõem ao campo magnético que os criou.

Por ser geralmente um efeito fraco, o diamagnetismo é observado macroscopicamente apenas na presença de campos magnéticos fortes. O elemento químico que apresenta diamagnetismo mais forte é o bismuto [1].

Para que um determinado material apresente um comportamento ferromagnético, ferromagnético ou antiferromagnético, é necessário que os momentos de dipolos magnéticos (spins atômicos) se acoplem de forma a manter uma certa estabilidade, sobretudo, na ausência de um campo magnético externo [2]. Este acoplamento é conhecido como interação de troca e tem importância central no trabalho ora apresentado. Utilizamos o método de Monte Carlo, aplicado ao modelo de Heisenberg, na descrição de um sistema marcado pela competição entre dois tipos de interações de troca: interação de super troca (antiferromagnética) e interação de dupla troca (ferromagnética). No contexto desta dissertação, usaremos a notação “SE (super exchange)”, para as interações de super troca e “DE (double-exchange)”, para as interações de dupla troca.

Por meio das simulações de Monte Carlo, particularmente, utilizando o algoritmo Metrópolis, realizamos o mapeamento das fases do sistema, considerando a variação de alguns parâmetros como a temperatura, o campo magnético aplicado e a razão entre as constantes de acoplamento de SE e de DE.

Sistemas como este vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos, visto que as interações de dupla troca são apontadas como responsáveis pela Magnetorresistência Colossal, observada em algumas manganitas dopadas, fenômeno que ainda não foi completamente compreendido [7].

Capítulo 1

Conceitos Fundamentais em Estatística

Durante o ano de 1738, Daniel Bernoulli desenvolveu uma teoria que, pela primeira vez, descrevia a pressão atmosférica em termos do movimento molecular [8]. Ele considerou um cilindro vertical, cujo êmbolo era suportado pela pressão do gás em seu interior. A maioria dos cientistas da época imaginava as moléculas como entidades estáticas, repelindo-se a distâncias fixas e que, portanto, a teoria de Bernoulli não fazia sentido [8]. O próprio Newton demonstrou que o produto PV (pressão \times volume) seria constante para um gás no qual as moléculas se repelissem com uma força proporcional ao inverso do quadrado da distância.

Em 1820, o inglês John Herapath deduziu uma expressão matemática que relacionava pressão e velocidade molecular, mas seu artigo foi rejeitado pela *Royal Society*, sob a alegação de que tal teoria implicava a existência de um zero absoluto de temperatura, idéia que desagradava o presidente daquela academia de ciências, Humphry Davy [8].

Analisaremos agora alguns dos resultados mais importantes nesta área, obtidos durante os séculos XVIII e XIX, e que culminaram com o desenvolvimento dos primeiros trabalhos em mecânica estatística. Considere uma caixa cúbica de aresta L e volume V , contendo um gás rarefeito. Conforme a teoria de Bernoulli, a pressão interna é fruto das colisões das N partículas com as paredes da caixa [8]:

$$p = \frac{N\langle mv_x^2 \rangle}{V}, \quad (1.1)$$

sendo $\langle v_x \rangle$ a média das componentes x das velocidades das partículas do gás e m a massa de cada partícula. Para um sistema isotrópico, não existe nenhuma razão para que as outras componentes das velocidades sejam diferentes de v_x , assim, em coordenadas Cartesianas, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, o que nos leva a um modelo tridimensional:

$$p = \frac{N\langle mv^2 \rangle}{3V}. \quad (1.2)$$

A lei dos gases ideais nos fornece a equação de estado

$$pV = nRT, \quad (1.3)$$

onde $n = N/N_A$ é o número de moles, R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura. $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro, uma importante constante, que representa a quantidade de partículas para cada *mol* de uma determinada substância. Introduzindo a constante de Boltzmann, $k_B = R/N_A$, e utilizando as duas equações anteriores, obtemos a energia cinética média das partículas

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \langle mv^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.4)$$

O resultado acima é conhecido como teorema da equipartição da energia e revela que a energia média das partículas de um gás ideal é função da temperatura [9]. Além disso, o teorema mostra que a energia média dessas partículas é $k_B T/2$ para cada grau de liberdade do sistema [9], que é um dos mais importantes resultados da teoria cinética dos gases. No decorrer deste trabalho, retomaremos as constantes aqui apresentadas e veremos que a energia média das partículas é de fundamental importância na descrição dos sistemas termodinâmicos, sendo frequentemente chamada de energia interna.

Outra contribuição importante foi a de J. C. Maxwell, ele percebeu que era praticamente impossível tratar um sistema de muitas partículas se valendo das leis de Newton [8]. Maxwell observou que não era relevante conhecer as posições e velocidades das partículas individualmente em cada instante, mas a função de distribuição das velocidades [8].

Seja $f(v_x)dv_x$ a quantidade de partículas com velocidades na direção x entre v_x e $v_x + dv_x$, podemos generalizar esta idéia e incluir as outras componentes:

$$f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (1.5)$$

Maxwell inferiu que, como não existe uma direção preferencial, a função de distribuição das velocidades não deve depender das componentes separadamente, mas da velocidade total das partículas [8, 9]. Assim, ele propôs a seguinte relação

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (1.6)$$

A função desconhecida, F , depende da soma entre parênteses, contudo, ela é resultado do produto das funções de distribuição em cada direção. Logo, a distribuição de velocidades será uma função exponencial da forma

$$f(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}, \quad (1.7)$$

onde A e B são constantes arbitrárias. Agora, incluindo as demais componentes e considerando a distribuição das partículas em um espaço de velocidades esfericamente simétrico, todos os pontos sobre uma mesma superfície correspondem à mesma velocidade, o intervalo compreendido entre v e $v + dv$ forma uma casca esférica cujo volume é

$$d^3v = 4\pi v^2 dv, \quad (1.8)$$

o que nos permite escrever

$$f(v) = 4\pi v^2 A^3 e^{-Bv^2}. \quad (1.9)$$

Podemos obter a energia cinética média por partícula através da equação

$$\frac{1}{2}\langle mv^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv}{\int_0^\infty f(v)dv}. \quad (1.10)$$

Note que o numerador da fração é a energia total e o denominador é o número de partículas. Substituindo a função de distribuição da equação 1.9 nas integrais da equação 1.10, chegamos a outra relação para a energia cinética:

$$\frac{1}{2}\langle mv^2 \rangle = \frac{3m}{4B}. \quad (1.11)$$

Comparando as equações 1.4 e 1.11, obtemos o valor da constante B:

$$B = \frac{m}{2k_B T}, \quad (1.12)$$

finalmente, dos resultados anteriores, podemos obter a constante A a partir do número total de partículas

$$\int_0^\infty f(v)dv = N, \quad (1.13)$$

chegando ao resultado de Maxwell

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right). \quad (1.14)$$

A teoria de Maxwell teve um impacto decisivo na compreensão de sistemas de muitas partículas e praticamente deu início à área da física que hoje é conhecida como mecânica estatística. Dada a inviabilidade de um tratamento rigoroso, através de equações de movimento, em sistemas com muitos graus de liberdade, essencialmente, sistemas microscópicos, a mecânica estatística proporcionou novas perspectivas para o estudo destes sistemas [4]. Durante este capítulo, definiremos alguns conceitos importantes em estatística, tais como, distribuição de probabilidade, densidade de probabilidade e valor médio, para então, iniciarmos uma descrição estatística dos processos físicos de interesse para esta dissertação.

1.1 Variáveis Estocásticas e Probabilidade

Considere X uma variável estocástica discreta, que possui um conjunto contável de valores possíveis x_i sendo $i=1,2,3,4,\dots,n$, com n inteiro e positivo. Cada x_i possui uma probabilidade

de ocorrência p_i , assim, o conjunto de valores $\{p_i\}$ é a distribuição de probabilidade associada à variável X e possui as seguintes propriedades: $p_i \geq 0$ e $\sum_{i=1}^{\infty} p_i = 1$ [2, 9, 10]. Um exemplo de distribuição discreta é a famosa distribuição binomial, definida por:

$$f(k, n, p) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}, \quad (1.15)$$

onde $k = 0, 1, 2, \dots, n$, é o número de acertos, n é número de ensaios ou tentativas e p é a probabilidade de acerto.

Como exemplo, considere a variável discreta X um número que contém a quantidade de caras obtidas de 12 lançamentos de uma moeda. A probabilidade de obtermos 5 caras destes 12 lançamentos é $P(x = 5)$. Neste caso, $k = 5$, $n = 12$ e $p = 1/2$, assim:

$$f\left(5, 12, \frac{1}{2}\right) = \binom{12}{5} (0,5)^5 (1-0,5)^7 = 0,19,$$

portanto,

$$P(x = 5) = 0,19.$$

Agora, consideremos X uma variável estocástica que pode assumir um conjunto contínuo de valores dentro de um determinado intervalo $[a, b]$, então, dizemos que X é uma variável estocástica contínua. Podemos definir uma função contínua $P(x)$, tal que a probabilidade de que X possua um valor em $[a, b]$ seja determinada pela área sob a curva $P(x)$ versus x para $a \leq x \leq b$.

$$Prob(a \leq x \leq b) = \int_a^b P(x) dx. \quad (1.16)$$

Assim, $P(x)$ é densidade de probabilidade para a variável contínua X , $P(x) dx$ é a probabilidade de se encontrar a variável X no intervalo entre x e $x + dx$ [9]. Analogamente ao caso discreto, $P(x)$ deve satisfazer às condições: $P(x) \geq 0$ e $\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1$.

1.2 Médias e Momentos Estatísticos

A densidade de probabilidade $P(x)$ nos fornece todas as informações sobre o sistema, entretanto, nem sempre é possível determinar a densidade de probabilidade para uma determinada variável estocástica [9]. Na prática, frequentemente, é possível obter informações sobre os momentos estatísticos. O n -ésimo momento estatístico, para o caso contínuo, é definido da seguinte forma:

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x) dx. \quad (1.17)$$

Caso X seja uma variável discreta,

$$\langle x^n \rangle = \sum_{i=1}^N x_i^n P(x_i). \quad (1.18)$$

Os momentos mais importantes são os de ordem inferior, pois contêm, sobretudo, informações sobre o comportamento da densidade de probabilidade [9, 11]. Algumas vezes, os momentos recebem designações especiais. O primeiro momento $\langle x \rangle$ é chamado, frequentemente, de valor médio ou valor esperado da variável X . Também são conhecidas as quantidades:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (1.19)$$

que é chamada variância ou desvio médio quadrático e

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}, \quad (1.20)$$

que é chamada desvio padrão. O primeiro momento, $\langle x \rangle$, é algumas vezes confundido com o valor mais provável, x_p , ou com a mediana x_m . O valor mais provável é a localização da maior probabilidade em $P(x)$ [4]. Para uma distribuição de probabilidade simétrica, o valor mais provável coincide com o primeiro momento. A mediana é o valor de x que divide a área sob a curva $P(x)$ versus x ao meio [4].

1.3 Função Característica

A função característica, $f(k)$, associada à variável estocástica X , é definida como o valor médio de e^{ikx} [9], isto é,

$$f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} P(x) dx = \langle e^{ikx} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n \langle x^n \rangle}{n!}. \quad (1.21)$$

As funções características são funções contínuas de k e possuem as propriedades $f(0) = 1$, $|f(k)| \leq 1$ [9]. Além disso, existe uma importante relação com o complexo conjugado da função característica: $f(-k) = f^*(k)$. Mas a relevância da função característica reside no fato de que, conhecida $f(k)$, é possível determinar a densidade de probabilidade $P(x)$ através da transformada de Fourier de $f(k)$, portanto:

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{-ikx} dk. \quad (1.22)$$

Conhecida a função característica, podemos obter também os momentos, através de sua derivada n -ésima.

$$\langle x^n \rangle = \lim_{k \rightarrow 0} (-i)^n \frac{d^n f(k)}{dk^n}. \quad (1.23)$$

A função característica, $f(k)$, como mostra a equação 1.23, nos permite calcular de modo relativamente simples os momentos. Muitas vezes, é conveniente escrever $f(k)$ em termos de seus cumulantes $C_n(X)$, o que nos leva à definição da série:

$$f(k) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X) \right]. \quad (1.24)$$

Comparando a série existente na equação 1.21 com a equação 1.24, isto é, igualando os termos de mesma ordem em k , chegamos às expressões para os cumulantes:

$$C_1(X) = \langle x \rangle, \quad (1.25)$$

$$C_2(X) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (1.26)$$

$$C_3(X) = \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle^3, \quad (1.27)$$

e, para o termo de 4ª ordem,

$$C_4(X) = \langle x^4 \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 - 4\langle x \rangle \langle x^3 \rangle + 12\langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6\langle x \rangle^4. \quad (1.28)$$

Os cumulantes de ordem superior tendem a zero rapidamente, assim, é possível obter boa aproximação da função característica, $f(k)$, calculando apenas os primeiros termos, notadamente, $C_1(X)$, que é o valor médio, e $C_2(X)$, que é a variância [9].

