

**Diagrama de Fase do Modelo de Heisenberg  
antiferromagnético anisotrópico tri-dimensional**

Júlio César Siqueira Rocha

Agosto de 2007

**Diagrama de Fase do Modelo de Heisenberg antiferromagnético  
anisotrópico tri-dimensional**

Júlio César Siqueira Rocha

Orientador: Prof. Dr. Bismarck Vaz da Costa

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Física.

Agosto de 2007

*Aos meus pais Augusto Olímpio Rocha e  
Maria das Graças Siqueira Rocha.*

# Agradecimentos

Ao Prof. Bismarck pela orientação.

Aos meus pais, que com muito sacrifício, luta e garra, me deram todo o apoio e suporte.

Ao Waguiño pelo apoio durante a graduação e, além disso, teve um papel fundamental na minha formação.

A Kellynha pelo amor, carinho, compreensão e ajuda com a ortografia.

Aos meus irmãos Gustavo, Carlos Eduardo e Fabíola pelo apoio moral e sacrifício.

Aos colegas de laboratório, pelas opiniões, esclarecimentos e amizade, Anderson Lima, Rodrigo Dias, Marcelo Guimarães, Lucas Mól, Romero Solha, Fernando, Manassés e em especial a Marcella Rapini que advogou a meu favor pela bolsa de iniciação científica.

Aos colegas de curso, que se tornaram grandes amigos, em especial, Daniel Avelino, por ter lido e dado excelentes sugestões nessa dissertação, a Maria Clara, pela companhia nos estudos e pela motivação, Alex, Guilherme, Gabriela e Gessy.

Aos meus familiares, em especial a tia Fina, a tia Mercês e a tia Jorlanda que sempre acreditaram e me deram muito apoio.

Aos professores e funcionários técnico-administrativos da UFMG, em particular do ICEX e do Departamento de Física.

A FUMP e colaboradores pela assistência estudantil.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e, assim como a FAPEMIG, pelo suporte ao laboratório de simulação.

A Deus.

# Resumo

Neste trabalho estudamos as transições de fase do modelo de Heisenberg antiferromagnético clássico com anisotropia de spin na presença de um campo magnético ao longo de um eixo-fácil. Simulamos o modelo em redes cúbicas ( $L \times L \times L$ ), com  $L=4, 6, 8, 16$  e  $32$ , e condições de contorno periódicas. Utilizando técnicas de teoria de escala obtivemos os diagramas de fase para o modelo.

No regime de campo e temperatura baixos o sistema tem ordenação antiferromagnética e se comporta como o modelo de Ising. Esta fase é separada do estado paramagnético por uma linha de transição de segunda-ordem. O modelo tem uma transição de primeira-ordem para campo moderado.

# Abstract

In this work we have studied the phase transitions in the classical three-dimensional Heisenberg antiferromagnet with single-ion anisotropy in the presence of uniform magnetic field along an easy axis. We have simulated the model on cubic lattices ( $L \times L \times L$ ), with  $L=4, 6, 8, 16$  and  $32$ , with periodic boundary conditions. By using Finite Size Scaling (FSS) theory we have obtained the phase diagram for the model.

At low field and low temperature the system presents antiferromagnet order and an Ising like behavior. This phase is separated from the paramagnetic state by a line of second-order phase transition. The model has a first-order transition at low field.

# *Sumário*

<b>Agradecimentos</b>	p. iii
<b>Introdução</b>	p. 1
<b>1 Descrição do modelo</b>	p. 3
1.1 Hamiltoniano . . . . .	p. 3
1.2 Termo de Troca . . . . .	p. 4
1.3 Termo de Anisotropia . . . . .	p. 8
1.4 Termo Zeeman . . . . .	p. 9
<b>2 Conceitos de Termodinâmica</b>	p. 10
2.1 Postulados . . . . .	p. 10
2.2 Equação Fundamental . . . . .	p. 12
2.2.1 Formulação da Energia Interna . . . . .	p. 12
2.2.2 Formulação da Entropia . . . . .	p. 13
2.3 Potenciais termodinâmicos . . . . .	p. 14
2.3.1 Potencial de Helmholtz ou Energia Livre . . . . .	p. 14
2.4 Funções resposta . . . . .	p. 14
2.5 Condições de Estabilidade . . . . .	p. 15
2.6 Noções de Transições de Fase . . . . .	p. 18
2.6.1 Conceitos Fenomenológicos . . . . .	p. 18
2.6.2 Instabilidade e Transições de Fase . . . . .	p. 19
2.6.3 Expoentes Críticos e Universalidade . . . . .	p. 20

<b>3</b>	<b>Conceitos de Mecânica Estatística e Simulação Computacional</b>	p. 23
3.1	Noções Básicas de Probabilidade . . . . .	p. 23
3.2	Ensemble Microcanônico . . . . .	p. 25
3.3	Ensemble Canônico . . . . .	p. 26
3.3.1	Conexão com a Termodinâmica . . . . .	p. 27
3.4	Simulação Computacional - Método de Monte Carlo . . . . .	p. 28
3.4.1	Cadeia de Markov . . . . .	p. 28
3.4.2	Algoritmo de Metropolis . . . . .	p. 30
3.4.3	Quantidades Termodinâmicas . . . . .	p. 30
3.4.4	Efeito de Tamanho Finito . . . . .	p. 32
3.4.5	Cumulante de Binder . . . . .	p. 35
<b>4</b>	<b>Simulação do Antiferromagneto</b>	p. 36
4.1	Comportamento Esperado . . . . .	p. 36
4.2	Detalhes da Simulação . . . . .	p. 37
4.2.1	Cálculo de Valores Médios e Desvios . . . . .	p. 41
4.2.2	Efeito de Tamanho Finito e Expoentes Críticos . . . . .	p. 42
4.3	Resultados . . . . .	p. 44
4.4	Diagrama de Fases . . . . .	p. 59
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	p. 61
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 62
	<b>Apêndice A – Implementação da Simulação</b>	p. 64

# Introdução

Fenômenos magnéticos já eram conhecidos pelos gregos antigos. Em tais fenômenos observa-se que certos corpos têm a capacidade de atrair ou repelir outros corpos "sem que haja contato entre eles". No entanto, somente no séc. XIX uma teoria que descreve a origem e comportamento dos campos que governam essas forças surgiu. Uma explicação plausível para o magnetismo nos materiais só apareceu no início do séc. XX com a mecânica quântica.

O modelo de Heisenberg para materiais magnéticos envolve um número muito grande de partículas, portanto, um tratamento estatístico é natural. Alguns modelos são intratáveis analiticamente, sendo assim, aproximações numéricas são muito atraentes. Aliado a isso, com o advento de computadores de alto desempenho, simulações se tornaram uma técnica interessante para tratar tais modelos.

Os materiais ferromagnéticos são bem conhecidos e utilizados em várias aplicações tecnológicas. Pesquisas recentes sugerem a utilização dos antiferromagnetos em tecnologias emergentes, como em spintrônica[1], que é uma das formas possíveis de implementação do qubit em computação quântica. Dessa forma, o comportamento termodinâmico dessas materiais é de grande interesse científico e tecnológico.

O objetivo deste trabalho é obter o diagrama de fase do modelo de Heisenberg antiferromagnético tri-dimensional clássico, com anisotropia de spin e campo magnético aplicado na direção do eixo-fácil, utilizando-se de técnica de simulação computacional. Esta técnica foi utilizada por D.P. Landau e K. Binder para estudar o caso em que se apresenta anisotropia de troca ao invés de spin. Além do campo aplicado na direção paralela também estudaram o caso de campo perpendicular ao eixo-fácil[2].

Acreditamos que este modelo possa descrever o composto  $MnF_2$  sob ação de um campo magnético na direção [001]. Este material é antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel ( $T_N = 67.3K$ ), apresenta simetria tetragonal e magnetização de sub-rede a campo nulo na direção [001] (ou eixo  $c$ )[3]. Essa anisotropia uniaxial é devida principalmente a interação de dipolo-dipolo e tem energia bem menor que a interação de troca. O diagrama de fases para este composto apresenta além da fase antiferromagnética, uma fase spin-flop e uma paramagnética. Uma transição de segunda ordem separa as fases ordenadas da paramagnética. Uma linha de

primeira ordem separa a fase antiferromagnética da spin-flop.

Essa dissertação tem a seguinte organização: No primeiro capítulo iremos descrever o modelo citado, discutindo a origem de cada termo do hamiltoniano que o descreve. Para se obter o diagrama de fases, iremos, no segundo capítulo, definir alguns conceitos de termodinâmica e noções sobre as transições entre as fases. No terceiro capítulo apresentaremos conceitos de mecânica estatística. Discutiremos, o método de Monte Carlo, juntamente com o algoritmo de Metropolis, que foi implementado nas simulações realizadas neste trabalho. Como transições de fase somente são observadas em sistemas infinitos, também neste capítulo, iremos fazer uma breve discussão sobre efeitos de tamanho finito e teoria de escala. Descrição detalhada do desenvolvimento, análise de dados e resultados obtidos são apresentadas no quarto capítulo. E finalmente no quinto capítulo a conclusão será apresentada.

# 1 *Descrição do modelo*

Neste capítulo iremos discutir o modelo físico para um material antiferromagnético. Começaremos com uma pequena descrição física e com a apresentação do hamiltoniano, em seguida discutiremos os termos presentes no hamiltoniano.

## 1.1 Hamiltoniano

As propriedades magnéticas dos materiais resultam basicamente de dois fenômenos da mecânica quântica: O spin[4] e o princípio de exclusão de Pauli[5, 6].

O spin  $\vec{S}$  de um elétron pode ser entendido como um momento magnético, sendo este uma característica intrínseca ao elétron. O princípio de exclusão de Pauli afirma que dois férmions, partículas de spin semi-inteiro (o elétron é um exemplo), não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente.

Os spins resultantes dos átomos em um material tendem a se arranjar em configurações ordenadas. Em um material ferromagnético, a baixa temperatura, os spins dos átomos tendem a se alinhar espontaneamente na mesma direção. Por outro lado, em um material antiferromagnético os spins se alinham em um padrão regular, com os spins vizinhos antiparalelos, ou seja, apontando em direções opostas. (Ver Figura 1.1.)

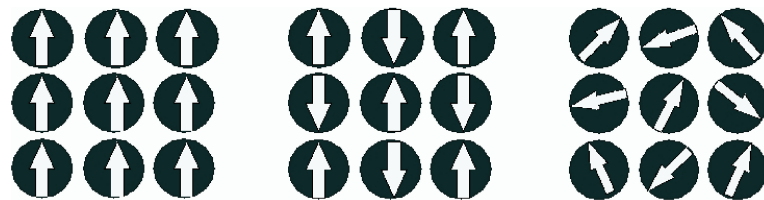


Figura 1.1: A direita temos um esquema de orientação ferromagnética, ao centro antiferromagnética e a esquerda orientação aleatória

Para modelos magnéticos uma boa aproximação é considerar somente os spins dos átomos. O Hamiltoniano que descreve um sólido magnético anisotrópico na presença de um campo magnético pode ser escrito como[7]:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i^N (S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i^N \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \quad (1.1)$$

onde o primeiro termo é a interação de troca. O valor de  $J$ , denominado de integral de troca, é maior que zero para um ferromagneto e menor que zero para um antiferromagneto. O símbolo  $\langle i, j \rangle$  significa somas sobre primeiros vizinhos. O segundo termo é a anisotropia do sistema onde se define um eixo-fácil ( $D > 0$ ) ou um plano-fácil ( $D < 0$ ), ou seja, a direção em que os spins se alinharão preferencialmente. O último termo é a diferença de energia Zeeman, em que  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado. Todos estes termos serão tratados em detalhe adiante.

Considerando que o campo seja aplicado na direção do eixo-fácil  $\hat{z}$ , temos que

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i^N (S_i^z)^2 - g\mu_B H \sum_i^N S_i^z. \quad (1.2)$$

Nós consideraremos uma versão clássica deste modelo, onde os spins serão tratados como vetores. Abaixo discutiremos a origem de cada termo da equação (1.1).

## 1.2 Termo de Troca

As funções de onda que descrevem um elétron ligado a um átomo isolado são as autofunções da equação de Schrödinger independente do tempo ( $\mathcal{H}_i \phi_j = E_j \phi_j$ ) em que o hamiltoniano  $\mathcal{H}_i$  é dado por

$$\mathcal{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i), \quad (1.3)$$

onde  $V(\vec{r})_i$  é o potencial de ligação[8].

Considere, por exemplo, um sistema de  $N$  elétrons ligados a  $M$  átomos idênticos e isolados.[9] Seja uma autofunção de um elétron ligado ao átomo  $i$  denotada por  $\phi_j(\vec{\rho}_i)$ , onde  $\vec{\rho}_i$  contém todas as informações espaciais e de spin. Como todos os átomos são iguais, se o átomo  $k$  é isolado, o seu conjunto de autofunções eletrônicas será o mesmo do átomo  $i$  porém na coordenada  $\vec{\rho}_k$ , e esse raciocínio segue para os demais átomos.

A interação de troca tem origem na superposição das funções de onda eletrônicas do cristal quando os átomos já não se encontram mais isolados. Assumindo que os  $M$  átomos no cristal não estão muito próximos e que a interação entre eles é pequena, as mudanças nos níveis atômicos com relação aos níveis de um átomo isolado poderão ser desprezadas em uma primeira

aproximação. Assim sendo, as autofunções dos átomos isolados formam uma base ortonormal para o sistema. No sentido que as funções de onda para o sistema podem ser escritas como uma combinação linear das autofunções dos átomos isolados e

$$\int \phi_j^*(\vec{\rho}_i) \phi_k(\vec{\rho}_i) d\vec{\rho}_i = \delta_{j,k}. \quad (1.4)$$

Devido ao princípio de Pauli, essa combinação linear tem que ser anti-simétrica na troca de coordenadas, i.e.  $\Psi(\rho_1, \dots, \rho_j, \dots, \rho_k, \dots, \rho_N) = -\Psi(\rho_1, \dots, \rho_k, \dots, \rho_j, \dots, \rho_N)$ . Uma forma de construir tal função de onda é através do determinante de Slater[10]

$$\Psi(\rho_1, \dots, \rho_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\rho}_1) & \phi_1(\vec{\rho}_2) & \dots & \phi_1(\vec{\rho}_N) \\ \phi_2(\vec{\rho}_1) & \phi_2(\vec{\rho}_2) & \dots & \phi_2(\vec{\rho}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{\rho}_1) & \phi_N(\vec{\rho}_2) & \dots & \phi_N(\vec{\rho}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.5)$$

Os elétrons das camadas atômicas mais internas estão fortemente ligados ao núcleo. Portanto, consideramos que somente as autofunções de onda dos elétrons das camadas mais externas serão afetadas pela interação com elétrons de outros átomos. Dessa forma, os núcleos junto com os elétrons mais internos podem ser vistos como íons que criam um potencial  $V_i$  na posição do  $i$ -ésimo elétron. O hamiltoniano do sistema de  $N$  elétrons no potencial devido aos  $M$  íons é

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \mathcal{H}_c, \quad (1.6)$$

onde no primeiro termo  $\mathcal{H}_i$  é o hamiltoniano do elétron  $i$  em que substituímos  $V(r) = V_i$  na relação (1.3) e o laplaciano opera nas coordenadas do elétron  $i$ , i.e.  $\nabla^2 = \nabla_i^2$ . O segundo termo é a interação coulombiana entre os elétrons,  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . Finalmente,  $H_c$  é a interação entre os íons.

A energia do sistema é

$$\varepsilon = \int \int \dots \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\rho_1 d\rho_2 \dots d\rho_N, \quad (1.7)$$

onde a integral é realizada nas coordenadas espaciais e de spin.

Como o operador  $\mathcal{H}$  é linear, a integral pode ser reescrita como uma soma de integrais, ou seja,

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} + \varepsilon_c, \quad (1.8)$$

onde

$$\varepsilon_i = \int \int \dots \int \Psi^* \mathcal{H}_i \Psi d\rho_1 d\rho_2 \dots d\rho_N, \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_{ij} = \int \int \dots \int \Psi^* \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi d\rho_1 d\rho_2 \dots d\rho_N, \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_c = \int \int \dots \int \Psi^* \mathcal{H}_c \Psi d\rho_1 d\rho_2 \dots d\rho_N. \quad (1.11)$$

A última integral envolve somente os íons. Como dito anteriormente termos que não incluem os spins não serão considerados no modelo. Para avaliar  $\varepsilon_i$  devemos observar, devido às propriedades dos determinantes, que  $\Psi$  tem  $N!$  termos e cada termo é o produto de  $N$  autofunções  $\phi'_k$ 's. Aplicando  $\mathcal{H}_i$  em  $\Psi$  ele opera somente nas autofunções do  $i$ -ésimo elétron, ou seja, no produto acima só opera na autofunção  $\phi_k(\rho_i)$ . Multiplicando por  $\Psi^*$  e integrando, devido a base ser ortonormal, os termos cruzados da multiplicação serão nulos e os termos diretos terão a seguinte forma

$$\int \phi_k^*(\rho_i) \mathcal{H}_i \phi_k(\rho_i) d\rho_i. \quad (1.12)$$

Da mesma forma, devido às propriedades dos determinantes, para um dado  $k$  e um  $i$  existem  $(N-1)!$  termos com  $\phi_k(\rho_i)$  em  $\Psi$ , portanto

$$\varepsilon_i = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\rho_i) \mathcal{H}_i \phi_k(\rho_i) d\rho_i. \quad (1.13)$$

O valor da integral é o mesmo qualquer que seja  $i$ , por isso podemos escrever

$$\varepsilon_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\rho_1) \mathcal{H}_1 \phi_k(\rho_1) d\rho_1. \quad (1.14)$$

Segue daí que

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = N\varepsilon_i = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\rho_1) \mathcal{H}_1 \phi_k(\rho_1) d\rho_1 = \sum_{k=1}^N E_k, \quad (1.15)$$

é a energia dos eletrons quando estes estão separados, que também não inclui os spins. Portanto este termo, da mesma forma que  $\varepsilon_c$ , será omitido no hamiltoniano.

Quando realizamos a álgebra anterior para o termo de interação  $\varepsilon_{ij}$  observa-se que ele envolve as coordenadas de dois elétrons em  $r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . Então para cada termo em  $\Psi^*$  existem dois em  $\Psi$  com os quais a integral não se anula pela condição de ortonormalidade. Nesses termos não-nulos estão presentes as funções  $\phi_k(\vec{\rho}_i)$  e  $\phi_{k'}(\vec{\rho}_j)$  além de seus complexos conjugados. Estes serão os termos diretos da multiplicação de  $\Psi^*$  por  $\Psi$  e os termos cruzados em que  $\phi_k(\vec{\rho}_i)$

troca por  $\phi_k(\vec{\rho}_j)$  e  $\phi_{k'}(\vec{\rho}_j)$  troca por  $\phi_{k'}(\vec{\rho}_i)$ . Portanto, terão a seguinte forma

$$\int \int \phi_k^*(\rho_i) \phi_{k'}^*(\rho_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\rho_i) \phi_{k'}(\rho_j) d\rho_i d\rho_j - \int \int \phi_k^*(\rho_i) \phi_{k'}^*(\rho_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\rho_j) \phi_{k'}(\rho_i) d\rho_i d\rho_j. \quad (1.16)$$

Da mesma forma que antes, a mesma integral repetirá  $(N-1)!$  vezes. E a conclusão que as integrais não dependerão da escolha dos índices  $i$  e  $j$  também se aplica. Logo

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^N \int \int |\phi_k(\vec{\rho}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} |\phi_{k'}(\vec{\rho}_2)|^2 d\rho_1 d\rho_2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^N \int \int \phi_k^*(\vec{\rho}_1) \phi_{k'}^*(\vec{\rho}_2) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{\rho}_2) \phi_{k'}(\vec{\rho}_1) d\rho_1 d\rho_2. \end{aligned} \quad (1.17)$$

O primeiro somatório é a interação coulombiana entre os pares de elétrons, pois  $|e||\phi_k(\vec{\rho}_1)|^2$  é a probabilidade de encontrar o elétron  $k$  na coordenada  $\vec{\rho}_1$ . Este termo também não será contabilizado no hamiltoniano devido, como antes, não sofrer influência dos spins. O segundo somatório, que aparece devido ao uso do determinante de Slater imposto pelo princípio de Pauli, pode ser visto como uma "correção" à interação clássica de Coulomb. As integrais que aparecem neste somatório recebem o nome de *integrais de troca* e a soma dessas integrais é a *energia de troca*.

Observa-se que as integrais de troca contêm somas nas funções de spin. Como essas funções são ortogonais, a integral será nula para spins que não são paralelos. Portanto, a integral de troca representa a diferença de energia entre o estado com dois spins paralelos e o estado com dois spins antiparalelos.

No estudo de propriedades magnéticas dos materiais, a interação de troca escrita da forma acima é substituída por um hamiltoniano efetivo  $H_e$  que minimiza a energia com spins paralelos (ou antiparalelos, dependendo do sinal da integral). Como a diferença de energia entre os estados de dois spins paralelos e antiparalelos é dada pela integral de troca, algo que contenha uma soma de termos proporcionais a  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  será necessário. Como resultado

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i,j=1}^M J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (1.18)$$

onde

$$J_{ij} = 2 \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (1.19)$$

e  $\vec{S}_i$  é o spin total de todos elétrons ligados ao íon  $i$ .