1.4 A Distribuição Gaussiana

A distribuição Gaussiana, também conhecida como distribuição normal, é uma das mais importantes distribuições, não apenas no contexto da mecânica estatística, mas em estatística de maneira geral. Tem como importante característica ser inteiramente descrita por seus parâmetros de média e desvio padrão, portanto, conhecendo-se apenas estes dois parâmetros, qualquer probabilidade pode ser calculada. Outra particularidade da distribuição normal é que, havendo um número de ensaios suficientemente grande, ela serve de aproximação para outras distribuições [2].

Mantendo a notação utilizada nas seções precedentes, podemos definir a densidade de probabilidade de uma distribuição Gaussiana, associada a uma variável estocástica X , da seguinte forma:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma_x^2} \right], \quad (1.29)$$

fazendo $\langle x \rangle = 0$ e $\sigma_x = 1$, a distribuição é dita normal padrão e a função densidade de probabilidade reduz-se a,

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right). \quad (1.30)$$

A Figura 1.1 mostra a função densidade de probabilidade de uma distribuição Gaussiana para alguns valores de σ e $\langle x \rangle$ (aqui representado por μ). A curva de cor verde representa a distribuição normal padrão. Conforme a equação 1.16, a probabilidade de ocorrência de um determinado evento dentro de um intervalo $[a, b]$ é dada pela área sob a curva $P(x)$.

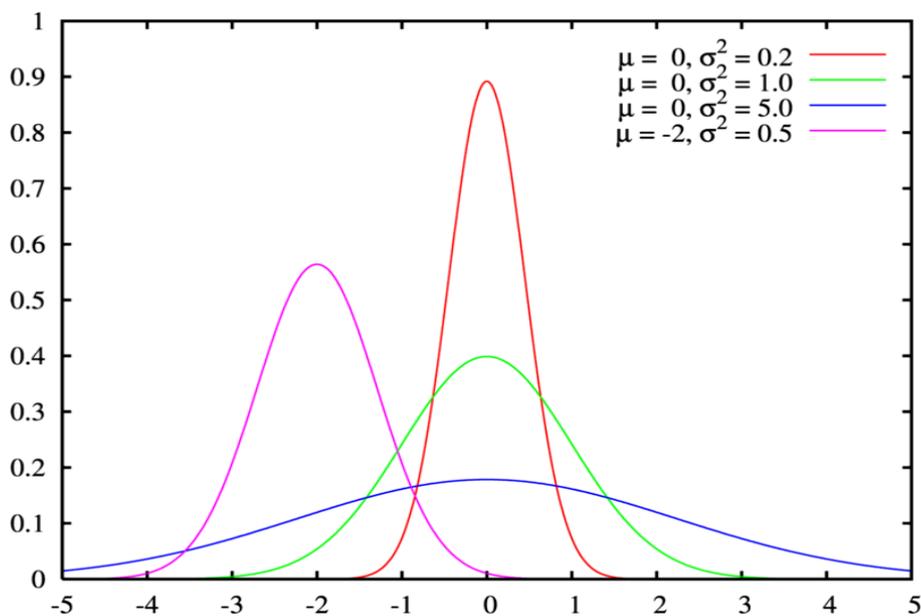


Figura 1.1: Distribuição Gaussiana para alguns valores de μ e σ , em verde a distribuição normal padrão.

Capítulo 2

Descrição Estatística dos Sistemas Físicos

Agora que já foram apresentados os conceitos essenciais em estatística, podemos iniciar a discussão dos métodos mais utilizados para a descrição de sistemas físicos. Portanto, neste capítulo, iremos verificar de que forma os princípios da estatística se conectam à realidade dos sistemas físicos.

2.1 Observáveis e Valores Esperados

O procedimento típico para a compreensão de sistemas microscópicos passa, invariavelmente, pela definição da Hamiltoniana do sistema. A função Hamiltoniana, \mathcal{H} , fornece a energia total em qualquer estado particular onde o sistema se encontre. Inicialmente, vamos escrever a Hamiltoniana da forma:

$$\mathcal{H} = T + V, \tag{2.1}$$

sendo T a energia cinética e V a energia potencial do sistema.

Considerando a hipótese de um sistema termicamente isolado, sua energia interna seria constante, o que limitaria consideravelmente a quantidade de microestados acessíveis, porém, devemos considerar a existência de uma fonte ou de um consumidor de calor idealizado, con-

hecido como reservatório térmico. O reservatório térmico fornece ou retira calor do sistema, mantendo a própria temperatura constante. De fato, o efeito provocado pelo reservatório térmico é de uma pequena perturbação que, frequentemente, provoca alterações no nível de energia do sistema. Estas mudanças na configuração do sistema podem ser incorporadas por meio de uma regra que governe as transformações do sistema de um estado para outro [4].

Suponhamos um sistema no estado μ e uma probabilidade $R(\mu \rightarrow \nu)dt$ de encontrar o sistema no estado ν , transcorrido um intervalo de tempo dt . Assim, definimos $R(\mu \rightarrow \nu)$ como a taxa de transição do estado μ para o estado ν . Assumindo $R(\mu \rightarrow \nu)$ independente do tempo, podemos determinar a taxa de transição para qualquer estado ν . A taxa de transição é, muitas vezes, tudo o que sabemos sobre a dinâmica do sistema, o que significa que, mesmo conhecendo o estado inicial, μ , é preciso apenas um pequeno intervalo de tempo para que o sistema esteja em qualquer outro estado acessível. Aqui reside a eficácia do tratamento probabilístico, atribuindo um conjunto de pesos, $w_\mu(t)$, que representam a probabilidade de que o sistema esteja em um estado μ no tempo t [4, 5]. Podemos escrever uma equação para a evolução de $w_\mu(t)$:

$$\frac{dw_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [w_\nu(t)R(\nu \rightarrow \mu) - w_\mu(t)R(\mu \rightarrow \nu)]. \quad (2.2)$$

O primeiro termo da soma representa a taxa de evolução do sistema para o estado μ e o segundo representa a taxa de evolução do estado μ para outros estados. Em todos os casos, conforme visto no capítulo 1, as probabilidades devem obedecer à regra da soma, isto é,

$$\sum_\mu w_\mu(t) = 1. \quad (2.3)$$

Evidentemente, estamos interessados em alguma quantidade macroscópica Q , que assume o valor Q_μ , quando o sistema se encontra no estado μ . A quantidade Q é denominada observável e podemos definir o seu valor esperado, $\langle Q \rangle$, da forma:

$$\langle Q \rangle = \sum_\mu Q_\mu w_\mu(t). \quad (2.4)$$

O valor esperado, $\langle Q \rangle$, tem uma clara relação com a quantidade Q , é o valor que esperamos

observar em um experimento. Quanto maior a amostragem, isto é, o número de medidas da quantidade Q , mais realista será o valor esperado $\langle Q \rangle$.

2.2 O Equilíbrio

Considere a equação 2.2. Em um estado em que os dois termos do lado direito se cancelam mutuamente, temos

$$\frac{dw_\mu(t)}{dt} = 0, \quad (2.5)$$

o que demonstra que os pesos, w_μ , assumem valores constantes e definitivos [4].

O estado descrito acima é o equilíbrio. Como a equação 2.2 é de primeira ordem, com parâmetros reais, e os pesos estão restritos ao intervalo $0 \leq w_\mu \leq 1$, conclui-se que qualquer sistema governado por equações deste tipo deverá, em algum momento, chegar ao estado de equilíbrio. Uma outra observação importante é que, *a priori*, conhecemos os valores dos pesos no equilíbrio. Estes valores correspondem à probabilidade de ocupação no equilíbrio e são representados da seguinte forma:

$$p_\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} w_\mu(t). \quad (2.6)$$

Em 1902 Gibbs demonstrou que, para um sistema em equilíbrio com um reservatório térmico a temperatura T (conjunto ou *ensemble* canônico), a probabilidade de ocupação pode ser escrita,

$$p_\mu = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_\mu}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

onde E_μ é a energia do estado μ , k_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é $k_B = 1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ [4, 9, 11]. Costumeiramente, a quantidade $(k_B T)^{-1}$ é substituída pelo símbolo β , convenção que adotaremos na dissertação. A quantidade $\exp(-\beta E_\mu)$ é conhecida como fator de Boltzmann [2, 4], Z é a função de partição, definida para este conjunto canônico, como segue:

$$Z = \sum_{\mu} \exp\left(\frac{-E_{\mu}}{k_B T}\right) = \sum_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu}). \quad (2.8)$$

Pode não parecer óbvio, mas a função de partição, Z , é uma ferramenta matemática poderosa para o estudo destes sistemas, visto que todas as quantidades macroscópicas podem ser deduzidas a partir dela [4]. Tomando as equações 2.4 e 2.7, podemos escrever uma nova equação para o valor esperado de Q , no equilíbrio,

$$\langle Q \rangle = \sum_{\mu} Q_{\mu} p_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} Q_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu}). \quad (2.9)$$

A quantidade conhecida em termodinâmica como energia interna, U , que é definida, na perspectiva da mecânica estatística, como o valor esperado da energia, $\langle E \rangle$, é obtida diretamente da equação 2.9:

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu}), \quad (2.10)$$

em termos da derivada da função de partição, usando a equação 2.8,

$$U = \langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (2.11)$$

A capacidade calorífica é deduzida a partir da derivada da energia interna,

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}, \quad (2.12)$$

a entropia também pode ser deduzida da energia interna, considerando que

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -\beta \frac{\partial S}{\partial \beta}, \quad (2.13)$$

assim, integrando em β , obtemos:

$$S = -k_B \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_B \ln Z. \quad (2.14)$$

Finalmente, podemos ainda escrever uma expressão para a energia livre de Helmholtz, F , em termos da função de partição, Z :

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z. \quad (2.15)$$

Conforme observado acima, é possível obter diretamente, a partir da função de partição, as variáveis de estado U, T e S , além da capacidade térmica, C e, conseqüentemente, o calor específico, $c = C/N$. A energia livre de Helmholtz, F , nos permite calcular também outros parâmetros que afetam o sistema, por meio das variáveis conjugadas e das funções resposta. Como exemplo, considere um gás confinado em um recipiente de volume V . Uma perturbação, na forma de variação do volume, provoca uma resposta na forma de variação da pressão, p , do sistema [4]. Assim, os parâmetros p e V são variáveis conjugadas, como o são a magnetização M e o campo magnético H . Utilizando a energia livre de Helmholtz e a idéia de função resposta, temos os valores dos conjugados $p \rightarrow V$ e $M \rightarrow H$:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (2.16)$$

$$M = \frac{\partial F}{\partial H}. \quad (2.17)$$

Concluimos esta seção demonstrando que, com este pequeno conjunto de equações, deduzidas a partir da função de partição, podemos calcular as mais relevantes propriedades macroscópicas do nosso sistema em equilíbrio.

2.3 Flutuações e Respostas

A mecânica estatística pode nos fornecer outras informações sobre um sistema, além daquelas descritas macroscopicamente pela termodinâmica. Uma das mais interessantes classes de propriedades a serem analisadas em sistemas físicos se refere às flutuações dos observáveis. No primeiro capítulo, introduzimos o conceito de desvio quadrático médio e o de desvio padrão. Agora, considere a energia interna, U , para o ensemble canônico:

$$U = \langle E \rangle, \quad (2.18)$$

o desvio quadrático médio da energia será então

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (2.19)$$

podemos calcular $\langle E^2 \rangle$ utilizando a segunda derivada de Z , obtendo

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu}^2 \exp(-\beta E_{\mu}) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (2.20)$$

Agora, utilizando 2.11, 2.19 e 2.20,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}, \quad (2.21)$$

a partir da equação 2.12, podemos eliminar a segunda derivada, o que nos leva a

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{C}{k_B \beta^2}. \quad (2.22)$$

Portanto, o desvio padrão de E , isto é, a flutuação RMS² da energia interna será:

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{C}{k_B \beta^2}}. \quad (2.23)$$

Este é um importante resultado, principalmente, porque nos fornece a magnitude das flutuações da energia interna em função da capacidade térmica ou, alternativamente, em termos do $\ln Z = -\beta F$. Em resumo, podemos avaliar as flutuações da energia interna, utilizando apenas as variáveis macroscópicas da termodinâmica clássica. Entretanto, este resultado jamais poderia ter sido obtido a partir de uma formulação termodinâmica, visto que ele depende de detalhes microscópicos aos quais a termodinâmica não tem acesso.