Como a integral (1.19) envolve a superposição de funções de onda, o seu valor deve decrescer rapidamente com a distância entre os íons. Logo, o valor de  $J$  é em geral desprezível no caso de elétrons em átomos mais distantes. Assim sendo, iremos considerar somente a interações entre os primeiros vizinhos (aproximação denominada de *tigh-binding*). Além do mais, a integral de troca só leva em conta as coordenadas espaciais dos íons. Como no modelo proposto esses íons são estáticos e o parâmetro de rede é o mesmo em todas as direções,  $J$  terá o mesmo valor para qualquer  $i$  e  $j$ . Portanto,  $J_{ij} = J$  e temos

$$\mathcal{H}_e = -J \sum_{\langle i,j \rangle}^M \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (1.20)$$

### 1.3 Termo de Anisotropia

Este termo, anisotropia magnetocristalina, tem sua origem microscópica na interação spin-órbita. Essa interação permite que os spins percebam o potencial microscópico da rede cristalina.

O termo de interação spin-órbita tem a seguinte forma[11]

$$V_{SO} = \xi \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (1.21)$$

onde  $\vec{L}$  é o momento angular orbital e  $\xi = \frac{e^2}{8\pi}$  é a constante de acoplamento.

O uso de teoria de perturbação[11] é uma escolha natural para analisar a influência de  $V_{SO}$  nos níveis de energia dos spins. No entanto, o resultado depende muito da simetria do sistema. Em uma rede cúbica totalmente simétrica, tal como  $Fe$  ou  $Ni$ , a interação spin-órbita só produzirá uma anisotropia no termo de quarta ordem. Em uma liga, tal como  $MnF_2$ , já não existe mais simetria em todas as direções. Dessa forma, o resultado da teoria de perturbação em segunda ordem é, por exemplo[12]:

$$\Delta E^{(2)} = \frac{\xi^2}{\Delta E} [\gamma_d S_z^2 + \gamma_e (S_x^2 + S_y^2)], \quad (1.22)$$

que pode ser escrita como

$$\Delta E^{(2)} = \frac{\xi^2}{\Delta E} [(\gamma_d - \gamma_e) S_z^2 + \gamma_e (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)], \quad (1.23)$$

onde  $\Delta E$  é um termo de energia que aparece na teoria de perturbação enquanto  $\gamma_d$  e  $\gamma_e$  são duas

constantes adimensionais.

Se o coeficiente de  $S_z^2$  é negativo, o eixo  $\hat{z}$  é um eixo fácil e o termo de anisotropia induz a orientação dos spins nesta direção. Se esse coeficiente é positivo, o eixo  $\hat{z}$  é chamado o eixo de difícil magnetização e o vetor magnetização está contido no plano  $\hat{x}\hat{y}$ . Em prática, ambos os casos são encontrados na natureza.

Como o segundo termo da equação (1.23) é simétrico e temos  $M$  sítios, podemos introduzir um termo de energia no hamiltoniano na forma

$$\mathcal{H}_A = -D \sum_{i=1}^M (S_i^z)^2. \quad (1.24)$$

## 1.4 Termo Zeeman

Um campo magnético externo gera um torque em um momento de dipolo, e a energia potencial magnética que resulta é [13]

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}. \quad (1.25)$$

O momento magnético de um spin é dado por  $\vec{\mu}_{spin,i} = -g\mu_B\vec{S}_i$ , onde  $g$  é o fator de Landé e  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  o magneton de Bohr. Logo

$$\mathcal{H}_{z,i} = g\mu_B\vec{S}_i \cdot \vec{H} = g\mu_B\vec{H} \cdot \vec{S}_i. \quad (1.26)$$

Como são  $M$  sítios, cada um contribuindo com  $\mathcal{H}_{z,i}$ , a energia total será

$$\mathcal{H}_z = g\mu_B \sum_{i=1}^M \vec{H} \cdot \vec{S}_i. \quad (1.27)$$

Contudo, fica claro que um magneto anisotrópico em um campo magnético aplicado pode ser descrito por um hamiltoniano da forma (1.1). O qual é a soma dos termos da energia de troca (1.20), energia de anisotropia (1.24) e energia Zeeman (1.27).

## 2 *Conceitos de Termodinâmica*

O conteúdo deste capítulo é uma breve revisão dos conceitos termodinâmicos[14, 15] que serão usados para descrever as transições de fase e os fenômenos críticos, nos quais estamos interessados.

### 2.1 Postulados

A termodinâmica, axiomaticamente, é construída a partir de quatro postulados, que serão enunciados abaixo[14]. Do primeiro postulado definimos os estados de equilíbrio.

**Postulado I:** *Existem estados particulares (denominados estados de equilíbrio) dos sistemas simples<sup>1</sup> que, macroscopicamente, são caracterizados completamente pela energia interna  $U$ , e por um conjunto de parâmetros  $\{\zeta\} = \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\}$ , denominados parâmetros extensivos<sup>2</sup>.*

O segundo postulado define a entropia de um sistema, e sua propriedade de maximização.

**Postulado II:** *Existe uma função (chamada entropia), cuja variáveis independentes são os parâmetros extensivos de um sistema simples, definida para todos os estados de equilíbrio e que tem a seguinte propriedade: Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos, na ausência de vínculos internos, são aqueles que maximizam a entropia em relação a todos os outros estados de equilíbrio com vínculos.*

Os postulados seguintes definem outras propriedades da entropia.

---

<sup>1</sup>Os sistemas simples são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, eletricamente neutros, quimicamente inertes e suficientemente grandes para que se possa desconsiderar efeitos de borda

<sup>2</sup>Parâmetros que dependem da escala do sistema, e.g. volume  $V$ , número de moles de um dado componente químico  $N_i$ , magnetização  $M$ .

**Postulado III:** *A entropia de um sistema composto<sup>3</sup> é aditiva entre os subsistemas. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia interna, portanto*

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad (2.1)$$

onde a entropia de cada subsistema é função somente dos parâmetros extensivos do subsistema

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, \{\zeta\}^{(\alpha)}). \quad (2.2)$$

A aditividade aplicada sobre subsistemas separados espacialmente requerem a seguinte propriedade: *A entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos, ou seja, se multiplicarmos todos os parâmetros extensivos por uma constante  $\lambda$  a entropia também é multiplicada pela mesma constante. Matematicamente*

$$S^{(\alpha)}(\lambda U^{(\alpha)}, \lambda \{\zeta\}^{(\alpha)}) = \lambda S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, \{\zeta\}^{(\alpha)}). \quad (2.3)$$

Como a entropia é diferenciável e monotonicamente crescente com a energia, implica que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{\zeta\}} > 0. \quad (2.4)$$

A frente veremos que o recíproco dessa derivada parcial é a definição de temperatura, portanto, a temperatura é postulada como positiva. Além disso, podemos afirmar que a entropia pode ser invertida com respeito a energia, ou seja, a função

$$S = S(U, \{\zeta\}), \quad (2.5)$$

pode ser resolvida unicamente por  $U$  na forma

$$U = U(S, \{\zeta\}). \quad (2.6)$$

as relações (2.5) e (2.6) são formas alternativas da equação fundamental, em que ambas contêm todas as informações sobre o sistema.

**Postulado IV:** *a entropia de qualquer sistema anula-se no estado em que*

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{\zeta\}} = 0,$$

---

<sup>3</sup>Um sistema composto é constituído por um conjunto de sistemas simples separados por vínculos

ou seja, a temperatura nula.

## 2.2 Equação Fundamental

### 2.2.1 Formulação da Energia Interna

Como estamos interessados em processos<sup>4</sup> e na mudança associada dos parâmetros extensivos, iremos trabalhar com a forma diferencial da equação fundamental. Portanto, derivando a relação (2.6), onde a energia interna  $U$  é a variável dependente e  $U = U(S, V, M, \{N\})$ , onde  $S$  é a entropia,  $V$  o volume,  $M$  a magnetização e  $\{N\}$  é o número de moléculas de todos os elementos químicos  $\{N\} = N_1, \dots, N_k$ , temos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, \{N\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, \{N\}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, \{N\}} dM + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, M, \{N\} \setminus N_i} dN_i. \quad (2.7)$$

As derivadas parciais são denominadas parâmetros intensivos<sup>5</sup> e a seguinte notação é convencional, todavia, pode-se mostrar que elas concordam com os significados intuitivos.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, \{N\}} \equiv T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, \{N\}} \equiv -P; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, \{N\}} \equiv H; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, M, \{N\} \setminus N_i} \equiv \mu_i.$$

Como esses parâmetros são derivadas de uma função, conseqüentemente, também são funções com as mesmas variáveis independentes, portanto

$$T = T(S, V, M, \{N\}); \quad P = P(S, V, M, \{N\}); \quad H = H(S, V, M, \{N\}); \quad \mu_i = \mu_i(S, V, M, \{N\}).$$

são relações, que expressam os parâmetros intensivos em termos dos parâmetros extensivos, chamadas *equações de estado*. Um conjunto dessas equações é termodinamicamente completo, no sentido que, integrando-as, podemos obter a equação fundamental.

Com a notação definida podemos escrever a equação(2.7) como:

<sup>4</sup>Evolução energética, de um estado de equilíbrio inicial a um final, de um sistema termodinâmico. Além disso, se este ocorrer em uma sucessão compacta de estados de equilíbrio é denominado de processo quase-estático.

<sup>5</sup>Parâmetros que não dependem da escala do sistema, e.g. no caso a temperatura  $T$ , a pressão  $P$ , o campo magnético  $H$  e o potencial químico  $\mu_i$  do elemento químico  $i$ .

$$dU = TdS - PdV + MdH + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (2.8)$$

Por definição

$$dQ \equiv TdS, \quad (2.9)$$

é o calor quase-estático.

### 2.2.2 Formulação da Entropia

Como as relações (2.5) e (2.6) são equivalentes podemos refazer os passos anteriores para a equação fundamental onde  $S$  é a variável dependente. Seja,  $S = S(U, V, M, \{N\})$ , temos

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \{N\}} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, M, \{N\}} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U, V, \{N\}} dM + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, M, \{N\}, \not\partial N_i} dN_i. \quad (2.10)$$

Devido as propriedades de diferenciais parciais e utilizando as definições dos parâmetros intensivos na formulação da energia interna. Os parâmetros intensivos entrópicos serão

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \{N\}} = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, M, \{N\}}^{-1} = \frac{1}{T}; \quad (2.11)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, M, \{N\}} = - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \{N\}} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{U, M, \{N\}} = \frac{P}{T}; \quad (2.12)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U, V, \{N\}} = - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \{N\}} \left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_{U, V, \{N\}} = -\frac{H}{T}; \quad (2.13)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, M, \{N\}, \not\partial N_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \{N\}} \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{U, V, M, \{N\}, \not\partial N_i} = -\frac{\mu_i}{T}. \quad (2.14)$$

Assim sendo, podemos escrever a equação 2.10 como:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{M}{T} dM - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dN_i. \quad (2.15)$$

## 2.3 Potenciais termodinâmicos

Às vezes, é mais conveniente descrever um sistema por um parâmetro de acesso experimental mais fácil. Por exemplo, ao invés de se utilizar a entropia como variável independente da equação fundamental podemos utilizar a temperatura. Note que a temperatura é a derivada parcial da energia interna em relação a entropia. Em matemática este procedimento é obtido pela transformada de Legendre[16], que é definida como  $q(y) = f(x) - xy$  com  $y = \frac{df}{dx}$  e  $x = -\frac{dq}{dy}$ .

### 2.3.1 Potencial de Helmholtz ou Energia Livre

No caso acima, em que se queira trocar a entropia  $S$  pela temperatura  $T$  como variável independente, pela definição da transformada de Legendre, temos

$$F = U - TS, \quad (2.16)$$

derivando a relação acima

$$dF = dU - SdT - TdS. \quad (2.17)$$

Substituindo a equação fundamental na forma diferencial (2.8)

$$dF = TdS - PdV + HdM + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i - SdT - TdS. \quad (2.18)$$

Portanto

$$dF = -SdT - PdV + HdM + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i, \quad (2.19)$$

com

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H,\{N\}} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,M,\{N\}} = -P; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{T,V,\{N\}} = H; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,H,\{N\} \setminus N_i} = \mu_i.$$

## 2.4 Funções resposta

Para saber como um sistema responde a um determinado estímulo, iremos definir duas funções resposta, que serão utilizadas amplamente neste trabalho.

**Calor específico:** Mede a absorção de calor, a um dado parâmetro extensivo fixo (e.g. volume, pressão), devido a um estímulo de temperatura. No caso de sistemas magnéticos é interessante trabalhar com o calor específico a campo magnético  $H$  constante

$$C_H \equiv \left( \frac{dQ}{dT} \right)_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad (2.20)$$

onde utilizamos a definição de calor (2.9). Para um sistema descrito pela energia livre, equação (2.16), temos que  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_H$ , como visto acima. Assim sendo

$$C_H = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_H. \quad (2.21)$$

**Susceptibilidade magnética:** Mede a resposta na magnetização devido a variação do campo magnético.

$$\chi_T \equiv \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T^{-1}. \quad (2.22)$$

Da mesma forma, para um sistema descrito pela energia livre, equação (2.16), temos que  $H = - \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_H$ . Portanto

$$\chi_T \equiv \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_T^{-1}. \quad (2.23)$$

## 2.5 Condições de Estabilidade

Da maximização da entropia (ver postulado II), temos que

$$dS = 0 \quad e \quad d^2S < 0. \quad (2.24)$$

Como a entropia pode ser invertida com respeito a energia interna e é monotonicamente crescente, teremos uma minimização dessa no equilíbrio, ou seja,

$$dU = 0, \quad e \quad d^2U > 0. \quad (2.25)$$

Decorre assim que, *os valores assumidos pelos parâmetros internos sem vínculos são tais que minimizam a energia interna*. Esse princípio de minimização resulta em duas implicações interessantes; o equilíbrio termodinâmico, que não será tratado aqui[14], e a estabilidade termodinâmica, que está intimamente relacionada com as transições de fase.

### Estabilidade

Considere dois subsistemas idênticos, no sentido que a mesma equação fundamental des-

creve ambos, então

$U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, M^{(1)}, \{N^{(1)}\}) = U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, M^{(2)}, \{N^{(2)}\}) \iff S^{(1)} = S^{(2)} = S$  e assim para todas as variáveis.

Além disso, considere que esses subsistemas não interagem, ou seja, são separados por uma parede adiabática, isovolumétrica e etc.

Pela aditividade da equação fundamental a energia interna total será

$$U(S', V', M', \{N'\}) = U^{(1)}(S, V, M, \{N\}) + U^{(2)}(S, V, M, \{N\}). \quad (2.26)$$

Pela linearidade, temos que  $U(S', V', M', \{N'\}) = U(2S, 2V, 2M, 2\{N\})$  e pela homogeneidade, implica que  $U(S', V', M', \{N'\}) = 2U(S, V, M, \{N\})$ , portanto,

$$U(S, V, M, \{N\}) = \frac{1}{2} \left( U^{(1)}(S, V, M, \{N\}) + U^{(2)}(S, V, M, \{N\}) \right). \quad (2.27)$$

Suponha agora que os subsistemas difiram somente por uma quantidade  $2\Delta S$  na entropia, de forma que,  $U^{(1)} = U^{(1)}(S + \Delta S, V, M, \{N\})$  e  $U^{(2)} = U^{(2)}(S - \Delta S, V, M, \{N\})$ , assim sendo, a energia interna total será

$$\tilde{U}(S, V, M, \{N\}) = \frac{1}{2} \left( U^{(1)}(S + \Delta S, V, M, \{N\}) + U^{(2)}(S - \Delta S, V, M, \{N\}) \right). \quad (2.28)$$

Se o vínculo adiabático for retirado, o sistema irá de um estado cuja energia interna é dada por (2.28) para um que é dada por (2.27). Agora, considere uma equação fundamental que tenha a forma da Figura 2.1.

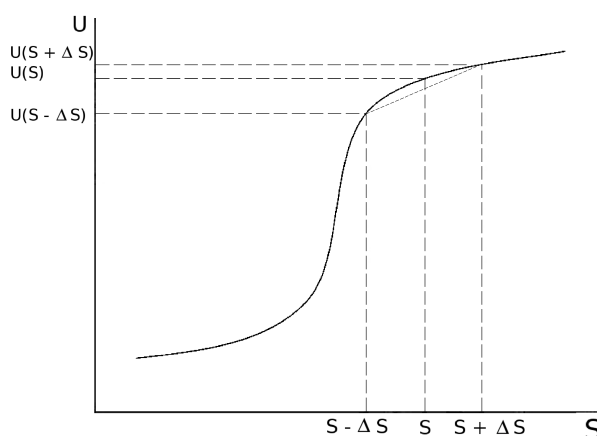


Figura 2.1: Energia interna

Neste caso  $U(S, V, M, \{N\}) \geq \tilde{U}(S, V, M, \{N\})$  e o princípio da minimização não é satisfeito. Assim sendo, fica evidente que a condição de estabilidade é caracterizado pela convexidade da

energia interna, como era de se esperar pela equação (2.25). Contudo, podemos escrever que:

$$U^{(1)}(S + \Delta S, V, M, \{N\}) + U^{(2)}(S - \Delta S, V, M, \{N\}) \leq 2U(S, V, M, \{N\}). \quad (2.29)$$

Utilizando a definição de derivada, é fácil mostrar que essa condição pode ser expressa por:

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, M, \{N\}} \geq 0. \quad (2.30)$$

Portanto, os pontos que estão sobre a parte côncava da curva não são estados permitidos ao sistema. Para descrever um processo real utilizaremos a construção por tangente, ver Figura 2.2.

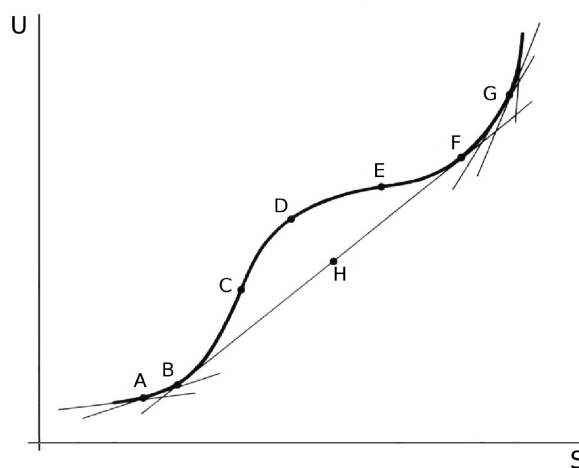


Figura 2.2: construção por tangente. Imagem adaptada[14]

Nessa figura a curva descrita pelos pontos B, C, D, E e F não é estável, sendo substituída pela reta definida pelos pontos B e F. No entanto, somente os pontos C, D e E não satisfazem a condição de convexidade.

A análise da concavidade nos demais potenciais termodinâmicos, pode ser feita pelas propriedades da transformada de Legendre. Por exemplo

$$\frac{\partial T}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \text{ e } \frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial T} = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}. \text{ Portanto, } \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)^{-1}.$$

Dessa forma, podemos afirmar que os potenciais termodinâmicos (a energia interna e suas transformadas de Legendre) são funções convexas nos parâmetros extensivos e côncavas nos parâmetros intensivos.

## 2.6 Noções de Transições de Fase

A condensação da água ou a fusão do gelo são exemplos familiares de transição de fase. Uma transição de fase é caracterizada por uma mudança aguda ou uma descontinuidade nas propriedades termodinâmicas do sistema como resposta a variações contínuas de alguma condição externa como a temperatura ou o campo magnético aplicado.

Modelos fenomenológicos, tais como o de Van der Waals para um fluido simples e o de Curie-Weiss para o ferromagneto uniaxial simples, proporcionaram um tratamento adequado para a transição de fase nestes sistemas. Uma teoria mais geral foi proposta por Landau na década de 30[17].

Motivada pela analiticidade da energia livre e na simetria do Hamiltoniano, essa teoria baseia-se na introdução do parâmetro de ordem e no estabelecimento de uma expansão da energia livre em termos dessa grandeza.

### 2.6.1 Conceitos Fenomenológicos

O parâmetro de ordem de um sistema é uma variável que é nula na fase desordenada e não-nula na fase ordenada, podendo ser um escalar, um vetor ou até mesmo um tensor, além disso, pode ser real ou complexo. Para cada sistema é definido de uma forma, assim sendo, a sua identificação nem sempre é trivial. A Tabela 2.1 lista alguns sistemas e os respectivos parâmetros de ordem[18].