Determinar as flutuações dos observáveis, como a energia interna, é fundamental para a mensuração do grau de acurácia dos métodos utilizados. Considere uma caixa, contendo

²Sigla em inglês para valor quadrático médio.

um volume, $V = 1 \text{ dm}^3$, de um determinado gás. Um valor típico para a capacidade térmica de um sistema como esse, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, é 1 JK^{-1} . A energia interna será em torno de 10^2 J e as suas flutuações RMS serão da ordem de 10^{-18} J , assim, as flutuações representam apenas 1 parte em 10^{20} da energia. Este fato sugere que o tratamento estatístico nos proporciona uma excelente estimativa do comportamento esperado dos sistemas e que, portanto, os valores esperados são uma boa aproximação do que veremos em um experimento real [4, 5].

Uma vez que a capacidade térmica é uma variável extensiva, isto é, ela é função do tamanho do sistema, então, a energia interna também é função de V e as flutuações RMS, como mostra a equação 2.23, variam com $V^{1/2}$. O tamanho relativo das flutuações da energia interna, em comparação com a própria energia interna, varia com $V^{-1/2}$, ou seja, conforme o tamanho do sistema cresce, as flutuações perdem gradualmente a importância. No limite, para um sistema suficientemente grande, condição conhecida como limite termodinâmico, as flutuações da energia interna podem ser desprezadas [2, 4].

Discutimos na seção 2.2 que cada parâmetro que fixamos tem seu conjugado. A relação entre as duas quantidades é dada pela derivada da energia livre de Helmholtz, equações 2.16 e 2.17. Podemos obter as variáveis conjugadas, introduzindo no Hamiltoniano, termos da forma $-XY$, onde Y é um “campo” cujo valor foi fixado e X é sua variável conjugada [4]. Por exemplo, o efeito de um campo magnético sobre um ferromagneto pode ser representado no Hamiltoniano do sistema pela energia magnética, $-MH$, onde M é a magnetização e H é o campo magnético aplicado (em termos escalares). Assim, obtemos a magnetização a partir da derivada da energia livre F em relação ao campo magnético H . Utilizando a função de partição, podemos aplicar essa idéia da seguinte maneira:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\beta Z} \sum_{\mu} X_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu}) = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial Y} \sum_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu}), \quad (2.24)$$

como E_{μ} agora contém um termo da forma $-XY$, podemos então escrever $\langle X \rangle$ em termos da energia livre, ou seja,

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial Y} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial Y} = -\frac{\partial F}{\partial Y}. \quad (2.25)$$

Note que, mesmo que não exista de fato um campo que se acople apropriadamente a X , podemos adicioná-lo ao Hamiltoniano e assim obter o valor esperado de X . Após o cálculo da derivada, consideramos o campo Y nulo, fazendo desaparecer do Hamiltoniano os termos dependentes desse campo fictício.

A segunda derivada do $\ln Z$ em relação a Y nos fornece um outro resultado de interesse:

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial Y} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F}{\partial Y^2} = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (2.26)$$

que é, como já vimos, o desvio médio quadrático. O processo utilizado para chegar ao resultado acima é equivalente ao que produziu a equação 2.21. A primeira derivada de $\langle X \rangle$ com relação a Y , que mede a resposta de X às variações de Y , é chamada de susceptibilidade de X a Y e, frequentemente, é representada por

$$\chi = \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial Y}. \quad (2.27)$$

A aplicação mais comum da equação 2.27 permite calcular a susceptibilidade magnética, que é uma propriedade muito importante dos materiais, definida da seguinte forma

$$\chi = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} = \frac{1}{\beta} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2). \quad (2.28)$$

Assim, as flutuações de uma determinada variável são proporcionais a sua susceptibilidade à variável conjugada, este fato é conhecido como teorema da resposta linear [4].

2.4 Transições de Fase

A matéria é encontrada em diversas fases, cada uma apresenta propriedades físicas distintas. A transição de fase é a transformação de um sistema termodinâmico de uma fase em outra. Uma característica marcante de uma transição de fase é a abrupta mudança em uma ou mais propriedades físicas do sistema [10]. A água, quando aquecida a pressão constante, entra em ebulição a uma temperatura bem definida, transformando-se em vapor. Em um diagrama temperatura-pressão, a transição líquido-vapor é representada por uma linha de

inclinação positiva, denominada linha de coexistência [10]. Sobre a linha de coexistência, o líquido e o vapor são distinguíveis e possuem, por exemplo, densidades diferentes. Elevando-se a temperatura, de forma a seguir a linha de coexistência, as densidades do líquido e do vapor se tornam cada vez mais próximas até que, no fim da linha de coexistência, a diferença de densidade se anula, isto é, as fases se tornam indistinguíveis [2, 9, 10]. O final da linha de coexistência, onde tem lugar este fenômeno notável é chamado de ponto crítico. Nesta seção, abordaremos eventos dessa natureza, descrevendo alguns dos modelos utilizados no estudo dos sistemas termodinâmicos nas vizinhanças do ponto crítico.

A Figura 2.1 representa uma transição de fase caracterizada pela mudança na estrutura cristalina da substância, no caso, uma transição da fase tetragonal (plano horizontal contendo arestas congruentes) para a fase ortorrômbica (três arestas de comprimentos diferentes).

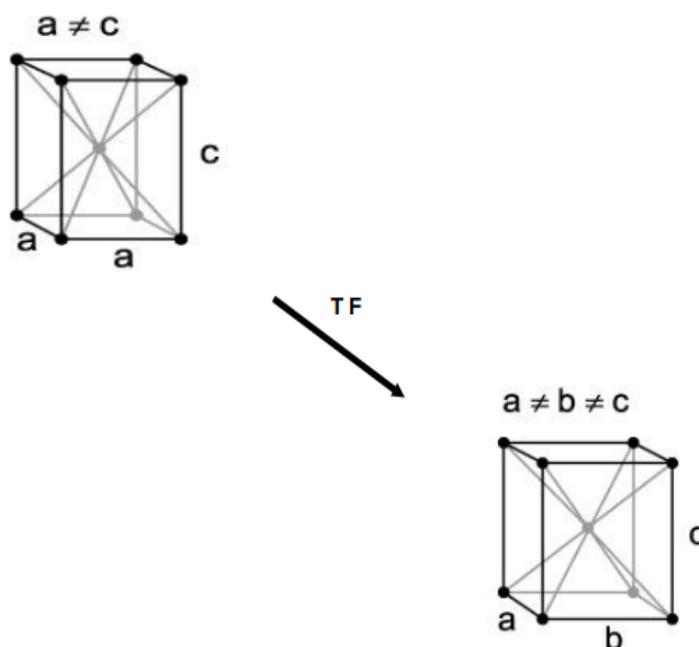


Figura 2.1: Representação de uma transição da fase tetragonal para a fase ortorrômbica.

Consideremos o diagrama pressão - temperatura para um fluido simples. Na Figura 2.2, as linhas cheias representam a coexistência de duas fases, com densidades diferentes, porém mesmos valores de pressão e temperatura. No ponto triplo, indicado por (T_t, p_t) , a fase

sólida, a fase líquida e a fase gasosa coexistem distintamente. O ponto triplo da água, por exemplo, ocorre a $T_t = 273,16 K$ e $p_t = 4,58 mmHg$ [2]. O ponto crítico, representado por (T_c, p_c) , é assinalado no final da linha de coexistência de fases. No caso da água, o ponto crítico ocorre a uma temperatura da ordem de $T_c = 650 K$, momento em que líquido e gás se tornam idênticos, a partir deste ponto, teremos a fase conhecida como fluido supercrítico.

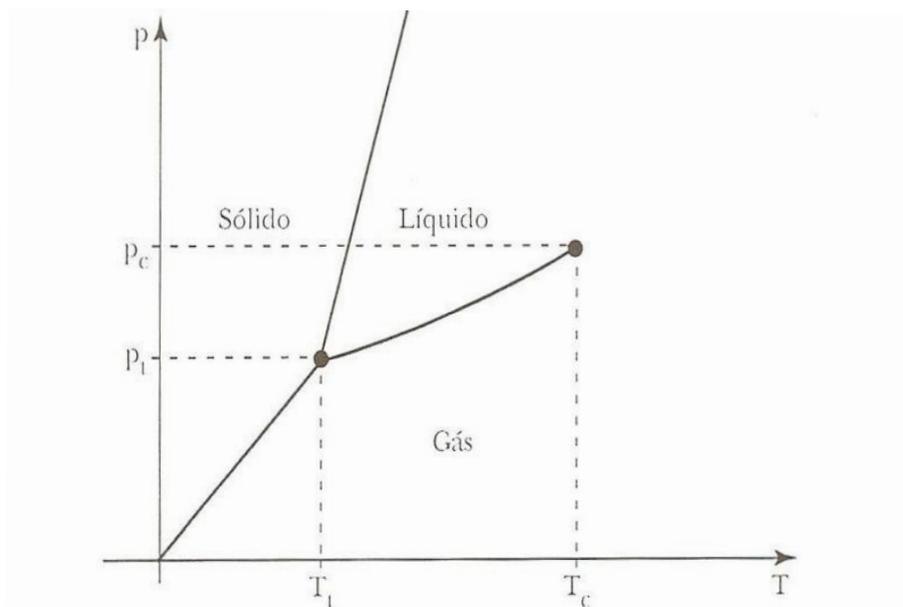


Figura 2.2: Diagrama $p - T$. As linhas cheias representam a coexistência de duas fases, em (T_t, p_t) está o ponto triplo e em (T_c, p_c) , o ponto crítico. Figura retirada da referência [2].

Para analisarmos as transições de fase, é essencial definirmos a energia livre de Gibbs. Seja a relação de Euler, expressa da forma

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N, \quad (2.29)$$

onde U, T e p foram definidos anteriormente. S é a entropia, N é o número de moles e μ é o potencial químico. Fazendo uma dupla transformação de Legendre, em relação a S e V , obtemos

$$G(T, p, N) = U - TS + pV, \quad (2.30)$$

sendo G a energia livre de Gibbs que, na forma diferencial, fica

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (2.31)$$

Para o diferencial da energia interna, dU , sabemos que

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.32)$$

onde é fácil ver que $dQ = TdS$ é o calor recebido ou cedido ao meio externo, $p dV$ e μdN representam, respectivamente, o trabalho físico e o trabalho químico realizados. Das equações 2.31 e 2.32, obtemos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (2.33)$$

por fim, em termos das quantidades específicas, $g = G/N$, $s = S/N$ e $v = V/N$, a equação 2.33 fica

$$dg = -sdT + vdp. \quad (2.34)$$

Assim, a energia livre de Gibbs por mol é função apenas da temperatura e da pressão. No diagrama $p - T$, a linha de coexistência pode ser obtida a partir da igualdade dos valores da energia livre de Gibbs por mol das duas fases analisadas. Por exemplo, ao longo da curva de coexistência líquido-gás, temos

$$g_G(T, p) = g_L(T, p), \quad (2.35)$$

substituindo 2.34 em 2.35,

$$-s_G dT + v_G dp = -s_L dT + v_L dp, \quad (2.36)$$

de onde obtemos a equação de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_G}{v_L - v_G} = \frac{L}{T\Delta v}. \quad (2.37)$$

Nesta última equação, temos Δv , que é a variação do volume específico e L , que é o calor latente de transição de fase.

Muitas vezes, é conveniente analisar o diagrama $p - v$ [2], pressão como função do volume específico que, como já vimos, é o volume por número de moles. Vamos definir $\Delta v = v_G - v_L$, a diferença entre os volumes específicos da fase gasosa e da fase líquida. Observando a isoterma que corresponde à temperatura $T < T_c$, na Figura 2.3, a coexistência entre essas duas fases é mostrada no patamar. Elevando-se a temperatura, Δv diminui até que tenhamos $\Delta v = 0$, no ponto crítico. O processo é análogo se utilizarmos a diferença entre as densidades, $\Delta \rho = \rho_L - \rho_G$, com $\rho = 1/v$, no lugar de Δv .

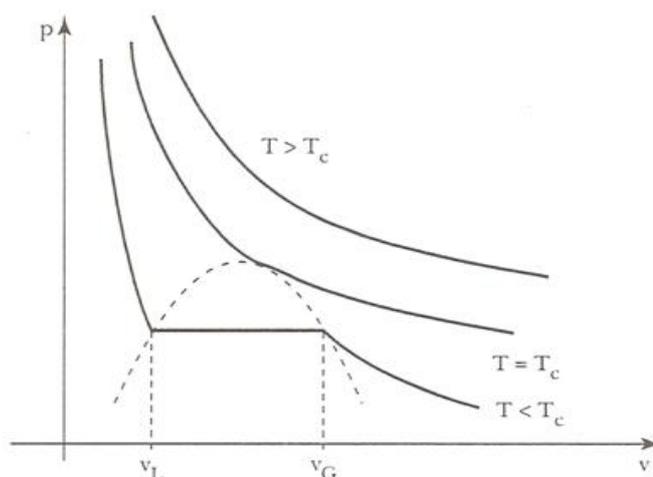


Figura 2.3: Isotermas de um fluido simples nas proximidades do ponto crítico. O patamar indica a existência de duas fases, com volumes específicos v_L e v_G . Figura retirada da referência [2].

2.5 Expoentes Críticos

As transições de fase são caracterizadas pelo comportamento das derivadas da energia livre de Gibbs [12, 13]. Assim, a transição é dita descontínua ou de primeira ordem se a

derivada $\partial G/\partial X$, sendo X uma variável de estado do sistema, é descontínua. Caso a primeira derivada seja contínua e a segunda derivada, $\partial^2 G/\partial X^2$, seja descontínua, a transição de fase é dita contínua ou de segunda ordem. Por exemplo, as transições sólido-líquido e líquido-gás (abaixo do ponto crítico) dos fluidos simples são transições de primeira ordem, o que se traduz na existência do calor latente de fusão e de ebulição. A transição ferromagnética-paramagnética e a transição crítica, em geral, são transições de segunda ordem [2].

Vimos na seção anterior que Δv tende a zero no ponto crítico, agora, introduziremos o expoente crítico β , que caracteriza o comportamento assintótico de Δv quando $T \rightarrow T_c$:

$$\Delta v \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (2.38)$$

onde β é aproximadamente $1/3$ para quaisquer fluidos, por outro lado, T_c não tem caráter universal, portanto, assume valores diferentes para fluidos diferentes. A quantidade física $t = (T_c - T)/T_c$ é ordinariamente conhecida como temperatura reduzida e Δv é o parâmetro de ordem deste sistema. A Figura 2.4 traz a curva de coexistência líquido-gás para oito fluidos diferentes. Os dados foram obtidos por Guggenheim em 1945 [14] e a plotagem é feita utilizando as quantidades T/T_c como função de ρ/ρ_c , temperatura e densidade em termos de seus valores críticos. A curva pode ser bem ajustada com uma função cúbica, o caráter universal do expoente crítico β é evidenciado pelo comportamento semelhante das oito substâncias nas vizinhanças do ponto crítico.

Uma das primeiras teorias bem sucedidas no estudo de sistemas na região crítica foi a teoria de van der Waals, escrita em 1873 [2], que tem como principal contribuição a equação

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (2.39)$$

que é conhecida como equação de van der Waals. Os parâmetros a e b são ajustes fenomenológicos da equação de Boyle e $R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ é a conhecida constante universal dos gases perfeitos.

A fim de obter as relações entre os parâmetros críticos T_c , p_c e v_c e os parâmetros fenomenológicos a e b , vamos escrever a equação de van der Waals na forma de um polinômio em relação a v :

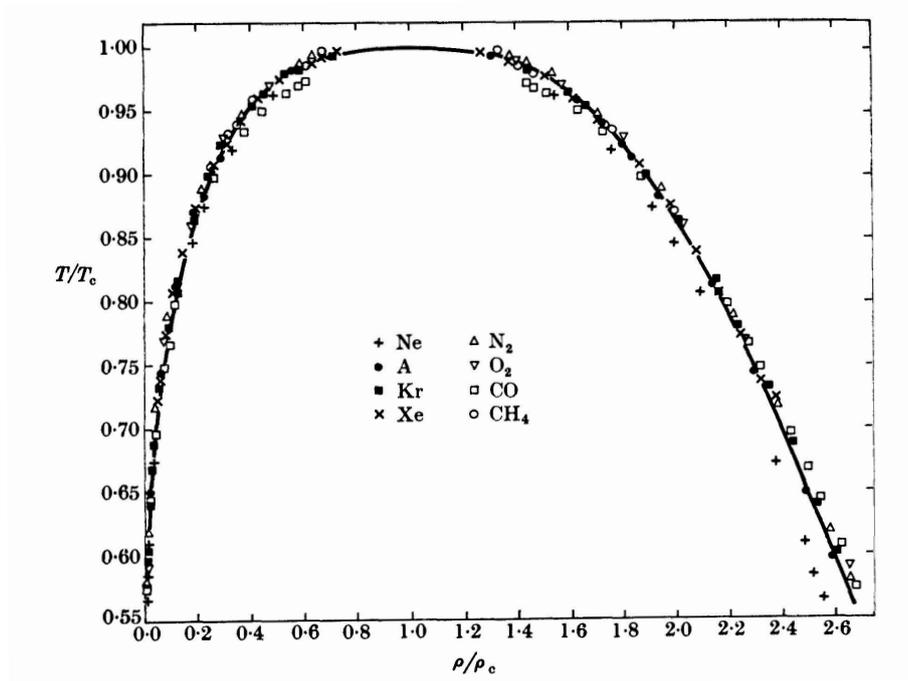


Figura 2.4: Curva de coexistência para oito fluidos diferentes, as densidades e temperaturas são divididas pelos seus valores críticos. Figura retirada da referência [12].

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2.40)$$

Fazendo $T = T_c$ e $p = p_c$, teremos então o ponto crítico. A equação terá três raízes iguais, podendo ser escrita da seguinte forma

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad (2.41)$$

$$v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3 = 0, \quad (2.42)$$

comparando as equações 2.40 e 2.42, podemos facilmente verificar que

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad e \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.43)$$

Agora, seja a equação de van der Waals escrita na forma

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.44)$$

assim, é simples obter a primeira derivada

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad (2.45)$$

tomando os parâmetros críticos, obtidos em 2.43, teremos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3}, \quad (2.46)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{4b^2}(T - T_c). \quad (2.47)$$

Por outro lado, sabemos que a compressibilidade isotérmica, κ_T , é dada por

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (2.48)$$

assim, utilizando a equação 2.37 e considerando o teorema da derivada da função inversa, chegamos a

$$\kappa_T \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}. \quad (2.49)$$

Portanto, o parâmetro crítico $\gamma = 1$, obtido por van der Waals, demonstra o comportamento assintótico divergente da compressibilidade isotérmica quando $T \rightarrow T_c$ [2]. Resultados experimentais fornecem γ entre 1,2 e 1,4 para sistemas fluidos [15].

Em um sistema paramagnético, ou seja, aquele onde não há magnetização na ausência de campo magnético externo, podemos escrever o hamiltoniano de spin $\frac{1}{2}$ da seguinte forma

$$\mathcal{H} = -H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (2.50)$$

onde $\sigma_i = \pm 1$ para todos os sítios da rede, $i = 1, 2, 3, \dots, N$ e H é o módulo do campo magnético aplicado (em unidades de energia). A magnetização adimensional por spin fica então

$$m = \tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right), \quad (2.51)$$

mostrando claramente que $m = 0$ para $H = 0$. Utilizando novamente a notação $(k_B T)^{-1} = \beta$, teremos a susceptibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T = \frac{\beta}{\cosh^2(\beta H)}, \quad (2.52)$$

assim, a campo nulo, teremos uma susceptibilidade dependente apenas da temperatura:

$$\chi(T) = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.53)$$

Com o intuito de explicar o ferromagnetismo, condição em que o sistema exhibe uma magnetização espontânea, isto é, na ausência de campo magnético, Pierre Weiss introduziu o conceito de campo molecular ou campo efetivo [1, 3], definido da seguinte maneira

$$H_{ef} = H + \lambda m, \quad (2.54)$$

sendo λ um parâmetro que representa o efeito médio dos spins vizinhos sobre um dado sítio da rede. Assim, podemos escrever a equação de Curie-Weiss:

$$m = \tanh[\beta(H + \lambda m)]. \quad (2.55)$$

Essa equação de estado exhibe soluções em que m assume valores não nulos para $H = 0$. Podemos obter soluções gráficas da equação 2.55. Observando as isotermas da Figura 2.5, vemos que $m = 0$ é solução. Entretanto, para $\lambda > 1/\beta$, isto é, $T < \lambda/k_B$, existem duas soluções simétricas, $m = \pm m_0$. $T_c = \lambda/k_B$ é a temperatura de Curie que, para o ferro, é de aproximadamente $497K$. Para temperaturas menores que T_c , os spins estarão alinhados em uma direção preferencial, portanto, o sistema estará na fase ferromagnética. A partir da temperatura T_c , os spins perderão o alinhamento, forçando o sistema a uma transição da

fase ferromagnética para a fase paramagnética, perdendo assim suas propriedades magnéticas macroscópicas [3].

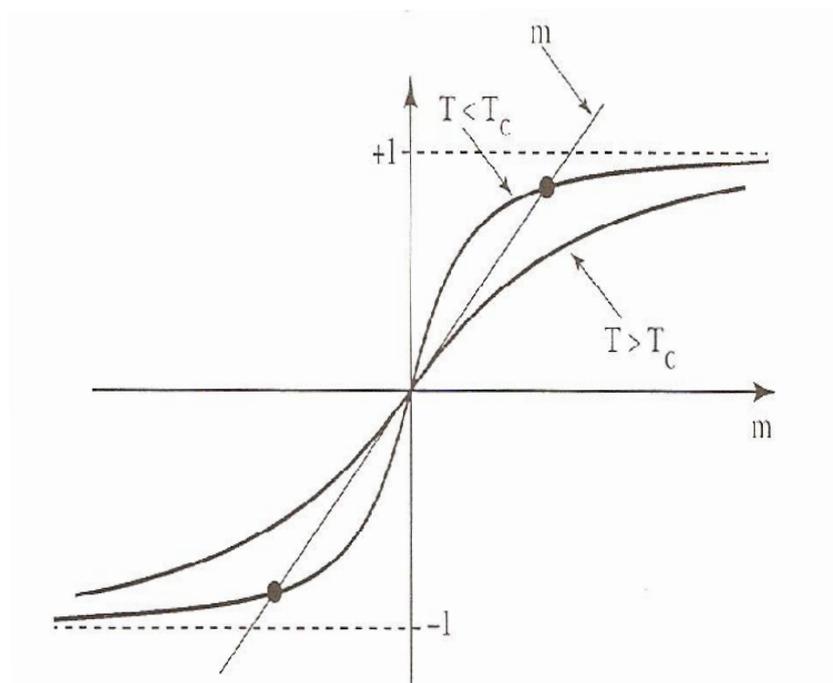


Figura 2.5: Isotermas nas proximidades de T_c . A partir do gráfico é possível obter as soluções da equação de Curie-Weiss a campo nulo. Figura retirada da referência [2].

Próximo ao ponto crítico, $T \approx T_c$, podemos fazer uma expansão da equação 2.55 numa série de Taylor, considerando que m será muito pequeno:

$$\tanh^{-1} m = \beta(H + \lambda m) = m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \frac{m^7}{7} + \dots \quad (2.56)$$

Para $H = 0$,

$$\beta\lambda m \approx m + \frac{m^3}{3} + \dots, \quad (2.57)$$

$$m^2 \approx 3(\beta\lambda - 1) \quad (2.58)$$

$$m^2 \approx 3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right). \quad (2.59)$$

Como o sistema se encontra na vizinhança do ponto crítico, podemos escrever o resultado anterior da forma

$$m \sim \sqrt{3} \left(-\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta. \quad (2.60)$$

Com este resultado, notamos que, para sistemas magnéticos, de forma similar aos fluidos tratados na equação 2.38, o parâmetro de ordem, m nesse caso, tem $\beta = 1/2$ como expoente crítico.

A susceptibilidade magnética é obtida a partir da derivada da equação 2.56:

$$\beta \frac{\partial H}{\partial m} + \beta \lambda = 1 + m^2 + m^4 + m^6 + \dots \quad (2.61)$$

Para $H = 0$ e $T > T_c$ ($m = 0$), teremos

$$\beta \left(\frac{1}{\chi} + \lambda \right) = 1 \quad (2.62)$$

$$\chi \sim \frac{1}{k_B T_c} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}. \quad (2.63)$$

Para $H = 0$ e $T < T_c$ ($m \neq 0$), teremos, utilizando o resultado 2.58

$$\beta \left(\frac{1}{\chi} + \lambda \right) = 1 - 3 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) + \dots \quad (2.64)$$

$$\chi \sim \frac{1}{2k_B T_c} \left(-\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}. \quad (2.65)$$

Assim, $\gamma = 1$, o que concorda com a teoria de van der Waals [2, 9]. Finalmente, fazendo $\lambda = 1/\beta$, portanto $T = T_c$, escrevemos, a partir da equação 2.55

$$\beta H + m = m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \frac{m^7}{7} + \dots, \quad (2.66)$$

portanto,

$$H \sim \frac{k_B T_c}{3} m^\delta. \quad (2.67)$$

O que evidencia outro expoente crítico $\delta = 3$.

O comprimento de correlação, ξ , mede a correlação de uma determinada grandeza microscópica em diferentes posições em um sistema físico. O expoente crítico ν está associado à divergência do comprimento de correlação, exibida no limite termodinâmico em T_c . Podemos representar esta relação da seguinte forma:

$$\xi \sim \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^{-\nu}. \quad (2.68)$$

Temos ainda o expoente crítico α , que está associado à descontinuidade do calor específico a volume constante c_v [2, 15].