Tabela 2.1: Parâmetros de ordem de alguns sistemas

Sistema	Transição	Parâmetro de ordem
Líquido-gás	Condensação/evaporação	Diferença de densidade $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$
Sólido magnético	Ferromagnético	Magnetização espontânea por spin $m$
	Antiferromagnético	Magnetização de sub-rede por spin $m_s$
Sólido Dielétrico	Ferroelétrico	Polarização $P$
	Antiferroelétrico	Polarização de sub-rede $P_s$

A expansão da energia livre em potências do parâmetro de ordem, junto com os argumentos de simetrias, dão um primeiro critério da ordem da transição. De acordo com Ehrenfest[19] uma transição de ordem- $n$  tem a  $n$ -ésima derivada da energia livre em relação ao parâmetro de ordem descontínua, e.g. uma transição de fase de primeira ordem tem a primeira derivada descontínua.

Uma classificação mais recente, segundo Fisher[20], define que uma transição de primeira ordem tem a primeira derivada descontínua. Se essa derivada é contínua mas a segunda derivada

descontínua ou infinita, a transição recebe o nome contínua ou crítica. Este ponto de descontinuidade é chamado *ponto crítico* e a região em torno deste ponto denominada de *região crítica*. A simetria do sistema é espontaneamente quebrada no ponto crítico.

### 2.6.2 Instabilidade e Transições de Fase

Para os parâmetros termodinâmicos que levam à instabilidade, o sistema estará em uma coexistência entre as fases estáveis. Por exemplo, no caso do sistema mostrado na Figura (2.2), um ponto intermediário, como o  $H$ , representa uma coexistência entre as fases dos pontos  $B$  e  $F$ . Portanto, a reta  $BF$  define uma transição entre essas fases. Uma transição com coexistências entre fases é de primeira ordem.

O conjunto de pontos nos quais ocorrem as transições de fase no espaço de campos termodinâmicos constitui o limite entre as fases. O gráfico desse espaço com os limites e fases do sistema é chamado *diagrama de fase*. Um exemplo de um diagrama de fase é mostrado na Figura (2.3, esquerda).

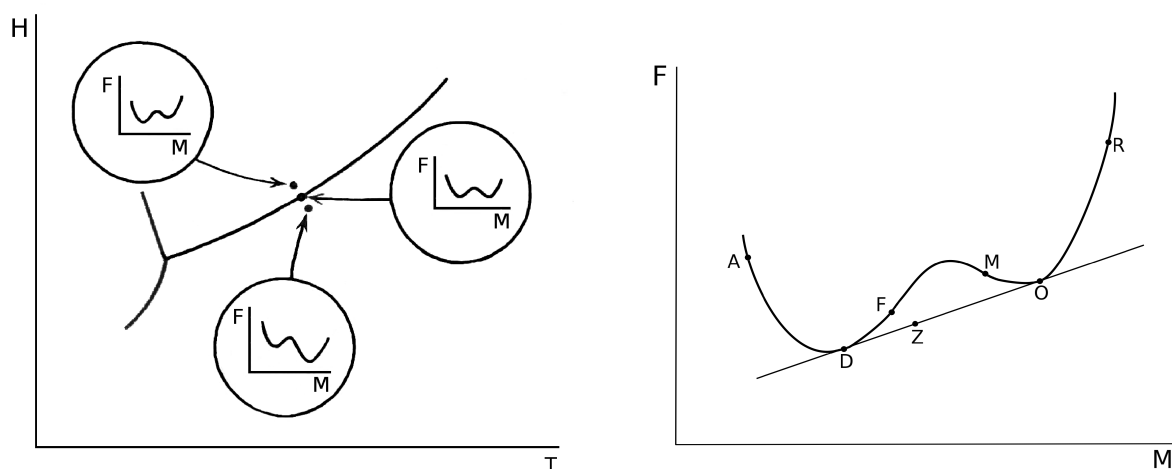


Figura 2.3: À esquerda um exemplo de um diagrama de fase. À direita o potencial de Helmholtz que pode gerar um diagrama de fases da esquerda. Imagens adaptadas[14]

Esse diagrama pode ser de um sistema magnético cuja energia livre  $F$ , equação (2.16), seja dada na forma da Figura (2.3, direita). Vemos neste potencial termodinâmico a existência de dois mínimos, um local e outro global. Um mínimo local define um estado meta-estável, e sua população se deve a flutuações do potencial termodinâmico. A temperatura de transição é definida quando os dois mínimos são idênticos, ou seja, ambos são globais, portanto, os dois estados são estáveis. Comportamento mostrado em detalhe na Figura (2.3, esquerda).

O potencial termodinâmico, sobre a curva de coexistência, pode se alterar conforme mostrado na Figura (2.4). Onde os dois mínimos começam a se coalescer. Quando eles já se uniram

completamente, como no ponto  $C$ , temos um ponto crítico. Neste ponto a transição de fase é contínua, i.e. não existe mais coexistência entre as fases. Este tipo de transição é de segunda ordem (ou crítica).

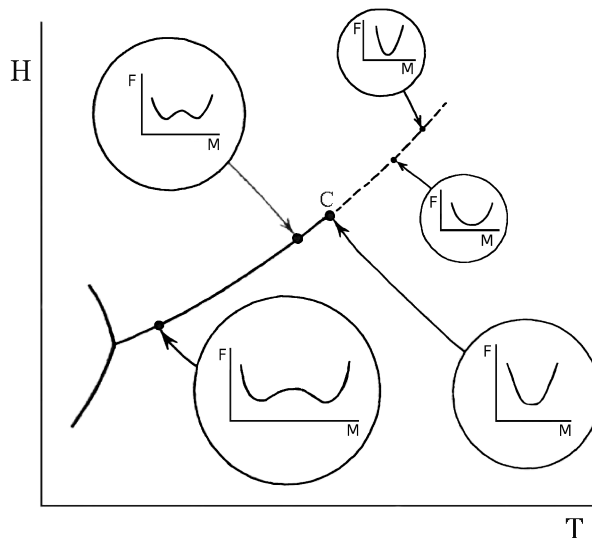


Figura 2.4: Comportamento do potencial termodinâmico sobre a curva de coexistência. Imagem adaptada[14]

### 2.6.3 Expoentes Críticos e Universalidade

Como em uma transição de segunda ordem a segunda derivada é descontínua, temos que, para um sistema magnético, a susceptibilidade  $\chi_T$ , equação (2.23), e o calor específico  $C_H$ , equação (2.21), "explodem" na temperatura crítica  $T_c$ . Tipicamente esses parâmetros se comportam como uma lei de potência próximo a singularidades, ou seja,

$$\chi_T \propto |1 - T/T_c|^{-\gamma} = |t|^{-\gamma}, \quad (2.31)$$

$$C_H \propto |1 - T/T_c|^{-\alpha} = |t|^{-\alpha}, \quad (2.32)$$

onde  $t$  é a temperatura reduzida  $t \equiv 1 - T/T_c$ .

Longe da transição de fase os graus de liberdade do sistema, usualmente, se desacoplam. Próximo a transição, pequenas perturbações se propagaram por todo sistema. Assim sendo, leva-se a crer que esse seja um efeito coletivo. Portanto, espera-se que os graus de liberdades estejam correlacionados. Uma medida de correlação é dada pela função de correlação espacial, definida como

$$\Gamma(\vec{r}) \equiv (\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle) \cdot (\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle), \quad (2.33)$$

o símbolo  $\langle \dots \rangle$  significa média térmica e  $\vec{r}$  é a distância entre os sítios  $i$  e  $j$ .

Para um sistema com simetria translacional essa função depende somente da distancia entre os spins  $|\vec{r}|$  e, em certos casos, espera-se uma dependência da forma Ornstein-Zernike[15]

$$\Gamma(r) \sim r^{-p} \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right), \quad (2.34)$$

onde  $p$  é um número real e  $\xi$  é definido como comprimento de correlação. No região crítica, devido a correlação, o valor de  $\xi$  também irá se comportar como uma lei de potência, na forma

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu}. \quad (2.35)$$

Esses expoentes são conhecidos como *expoentes críticos*. Formalmente, o expoente crítico associado à quantidade  $f$  pode ser obtido através do limite

$$\lambda \equiv \lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\ln|f(t)|}{\ln|t|}. \quad (2.36)$$

Em geral, espera-se que  $f$  tenha uma dependência com  $t$  da seguinte forma

$$f(t) = At^\lambda (1 + Bt^\theta + \dots), \quad (2.37)$$

onde  $A$  é a amplitude crítica,  $B$  é a correção principal na amplitude e  $\theta > 0$  é a correção principal no expoente. Portanto, quando  $t \rightarrow 0^+$

$$f(t) \sim t^\lambda. \quad (2.38)$$

Ao calcular o limite no sentido oposto  $t \rightarrow 0^-$ , um expoente  $\lambda'$  pode ser definido de forma analoga, trocando  $t$  por  $-t$ . Do ponto de vista teórico  $\lambda = \lambda'$ . No entanto, as amplitudes geralmente não são as mesmas. Os expoentes críticos comumente usados em sistemas magnéticos são apresentados na Tabela (2.2)

Apesar da temperatura crítica depender sensivelmente de diversos parâmetros associados a cada sistema, os expoentes críticos assumem valores universais e são determinados por um conjunto pequeno de fatores. Eles dependem apenas da dimensionalidade espacial do sistema físico ( $d$ ), da simetria e dimensionalidade do parâmetro de ordem ( $n$ ) e do alcance das interações microscópicas.

Tabela 2.2: Definições de alguns expoentes críticos

Grandeza	Expoente Crítico	Lei de Potência	Condições
Calor Específico	$\alpha$	$c \sim t^{-\alpha}$	$T > T_c, H = 0$
Magnetização	$\beta$	$m \sim (-t)^{-\beta}$	$T < T_c, H = 0$
	$\delta$	$m \sim h^\delta$	$T = T_c$
Susceptibilidade	$\gamma$	$\chi \sim t^{-\gamma}$	$T > T_c, H = 0$
Comprimento de Correlação	$\nu$	$\xi \sim t^{-\nu}$	$T > T_c, H = 0$
Função de Correlação	$\eta$	$\lambda \sim r^{d-2+\eta}$	$T = T_c, H = 0$

A universalidade possibilita simplificar o estudo dos fenômenos críticos. Pois, pode-se inferir os expoentes críticos para sistemas complexos a partir de resultados obtidos do estudo de transição de fase para sistemas simples da mesma classe de universalidade. Na Tabela (2.3) está ilustrado algumas classes de universalidade.

Tabela 2.3: Valores de expoentes críticos para algumas classes de universalidade[21]

Universalidade	d	n	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\nu$	$\eta$
Ising	2	1	0	1/8	7/4	15	1	1/4
	3	1	0.110(5)	0.325(2)	1.241(2)		0.630(2)	0.031(4)
XY	3	2	-0.007(6)	0.3455(20)	1.316(3)		0.669(2)	0.033(4)
Heisenberg	3	3	-0.115(9)	0.3645(25)	1.386(4)		0.705(3)	0.033(4)
Esférico	3	$\infty$	-1	1/2	2	5	1	0

Relações rigorosas entre os expoentes críticos podem ser derivadas de argumentos termodinâmicos e geram um conjunto de desigualdades[15]. A citar

- Desigualdade de Rushbrooke  $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ ;
- Desigualdade de Griffiths  $\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2$ ;

onde o sinal de igual é válido para alguns modelos que têm solução exata, tal como o modelo de Ising bi-dimensional.

## 3 *Conceitos de Mecânica Estatística e Simulação Computacional*

O conteúdo deste capítulo é uma breve revisão dos conceitos de mecânica estatística[17]. Um dos objetivos da mecânica estatística é fazer uma conexão entre as interações microscópicas do sistema (e.g. força entre os átomos) com as fases macroscópicas. Quantitativamente, mesmo conhecendo as interações efetivas entre os átomos (e.g. potencial de Lennard-Jones), é muito difícil prever em quais valores dos parâmetros termodinâmicos ela ocorrerá. Nestes casos, métodos numéricos, tais como Monte Carlo e Dinâmica Molecular, podem ser as únicas aproximações razoáveis para o problema.

### 3.1 *Noções Básicas de Probabilidade*

Dado algum processo (ou experimento) com  $N$  resultados,  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , chamados *eventos*, atribuímos um valor  $P(A_i) = P_i \geq 0$  à probabilidade de ocorrer cada evento  $A_i$ [22]. Os eventos são mutuamente excludentes se a ocorrência de um evento implica que outro evento não pode ocorrer simultaneamente, ou seja, a probabilidade de ocorrer  $A_j$  e  $A_k$  é nula  $P(A_j \text{ e } A_k) = 0$ . Neste caso, a probabilidade de ocorrência de um dos dois eventos  $A_j$  ou  $A_k$  será dada por  $P(A_j \text{ ou } A_k) = P_j + P_k$ . Se em  $N$  medidas obtivermos  $N_i$  resultados com o evento  $A_i$  a probabilidade  $P_i$  é dada por

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (3.1)$$

Definindo assim, uma distribuição de probabilidades. A soma das probabilidades de resultados mutuamente excludentes é igual a 1, ou seja,

$$\sum_i P_i = 1. \quad (3.2)$$

O valor esperado  $\langle A \rangle$  de um processo é definido como

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i. \quad (3.3)$$

Para potências de  $A$ , temos que

$$\langle A^m \rangle = \sum_i P_i A_i^m. \quad (3.4)$$

Assim sendo, podemos analisar os cumulantes, definidos como

$$\langle (\Delta A)^n \rangle = \langle (A_i - \langle A \rangle)^n \rangle = \sum_i P_i (A_i - \langle A \rangle)^n. \quad (3.5)$$

Sendo mais importante o caso  $n = 2$ , chamado de *variância* ( $\sigma^2$ )

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \sum_i P_i (A_i - \langle A \rangle)^2 = \sum_i P_i A_i^2 - 2 \sum_i P_i A_i \langle A \rangle + \sum_i P_i \langle A \rangle^2, \quad (3.6)$$

portanto

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (3.7)$$

O desvio relativo é dado por

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \langle (\Delta A)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N-1} (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)}. \quad (3.8)$$

No caso de uma função, na forma  $F(A_i)$ , os resultados anteriores se generalizam, observando que

$$\langle [F(A)]^m \rangle = \sum_i P_i [F(A_i)]^m. \quad (3.9)$$

Considere dois processos, cujo conjunto de eventos e respectivas probabilidades são dados por,  $\{A_m\}$  com probabilidade  $\{P_{1m}\}$  e  $\{B_n\}$  com probabilidade  $\{P_{2n}\}$ . Se  $A_i$  e  $B_j$  são independentes, a probabilidade dos dois ocorrerem será

$$P_{ij} = P_{1i} P_{2j}. \quad (3.10)$$

Se não são independentes iremos definir a probabilidade condicional  $P(j|i)$  que  $B_j$  ocorra dado que  $A_i$  ocorreu como

$$P(j|i) = \frac{P_{ij}}{P_{1i}}, \quad (3.11)$$

com  $\sum_j P(j|i) = 1$ . O grau de dependência pode ser medido pela *covariância*

$$COV(A, B) = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (3.12)$$

onde

$$\langle AB \rangle = \sum_{i,j} P_{ij} A_i B_j. \quad (3.13)$$

Quando são independentes, temos que

$$\langle AB \rangle = \sum_i P_{1i} A_i \sum_j P_{2j} B_j = \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (3.14)$$

portanto,  $COV(A, B) = 0$ . Dessa forma, quanto maior a covariância maior a dependência entre os eventos.

## 3.2 Ensemble Microcanônico

Como no capítulo 2, onde tratamos dos conceitos de termodinâmica, iremos definir os postulados da mecânica estatística[17], a citar

### Primeiro Postulado ou Hipótese Ergódica

*Todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis.*

Esta hipótese define o *Ensemble Microcanônico*. Como todos os estados são igualmente acessíveis, a probabilidade de encontrar o sistema em um dos estados com energia interna  $U$ , volume  $V$ , magnetização  $M$  e por um conjunto de número de partículas  $N$  é

$$P_i = \frac{1}{\Omega(U, V, M, N)}, \quad (3.15)$$

sujeito a

$$\sum_i P_i = 1. \quad (3.16)$$

Dessa forma, podemos utilizar a distribuição de probabilidades (3.15) para tratar estatisticamente um processo termodinâmico.

### Segundo Postulado

*A entropia é definida por*

$$S(U, V, M, N) = -k_B \sum_i P_i \ln P_i. \quad (3.17)$$

No caso do Ensemble Microcanônico, temos que

$$\begin{aligned}
S(U, V, M, N) &= -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega(U, V, M, N)} \ln \frac{1}{\Omega(U, V, M, N)}, \\
&= k_B \ln \Omega(U, V, M, N) \sum_i \frac{1}{\Omega(U, V, M, N)}, \\
&= k_B \ln \Omega(U, V, M, N).
\end{aligned} \tag{3.18}$$

A entropia acima possibilita a conexão do ensemble microcanônico com a termodinâmica.

### 3.3 Ensemble Canônico

Como na termodinâmica, temos representações alternativas, dependendo da conveniência. Suponha um sistema em contato, por uma parede diatérmica, fixa e impermeável, com um reservatório térmico. Seja esse reservatório  $R$  muito grande em relação ao sistema  $S$ , de forma que o número de graus de liberdade que descreve o sistema é desprezível perto dos que descrevem o reservatório, ou seja,  $\Omega_R \gg \Omega_S$ . Quando o sistema ( $S + R$ ) estiver isolado, com energia total  $U_0$ , a probabilidade  $P_j$  de encontrar o sistema em um estado microscópico  $j$  será dado por

$$P_j = c \Omega(U_0 - U_j). \tag{3.19}$$

Fazendo o logaritmo da relação acima

$$\ln P_j = \ln(c) + \ln \Omega(U_0 - U_j). \tag{3.20}$$

Substituindo a relação (3.18), temos que

$$\ln P_j = \ln(c) + \frac{1}{k_B} S(U_0 - U_j). \tag{3.21}$$

Expandindo em séries de Taylor em torno de  $U_0$

$$\ln P_j = \text{constante} + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) (-U_j) + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (-U_j)^2 + \dots \tag{3.22}$$

Como  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) = \frac{1}{T}$ , ver equação (2.11), e a temperatura é constante  $T = T_R$ , devido ao reservatório térmico. Temos que  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) = \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right) = 0$ , portanto

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{1}{k_B T} U_j, \tag{3.23}$$

ou seja,

$$P_j = \frac{\exp(-\beta U_j)}{Z}, \quad (3.24)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $Z$  é a constante de normalização, denominada *função de partição*, assim sendo

$$Z = \sum_j \exp(-\beta U_j). \quad (3.25)$$

Dessa forma, podemos utilizar a distribuição de probabilidades (3.24) para tratar estatisticamente um processo termodinâmico em contato com um reservatório térmico.

### 3.3.1 Conexão com a Termodinâmica

Pela definição da entropia, eq. (3.17), temos que

$$\begin{aligned} S(U_j) &= -k_B \sum_j \frac{\exp(-\beta U_j)}{Z} \ln \frac{\exp(-\beta U_j)}{Z}, \\ &= -k_B \sum_j \frac{\exp(-\beta U_j)}{Z} (-\beta U_j - \ln Z). \end{aligned} \quad (3.26)$$

com a distribuição definida por (3.24) e as propriedades das distribuições (3.1) e (3.3), temos que

$$S(U_j) = k_B \ln Z + k_B \beta \langle U \rangle, \quad (3.27)$$

isolando  $Z$

$$\ln Z = \frac{1}{k_B} S(U_j) - \frac{1}{T} \langle U \rangle, \quad (3.28)$$

ou seja,

$$Z = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (TS(U_j) - \langle U \rangle) \right]. \quad (3.29)$$

No limite termodinâmico espera-se que  $\langle U \rangle \approx U_j$ , então a definição do potencial de Helmholtz (2.16) se aplica, portanto

$$Z = \exp(-\beta F), \quad (3.30)$$

conectando, dessa forma, o ensemble canônico com a termodinâmica.

## 3.4 Simulação Computacional - Método de Monte Carlo

Como o valor esperado de uma grandeza termodinâmica é dado pela equação (3.3) com a distribuição de probabilidade dada pela equação (3.24), observa-se que se deve realizar uma soma sobre todos os estados acessíveis ao sistema. A idéia básica do método de Monte Carlo é aproximar a soma sobre todas essas configurações por uma soma sobre um conjunto de  $M$  configurações aleatoriamente escolhidas. Portanto, o valor esperado dessa grandeza termodinâmica será

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M A_i e^{-\beta U_i}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U_i}}. \quad (3.31)$$

Se o conjunto de configurações for escolhido de acordo com uma distribuição de probabilidades  $P_i$ , podemos escrever

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M A_i P_i^{-1} e^{-\beta U_i}}{\sum_{i=1}^M P_i^{-1} e^{-\beta U_i}}. \quad (3.32)$$

Uma escolha natural é usar a distribuição definida pela equação (3.24), assim sendo

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M A_i}{M}. \quad (3.33)$$

a média termodinâmica se reduz a uma média aritmética.