2.6 Escala de Tamanho Finito

O método de Monte Carlo permite simular as flutuações térmicas aleatórias de um sistema físico. Entretanto, as simulações se limitam a redes finitas, em geral, com algumas dezenas ou centenas de milhares de pontos. As técnicas de escala de tamanho finito visam avaliar o comportamento crítico no limite termodinâmico, examinando como as grandezas medidas variam com o tamanho do sistema [4].

Os efeitos de escala de tamanho finito são tratados por meio das relações de escala. Abaixo temos as relações de escala para três grandezas físicas, respectivamente: magnetização por spin, calor específico e susceptibilidade magnética por spin.

$$m_L(t) = L^{-\beta/\nu} \tilde{m}(tL^{1/\nu}), \quad (2.69)$$

$$c_L(t) = L^{\alpha/\nu} \tilde{c}(tL^{1/\nu}), \quad (2.70)$$

$$\chi_L = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(tL^{1/\nu}), \quad (2.71)$$

onde L é o tamanho linear da rede e t é a temperatura reduzida, já definida anteriormente. Temos ainda \tilde{m} , \tilde{c} e $\tilde{\chi}$, que são as respectivas funções de escala. A quantidade definida como $x_t = tL^{1/\nu}$ é a variável de escala da temperatura. Os expoentes críticos β , α e γ governam as singularidades de m , c e χ no ponto crítico [4].

Os máximos nas derivadas das funções termodinâmicas ocorrem nas temperaturas efetivas $T_c(L)$, definidas em $x_t = x_0$. As temperaturas $T_c(L)$ dependem de L , conforme a equação

$$T_c(L) = T_c + T_c x_0 L^{-1/\nu}. \quad (2.72)$$

Assim, o gráfico $T_c(L)$ contra $L^{-1/\nu}$, para um conjunto de tamanhos do sistema, fornece uma estimativa de T_c a partir da extrapolação para L infinito.

Durante este capítulo, trouxemos uma discussão sobre as transições de fase e sobre as singularidades que têm lugar nas proximidades do ponto crítico. Além disso, destacamos o caráter universal das transições críticas, cuja expressão matemática se resume na existência dos expoentes críticos. No próximo capítulo, apresentaremos alguns dos modelos mais utilizados na descrição dos sistemas de spins, isto é, aqueles onde o hamiltoniano é inteiramente representado pelas interações entre os spins em uma rede. Um sistema deste tipo figura como o principal objeto desta dissertação.

Capítulo 3

Interações de Troca e o Modelo de Heisenberg

Como vimos no capítulo anterior, o paramagnetismo pode ser bem compreendido através de um modelo que considere spins localizados e não-interagentes, na presença ou não de um campo magnético externo [1, 3]. Entretanto, a permanência da magnetização mesmo na ausência do campo externo, isto é, o comportamento ferromagnético dos compostos cristalinos, não pode ser explicada sem introduzirmos algum tipo de interação entre os spins. Durante a década de 1930, Dirac, Heisenberg e outros desenvolveram um mecanismo baseado em argumentos quânticos, como o de justaposição de funções de onda, capaz de explicar a existência do ferromagnetismo, mesmo a temperaturas elevadas [2, 7]. Neste capítulo, veremos esses mecanismos, que são as conhecidas interações de troca, veremos também o modelo de Heisenberg, que é um modelo de campo médio que descreve os ordenamentos magnéticos por meio de um Hamiltoniano de spin.

3.1 Acoplamento de Spins

Considere dois dipolos magnéticos separados por uma distância r . Segundo o eletromagnetismo clássico, a energia de interação entre eles é

$$E = -\frac{\mu_0}{4\pi r^2} [3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2]. \quad (3.1)$$

Onde $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ são os momentos de dipolo magnéticos, \hat{r} é um vetor unitário ao longo da linha que une os dois dipolos [16]. O primeiro termo minimiza a energia com um alinhamento paralelo dos dipolos, desde que estes estejam alinhados com \hat{r} . Por outro lado, caso ao menos um dos dipolos se alinhe perpendicularmente a \hat{r} , o primeiro termo se anula e o segundo termo favorece um alinhamento antiparalelo dos dipolos. Tomando dois dipolos com intensidades da ordem de grandeza do magneton de Bohr³, temos

$$E \sim \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^2}, \quad (3.2)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$ é a permeabilidade magnética do vácuo. Agora, levando em conta a distância típica do espaçamento interatômico de um sólido cristalino, $d \sim 10^{-10} m$, obtemos a temperatura

$$T = \frac{E}{k_B} \sim 10^{-1} K, \quad (3.3)$$

que deveria ser da ordem de grandeza da temperatura crítica, abaixo da qual o sistema mantém um ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. Os resultados experimentais, no entanto, indicam temperaturas críticas da ordem de $10^2 K$, assim a interação dipolar não explica o ordenamento magnético observado nos sólidos.

As interações de troca, introduzidas por Dirac e Heisenberg, nos permitem explicar adequadamente o ordenamento paralelo e antiparalelo dos spins [1, 2, 3]. Vamos escrever o Hamiltoniano de um sistema composto por dois elétrons de átomos vizinhos, da seguinte forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + V(1, 2), \quad (3.4)$$

onde \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 são as energias totais dos elétrons, considerando-os independentemente, $V(1, 2)$ é a energia que se deve à repulsão coulombiana entre os elétrons. Existem duas funções de

³ $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$, onde $\hbar = h/(2\pi) \approx 1,054 \times 10^{-34} Js$ é constante de Planck reduzida e $m_e = 9,11 \times 10^{-31} kg$ é a massa do elétron.

onda associadas a um sistema de dois elétrons livres:

$$\psi_1 = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \quad (3.5)$$

com ϕ_S representando a parte posicional, neste caso, simétrica e χ_A representando a parte de spin, antissimétrica, e

$$\psi_2 = \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2), \quad (3.6)$$

agora com a parte posicional antissimétrica e a parte de spin simétrica [2, 3, 17]. Combinando as funções de onda posicionais temos

$$\phi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)], \quad (3.7)$$

sendo φ_1 e φ_2 autofunções de \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 , respectivamente. Com respeito às funções de onda de spin, temos que

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.8)$$

é um singleto com spin total nulo e

$$\chi_S = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (3.9)$$

é um tripleto com spin total 1 [2, 3, 17]. A Figura 3.1 traz uma representação dos estados singleto e tripleto para o par de elétrons acoplados. As energias de cada estado, cuja diferença é fundamental na formulação das interações de troca, serão

$$E_s = \langle \phi_S | \mathcal{H} | \phi_S \rangle \quad (3.10)$$

e

$$E_t = \langle \phi_A | \mathcal{H} | \phi_A \rangle. \quad (3.11)$$

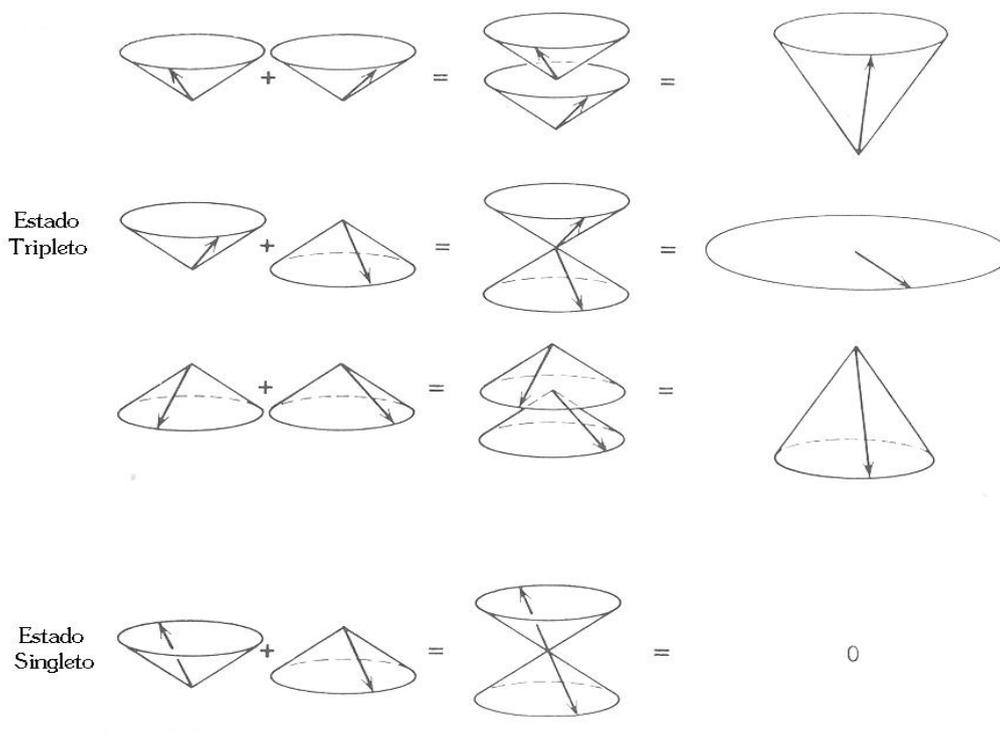


Figura 3.1: Representação dos estados triplete e singlete, a soma dos spins é $S = 1$ para o triplete e $S = 0$ para o singlete. Figura retirada da referência [17].

As exigências quânticas do princípio de exclusão de Pauli faz com que os elétrons do singlete tenham tendência de se aproximarem e os elétrons do triplete tenham tendência de permanecerem afastados [3]. Considerando o sistema de dois elétrons descrito nesta seção, podemos escrever o Hamiltoniano efetivo de spin da seguinte forma

$$\mathcal{H} = A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + B, \quad (3.12)$$

$$\mathcal{H} = A \left\{ \frac{1}{2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - \frac{1}{2} \vec{S}_1^2 - \frac{1}{2} \vec{S}_2^2 \right\} + B, \quad (3.13)$$

onde A e B são constantes, \vec{S}_1 e \vec{S}_2 são os vetores de spin dos elétrons. Agora, utilizando as operações de spin

$$\vec{S}_1^2 \chi_S = \vec{S}_2^2 \chi_S = \frac{3}{4} \chi_S, \quad (3.14)$$

$$\vec{S}_1^2 \chi_A = \vec{S}_2^2 \chi_A = \frac{3}{4} \chi_A, \quad (3.15)$$

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 \chi_S = 2 \chi_S, \quad (3.16)$$

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 \chi_A = 0, \quad (3.17)$$

e tomando as equações 3.10 e 3.11, obtemos

$$E_s = \frac{1}{4} A + B, \quad (3.18)$$

$$E_t = -\frac{3}{4} A + B, \quad (3.19)$$

finalmente,

$$E_s - E_t = A. \quad (3.20)$$

Assim, observamos que o Hamiltoniano de spin, conforme escrito na equação 3.12, reproduz os dois níveis distintos de energia resultantes da interação entre os elétrons [2]. Não obstante, o termo de troca, que é o coeficiente A do produto escalar entre os vetores de spin, tem origem coulombiana e envolve a superposição das funções de onda.

Continuando a nossa construção, iremos suprimir o termo constante da equação 3.12, visto que ele pode ser absorvido na definição do estado de energia nula. Realizando também a substituição de A pela constante de troca J (também conhecido como constante de acoplamento), a equação se torna

$$\mathcal{H} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (3.21)$$

Consideremos agora a interação entre pares de elétrons vizinhos, localizados nos sítios de uma rede cristalina, a soma das contribuições de todos os sítios nos conduz ao Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.22)$$

acrescentando-se um termo que se deve ao efeito do campo magnético, \vec{H} , em uma certa direção, a equação se torna

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H_z \sum_i \vec{S}_{iz}, \quad (3.23)$$

onde, $\langle ij \rangle$ indica que a soma ocorre sobre todos os pares de vizinhos na rede [18], o que se justifica pela dependência com a superposição das funções de onda. A constante de acoplamento J favorece (minimiza a energia) um ordenamento ferromagnético para ($J > 0$), ou antiferromagnético para ($J < 0$).

O Hamiltoniano de Heisenberg constitui o que chamamos de Hamiltoniano de spin, pois os únicos graus de liberdade do sistema estão associados aos operadores de spin, além disso, existe nele uma simetria rotacional no espaço de spins, isto é, o Hamiltoniano é invariante sob as rotações do espaço (ou dos spins).

3.2 Interações de Super Troca e de Dupla Troca

Frequentemente, a interação não ocorre diretamente entre os elétrons dos íons magnéticos, pode haver, por exemplo, um íon não magnético entre dois íons magnéticos, tipicamente, um orbital d para cada sítio magnético (p. ex., metais de transição) e um orbital p para o sítio não magnético (p.ex., oxigênio). Neste tipo de interação, conhecida como interação de super troca e que foi proposta por Kramers e Anderson em 1950 [19], não há superposição

direta das funções de onda, no lugar disso, as funções de onda dos spins opostos dos íons não magnéticos são parcialmente polarizadas pelas funções de onda dos íons magnéticos e, como consequência, os dois íons magnéticos interagem entre si. Esta interação depende consideravelmente das orientações relativas entre os íons magnéticos e o íon não magnético, contudo, o resultado mais recorrente é um arranjo antiferromagnético [7, 19]. É importante observar ainda que o Hamiltoniano de spins para as interações de super troca tem a mesma forma já demonstrada do Hamiltoniano de Heisenberg para as interações de troca direta.