### 3.4.1 Cadeia de Markov

O conceito de cadeias markovianas tem papel central em simulações por Monte Carlo, pois a média desejada pode ser realizada sobre uma cadeia deste tipo. Seja um processo estocástico discreto em tempos  $t_1, t_2, t_3 \dots$ , cujo estados possíveis para o sistema são  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , e o estado em que se encontra no tempo  $t_j$  é denominado de  $X_{t_j}$ . Considere a probabilidade condicional  $P(X_{t_n} = B_{i_n} | X_{t_{n-1}} = B_{i_{n-1}}, X_{t_{n-2}} = B_{i_{n-2}}, \dots)$  de que no tempo  $t_n$  o sistema esteja no estado  $B_{i_n}$ , ou seja,  $X_{t_n} = B_{i_n}$ , sendo que no tempo  $t_{n-1}$  valia que  $X_{t_{n-1}} = B_{i_{n-1}}$  e assim por diante. Em um processo markoviano essa probabilidade condicional depende somente do estado anterior, ou seja  $P(X_{t_n} = B_{i_n} | X_{t_{n-1}} = B_{i_{n-1}})$  [22]. A sequência de estados  $X_t$  é uma cadeia de Markov e a probabilidade definida acima é a probabilidade de transição entre os estados  $B_{i_{n-1}}$  e  $B_{i_n}$

$$W_{i,j} = W(B_j \rightarrow B_i) = P(X_{t_n} = B_i | X_{t_{n-1}} = B_j). \quad (3.34)$$

As probabilidades de transição requerem que  $W_{i,j} \geq 0$  e  $\sum_j W_{i,j} = 1$ .

### Equação mestra

Podemos construir, recursivamente, a probabilidade total  $P(X_{t_n} = B_j)$  do sistema estar no estado  $B_j$  no tempo  $T_n$ , sendo

$$P(X_{t_n} = B_j) = P(X_{t_n} = B_j | X_{t_{n-1}} = B_i) P(X_{t_{n-1}} = S_i) = W_{i,j} P(X_{t_{n-1}} = B_i). \quad (3.35)$$

A equação mestra define a mudança dessa probabilidade com o tempo  $t$  (tratando o tempo como variável contínua e escrevendo  $P(X_{t_n} = B_j) = P(B_j, t_n)$ ).

$$\frac{dP(B_j, t)}{dt} = \sum_i W_{j,i} P(B_j, t) - \sum_i W_{i,j} P(B_i, t). \quad (3.36)$$

Como as probabilidades entre os eventos  $B_j \rightarrow B_{i_1}, B_j \rightarrow B_{i_2}, B_j \rightarrow B_{i_3}, \dots$ , são mutuamente excludentes, temos que

$$P(B_j, t) = \sum_i W_{i,j} P(B_i, t). \quad (3.37)$$

A probabilidade de no tempo  $t$  o sistema estar no estado  $B_j$  é a soma das probabilidades de transição de todos os estados para  $B_j$ .

Quando em equilíbrio, as taxas em que o sistema realiza transições para o estado  $j$  e fora dele devem ser iguais, ou seja,

$$\sum_i W_{j,i} P_{eq}(B_j) = \sum_i W_{i,j} P_{eq}(B_i). \quad (3.38)$$

Portanto,  $\frac{dP_{eq}(B_j, t)}{dt} = 0$  e  $W_{j,i} P_{eq}(B_j) = W_{i,j} P_{eq}(B_i)$ , relação conhecida como *balanço detalhado*

Como a probabilidade do  $j$ -ésimo estado ocorrer, no equilíbrio, é dado pela equação (3.24), tem-se do balanço detalhado que

$$\frac{W_{i,j}}{W_{j,i}} = \frac{P_{eq}(B_j)}{P_{eq}(B_i)} = e^{-\beta(U_j - U_i)}. \quad (3.39)$$

### 3.4.2 Algoritmo de Metropolis

Qualquer taxa de transição que satisfaça o balanço detalhado pode ser utilizada em uma simulação de Monte Carlo. De acordo com prescrição de Metropolis [23]

$$W_{j,i} = \begin{cases} e^{-\beta(U_i-U_j)} & \text{se } \Delta U > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta U < 0 \end{cases} \quad (3.40)$$

onde  $\Delta U = U_i - U_j$ . Como  $W_{j,i}$  é uma grandeza diferente de zero para todos estados  $B_i$  e  $B_j$ , a condição de ergodicidade é obedecida. A forma que o algoritmo pode ser implementado é dado pelo fluxograma na Figura (3.1)

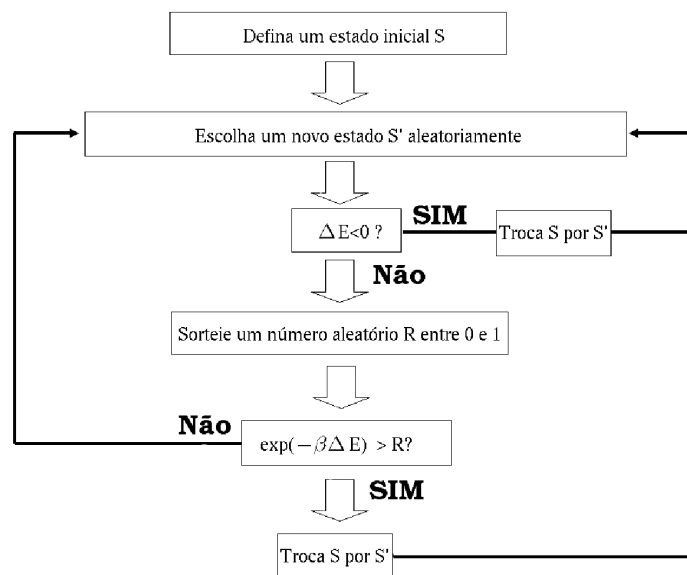


Figura 3.1: Fluxograma do algoritmo de Metropolis

Em sistemas de spins, deve-se determinar o tipo de rede e as condições de contorno usadas na simulação, condições de contorno periódicas são comuns. As configurações iniciais usuais são aquelas com os spins completamente ordenados ou desordenados. Um novo estado resulta da mudança do valor do spin[24].

### 3.4.3 Quantidades Termodinâmicas

As quantidades termodinâmicas de interesse em um modelo de spins são a energia interna, a magnetização, o calor específico e a susceptibilidade magnética. A magnetização, assim como a energia interna, no limite termodinâmico, são aproximadamente iguais aos seus valores

esperados. Portanto

$$E \approx \langle U \rangle \quad (3.41)$$

e

$$M \approx \langle M \rangle. \quad (3.42)$$

O calor específico é dado pela eq. (2.21). Como a função de partição, eq. (3.25), conecta-se à termodinâmica através da eq. (3.30) temos, portanto,  $C_H = T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (k_B T \ln(Z))$ , ou seja,

$$C_H = k_B T \left[ 2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} - T \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right)^2 + T \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right], \quad (3.43)$$

como  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , temos que,  $\frac{\partial Z}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial Z}{\partial \beta}$  e  $\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = -k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -k_B \beta \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$ , ou seja,  $\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = 2k_B^2 \beta^2 \frac{\partial Z}{\partial \beta} + k_B^2 \beta^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$ , substituindo essas relações na equação acima, temos

$$C_H = k_B \beta^2 \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]. \quad (3.44)$$

Olhando para a função de partição, vemos que

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta U_i) = \sum_i -U_i \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad (3.45)$$

pela definição do valor esperado eq (3.3) aliado com a distribuição de probabilidade dada pela eq (3.24), vemos que

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\langle U \rangle. \quad (3.46)$$

Da mesma forma,

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum_i U_i^2 \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} = \langle U^2 \rangle. \quad (3.47)$$

Assim sendo

$$C_H = k_B \beta^2 (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2). \quad (3.48)$$

Algebra similar leva a

$$\chi_T = \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2). \quad (3.49)$$

Dessa forma, vemos que todas as grandezas de interesse são obtidas por valores médios.

### 3.4.4 Efeito de Tamanho Finito

Como visto no Capítulo 2 as transições de fase de segunda ordem são caracterizadas por comportamentos singulares dos parâmetros termodinâmicos. Próximo a essas singularidades o sistema se encontra altamente correlacionado, de forma que, o único tamanho característico importante é o comprimento de correlação  $\xi$  do parâmetro de ordem [25, 26].

Em simulações computacionais a ordem de grandeza do sistema é entre  $10^2$  a  $10^7$  partículas, enquanto em um sistema real é de aproximadamente  $10^{23}$ . Em sistemas finitos  $\xi$  será limitado pela dimensão linear do sistema  $L$ . Portanto, quando  $L \ll \xi$  as correlações de grande alcance serão excluídas, dessa forma, a singularidade desaparecerá e o ponto crítico é deslocado.

Dessa forma, devemos descrever como fenômenos coletivos de larga escala se manifestam em pequenas amostras, neste intuito, foi desenvolvida a teoria de escala, cujas ideias centrais são desenvolvidas a seguir.

#### Teoria de Escala

Vamos supor que a energia livre seja dada pela soma de uma parte singular e outra não singular [17],

$$g(t, H) = g_s(t, H) + g_{ns}(t, H), \quad (3.50)$$

onde  $t$  é a temperatura reduzida. A hipótese de *escala* ou de *homogeneidade* consiste em supor que  $g_s$  seja uma função *homogêna generalizada* [15] das variáveis  $t$  e  $H$ . Próximo a transição a parte singular domina sobre a não-singular, contudo,

$$g_s(t, H) = \lambda g_s(\lambda^a t, \lambda^b H), \quad (3.51)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $a$  e  $b$  são dois expoentes bem definidos. A arbitrariedade de  $\lambda$  nos permite fazer a escolha particular de  $\lambda^a t = 1$ , ou seja,  $\lambda = t^{-1/a}$ . Então, podemos escrever

$$g_s(t, H) = t^{-1/a} g_s(1, t^{-b/a} H) = t^{-1/a} F(t^{-b/a} H). \quad (3.52)$$

Supondo que a função  $F(x)$  seja bem-comportada, a partir da forma diferencial da energia livre Gibbs magnética e suas derivadas, vemos que

$$s(t, H) = - \left( \frac{\partial g_s}{\partial T} \right) = - \frac{1}{T_c} \left\{ - \frac{1}{a} t^{-(\frac{1}{a}+1)} F(t^{-b/a} H) - \frac{b}{a} t^{-(\frac{1}{a}+\frac{b}{a}+1)} H F'_T(1, t^{-b/a} H) \right\}, \quad (3.53)$$

onde  $F'_T$  indica que a derivada foi calculada em relação a  $T$ . Como o calor específico é dado por (2.20), temos que

$$C_H = -\frac{1}{T_c^2} \left\{ \frac{1}{a} \left( \frac{1}{a} + 1 \right) t^{-\left(\frac{1}{a}+2\right)} F(t^{-b/a}H) + \frac{b}{a} \left( \frac{1}{a} + \frac{b}{a} + 1 \right) t^{-\left(\frac{1}{a}+\frac{b}{a}+2\right)} H F'_T(t^{-b/a}H), \right. \\ \left. + \left( \frac{b}{a} \right)^2 t^{-\left(\frac{1}{a}+2\frac{b}{a}+1\right)} H^2 F''_T(t^{-b/a}H) \right\}. \quad (3.54)$$

Além disso

$$m(t, H) = - \left( \frac{\partial g_s}{\partial H} \right) = -t^{-\left(\frac{1}{a}+\frac{b}{a}\right)} F'_H(t^{-b/a}H), \quad (3.55)$$

onde  $F'_H$  indica que a derivada foi calculada em relação a  $H$ . Como a susceptibilidade é dada por (2.22)

$$\chi = t^{-\left(\frac{1}{a}+2\frac{b}{a}\right)} F''_H(t^{-b/a}H). \quad (3.56)$$

A campo nulo, temos

$$C_H = \frac{1}{aT_c^2} \left( \frac{1}{a} + 1 \right) t^{-\left(\frac{1}{a}+2\right)} F(0) = t^{-\left(\frac{1}{a}+2\right)} C_0, \quad (3.57)$$

comparando com as definições dos expoentes críticos na Tabela 2.2, vemos que

$$\alpha = 2 + \frac{1}{a}. \quad (3.58)$$

Da mesma forma, para a magnetização

$$m(t, 0) = -t^{-\left(\frac{1}{a}+\frac{b}{a}\right)} F'_H(0) = t^{-\left(\frac{1}{a}+\frac{b}{a}\right)} M_0, \quad (3.59)$$

portanto

$$\beta = -\frac{1}{a} - \frac{b}{a}, \quad (3.60)$$

finalmente, para a susceptibilidade, temos

$$\chi = -t^{-\left(\frac{1}{a}+2\frac{b}{a}\right)} F''_H(0) = t^{-\left(\frac{1}{a}+2\frac{b}{a}\right)} \chi_0, \quad (3.61)$$

com

$$\gamma = 2\frac{b}{a} + \frac{1}{a}, \quad (3.62)$$

das relações obtidas dos coeficientes críticos acima, temos que

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (3.63)$$

Devido ao sistema ser finito o comprimento de correlação, na região crítica, será da ordem do tamanho da rede  $\xi \sim L$ . Como  $\xi$  escala na forma dada pela equação (2.35), temos que

$$t \sim L^{-1/\nu}. \quad (3.64)$$

Assim sendo, temos que

$$C_H = L^{\alpha/\nu} C_0; \quad (3.65)$$

$$m(t, 0) = L^{-\beta/\nu} M_0; \quad (3.66)$$

e

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \chi_0. \quad (3.67)$$

Para a transição de primeira ordem foi mostrado que os parâmetros termodinâmicos escalam com  $L^d$ , onde  $d$  é a dimensão do sistema[18]. Para a temperatura crítica

$$T_c(L) = T_c + \lambda L^{-d}, \quad (3.68)$$

para o calor específico

$$C_H = C_0 L^d, \quad (3.69)$$

para a susceptibilidade

$$\chi = \chi_0 L^d. \quad (3.70)$$

Em suma, as relações de interesse para este trabalho são ilustradas na tabela abaixo.

Tabela 3.1: Expoentes críticos para sistemas finitos

parâmetro	primeira ordem	segunda ordem
$t \equiv 1 - \frac{T}{T_c}$	$L^{-d}$	$L^{1/\nu}$
$C_H$	$L^d$	$L^{\alpha/\nu}$
$\chi_T$	$L^d$	$L^{\gamma/\nu}$

Dessa forma, podemos inferir a temperatura crítica e os expoentes críticos do modelo proposto, e então, gerar o diagrama de fase, que é o objetivo deste trabalho. O desenvolvimento deste processo está detalhado no próximo capítulo.

### 3.4.5 Cumulante de Binder

Outra forma de se obter o valor para a temperatura crítica é por meio do quarto cumulante de Binder, definido a seguir[26]

$$U_4 = \frac{3 \langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle^2 - \langle (m - \langle m \rangle)^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}. \quad (3.71)$$

Expandindo a equação acima

$$U_4 = \frac{-[\langle m^4 \rangle - 3 \langle m^2 \rangle^2 - 4 \langle m \rangle \langle m^3 \rangle + 12 \langle m^2 \rangle \langle m \rangle^2 - 6 \langle m \rangle^4]}{3 \langle m^2 \rangle^2}. \quad (3.72)$$

Para um sistema em que os momentos ímpares são nulos, o cumulante tem a seguinte expressão

$$U_4 = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}. \quad (3.73)$$

Em uma transição de segunda ordem, no limite  $L \rightarrow \infty$ , temos que  $U_4 \rightarrow 0$  para  $T > T_c$  e  $U_4 \rightarrow 2/3$  para  $T < T_c$ . No entanto, em  $T = T_c$  o cumulante tende para um ponto fixo  $U^*$ . Portanto, em um gráfico de  $U_4$  em função da temperatura, para diferentes tamanhos de rede, as curvas devem ter a interseção  $U^*$  em  $T = T_c$ . Utiliza-se desse fato para estimar o valor da temperatura crítica.

## 4 *Simulação do Antiferromagneto*

Nosso interesse é obter o diagrama de fase do modelo tri-dimensional, clássico, de Heisenberg na presença de uma anisotropia de sítio e um campo magnético. O hamiltoniano que descreve o modelo é:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B H \sum_i S_i^z. \quad (4.1)$$

O problema será tratado usando-se a técnica numérica de simulação de Monte Carlo.

### 4.1 **Comportamento Esperado**

Olhando para a competição entre os termos do hamiltoniano, eq.(4.1), podemos prever qualitativamente o comportamento do sistema. Para  $D = 0$  e  $H = 0$ , devido a completa simetria espacial, temos o estado fundamental antiferromagnético infinitamente degenerado, ou seja, a magnetização de sub-rede  $m_s$  pode estar em qualquer direção, veja Figura 4.1 (a). Aumentando a temperatura ocorre uma transição de fase de segunda ordem para um estado paramagnético. Essa transição é descrita pela classe de universalidade de Heisenberg-3D.

Para  $D \neq 0$ , neste trabalho estamos interessados em  $D > 0$ , a simetria é quebrada e o sistema toma uma direção preferencial, neste caso a direção  $\hat{z}$ . Assim sendo, temos somente duas degenerescências do estado fundamental, magnetização de subrede na direção  $\hat{z}$  positiva ( $+m_s^z$ ) ou negativa ( $-m_s^z$ ), veja Figura 4.1 (b). Da mesma forma que antes, aumentando a temperatura ocorre uma transição de segunda ordem para um estado paramagnético descrita pela classe de universalidade Ising.

Aplicando um campo magnético na direção de magnetização fácil, i.e.  $H \neq 0$ , ocorrerá uma transição de fase de primeira ordem para um estado "spin-flop", i.e. magnetização de subrede no plano  $m_{xy}$ . Isso se deve ao fato de que o campo magnético tende a alinhar todos os spins no mesmo sentido, veja Figura 4.1 (c), no entanto, o termo de troca não favorece este alinhamento;

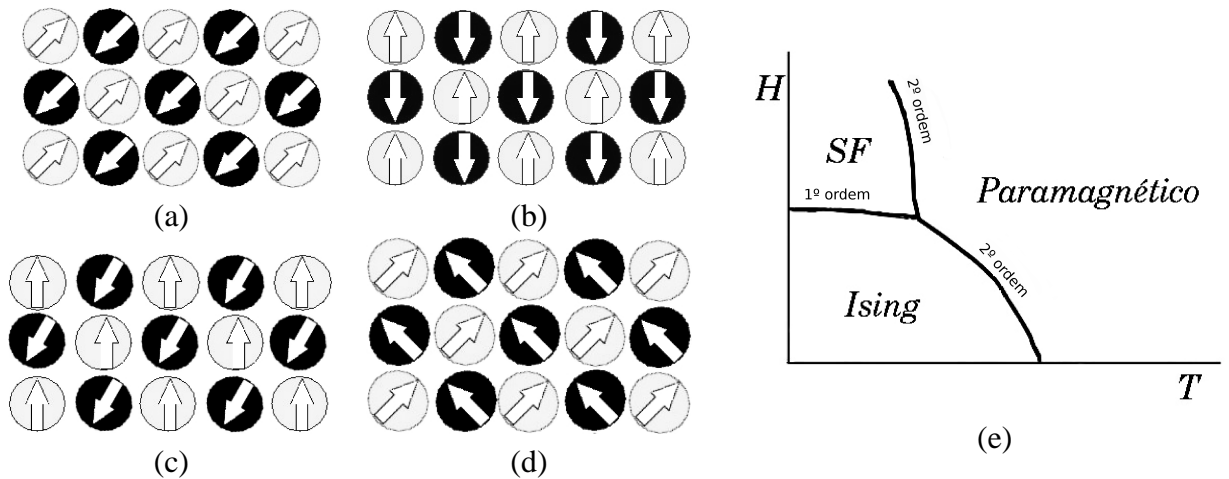


Figura 4.1: Em (a)  $D = 0$  e  $H = 0$ , em (b)  $D > 0$  e  $H = 0$ , em (c)  $D > 0$  e  $H > 0$ , em (d)  $D > 0$  e  $H > 0$ , em (e) o diagrama previsto

assim sendo, a magnetização no plano  $xy$  será energeticamente favorecida, veja Figura 4.1 (d). Uma transição de segunda ordem do estado spin-flop para o paramagnético, com aumento de temperatura, também deve ser observado.

Dessa forma, podemos afirmar que a Figura 4.1 (e) mostra qualitativamente o diagrama de fases do sistema.

## 4.2 Detalhes da Simulação

A técnica que usaremos será o algoritmo de Metropolis. Este foi implementado considerando-se uma rede cúbica, cujo parâmetro de rede  $a$  foi definido como sendo unitário, i.e.  $a = 1$ . Na Figura 4.2 (a) temos ilustrado essa rede, com destaque para os primeiros vizinhos de um sítio do volume. A rede tem dimensões de  $L \times L \times L$ , em nosso trabalho usamos  $L=4,6,8,16$  e  $32$ . Para os sítios das bordas, usamos condições de contorno periódicas (ver Figura 4.2 (b)).

Por definição, um passo de Monte Carlo é computado ao se percorrer a rede inteira sequencialmente. Cada passo é visto como sendo uma configuração escolhida, entre todos os possíveis estados acessíveis ao sistema, conforme discutido na seção 3.4. Portanto, para se obter os valores esperados dos parâmetros termodinâmicas, através da eq. (3.33), se faz necessário um conjunto grande de configurações. Neste trabalho as simulações foram realizadas utilizando  $10^5$  configurações, em redes pequenas e longe da região crítica, e  $10^6$  nos demais casos.