Em 1951 C. Zener propôs um mecanismo de interação entre spins de elétrons ao qual chamou interação de dupla troca [20, 21]. Ele sugeriu que esse mecanismo é responsável pelo ferromagnetismo observado em manganitas de valência mista com estrutura perovskita como $(La_xCa_{1-x})(Mn_x^{III}Mn_{1-x}^{IV})O_3$ [18, 20]. O elétron extra do Mn^{III} pode viajar entre os dois íons do Manganês, que são íons magnéticos, e acoplar seu spin aos spins desses caroços iônicos, entretanto, o spin do elétron “viajante” não é alterado. Assim, havendo uma forte interação de troca entre o spin do elétron e os dos íons, conclui-se que o elétron viajará apenas se os spins dos íons forem paralelos [20], resultando no comportamento ferromagnético observado nos materiais com essa estrutura.

No que se refere aos níveis de energia, existe uma diferença fundamental entre a interação de dupla troca e a interação de troca (simples), pois a interação de dupla troca fornece dois níveis para cada arranjo dos spins dos caroços iônicos. Caso a interação seja fraca, um nível corresponde à viagem de um elétron “spin up” e o outro corresponde à viagem de um elétron “spin down”. Caso a interação seja forte, o nível mais alto de energia corresponde ao orbital simétrico e o mais baixo ao orbital antissimétrico [20].

Utilizando uma abordagem semiclássica, isto é, assumindo que os íons têm spins, \vec{S} , muito grandes, com direções e ângulos relativos bem definidos, considere a energia do elétron, quando este se encontra acoplado a cada íon, definida da seguinte forma

$$E_{1,2} = \pm JS, \quad (3.24)$$

onde E_1 e E_2 representam a energia do elétron acoplado aos íons 1 e 2, J é a constante de troca intra-atômica. Observamos dois estados, spin paralelo e antiparalelo aos spins dos íons

\vec{S}_1 e \vec{S}_2 , porém já vimos que o elétron viaja apenas no estado paralelo.

Anderson e Hasegawa demonstraram que o termo de troca é proporcional a $\cos(\theta/2)$, sendo θ o ângulo formado pelos spins dos íons magnéticos vizinhos [7, 18, 20]. Então, seja a energia de troca entre os íons

$$E \propto \cos\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.25)$$

A conhecida relação trigonométrica do arco metade nos fornece

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \sqrt{\frac{1 + \cos\theta}{2}}, \quad (3.26)$$

o produto escalar entre os spins iônicos, \vec{S}_1 e \vec{S}_2 , é definido como

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_1 S_2 \cos\theta, \quad (3.27)$$

das três relações acima, obtemos

$$E \propto \sqrt{1 + \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{S_1 S_2}}, \quad (3.28)$$

portanto, introduzindo a constante de acoplamento J e levando em conta toda a rede de spins unitários, o Hamiltoniano será

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sqrt{1 + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}. \quad (3.29)$$

Onde, assim como na equação 3.22, $\langle i,j \rangle$ indica que a soma ocorre sobre todos os pares de vizinhos. A constante J é ferromagnética, visto que o elétron viaja apenas entre pares de íons de spins paralelos.

3.3 O Modelo

O objeto de estudo desta dissertação envolve a competição entre duas das interações vistas até aqui, a interação de super troca e a interação de dupla troca. Assim, o modelo considerado pode ser descrito pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J_{SE} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{DE} \sum_{\langle i,j \rangle} \sqrt{1 + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}. \quad (3.30)$$

Temos aqui representado $\vec{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$, que é um spin unitário tridimensional, localizado no sítio i . A definição de \vec{S}_j é análoga a de \vec{S}_i . O primeiro termo, com a constante de acoplamento $J_{SE} < 0$, descreve a interação de supertroca antiferromagnética e o segundo termo, com a constante de acoplamento $J_{DE} > 0$, descreve a interação de dupla troca ferromagnética. Consideramos uma rede cúbica simples, $L \times L \times L$, com sub-redes A e B, cujas magnetizações por spin são \vec{m}_A e \vec{m}_B , respectivamente.

Para o cálculo da magnetização, utilizamos

$$\langle M \rangle = \langle \sum_i S_i \rangle, \quad (3.31)$$

$$\langle m \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i S_i \rangle, \quad (3.32)$$

onde M é a magnetização total, m é a magnetização por spin e N é o número de spins da rede. A energia interna, conforme visto no capítulo 2, é definida como o valor médio da energia, portanto

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle. \quad (3.33)$$

O cumulante de quarta ordem foi definido na equação 1.28. A partir da plotagem do cumulante de quarta ordem da magnetização $U_4(m)$ para cada valor de L , pode-se estimar a temperatura crítica, visto que as curvas se cruzam em T_c [22]. Para o cálculo de $U_4(m)$ utilizamos:

$$U_4(m) = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2}. \quad (3.34)$$

A susceptibilidade magnética foi obtida através de

$$\chi = \frac{N}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2). \quad (3.35)$$

Os máximos na susceptibilidade para cada valor de L são utilizados na construção das curvas $\ln \chi_L$ contra $\ln L$. Com o ajuste linear, é possível obter a razão γ/ν , a partir da inclinação da reta obtida.

Os resultados ora apresentados foram obtidos numericamente, com o auxílio de simulações de Monte Carlo para primeiros vizinhos. Foi implementado o algoritmo de Metropolis, codificado em Fortran (F77 e F90). Os compiladores usados foram o Ifort (desenvolvido para processadores Intel) e o Gfortran (desenvolvido para GNU/Linux). No apêndice A, temos algumas considerações acerca do método de Monte Carlo e do algoritmo de Metropolis. Nas simulações, foram descartados 5×10^4 passos de Monte Carlo e utilizados 2×10^5 passos.

3.4 Resultados

As fases foram definidas com base no produto escalar entre os vetores de magnetização das sub-redes. O ângulo θ entre \vec{m}_A e \vec{m}_B é definido a seguir

$$\cos \theta = \frac{\vec{m}_A \cdot \vec{m}_B}{|\vec{m}_A| |\vec{m}_B|}, \quad (3.36)$$

sendo, evidentemente, $-1 \leq \cos \theta \leq 1$. Foram identificadas cinco regiões, definidas por meio da temperatura e do parâmetro $|J_{SE}|/J_{DE}$ (razão entre as constantes de acoplamento):

- $\cos \theta \approx 1$ e $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B|$, que indica uma fase ferromagnética;
- $\cos \theta \approx -1$ e $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B|$, que indica uma fase antiferromagnética;
- $\cos \theta \approx 1$ e $|\vec{m}_A| \neq |\vec{m}_B|$, magnetizações das sub-redes paralelas e de módulos diferentes;
- $\cos \theta \approx -1$ e $|\vec{m}_A| \neq |\vec{m}_B|$, magnetizações das sub-redes antiparalelas e de módulos diferentes;

- $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B| \approx 0$, que sugere uma fase paramagnética.

Observe que, apesar de haver regiões onde $|\vec{m}_A| \neq |\vec{m}_B|$, não podemos caracterizá-las como ferrimagnéticas pois não existem spins diferentes no sistema, e sim magnetizações diferentes. Foram considerados dois parâmetros de ordem distintos, $|\vec{m}_A + \vec{m}_B|$, nas transições do tipo ferromagnética-paramagnética, e $|\vec{m}_A - \vec{m}_B|$, nas transições do tipo antiferromagnética-paramagnética. Definido dessa forma, o parâmetro de ordem será sempre função da soma dos módulos dos vetores de magnetização, o que demonstrou ser mais adequado. Nas Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 foram considerados: $|J_{SE}|/J_{DE} = 0, 1$ e $H = 0$ (campo magnético nulo). Na Figura 3.2 temos as magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 36$. A Figura 3.3 traz o cumulante de quarta ordem do parâmetro de ordem $|\vec{m}_A + \vec{m}_B|$, para as três redes consideradas, $L = 12$, $L = 24$ e $L = 36$. O encontro das curvas do cumulante fornece uma estimativa da temperatura crítica de transição de fase.

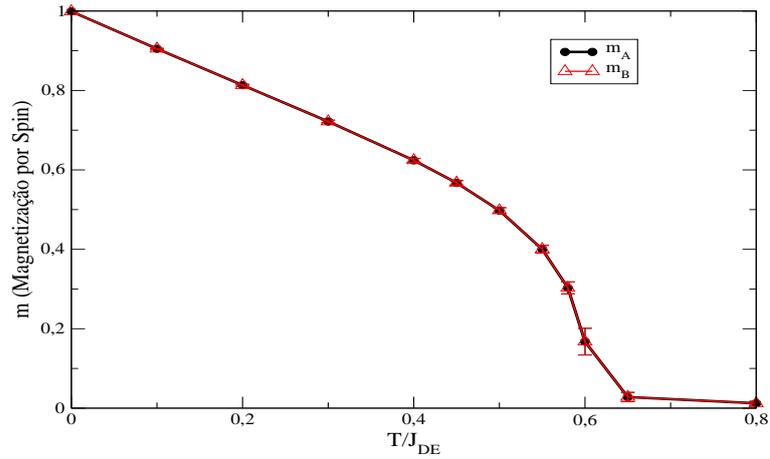


Figura 3.2: Módulos das magnetizações das sub-redes em uma rede $L = 36$. Os resultados apresentam $\cos \theta \approx 1$, $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B|$, portanto o sistema é ferromagnético para $T < 0,59(8)$.

As Figuras 3.4 e 3.5 se referem aos efeitos de escala de tamanho finito. A Figura 3.6 mostra as magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 24$. Fixamos $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,4$ e $H = 0$. Nesta região, $|\vec{m}_A| \neq |\vec{m}_B|$, com vetores de magnetização paralelos para temperaturas baixas. A temperaturas elevadas, observamos $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B| \approx 0$.

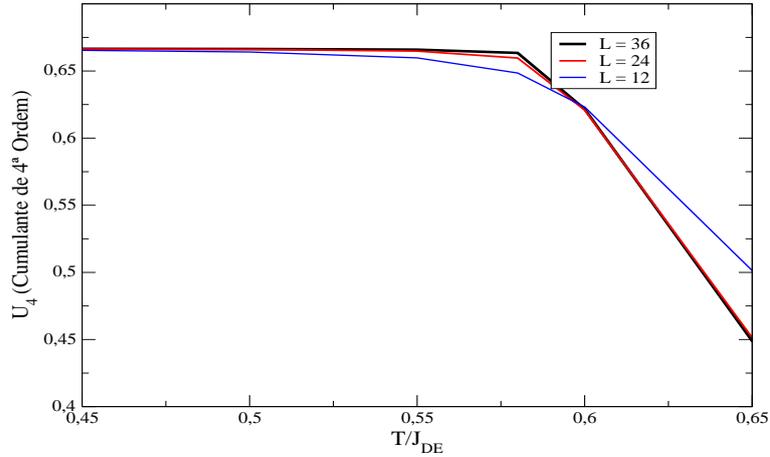


Figura 3.3: As curvas do cumulante se tocam em $T_c = 0,59(8)$, em unidades de J/k_B . Transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética. O parâmetro de ordem utilizado foi $|\vec{m}_A + \vec{m}_B|$. Existe boa concordância entre este resultado e o gráfico da Figura 3.2.

A Figura 3.7 é equivalente à figura 3.6, entretanto, a razão entre as constantes de acoplamento neste caso é $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,7$ e a dimensão linear da rede é $L = 36$. Ainda sobre a figura 3.7, observe a existência de três regiões: $T \lesssim 0,8$; $0,8 \lesssim T \lesssim 0,14$ e $T \gtrsim 0,14$. A Figura 3.8 traz o cumulante de quarta ordem do parâmetro $|\vec{m}_A - \vec{m}_B|$, para as três redes consideradas. Aqui também foi utilizado $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,7$. O encontro das curvas fornece uma estimativa da temperatura crítica da transição antiferromagnética - paramagnética em $T_c = 0,14(1)$, em unidades de J/k_B . As Figuras 3.9 e 3.10, a exemplo das figuras 3.4 e 3.5, foram utilizadas no cálculo da razão entre os expoentes críticos γ e ν e demonstram os efeitos de escala.

A Figura 3.11 mostra o efeito do campo magnético sobre o sistema. O gráfico sugere que o ponto de interseção entre as curvas de magnetização é deslocado para temperaturas mais elevadas à medida em que o campo magnético cresce, esta interseção é conhecida como ponto de compensação, o qual não será estudado neste trabalho.

Finalmente, a figura 3.12 é o diagrama de fases, que mostra as cinco regiões estudadas. As setas paralelas indicam que os sítios primeiros vizinhos têm magnetizações paralelas e que, portanto, a região exibe ferromagnetismo. As setas antiparalelas indicam que a região exibe um arranjo antiferromagnético, pois os sítios primeiros vizinhos estão alinhados

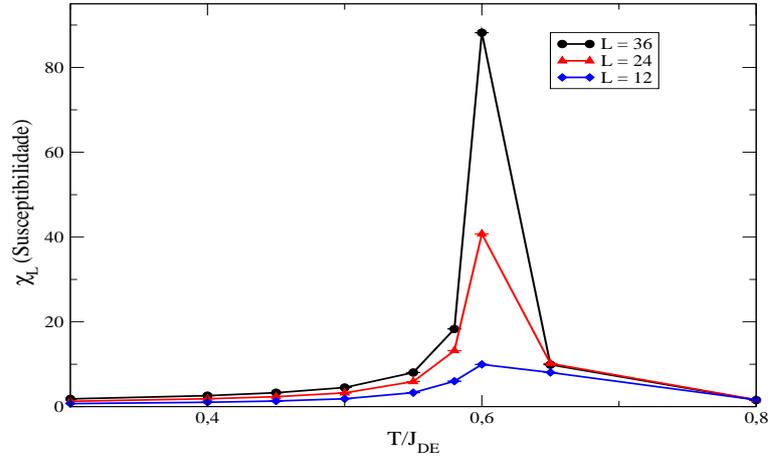


Figura 3.4: Nesta figura, temos χ_L como função da temperatura para as três redes consideradas, tomando $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,1$. Os picos de susceptibilidade foram utilizados na construção do gráfico da figura 3.5.

antiparalelamente. A região representada por PA é aquela onde os módulos de magnetização são aproximadamente nulos, o que resulta em um comportamento paramagnético. As setas de comprimentos diferentes representam as regiões onde as magnetizações possuem módulos diferentes, podendo ser paralelas ou antiparalelas. Estas últimas são regiões que carecem de uma análise específica, a ser realizada oportunamente.

Vale ressaltar que outros valores de $|J_{SE}|/J_{DE}$ e de T foram analisados, com resultados similares aos apresentados aqui. Para ilustração, escolhemos $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,1; 0,4$ e $0,7$. Estes valores contemplam as cinco regiões do diagrama de fases consideradas neste trabalho e, portanto, permitem obter conclusões válidas para o sistema em todas as condições estudadas.

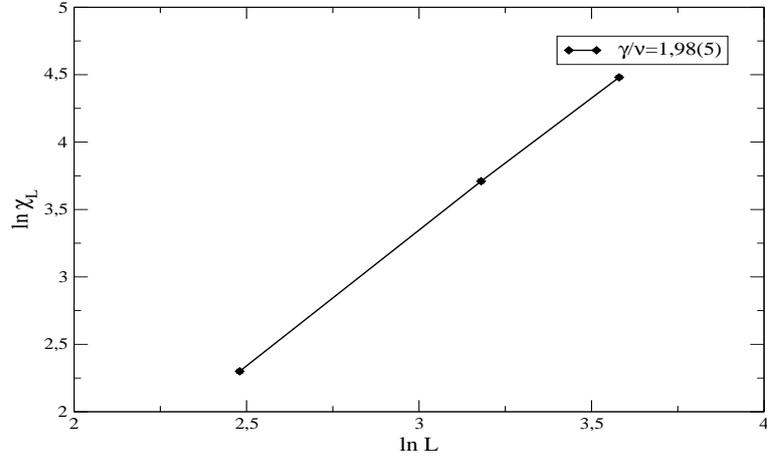


Figura 3.5: Curvas $\ln \chi_L$ máximo em função do $\ln L$. A inclinação da reta fornece a razão entre os expoentes críticos, $\gamma/\nu = 1,98(5)$, resultado muito próximo do valor de referência, $\gamma/\nu = 1,99(5)$ [23]. Comportamento de escala típico das transições de fase contínuas. Os erros são menores que os símbolos.

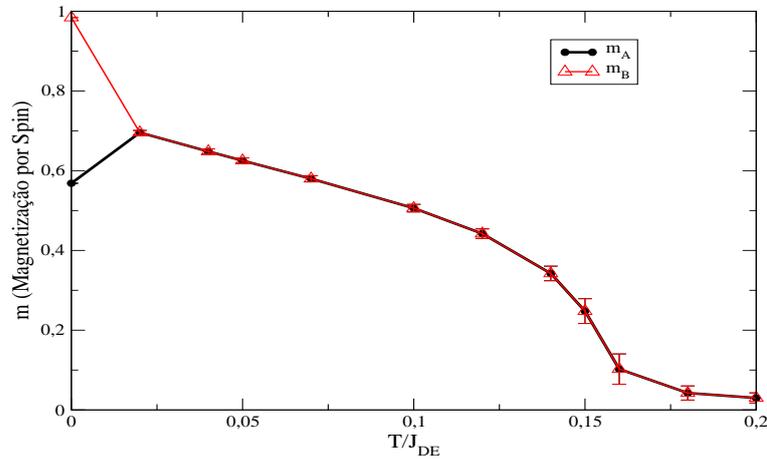


Figura 3.6: Magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 24$, com $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,4$ e $H = 0$.

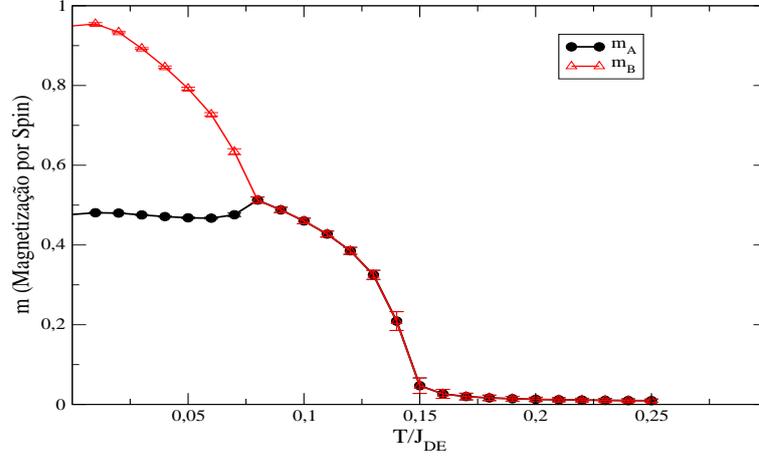


Figura 3.7: Magnetizações das duas sub-redes como função da temperatura para uma rede $L = 36$, com $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,7$ e $H = 0$. Os sítios primeiros vizinhos possuem vetores de magnetização de módulos diferentes em $T \lesssim 0,8$. O sistema é antiferromagnético para $0,8 \lesssim T \leq 0,14(1)$, em unidades de J/k_B .

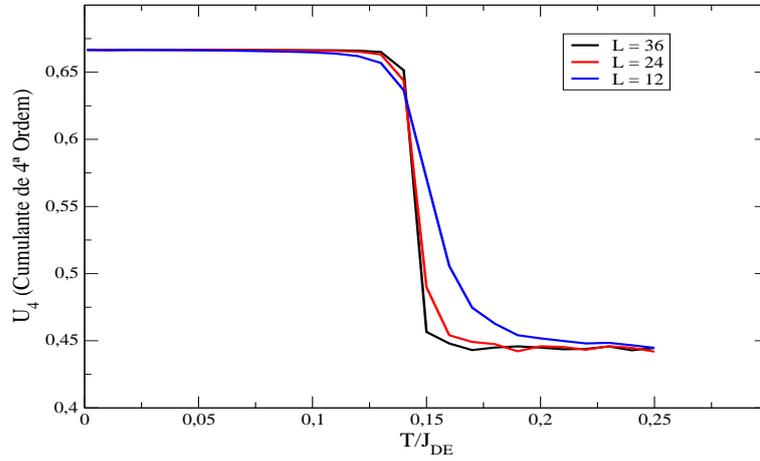


Figura 3.8: Cumulante do parâmetro de ordem, $|\vec{m}_A - \vec{m}_B|$, transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética em $T_c = 0,14(1)$, em unidades de J/k_B .

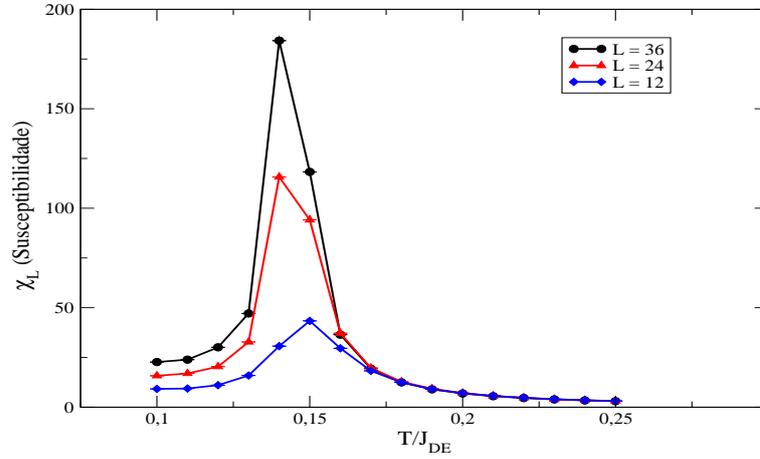


Figura 3.9: Curvas χ_L como função da temperatura para as três redes consideradas. Com $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,7$ e $H = 0$. Picos de susceptibilidade próximos de $T_c = 0,14(1)$, em unidades de J/k_B . Resultados utilizados na construção do gráfico da figura 3.10.

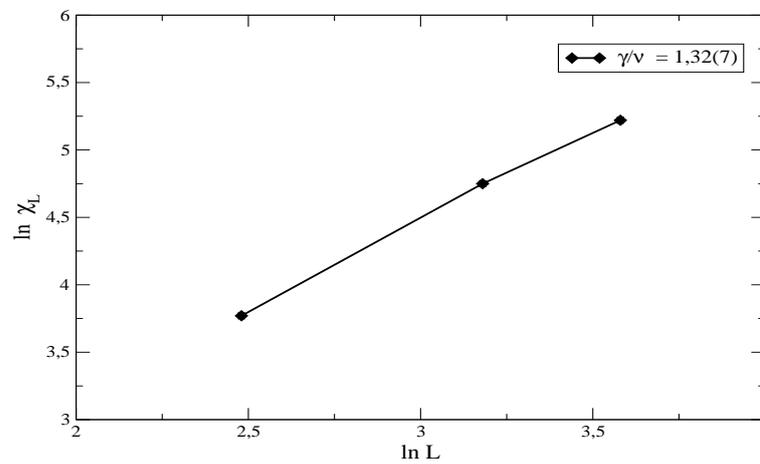


Figura 3.10: $\ln \chi_L$ máximo em função do $\ln L$. Obtivemos $\gamma/\nu = 1,32(7)$, distante do valor de referência, $\gamma/\nu = 1,99(5)$, provavelmente, em função da pequena quantidade de pontos.

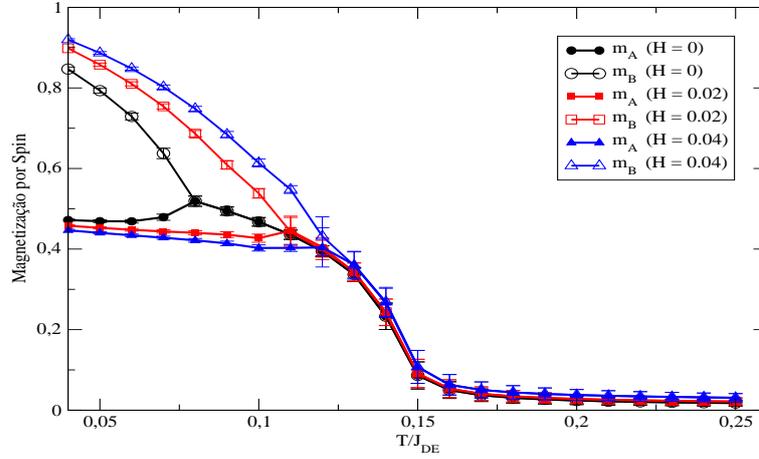


Figura 3.11: Magnetizações das sub-redes, com $|J_{SE}|/J_{DE} = 0,7$. O campo magnético desloca o ponto de compensação para temperaturas mais elevadas.