Devemos descartar um número  $\Delta n$  de passos iniciais de Monte Carlo para que o sistema entre em equilíbrio[24]. Usualmente, define-se este valor através do comportamento das quan-

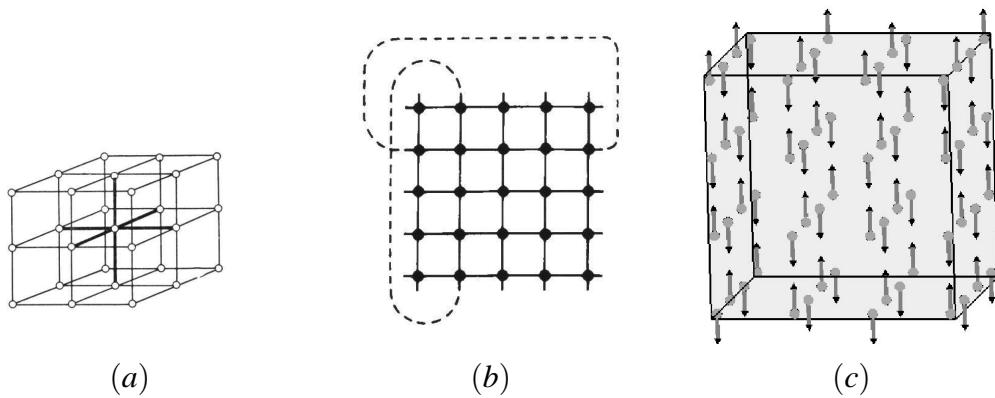


Figura 4.2: (a) Rede cúbica[15]. (b) Condição de contorno periódica[22]. (c) Estado fundamental sem campo aplicado.

tidades termodinâmicas de interesse em função do número de passos de Monte Carlo. Estima-se  $\Delta n$  no momento em que essas quantidades começam a flutuar em torno de um valor médio. No gráfico abaixo ilustramos este comportamento para a energia por spin em uma rede de tamanho linear  $L = 8$ , campo aplicado  $H = 3.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$  e temperatura  $T = 1.45 \frac{JS^2}{k_B}$ . Para efeito de comparação, calculamos a energia a partir de duas configurações iniciais, completamente aleatório e no estado fundamental sem campo aplicado, ver Figura 4.2 (c).

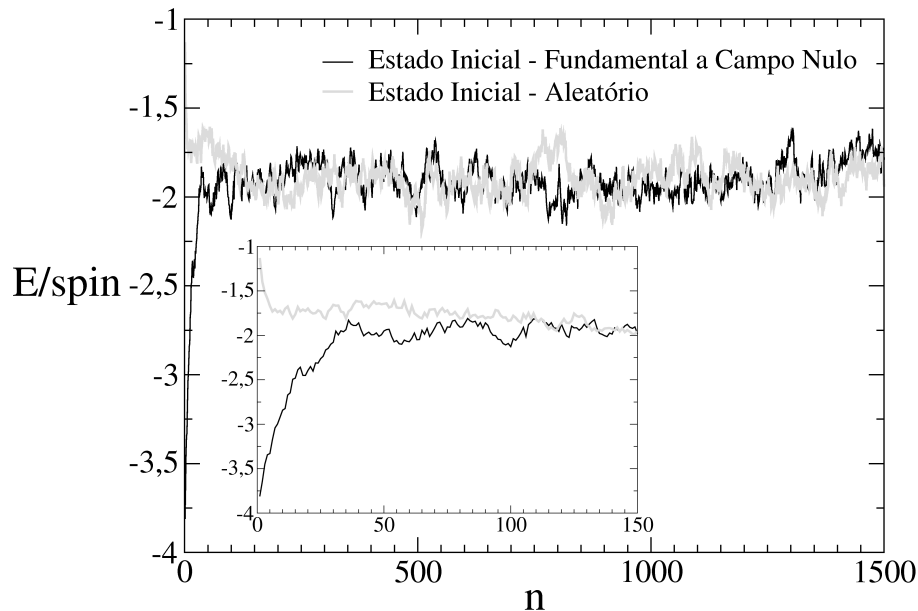


Figura 4.3: Energia por spin em função do número de passos de Monte Carlo.

Podemos inferir, deste gráfico, que o sistema estará termalizado com  $\Delta n \sim 10^3$  passos de Monte Carlo, para ambos casos. Como em nosso sistema conhecemos o estado fundamental a campo nulo, Figura 4.2 (c), podemos definir essa como a condição inicial para a primeira temperatura. Para as demais temperaturas a configuração inicial foi a última configuração obtida da temperatura anterior. No entanto, usamos um valor padrão de  $\Delta n = 100L^2$  para todos os

casos, esse sendo um valor bem maior que o encontrado, garantimos assim a termalização.

Utilizando a pseudo-linguagem de programação *Portugol*[27], a seguir, temos o refinamento sucessivo do programa, com as considerações discutidas acima. Implementação em Fortran 90 se encontra anexada ao final da dissertação.

```
inicio Simulação
  "defina as variáveis e inicialize-as"
  "defina configuração inicial"
  enquanto temperatura < temperatura final, faça
    "Termalize o sistema"
    para i = 1 até numero de passos de monte carlo, passo 1, faça
      "Monte Carlo sequencial"
      "imprima configuração"
    fim para
    temperatura = temperatura + variação de temperatura
  fim enquanto
fim Simulação
```

As sequências "defina as variáveis e inicialize-as" e "Defina configuração inicial" não vão ser refinadas, pois, são de pouco interesse e facilmente implemetáveis, ver Apêndice A. Em "imprima configuração" escrevemos em arquivo a saída da simulação, que será discutida adiante.

Considerando a discussão acima sobre termalização do sistema, a sequência "Termalize o sistema", pode ser implementada como:

```
para i = 1 até número de passos de termalização, passo 1, faça
  "Monte Carlo sequencial"
fim para
"Calcule a energia"
```

Onde, número de passos de termalização =  $\Delta n$ .

A sequência "Monte Carlo sequencial", foi implementada segundo o algoritmo de Metropolis, ver Figura 3.1, da forma a seguir

```

para j = 1 até L*L*L, passo 1, faça
  "mude o spin do sitio j"
  "calcule a variação da energia (deltaE)"
  se (deltaE < zero)
    "aceita a troca"
  senão
    "sorteie um número aleatório R entre 0 e 1"
    se (exp(-deltaE/temperatura) > R)
      "aceita a troca"
    senão
      "não aceita a troca"
  fim se
fim se
fim para

```

A energia, e conseqüentemente a variação dela, são calculadas a partir do hamiltoniano que descreve o sistema, eq. (4.1), neste trabalho usamos  $\frac{D}{J} = 1$ . Temos neste hamiltoniano somas sobre primeiros vizinhos. Para facilitar este cálculo, tabelamos a posição desses vizinhos. Com intuito de reduzir o tamanho dos arquivos de saída da simulação optamos por retornar, ao inves da configuração do sistema, a energia interna e as componentes da magnetização de sub-rede, essas sendo obtidas pela relação

$$M_{\varepsilon} = \sum_{j=1}^{L^d} S_{\varepsilon}^{\{1\}}(j) - \sum_{j=1}^{L^d} S_{\varepsilon}^{\{2\}}(j), \quad (4.2)$$

onde  $\varepsilon = x, y, z$  e o sobrescrito de  $S^{\{i\}}$  significa spin da subrede  $i$ , conforme esquema da Figura 4.4.

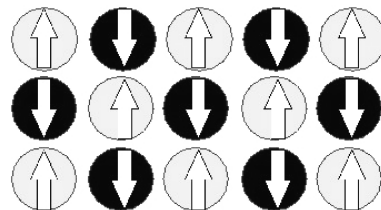


Figura 4.4: Esquema de subredes. A subrede clara é a  $\{1\}$  e a escura a  $\{2\}$

No modelo de Heisenberg clássico os spins são aproximados por vetores unitários, em coordenadas esféricas

$$S_x = S \cos(\theta) \cos(\phi) = \cos(\theta) \sin(\phi),$$

$$S_y = S \sin(\theta) \sin(\phi) = \sin(\theta) \sin(\phi),$$

$$S_z = S \cos(\theta) = \cos(\theta).$$

Para implementar o algoritmo sorteamos um valor[28] entre -1 e 1 para  $S_z$  e entre 0 e  $2\pi$  para  $\theta$ . Observando que  $\sin(\phi) = \sqrt{(1 - S_z^2)}$ , implica que,  $S_x = \sqrt{(1 - S_z^2)} \cos(\theta)$  e  $S_y = \sqrt{(1 - S_z^2)} \sin(\theta)$ . A sequência "mude o spin do sitio j" é a implementação desses passos em variáveis auxiliares para as componentes de spin, ou seja,

```
sz_aux = sorteie numero aleatorio
teta = sorteie numero aleatorio
seno_phi = raiz quadrada de (1 - sz_aux*sz_aux)
sx_aux = seno_phi*cos(teta)
sy_aux = seno_phi*sen(teta)
```

Vale ressaltar que essas variáveis auxiliares para os spins entrarão no cálculo da variação de energia ( $\Delta E$ ). A sequência "aceita a troca" atribui as componentes do spin  $j$  às variáveis auxiliares citadas anteriormente. Ou seja,

```
sz(j) = sz_aux
sx(j) = sx_aux
sy(j) = sy_aux
```

Assim sendo, temos a base de dados necessária para o cálculo das quantidades termodinâmicas de interesse, que serão discutidas a seguir.

### 4.2.1 Cálculo de Valores Médios e Desvios

O algoritmo de Metropolis, por construção, permite avaliar as médias termodinâmicas através da eq. (3.33). Onde, o valor  $A_i$  é a medida de  $A$  na configuração do  $i$ -ésimo passo de Monte Carlo. Necessitamos calcular  $\langle U \rangle$ ,  $\langle U^2 \rangle$ ,  $\langle M \rangle$  e  $\langle M^2 \rangle$ .

Como o hamiltoniano que descreve o sistema apresenta simetria no plano  $xy$ , vamos olhar para a magnetização na direção  $M_z$  e para a magnetização no plano, definida pela equação

$$M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}, \quad (4.3)$$

relembrando que essas componentes são dadas pela eq. 4.2.

No caso do cálculo do calor específico, eq. (3.48), e da susceptibilidade magnética, eq. (3.49), dividimos a saída da simulação em feixes ou sub-conjuntos. Um feixe sendo definido como uma fração do número total de passos de Monte Carlo. Neste trabalho usamos 20 feixes. Ou seja, no caso em que fizemos  $10^6$  passos de Monte Carlo, cada feixe terá  $5 \times 10^4$  configurações. Assim sendo, as médias necessárias são obtidas considerando-se somente as configurações no feixe. Dessa forma, um valor para o calor específico e para a susceptibilidade em cada feixe é avaliado. Uma média dos valores dos feixes, junto com um desvio associado, eq.(3.8), é o valor dessas grandezas atribuído ao sistema. Para efeito comparativo, todas as grandezas serão relativas ao tamanho da rede, ou seja, divididas por  $L^3$ .

Como trabalhamos com números pseudo-aleatórios temos uma correlação entre os estados obtidos. Para se minimizar o efeito dessa correlação, embaralhamos os dados antes de dividi-los em feixes.

Em geral, os resultados obtidos podem ser agrupados em 3 comportamentos distintos, como veremos a seguir. Pontos em gráficos em que o desvio da medida é menor que o tamanho do ponto terão as barras de erro omitidas.

### 4.2.2 Efeito de Tamanho Finito e Expoentes Críticos

Como as singularidades que caracterizam as transições de fase são observadas somente em sistemas infinitos, vamos utilizar as técnicas de teoria de escala para podermos inferir a existência de alguma transição no modelo estudado.

Abaixo reescrevemos o comportamento das quantidades termodinâmicas, para uma transição de segunda ordem para sistemas finitos

$$\begin{aligned} T'_c(L) &= T_c + \lambda L^{-\frac{1}{\nu}}, \\ c_H(L) &= c_0 L^{\frac{\alpha}{\nu}}, \\ \chi(L) &= \chi_0 L^{\frac{\gamma}{\nu}}. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Os expoentes obedecem as seguintes relações de hiperescala

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2, \\ \alpha &= 2 - d\nu, \\ \gamma &= (2 - \eta)\nu. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Na seção anterior apresentamos os valores dos picos para o calor específico e para susceptibilidade magnética. Para se obter os expoentes críticos associados plota-se o logaritmo desses máximos em função do logaritmo do tamanho linear da rede, das relações de escala vemos que tal operação leva a

$$\begin{aligned}\log c_H(L) &= \log c_0 + \frac{\alpha}{\nu} \log L, \\ \log \chi(L) &= \log \chi_0 + \frac{\gamma}{\nu} \log L.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Assim sendo, ajusta-se retas a estes gráficos. Seja as inclinações das retas ajustadas:  $m_1$  do gráfico dos máximos do calor específico e  $m_2$  dos máximos da susceptibilidade magnética. Das equações acima, inferimos que,  $m_1 = \frac{\alpha}{\nu}$  e  $m_2 = \frac{\gamma}{\nu}$ .

Da segunda relação de hiperescala temos que,

$$\nu = \frac{2}{m_1 + d}, \quad (4.7)$$

assim sendo,

$$\alpha = \frac{2m_1}{m_1 + d} \quad e \quad \gamma = \frac{2m_2}{m_1 + d}. \quad (4.8)$$

Da terceira e primeira relações de hiperescala apresentadas, vemos que

$$\begin{aligned}\eta &= 2 - m_2, \\ \beta &= \frac{d - m_2}{d + m_1},\end{aligned}\quad (4.9)$$

respectivamente. Para se obter a temperatura crítica fazemos  $L \rightarrow \infty$  no gráfico de  $T'_c(L) \times L^{-\frac{1}{\nu}}$ , onde  $\nu$  é dado pela eq. (4.7).

No caso de uma transição de primeira ordem, temos que:

$$\begin{aligned}T'_c(L) &= T_c + \lambda L^{-d}, \\ c_H(L) &= c_0 L^d, \\ \chi(L) &= \chi_0 L^d.\end{aligned}$$

Assim sendo, também a título de ilustração, vamos mostrar os gráficos de  $\log c_{H,max} \times \log L$ ,  $\log \chi_{max} \times \log L$  e  $T'_c(L) \times L^{-\frac{1}{\nu}}$ , dos casos ilustrados em cada regime.

## 4.3 Resultados

### Regime I

Este regime é definido para campos aplicados menores que  $4.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$ . Ilustramos o comportamento padrão com um caso particular cujo campo aplicado é  $H = 1.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$ . Na Figura 4.5 mostramos a energia por spin como função da temperatura para diversos tamanho de rede. Observa-se um máximo no calor específico por spin, ver Figura 4.6. Um pico também se apresenta na susceptibilidade magnética por spin na direção  $z$ , ver Figura 4.8. Quanto maior o valor da dimensão linear  $L$  maiores são os valores dos máximos destes picos. Também se observa um deslocamento deles, quanto maior a rede maior a temperatura em que eles se apresentam. Os valores desses máximos, para este caso, são dados na Tabela 4.1.

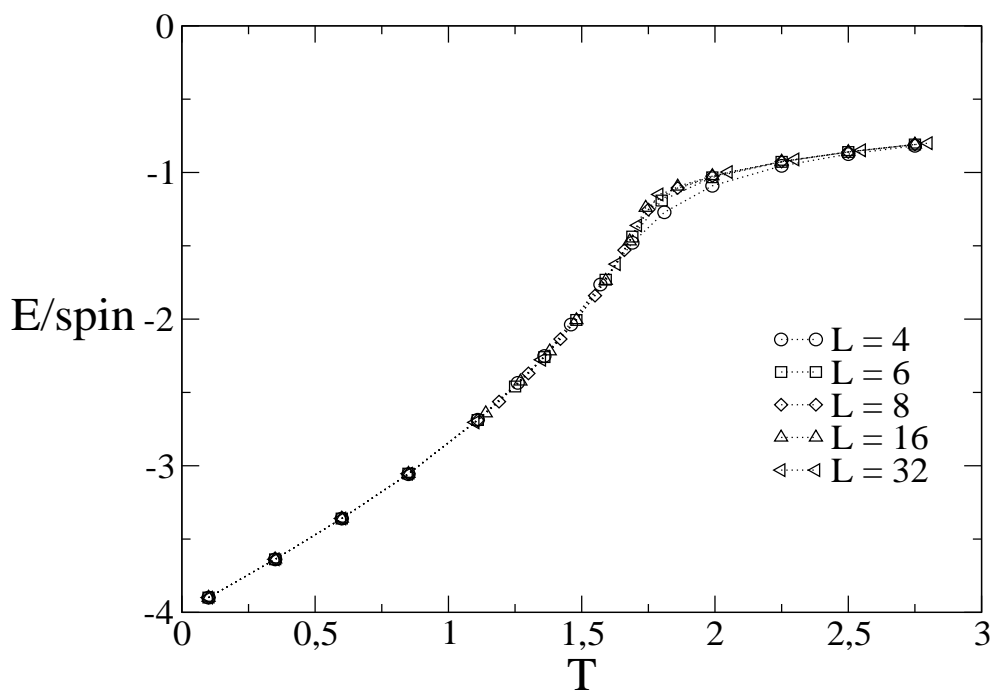


Figura 4.5: Energia interna por spin.

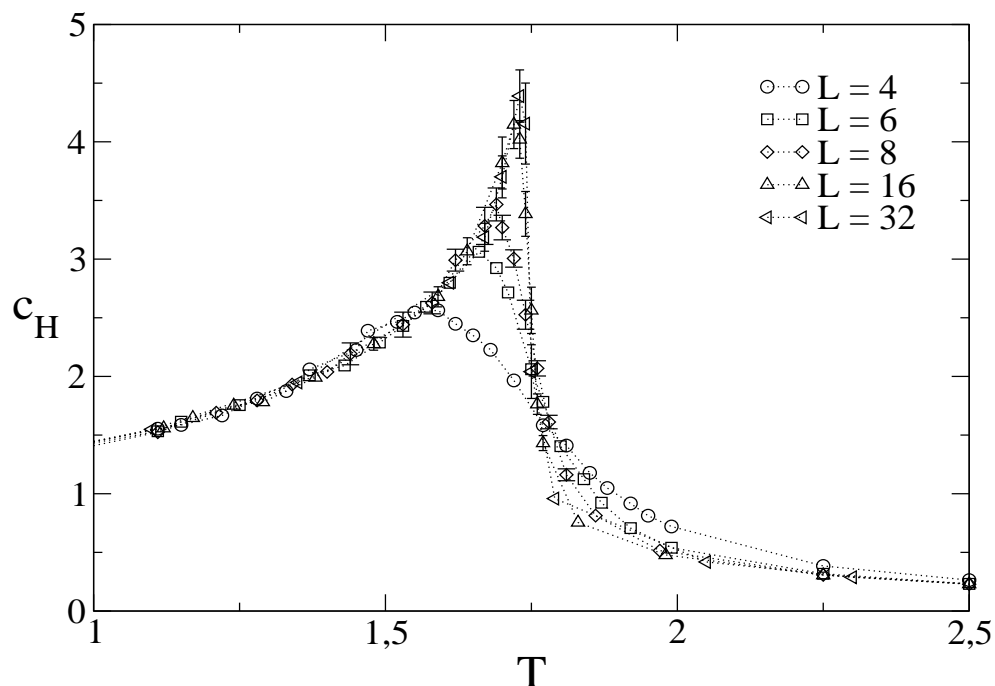


Figura 4.6: Calor específico por spin.

A magnetização de sub-rede por spin na direção  $z$ , Figura 4.7, tem um valor não nulo para temperaturas menores que a do pico. Acima dessa temperatura apresenta um valor muito baixo, quanto maior a rede mais próxima de zero. Essa transição se faz de forma abrupta, porém contínua. A magnetização no plano é próxima de zero para todas as temperaturas. Os gráficos levam a crer em um estado fundamental com os spins alinhados no eixo  $z$ , indicando uma fase do tipo Ising. E acima da temperatura do pico um desordenamento nos spins, indicando uma fase paramagnética.

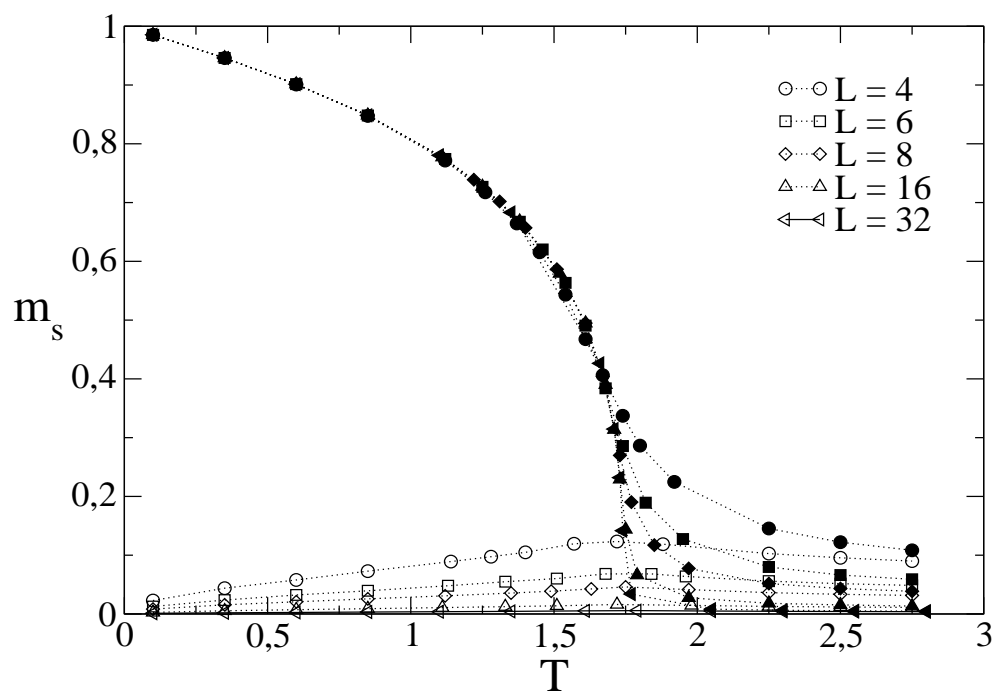


Figura 4.7: Magnetização de sub-rede por spin, símbolo cheio direção  $z$ , símbolo vazio plano  $xy$ .

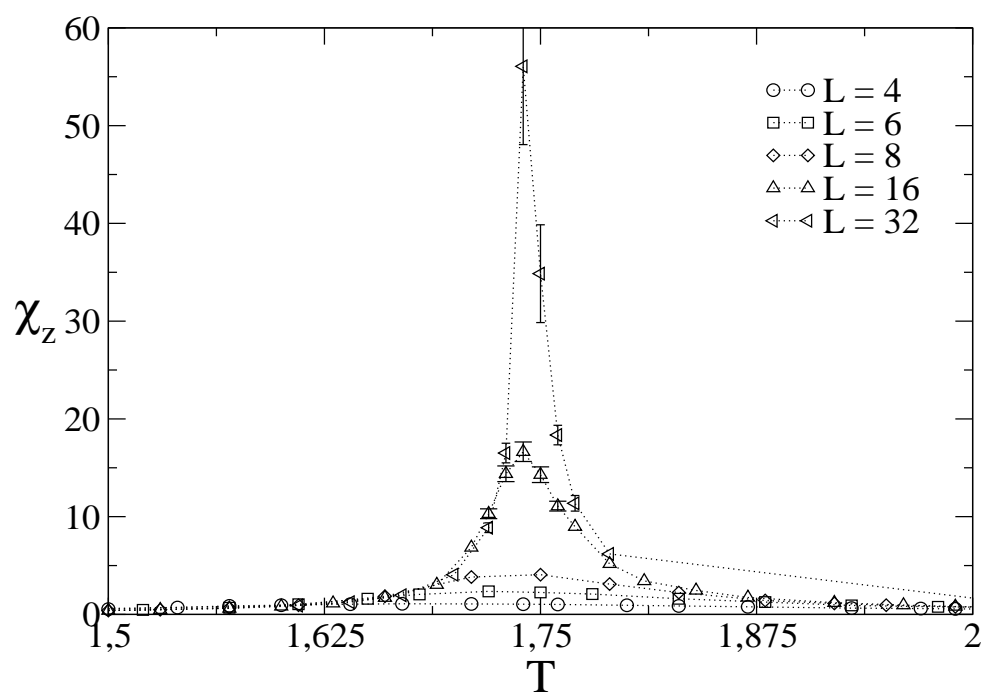


Figura 4.8: Susceptibilidade magnética por spin.

Tabela 4.1: Valores máximos do calor específico e da susceptibilidade magnética para todos os tamanhos de rede, no caso em que  $H = 1.00 \frac{J S^2}{\mu_B}$ .

L	$c_H \times T$		$\chi_z \times T$	
	$T'_c$	$c_{H,max}$	$T'_c$	$\chi_{z,max}$
4	$1.57 \pm 0.03$	$2.53 \pm 0.08$	$1.70 \pm 0.03$	$1.11 \pm 0.03$
6	$1.65 \pm 0.02$	$3.0 \pm 0.1$	$1.72 \pm 0.02$	$2.4 \pm 0.1$
8	$1.69 \pm 0.01$	$3.5 \pm 0.1$	$1.74 \pm 0.01$	$4.3 \pm 0.2$
16	$1.721 \pm 0.005$	$4.2 \pm 0.2$	$1.740 \pm 0.005$	$17 \pm 1$
32	$1.730 \pm 0.005$	$4.4 \pm 0.2$	$1.740 \pm 0.001$	$56 \pm 8$

Com  $T'_c(L)$ ,  $c_{H,max}$  e  $\chi_{max}$  (Tabela 4.1) plotamos os gráficos de  $\log c_{H,max} \times \log L$  e de  $\log \chi_{z,max} \times \log L$  (Figura 4.9 (a)) Observa-se que são retas de inclinações  $m_1 = 0,27 \pm 0,05$  e  $m_2 = 1.91 \pm 0,03$  respectivamente. Pelas relações (4.7), (4.8) e (4.9), obtivemos os expoentes citados na Tabela (4.3).

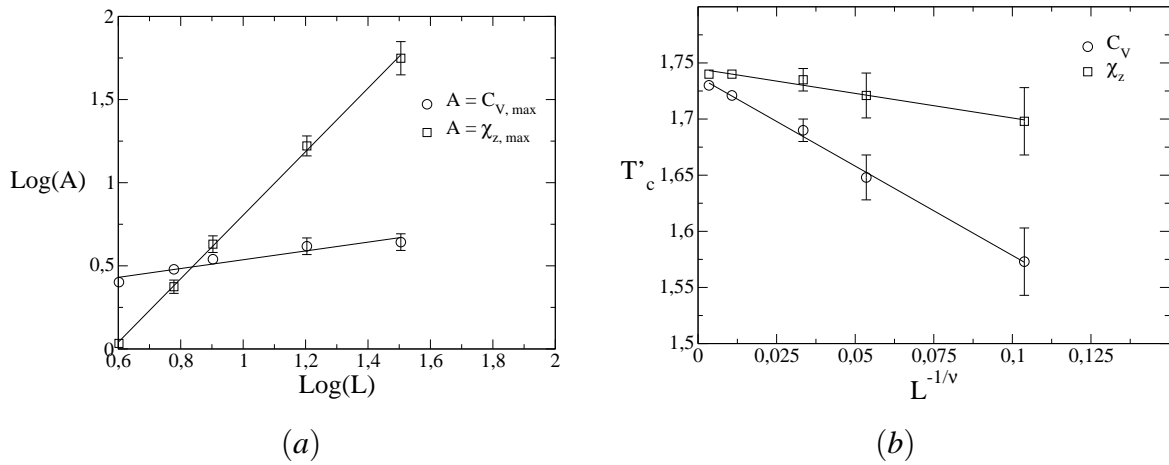


Figura 4.9: Regime I: Em (a) temos o comportamento do calor específico e da susceptibilidade magnética em relação ao tamanho da rede e em (b) o comportamento da temperatura dos máximos dessas grandezas também em relação ao tamanho da rede, escalonado.

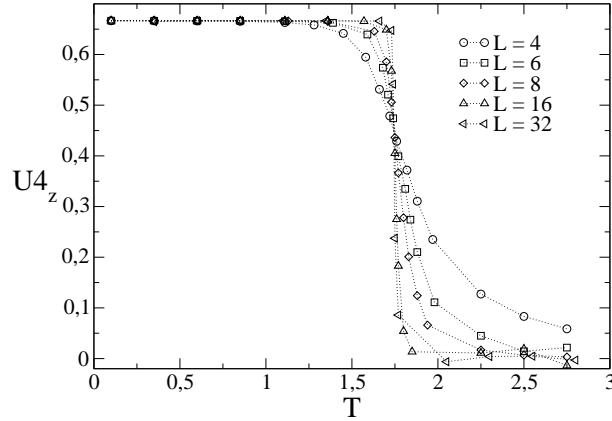


Figura 4.10: Cumulante de Binder de quarta ordem. Comportamento padrão no regime I

Na Figura 4.9 (b) mostramos o gráfico de  $T'_c(L) \times L^{-\frac{1}{\nu}}$ , onde  $\nu$  foi obtido acima. No limite  $L \rightarrow \infty$ , inferimos as temperaturas críticas (Tabela ??). Nesta tabela também se encontra a temperatura crítica obtida pelo quarto cumulante de Binder, Figura 4.10.

Tabela 4.2: Temperatura crítica

	$c_H$	$\chi_z$	$U_4$	$\langle T_c \rangle$
$T_c$	$1.738 \pm 0.003$	$1.745 \pm 0.002$	$1.74 \pm 0.02$	$1.741 \pm 0.008$

Tabela 4.3: Resultado do *finite size scaling* para o caso ilustrado no regime I

	$\nu$	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$	$\eta$
	$0.612 \pm 0.009$	$0.17 \pm 0.03$	$1.17 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.03$
Ising	$0.630 \pm 0.002$	$0.110 \pm 0.005$	$1.386 \pm 0.004$	$0.3645 \pm 0.0025$	$0.033 \pm 0.004$

## Regime II

Este regime é definido para campos aplicados entre  $4.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$  e  $5.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$ , ilustramos aqui com o caso de campo aplicado  $H = 4.60 \frac{JS^2}{\mu_B}$ . Mostramos na Figura 4.11 a energia por spin como função da temperatura para diversos tamanho de rede.

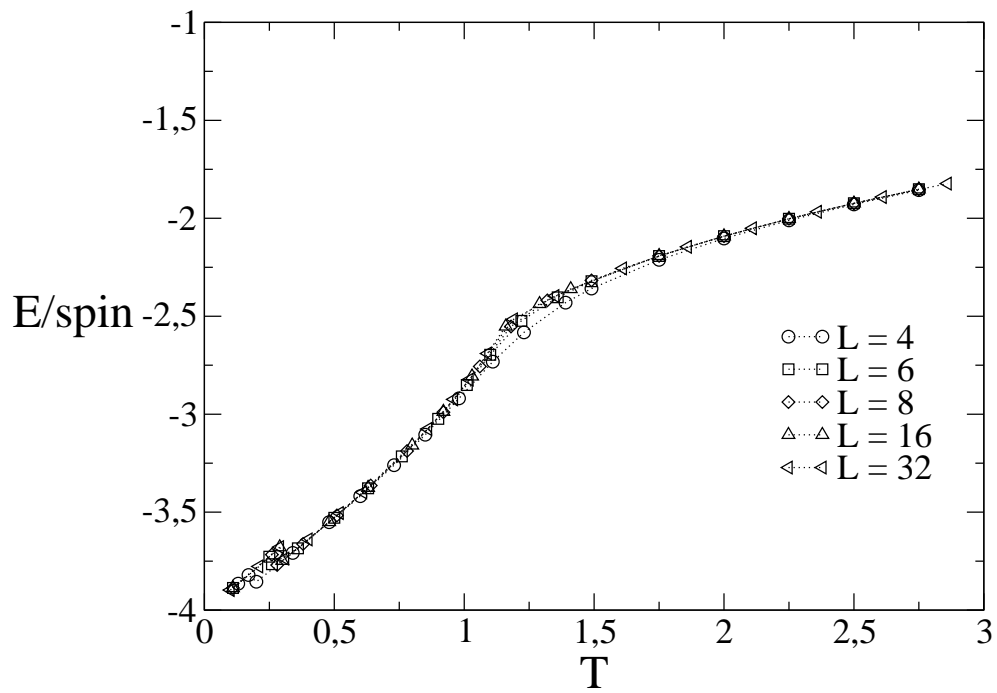


Figura 4.11: Energia interna por spin.

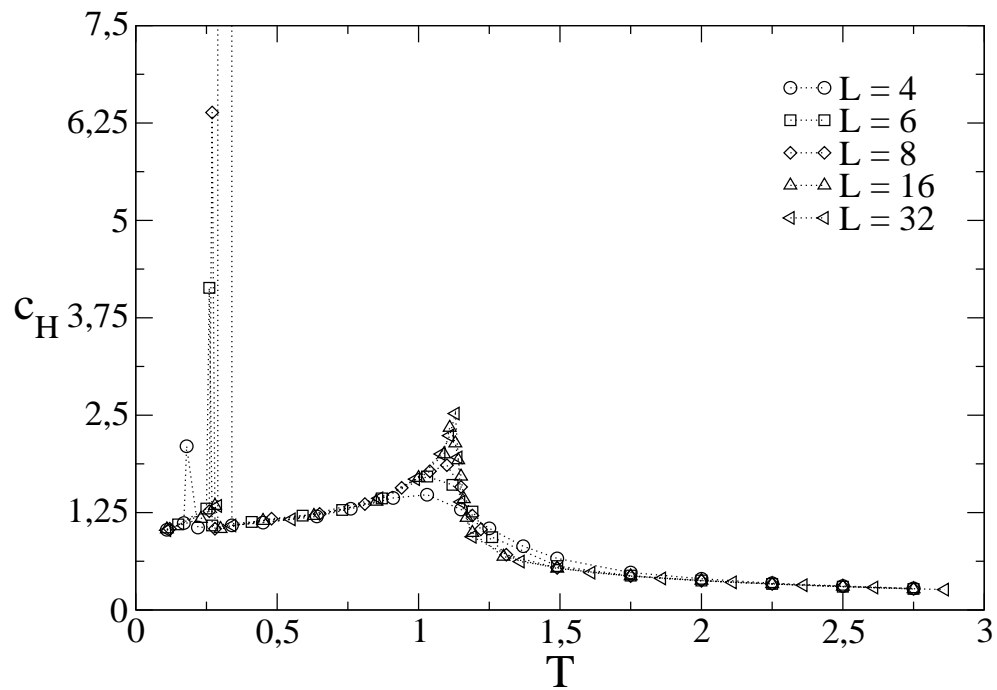


Figura 4.12: Calor específico por spin.

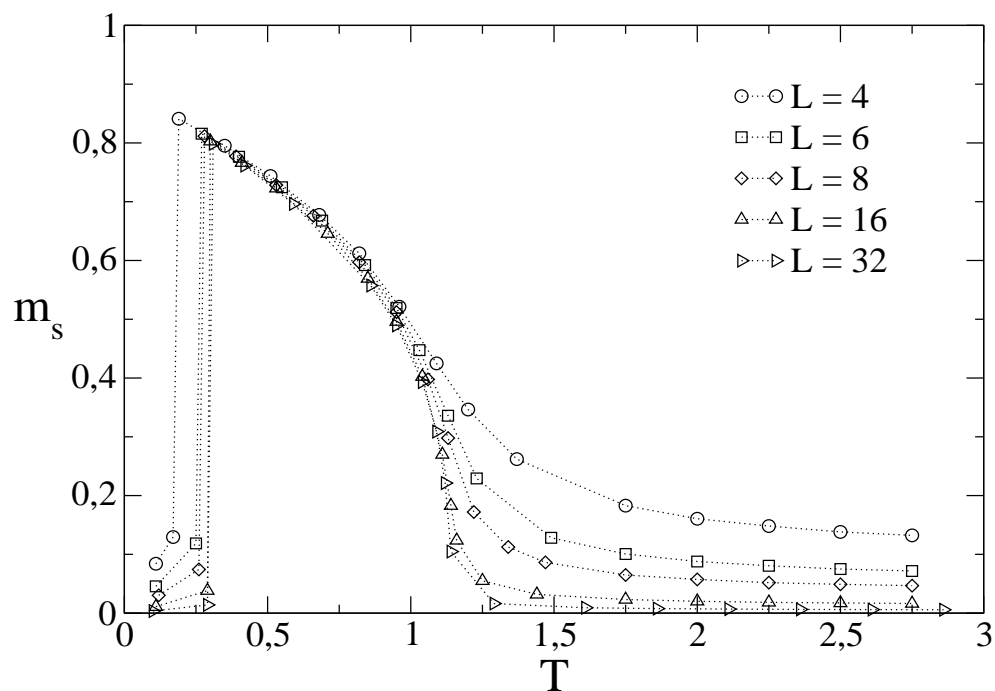


Figura 4.13: Magnetização de sub-rede por spin na direção z.

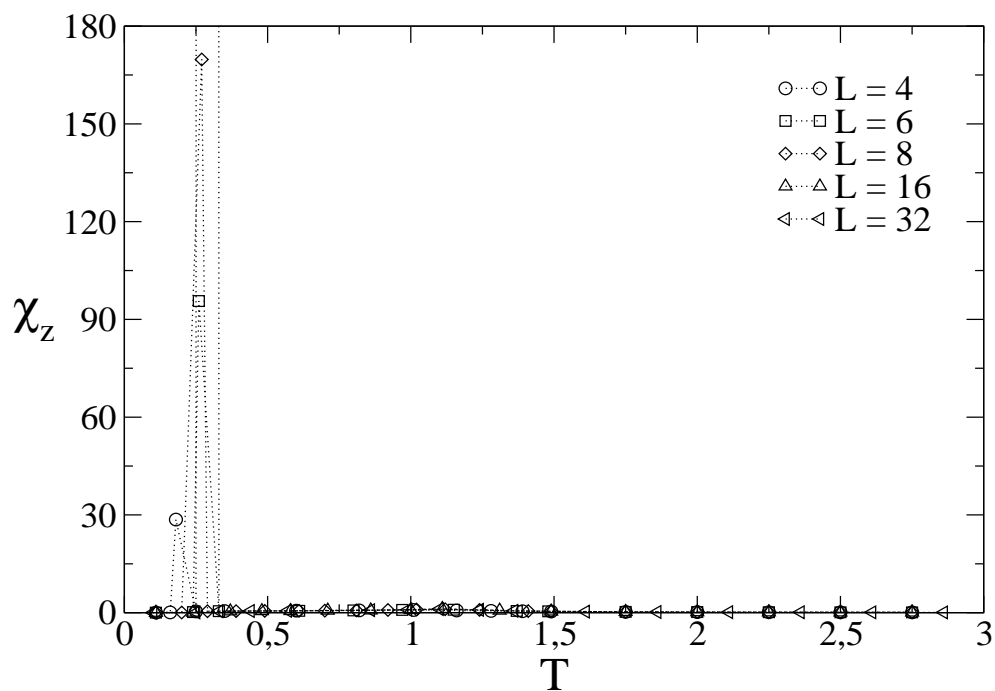


Figura 4.14: Susceptibilidade magnética por spin na direção z.

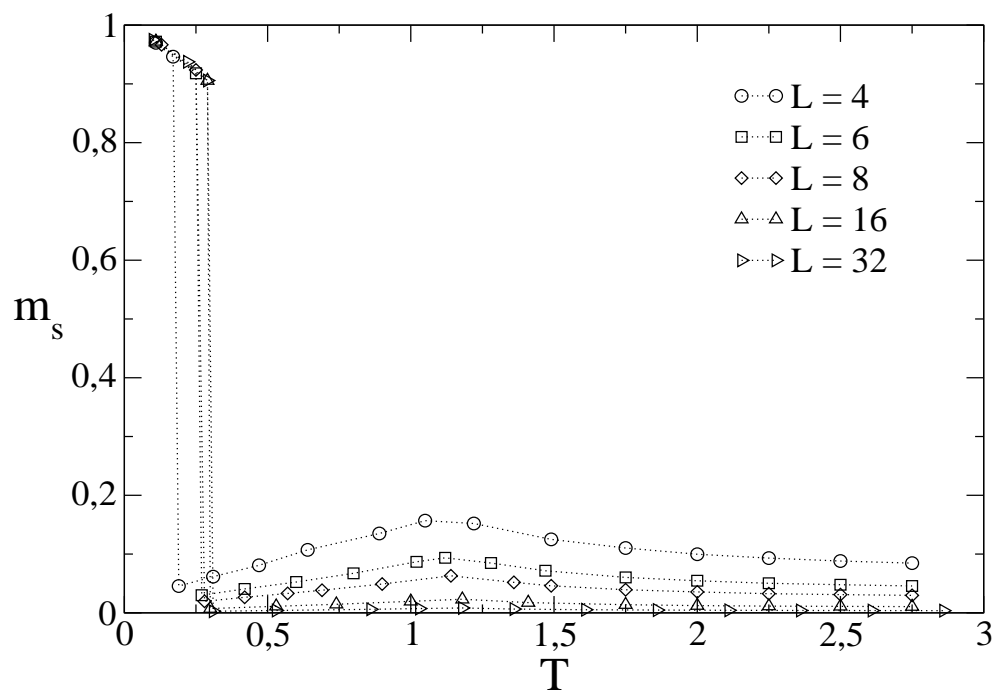


Figura 4.15: Magnetização de sub-rede por spin no plano  $xy$ .