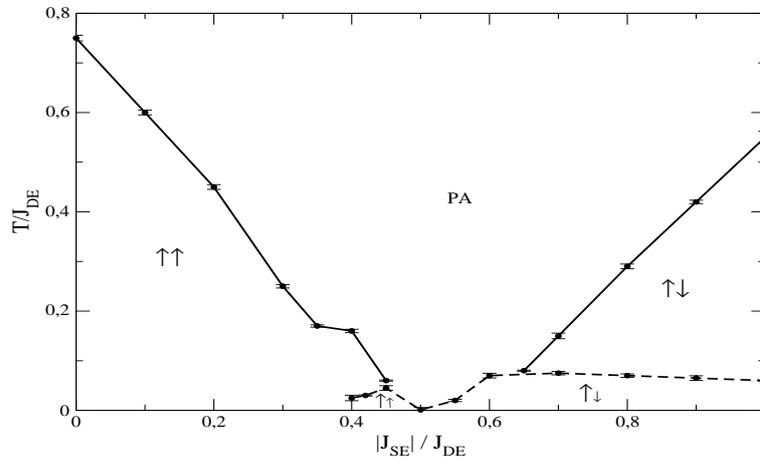


Figura 3.12: Diagrama de fases com as cinco regiões demarcadas. As linhas cheias representam as transições de fase. As setas indicam os ordenamentos magnéticos, a região identificada como PA é paramagnética.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Durante este trabalho, estudamos um sistema de spins clássicos, caracterizado pelo acoplamento ferromagnético via interação de dupla troca e pelo acoplamento antiferromagnético via interação de super troca. Nos resultados, foram observadas cinco regiões que se distinguem, fundamentalmente, quanto ao ordenamento dos seus vetores de magnetização de cada sub-rede. A escolha do parâmetro de ordem adequado foi fundamental na obtenção dos resultados, especialmente na plotagem dos cumulantes de quarta ordem. Aparentemente, nas transições do tipo ferromagnética - paramagnética funciona bem a escolha do parâmetro de ordem $|\vec{m}_A + \vec{m}_B|$, por outro lado, em razão do antiparalelismo dos vetores de magnetização, nas transições do tipo antiferromagnética - paramagnética, os melhores resultados são obtidos com a escolha do parâmetro de ordem $|\vec{m}_A - \vec{m}_B|$.

Considerando a razão entre as constantes de acoplamento, verificamos que, como esperávamos, o sistema tende ao estado ferromagnético para pequenos valores de $|J_{SE}|/J_{DE}$ e ao estado antiferromagnético para grandes valores de $|J_{SE}|/J_{DE}$. Outro fato importante é que, a temperaturas elevadas, o sistema é paramagnético para qualquer valor de $|J_{SE}|/J_{DE}$. O trabalho também demonstrou que a aplicação de um campo magnético externo desloca a temperatura de compensação para valores mais elevados.

Para a continuação deste trabalho, existe um grande interesse em melhorar o diagrama de fases, incluindo mais pontos e demarcando as regiões de maneira mais precisa. Também é necessário comparar os resultados aqui apresentados com resultados experimentais e com

os de outros modelos 3-D. Outra possibilidade importante é a de implementar um algoritmo alternativo, como o de Wang-Landau. A aplicação das técnicas de escala de tamanho finito na determinação das temperaturas críticas e dos expoentes críticos, que não foi o escopo desta dissertação, também poderá ser realizada em um artigo futuro.

Apêndice A

Simulações de Monte Carlo e Algoritmo de Metrópolis

A.1 Simulações de Monte Carlo

As simulações de Monte Carlo são, de longe, a classe de técnicas numéricas mais utilizada na solução de problemas da física estatística [4]. Na realidade, esse método é empregado em uma grande variedade de problemas de física, matemática, biologia e até mesmo no mercado financeiro. Fundamentalmente, o método de Monte Carlo pode ser aplicado de forma eficiente em processos que envolvem variáveis estocásticas e na aproximação de funções consideradas complexas.

Como vimos no capítulo 2, uma vez obtida a função de partição, ela nos possibilita determinar praticamente todos os observáveis do sistema em questão. O método de Monte Carlo é uma técnica numérica que nos permite obter a função de partição [4]. A idéia subjacente é simular as flutuações térmicas de forma randômica, para que o sistema evolua de um estado a outro de acordo com uma certa distribuição de probabilidades. Com a utilização das cadeias de Markov e da amostragem por importância, que têm o objetivo de otimizar o algoritmo implementado, as simulações de Monte Carlo permanecem viáveis, no que se refere ao tempo computacional, mesmo para sistemas relativamente grandes.

Sabemos que o valor esperado de um certa quantidade física é obtido a partir da média

das medidas realizadas ao longo de todos os estados pelos quais o sistema passa durante o processo de medição. Entretanto, a contagem dos possíveis estados nos mostra que seria impossível concluir uma simulação que percorresse todos as configurações do sistema [4]. Assim, ao invés de permitir que o sistema passe por todos os estados com igual probabilidade, atribuímos um peso estatístico à ocorrência de cada estado, para que o sistema gaste a maior parte do tempo com os estados mais prováveis, este é um dos tipos mais comuns de amostragem por importância [4, 5]. Via de regra, o peso estatístico escolhido é proporcional ao fator de Boltzmann.

Ao realizarmos simulações de Monte Carlo, precisamos gerar um conjunto randômico de estados, de acordo com a distribuição de probabilidades de Boltzmann, processo já definido como amostragem por importância. Assim, dada uma configuração inicial, por exemplo, o estado μ , a probabilidade de aceitação ou de rejeição de uma certa mudança para o estado ν será proporcional a $e^{-\beta\Delta E}$. A probabilidade de gerar um novo estado ν a partir do estado μ é denominada probabilidade de transição, $P(\mu \rightarrow \nu)$ [4]. Em um processo de Markov, essa probabilidade deve obedecer a duas condições: 1) ela deve ser invariante com tempo e 2) deve depender apenas dos estados μ e ν [5]. Além destas duas condições, a probabilidade de transição deve, naturalmente, cumprir a restrição

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1. \quad (\text{A.1})$$

Então, nas simulações de Monte Carlo, utilizamos o processo de Markov repetidamente, gerando uma cadeia de Markov do estado inicial μ para um novo estado ν , deste para outro estado γ e assim por diante. A cadeia de Markov irá garantir que, havendo uma quantidade suficiente de passos, todos os estados possíveis tenham lugar segundo a distribuição de probabilidade de Boltzmann [5].

Uma outra característica do processo de Markov é a condição de balanço detalhado. Essa condição estabelece que a taxa de transição de um estado μ para outro ν qualquer deve ser igual à taxa de transição no sentido oposto, isto é, do estado ν para o estado μ . Podemos expressar matematicamente essa condição da seguinte forma

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\mu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu), \quad (\text{A.2})$$

onde p_{μ} e p_{ν} são distribuições de probabilidades. Temos ainda a condição de ergodicidade, que garante ao sistema ter acesso a qualquer configuração possível a partir de qualquer outra, desde que transcorra um intervalo de tempo suficientemente longo [4]. Assim, deve sempre existir um caminho entre quaisquer dois estados do sistema.

A.2 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis foi apresentado por Nicolas Metropolis e seus colaboradores em um artigo de 1953 [4]. Para compreendê-lo, vamos admitir uma seleção de possíveis mudanças na configuração, como aquelas vistas na seção anterior. Seja a probabilidade de aceitação de uma determinada mudança de configuração, $P(\mu \rightarrow \nu)$. O algoritmo funciona escolhendo um novo estado ν a partir do estado anterior μ , então, aceitando ou rejeitando o novo estado. Para o Hamiltoniano de spin de Heisenberg, a nova configuração é obtida através da alteração de um dos spins a cada passo de Monte Carlo. O Hamiltoniano para este modelo foi definido na equação 3.22 e as componentes destes spins são

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 1, \quad (\text{A.3})$$

em coordenadas esféricas, são definidas as componentes S_r , θ e ϕ .

$$S_x = S_r \sin \theta \cos \phi, \quad (\text{A.4})$$

$$S_y = S_r \sin \theta \sin \phi, \quad (\text{A.5})$$

$$S_z = S_r \cos \theta, \quad (\text{A.6})$$

onde S_r é o módulo do vetor de spin, que é fixo e vale uma unidade.

A alteração é realizada sobre as coordenadas angulares θ e ϕ . A variação de θ ou ϕ em um dos spins da rede modifica a energia da configuração, o algoritmo de Metropolis compara a nova configuração com a anterior, então aceita ou rejeita a mudança com a seguinte probabilidade:

$$P = \begin{cases} e^{-\beta\Delta E} & \text{se } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E \leq 0. \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

A quantidade ΔE é a diferença entre a energia da nova configuração, E_ν , e a energia da configuração anterior, E_μ . Assim, caso a nova configuração tenha mais energia do que a configuração anterior, ela poderá ser aceita ou não, conforme a distribuição de probabilidades de Boltzmann. Caso a nova configuração reduza ou mantenha a energia da configuração anterior, ela sempre será aceita e o sistema evoluirá para a nova configuração. O programa repete esse procedimento a cada passo de Monte Carlo, escolhendo aleatoriamente um sítio da rede, alterando o spin ali localizado e comparando a energia obtida com aquela obtida no passo anterior.

Podemos, então, sistematizar o algoritmo de Metropolis da seguinte maneira [13]:

- 1 - definir uma configuração inicial, com energia E_μ ;
- 2 - produzir alteração em um dos spins da rede e calcular a energia E_ν da configuração;
- 3 - calcular $\Delta E = E_\nu - E_\mu$;
- 4 - se $\Delta E \leq 0$, aceitar a mudança e ir para o passo 8;
- 5 - se $\Delta E > 0$, calcular $P = e^{-\beta\Delta E}$;
- 6 - sortear um número n em $[0, 1]$;
- 7 - se $n < P$, aceitar a mudança, se $n \geq P$, manter o estado do sistema;
- 8 - repetir o procedimento até que o sistema alcance o equilíbrio;
- 9 - a partir do equilíbrio, repetir o procedimento, realizando alguns milhares de passos de Monte Carlo para cada spin da rede.

Na implementação do algoritmo de Metropolis, é comum desprezarmos um certo número de passos de Monte Carlo iniciais, visto que estes ainda devem refletir, em alguma medida, as escolhas de partida da simulação [5]. Outro aspecto importante se trata das dimensões da

rede, como não é possível simular um sistema de tamanho infinito, devemos utilizar técnicas para o cálculo de erros, desvios etc. Uma das formas de reduzir os problemas decorrentes dos limites de escala da rede é aplicar condições de contorno periódicas, a fim de evitar o efeito de borda. Os passos de Monte Carlo seguintes servirão para o cálculo das grandezas físicas de interesse, como o módulo da magnetização por spin e a energia interna (eqs. 3.32 e 3.33, respectivamente). Por fim, a partir dos resultados da simulação, procede-se a construção de gráficos e diagramas de fase, através dos quais é possível compreender o comportamento do sistema físico, mapear as fases, destacando as linhas de coexistência e os pontos críticos.

Referências Bibliográficas

- [1] B.D. Cullity e C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, (John Wiley and Sons, New York) (2009).
- [2] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo) (1999).
- [3] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, (John Wiley and Sons, New York) (1998).
- [4] M.E.J. Newman e G.T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, (Oxford University Press, New York) (2001).
- [5] D.P. Landau e K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge) (2005).
- [6] L. Néel, *Annales de Physique* **3**, 137 (1948).
- [7] Shan-Ho Tsai e D.P. Landau, *J. App. Phys.* **87**, 5807 (2000).
- [8] D.S.L. Cardwell, *From Watt to Clausius: The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age*. (Heinemann, London) (1971).
- [9] L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (John Wiley and Sons, New York) (1998).
- [10] T. Tomé e M. J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo) (2001).

- [11] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (MacGraw-Hill, New York) (1965).
- [12] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, (Oxford University Press, New York) (1971).
- [13] D.M. Almeida, Dissertação de Mestrado, (Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá) (2007).
- [14] E.A. Guggenheim, *Journal of Chem. Physics* **13**, 253 (1945).
- [15] K. Huang, *Statistical Mechanics*, (John Wiley and Sons, New York) (1987).
- [16] K.D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo Vol. 2*, (Editora da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa) (2004).
- [17] R. Eisberg, R. Resnik, *Física Quântica*, Editora Campos, Rio de Janeiro (1994).
- [18] H.A. Fernandes, J.R. Drugovitch de Felício e A.A. Caparica, *Phys. Rev. B* **72**, 054434 (2005).
- [19] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [20] P.W. Anderson e H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [21] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [22] K. Binder, *Z. Phys. B* **43**, 119 (1981).
- [23] C. Holm e W. Janke, *Phys. Rev. B* **48**, 936 (1993).
- [24] M. L. M. Costa, Tese de Doutorado, (Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte) (2005).
- [25] Y. Motome, N. Furukawa e N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167204 (2003).
- [26] P.M. Krstajic, F.M. Peeters, V.A. Ivanov, V. Fleurov e K. Kikoin, *Phys. Rev. B* **70**, 195214 (2004).

- [27] J.B. Santos Filho, D.F. Albuquerque, A.S. Arruda e N.O. Moreno, *Scientia Plena* **2**, 60 (2006).
- [28] Shan-Ho Tsai, S.R.A. Salinas, *Brazilian J. of Phys.* **28**, 58 (1998).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)