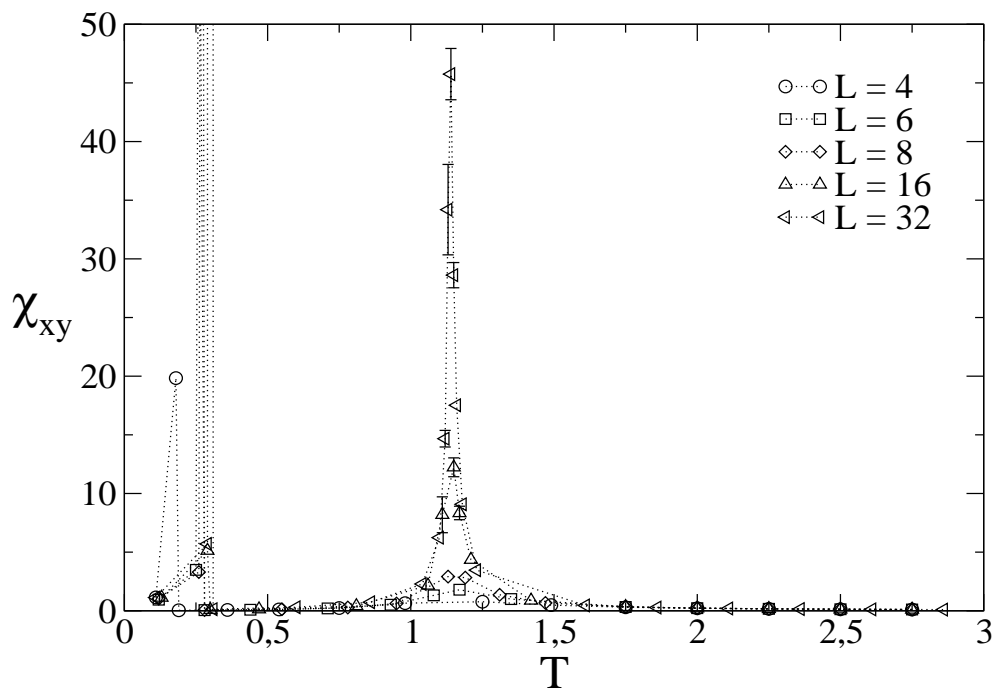


Figura 4.16: Susceptibilidade magnética por spin no plano  $xy$ .

Neste regime observa-se dois picos no calor específico por spin, ver Figura 4.12. A susceptibilidade magnética por spin no plano  $xy$ , Figura 4.16, também apresenta dois picos. Na direção  $z$ , Figura 4.14, apresenta somente um. Como no regime I, quanto maior a rede maiores os valores máximos. No calor específico as temperaturas destes máximos aumentam com o aumento da rede. Esse comportamento também se constata na susceptibilidade na direção  $z$  e para o primeiro pico na susceptibilidade no plano  $xy$ . No entanto, para o segundo a temperatura diminui com o aumento da rede.

Além disso, observamos uma descontinuidade na magnetização de sub-rede, onde a componente na direção  $z$ , Figura 4.13, se anula e a componente no plano  $xy$ , Figura 4.15, que era próxima de zero, torna-se não nula. Para temperaturas mais altas essa magnetização no plano também vai se anular, de forma abrupta porém contínua. Contudo, podemos inferir dos gráficos um estado fundamental com os spins alinhados no eixo  $z$ , indicando uma fase do tipo Ising. Ao aumentar a temperatura, a magnetização no plano passa a dominar indicando uma fase "spin-flop". Essa magnetização dará lugar a uma fase paramagnética continuando com o aumento de temperatura.

Tabela 4.4: Valores máximos do calor específico e da susceptibilidade magnética para todos os tamanhos de rede, no caso em que  $H = 4.60 \frac{JS^2}{\mu_B}$ .

Segundo Pico						
L	$c_H \times T$		$\chi_{xy} \times T$			
	$T'_c$	$\chi_{z,max}$	$T'_c$	$\chi_{xy,max}$		
4	$1.00 \pm 0.04$	$1.48 \pm 0.04$	$1.144 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.04$		
6	$1.06 \pm 0.02$	$1.74 \pm 0.05$	$1.158 \pm 0.02$	$1.82 \pm 0.08$		
8	$1.09 \pm 0.01$	$1.89 \pm 0.08$	$1.154 \pm 0.01$	$3.2 \pm 0.2$		
16	$1.11 \pm 0.005$	$2.3 \pm 0.1$	$1.150 \pm 0.005$	$12.3 \pm 0.8$		
32	$1.130 \pm 0.005$	$2.52 \pm 0.08$	$1.140 \pm 0.001$	$46 \pm 2$		

Primeiro Pico						
L	$c_H \times T$		$\chi_{xy} \times T$		$\chi_z \times T$	
	$T'_c$	$c_{H,max}$	$T'_c$	$\chi_{xy,max}$	$T'_c$	$\chi_{z,max}$
4	$0.180 \pm 0.005$	$2.1 \pm 0.7$	$0.180 \pm 0.005$	$(2 \pm 1) \times 10^1$	$0.180 \pm 0.005$	$(3 \pm 1) \times 10^1$
6	$0.260 \pm 0.005$	$4 \pm 2$	$0.260 \pm 0.005$	$(8 \pm 2) \times 10^1$	$0.260 \pm 0.005$	$(10 \pm 7) \times 10^1$
8	$0.270 \pm 0.005$	$6 \pm 4$	$0.270 \pm 0.005$	$(13 \pm 6) \times 10^1$	$0.270 \pm 0.005$	$(2 \pm 1) \times 10^2$
16	$0.295 \pm 0.005$	—	$0.295 \pm 0.005$	—	$0.295 \pm 0.005$	—
32	$0.300 \pm 0.005$	$(54 \pm 3) \times 10^1$	$0.300 \pm 0.005$	$(145 \pm 7) \times 10^2$	$0.300 \pm 0.005$	$(189 \pm 9) \times 10^2$

Assim sendo, acreditamos em duas transições de fase neste regime. A serem verificadas com a análise de tamanho de finito. Neste regime temos dois pontos a avaliar, cujo dados são apresentados na Tabela 4.4.

### Primeiro Pico

Vale lembrar que há uma descontinuidade na magnetização neste caso. Esse é o primeiro indício de uma transição de primeira ordem. Como mencionado, em uma transição desse tipo o sistema escala com o valor da sua dimensão  $d$ . Na Figura 4.17 (a) temos gráficos de  $\log c_{H,max} \times \log L$ ,  $\log \chi_{xy,max} \times \log L$  e  $\log \chi_{z,max} \times \log L$ .

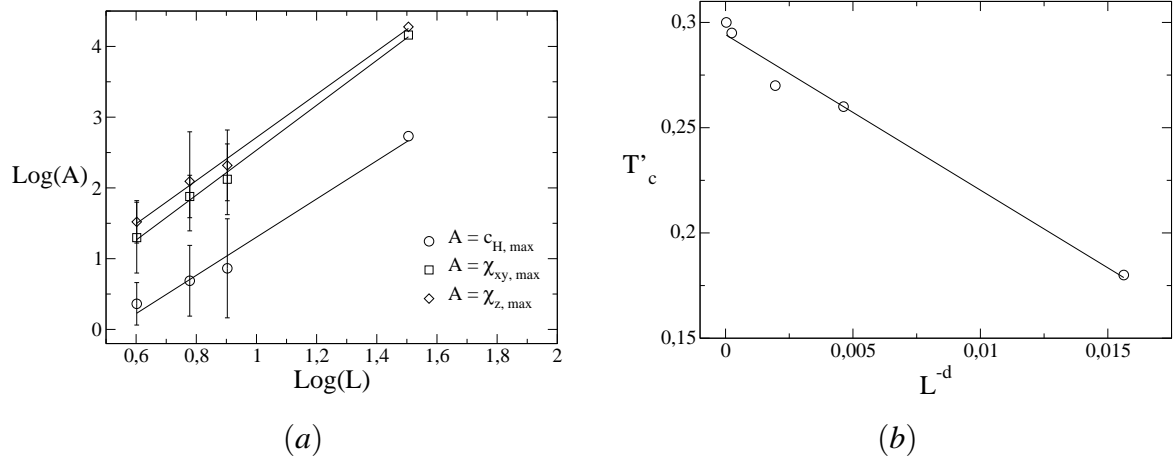


Figura 4.17: Regime II: Primeiro pico em (a) comportamento do calor específico, susceptibilidade magnetica na direção  $z$  e no plano  $xy$  em relação ao tamanho da rede e em (b) o comportamento da temperatura crítica também em relação ao tamanho da rede

Nestes gráficos vemos que o calor específico escalou com um coeficiente  $d = 2.7 \pm 0.2$ , a susceptibilidade no plano  $xy$  escalou com  $d = 3.2 \pm 0.1$  e, finalmente, a susceptibilidade na direção  $z$  escalou com  $d = 3.1 \pm 0.1$ . Que são valores bem próximos da dimensionalidade do sistema. Dessa forma, fica caracterizada uma transição de primeira ordem.

Na Figura 4.17 (b) temos os gráficos de  $T'_c \times L^{-d}$ , onde usamos o  $d = 3$ . Fazendo o limite  $L \rightarrow \infty$  observamos que a temperatura crítica obtida é  $T_c = 0.294 \pm 0.004$ .

Tabela 4.5: Resultado do *finite size scaling* para o caso ilustrado no regime II primeiro pico

	$c_H$	$\chi_{xy}$	$\chi_z$	média
$T_c$	$0.294 \pm 0.004$	$0.294 \pm 0.004$	$0.294 \pm 0.004$	$0.294 \pm 0.004$
$d$	$2.7 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$3.0 \pm 0.1$

**Segundo Pico**

Na Tabela 4.4 apresentam os  $T'_c(L)$ ,  $c_{H,max}$  e  $\chi_{max}$ . Na Figura 4.18 (a), vemos os gráficos de  $\log c_{H,max} \times \log L$  e  $\log \chi_{xy,max} \times \log L$ , onde vemos que  $m_1 = 0.26 \pm 0,03$  e  $m_2 = 1.921 \pm 0,006$ . Os expoentes críticos obtidos, através das equações (4.7), (4.8) e (4.9), são citados na Tabela 4.7.

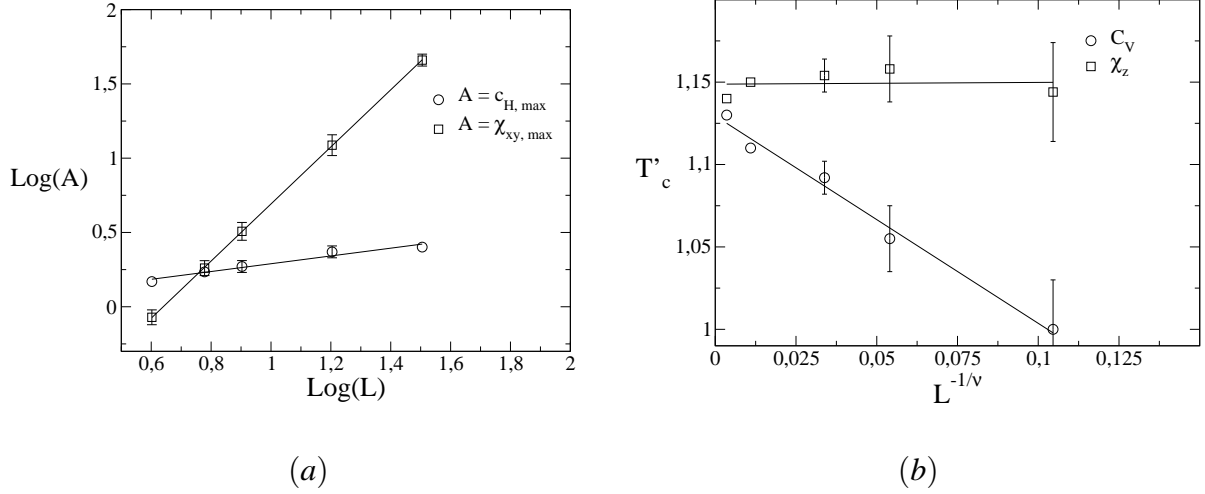


Figura 4.18: Regime II: Segundo pico em (a) comportamento da temperatura crítica em relação ao tamanho de rede e em (b) este comportamento escalonado.

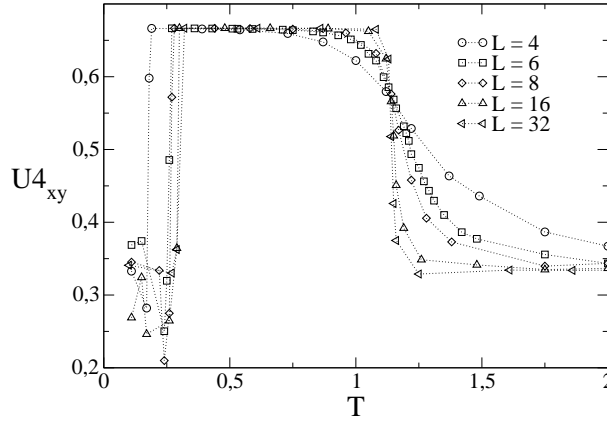


Figura 4.19: Cumulante de Binder de quarta ordem. Comportamento padrão no regime II

Na Figura 4.18 (b) mostramos o gráfico de  $T'_c(L) \times L^{-\frac{1}{\nu}}$ , onde  $\nu$  foi obtido acima. No limite  $L \rightarrow \infty$  e pelo quarto cumulante de Binder (Figura 4.19), inferimos as seguintes temperaturas críticas:

Tabela 4.6: Temperatura crítica

	$c_H$	$\chi_{xy}$	$U_4$	$\langle T_c \rangle$
$T_c$	$1.130 \pm 0.005$	$1.149 \pm 0.006$	$1.14 \pm 0.02$	$1.14 \pm 0.01$

Tabela 4.7: Resultado do *finite size scaling* para o caso ilustrado no regime II segundo pico

	$\nu$	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$	$\eta$
	$0.614 \pm 0.006$	$0.16 \pm 0.02$	$1.18 \pm 0.02$	$0.331 \pm 0.005$	$0.079 \pm 0.006$
Ising	$0.630 \pm 0.002$	$0.110 \pm 0.005$	$1.386 \pm 0.004$	$0.3645 \pm 0.0025$	$0.033 \pm 0.004$

### Regime III

Definido para campos aplicados maiores que  $5.00 \frac{JS^2}{\mu_B}$ , ilustramos aqui com o caso de campo aplicado  $H = 6.50 \frac{JS^2}{\mu_B}$ . A energia por spin como função da temperatura, para diversos tamanho de rede, está mostrada na Figura 4.20. Como no regime I, neste regime apresenta um máximo no calor específico por spin, ver Figura 4.20. Neste caso, temos um pico na susceptibilidade magnética por spin no plano  $xy$ , ver Figura 4.21. O aumento dos máximos em relação ao tamanho de rede também se observa aqui. Também há um deslocamento dos picos, quanto maior o  $L$  maior a temperatura em que ele se apresenta no calor específico e menor na susceptibilidade magnética no plano  $xy$ .

A magnetização de sub-rede por spin no plano  $xy$ , Figura 4.22 (c), tem um valor não nulo para temperaturas menores que a temperatura do pico e muito baixa, próxima de zero, acima dessa. Essa transição se faz de forma abrupta, porém contínua. A magnetização na direção  $z$  é muito baixa para todas as temperaturas. Contudo, os gráficos inferem um estado fundamental com os spins alinhados no plano  $xy$ , indicando uma fase do tipo "spin-flop". E acima da temperatura do pico um desordenamento nos spins, indicando uma fase paramagnética.

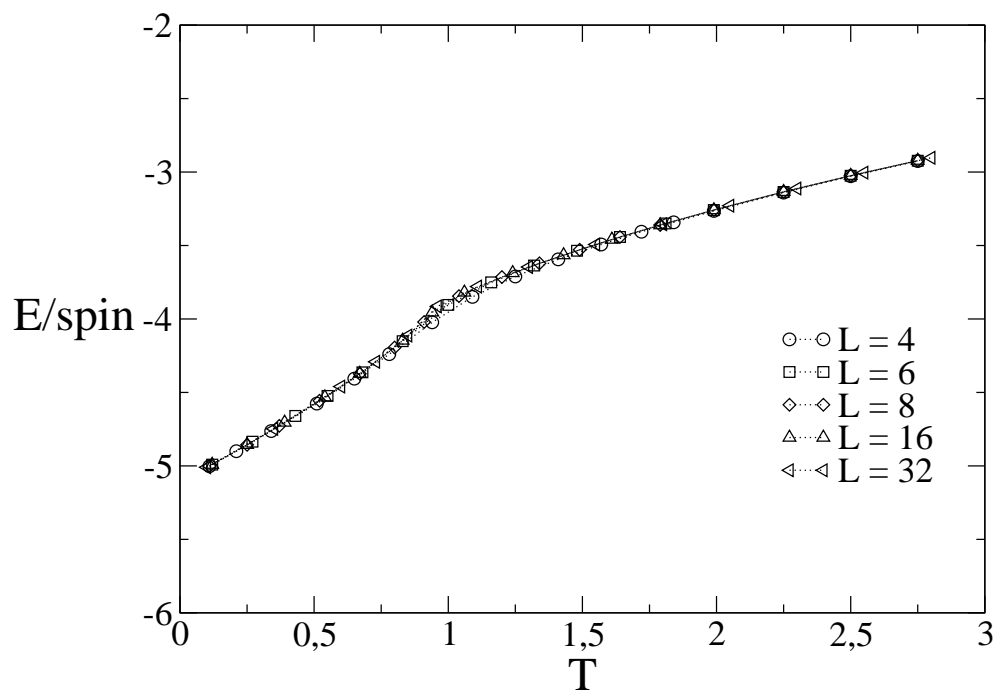


Figura 4.20: Energia interna por spin.

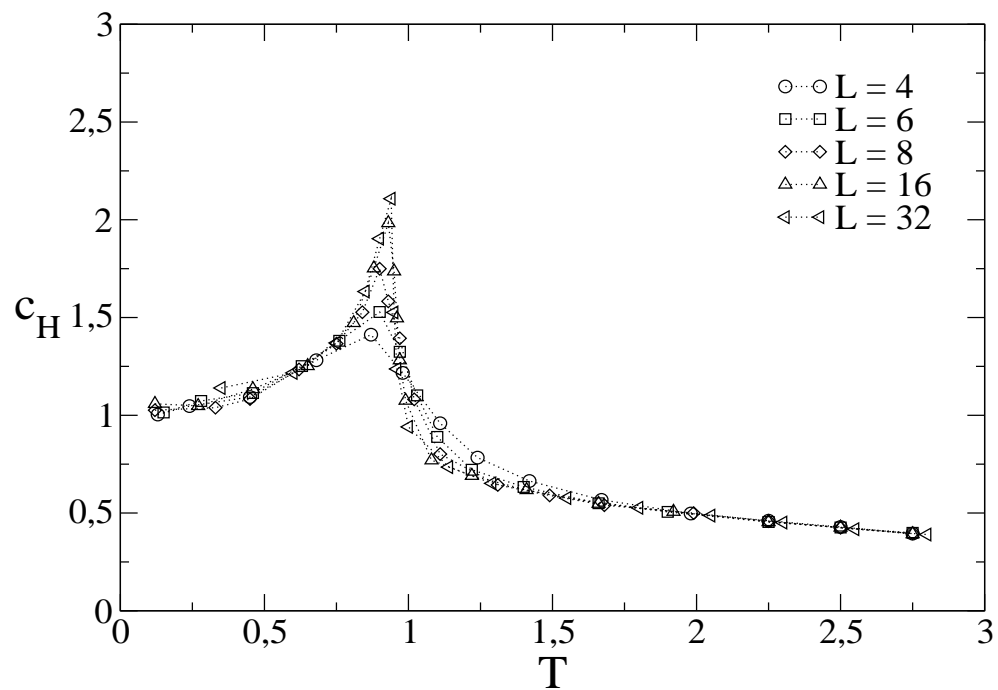


Figura 4.21: Calor específico por spin.

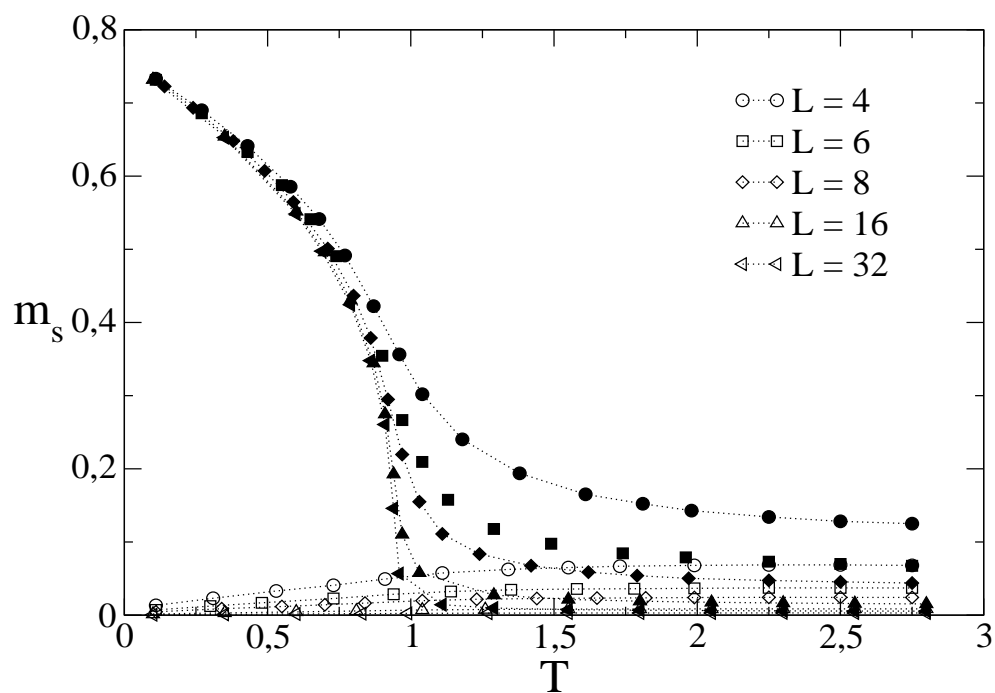


Figura 4.22: Magnetização de sub-rede por spin.

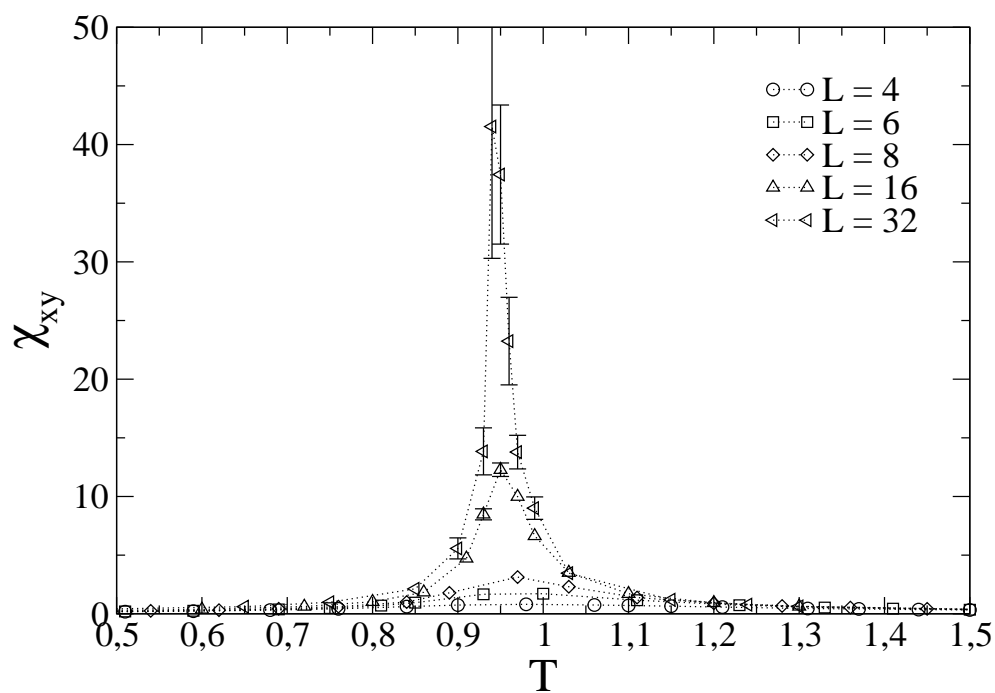


Figura 4.23: Susceptibilidade magnética por spin.

Tabela 4.8: Valores máximos do calor específico e da susceptibilidade para todos os tamanhos de rede, no caso em que  $H = 6.50 \frac{JS^2}{\mu_B}$ .

L	$c_H \times T$		$\chi_{xy} \times T$	
	$T'_c$	$c_{H,max}$	$T'_c$	$\chi_{xy,max}$
4	$0.83 \pm 0.05$	$1.40 \pm 0.04$	$0.99 \pm 0.04$	$0.81 \pm 0.03$
6	$0.82 \pm 0.04$	$1.54 \pm 0.06$	$0.98 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.1$
8	$0.90 \pm 0.02$	$1.72 \pm 0.07$	$0.96 \pm 0.01$	$3.2 \pm 0.3$
16	$0.93 \pm 0.01$	$2.0 \pm 0.1$	$0.950 \pm 0.005$	$11.2 \pm 0.6$
32	$0.940 \pm 0.005$	$2.1 \pm 0.2$	$0.940 \pm 0.001$	$(4 \pm 1) \times 10^1$

Na Tabela 4.8 apresentam os  $T'_c(L)$ ,  $c_{H,max}$  e  $\chi_{max}$ . Na Figura 4.24 (a), vemos os gráficos de  $\log c_{H,max} \times \log L$  e  $\log \chi_{xy,max} \times \log L$ , onde vemos que  $m_1 = 0,21 \pm 0,03$  e  $m_2 = 1,92 \pm 0,03$ . Os expoentes críticos obtidos, através das equações (4.7), (4.8) e (4.9), são citados na Tabela 4.10.

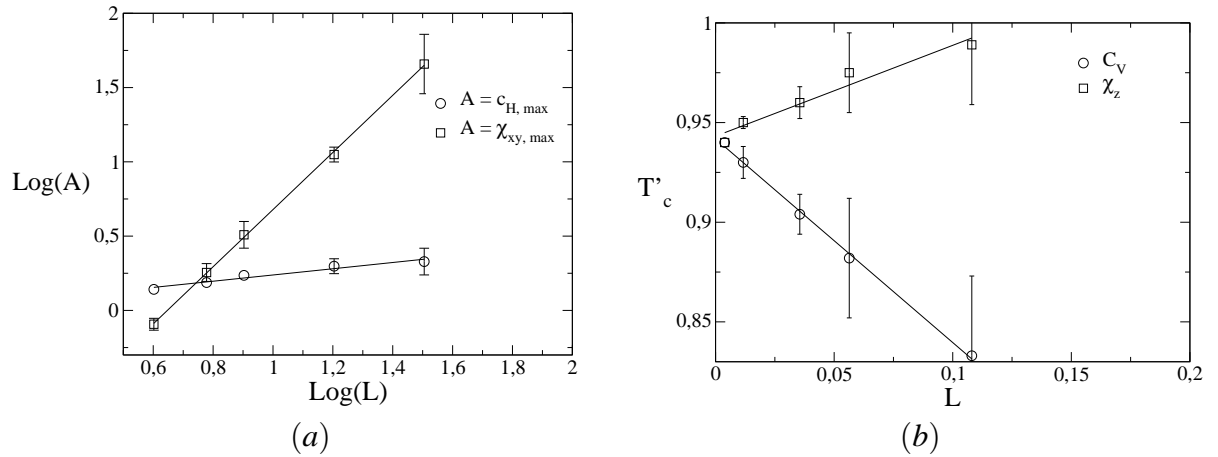


Figura 4.24: Regime III: Em (a) comportamento da temperatura crítica em relação ao tamanho de rede e em (b) este comportamento escalonado.

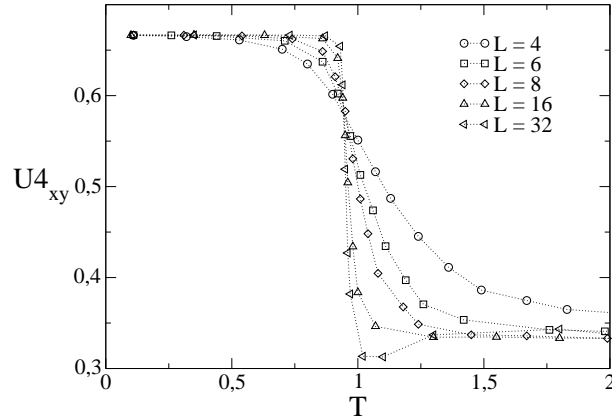


Figura 4.25: Cumulante de Binder de quarta ordem. Comportamento padrão no regime III

Na Figura 4.24 (b) mostramos o gráfico de  $T'_c(L) \times L^{-\frac{1}{\nu}}$ , onde  $\nu$  foi obtido acima. No limite  $L \rightarrow \infty$  e pelo cumulante de Binder (Figura 4.25), inferimos as seguintes temperaturas críticas:

Tabela 4.9: Temperatura crítica

	$c_H$	$\chi_{xy}$	$U_4$	$\langle T_c \rangle$
$T_c$	$0.942 \pm 0.002$	$0.943 \pm 0.003$	$0.94 \pm 0.02$	$0.942 \pm 0.008$

Tabela 4.10: Resultado do *finite size scaling* para o caso ilustrado no regime III

	$\nu$	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$	$\eta$
	$0.623 \pm 0.005$	$0.13 \pm 0.02$	$1.20 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.03$
Ising	$0.630 \pm 0.002$	$0.110 \pm 0.005$	$1.386 \pm 0.004$	$0.3645 \pm 0.0025$	$0.033 \pm 0.004$

## 4.4 Diagrama de Fases

Finalmente estamos aptos a obter o diagrama de fase para o modelo proposto. Nas seções anteriores obtivemos três valores para a temperatura crítica em uma transição de segunda ordem. Dois valores pelo *finite size scaling* e um valor pelo cumulante de Binder, ver Tabelas 4.2, 4.6 e 4.9. Para a transição de primeira ordem também obtivemos três valores para a temperatura de transição, todas as três por *finite size scaling*, ver Tabela 4.5. O valor associado ao sistema será dado pela média desses três valores. Assim sendo, plotando a temperatura crítica em relação ao campo aplicado, temos o diagrama de fase abaixo.

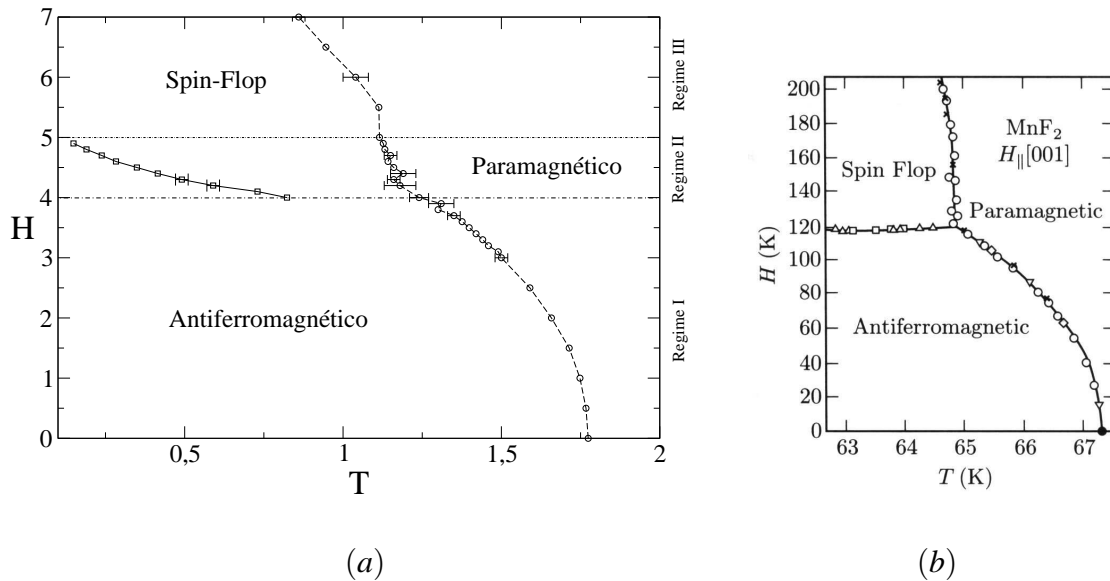


Figura 4.26: Diagramas de fase em (a) obtido aqui por simulação e em (b) medidas experimentais

Nesse diagrama assinalamos as fases observadas. Como visto, no regime I, temos uma fase Ising para baixas temperaturas. Uma transição de segunda ordem entre essa fase e uma fase paramagnética se apresenta neste regime. Assim sendo, uma linha de transição de segunda ordem separa essas fases. No regime II observamos a fase Ising para baixas temperaturas. Uma linha de transição de primeira ordem entre essa fase e uma spin-flop é observada. Além disso, uma transição de segunda ordem entre a fase spin-flop e uma fase paramagnética também se apresenta. No regime III o estado fundamental indica uma fase spin-flop e uma transição de segunda ordem é observada entre ela e uma fase paramagnética.

Ao se comparar o diagrama obtido com dados experimentais do composto  $MnF_2$  com campo aplicado na direção [001], Figura 4.26 (b)[3], vemos uma concordância qualitativa entre eles.

## 5 *Conclusão*

Obtivemos o diagrama de fase para o modelo de Heisenberg clássico tri-dimensional com anisotropia de spin e campo magnético aplicado ao eixo fácil através de simulações computacionais. Esse diagrama apresenta duas fases ordenadas a baixa temperatura e uma fase desordenada a altas temperaturas. As fases ordenadas são, para valores baixos do campo magnético, tipo Ising, separada por uma linha de transição de primeira ordem de uma fase spin-flop, que ocorre para valores mais altos do campo. Ambas as fases ordenadas são separadas por uma linha de transição de segunda ordem da fase desordenada. Nossos resultados indicam que este é um bom modelo para o comportamento magnético do composto  $MnF_2$  na presença de um campo magnético na direção [001].

Um ponto que nos falta discutir é o encontro das linhas de primeira e segunda ordem. Pretendemos usar o histograma de Wang-Landau para explorar o diagrama de fases e estudar esse ponto em especial.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] O.G. Shpyrko E.D.Isaacs J.M. Logan Y.Feng G.Aeppli R.Jaramillo H.C.Kim T.F.Rosenbaum P.Zschack M.Sprung S.Narayanan A.R.Sandy. *Nature*, 447:68, 2007.
- [2] D.P. Landau and K. Binder. *Phys. Rev. B*, 17:2328, 1978.
- [3] Y. Shapira and S. Foner. *Phys. Rev. B*, 1:3083, 1970.
- [4] P.A.M. Dirac. *Proc. R. Soc. A*, 117:610, 1928.
- [5] Eisberg and Resnick. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e partículas*. Editora Campus, 1979.
- [6] Linus Pauling and E. Bright Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics - with Applications on Chemistry, International Student Edition*. McGraw-Hill Book Company Inc, 1935.
- [7] B.V. Costa and Pires A.S.T. *J. Magn. Magn. Mater.*, 262:316, 2003.
- [8] David J. Griffith. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice-Hall, 1994.
- [9] Amikam Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press - Oxford, 1998.
- [10] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 38:1109, 1931.
- [11] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*. Springer-Verlag, 1994.
- [12] B. Heinrich J.A.C. Bland. *Ultrathin Magnetic Structures I - An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties*. Springer-Verlag, 1994.
- [13] John David Jackson. *Classical Electrodynamics, 3rd ed*. John Wiley & Sons Inc, 1998.
- [14] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd ed*. John Wiley & Sons Inc, 1985.
- [15] H. Eugene Stanley. *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*. Clarendon Press - Oxford, 1971.
- [16] Mary L. Boas. *Mathematical Methods in the Physical Sciences, 2nd ed*. John Wiley & Sons Inc, 1983.
- [17] Silvio R. A.Salinas. *Introdução à Física Estatística*. Edusp, 1971.
- [18] Kurt Binder. *Rep. Prog. Phys*, 50:783, 1987.
- [19] P. Ehrenfest. *Prog. Amsterdam Acad.*, 36:153, 1933.

- 
- [20] M.E. Fisher. *Rev. Mod. Phys.*, 46:597, 1974.
- [21] Flávio de Jesus Resende. Simulação de modelos de spins - geradores de números aleatórios. Master's thesis, 1998.
- [22] David P. Landau and Kurt Binder. *A guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [23] N.Metropolis A.Rosenbluth M.Rosenbluth A.Teller and E.Teller. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [24] Marcella Rapini Braga. Estudo de filmes magnéticos ultrafinos pelo método de monte carlo. Master's thesis, 2006.
- [25] John L. Cardy, editor. *Finite-Size Scaling, Vol. 2*. North-Holland, 1988.
- [26] V. Privman, editor. *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*. World Scientific, 1990.
- [27] Ângelo M. Guimaraes e Newton A. C. Lages. *Algoritmos e Estruturas de Dados*. LTC, 1994.
- [28] W.H.Press S.A.Teukolsky W.T.Vetterling B.P.Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 90, second edition*. Cambridge University Press, 1996.

## *APÊNDICE A – Implementação da Simulação*

```

MODULE variaveis
  IMPLICIT NONE
  INTEGER(4)                :: L,Lz,L2,L3,t_mc,t_relax,cont,seed
  INTEGER(4),ALLOCATABLE,DIMENSION(:) :: rx,ry,rz,vizXdir,vizXesq,vizYdir,vizYesq,      &
                                         & vizZdir,vizZesq,expo
  DOUBLE PRECISION          :: d,h,e,mX_s,mY_s,mZ_s,mZ,sx_aux,sy_aux,sz_aux,      &
                                         & deltaE,delta_sx,delta_sy,delta_sz,temp,beta,pi!,&
                                         !& heli_d1,heli_d2,delta_heli_d1,delta_heli_d2
  DOUBLE PRECISION,ALLOCATABLE,DIMENSION(:) :: sx,sy,sz
  LOGICAL                   :: mudou
  CHARACTER(30)             :: arquivo

END MODULE variaveis

#####!
!Simulacao para a disseratacao de mestrado com titulo:
!
!Diagrama de Fases do Modelo de Heisemberg antiferromagnetico anisotropico tri-dmensional
!
!Aluno: Julio Cesar Siqueira Rocha
!Orientador: Bismarck Vaz da Costa
!
!Laboratorio de simulacao, Departamento de fisica, UFMG
!Linguagem de programacao: Fortran 90
#####!
!Modulo com variaveis globais
!Inteiras:
!      L: Dimensao na direcao x e y (numero de sitios na direccao)
!      Lz: Dimensao na direcao z (numero de sitions na direccao)
!      L2: Area do plano LxL (numero de sitios no plano)
!      L3: Volume da rede LxLxLz (numero de sitios na rede)
!      t_mc: numero de passos de monte carlo
!      t_relax: Numero de passos para termalizacao

```

```

!           cont: contador
!           seed: semente para o gerador de numeros aleatorios
!           vetores:
!               rk: posicao na direcao k - k=x,y e z (vetor: rk(i) posicao particula i)
!               vizKlado: Vizinho na direcao K para o lado. K=X,Y e Z, lado = esq ou dir
!               expo: expoente da sub-rede (+1 para rede positiva e -1 para negativa)
!Precisao dupla:
!           e: energia
!           mz: Componente da magnetizacao espontanea na direccao z
!           mK_s: Componente da magnetizacao de sub-rede na direcao K (K=X, Y e Z)
!Logicas:
!           mudou: Verdadeiro se a mudanca de spin eh aceita falso caso contrario
!Caracteres:
!           arquivo: Nome do arquivo de saida da simulacao
#####
!
#####
PROGRAM heisenberg_3d
  USE variaveis
  IMPLICIT NONE
  INTEGER(4)           :: i,j,k
  DOUBLE PRECISION,PARAMETER :: tempMin=0.1D0,tempMax=3.0D0,tempStep1=0.25D0,tempStep2=0.05D0,&
                        & h_Min=4.30D0,h_max=7.1D0,h_step1=0.5D0,h_step2=0.1D0
  DOUBLE PRECISION     :: tempMinParcial,tempMaxParcial!,h_Min_par,h_max_par
  REAL                 :: t_inic, t_fim

913 FORMAT('osimula_d='F4.2'_h='F4.2'.out') ! Formatacao para o arquivo de saida

  OPEN(UNIT=20,FILE='isimula.in') !arquivo de entrada com os parametros da simulacao, sendo:
  READ(20,'(1D15.6)') d           !termo de anisotropia
  READ(20,'(2I3)') L,Lz          !dimensao da rede (L na direcao x e y e Lz na direcao z)
  READ(20,'(1I7)') t_mc          !numero de passos de monte carlo

  seed = -1                       !Inicializa a semente do gerador de numeros aleatorios
  pi = 4.0D0*DATAN(1.0D0)         !Calcula a constante PI
  L2 = L*L                         !Calcula a area do plano
  L3 = L2*Lz                       !Calcula o volume da rede

  ALLOCATE (rx(1:L3),ry(1:L3),rz(1:L3),vizXdir(1:L3),vizXesq(1:L3), &
            &vizYdir(1:L3),vizYesq(1:L3),vizZdir(1:L3),vizZesq(1:L3), &
            &expo(1:L3),sx(1:L3),sy(1:L3),sz(1:L3))

  !- - - - -

```

```

!Tabelando os primeiros vizinhos
!- - - - -
cont = 1
DO i=1,Lz
  DO j=1,L
    DO k=1,L
      ! Definindo as posicoes
      rx(cont) = k
      ry(cont) = j
      rz(cont) = i
      !Define a subrede
      IF (MOD(k+j+i,2) .EQ. 0) THEN
        expo(cont) = -1.0D0
      ELSE
        expo(cont) = 1.0D0
      END IF
      !Define a posicao dos vizinhos na direcao x
      vizXdir(cont) = cont + 1
      vizXesq(cont) = cont - 1
      IF(k .EQ. 1) vizXesq(cont) = cont - 1 + L
      IF(k .EQ. L) vizXdir(cont) = cont + 1 - L
      !Define a posicao dos vizinhos na direcao y
      vizYdir(cont) = cont + L
      vizYesq(cont) = cont - L
      IF(j .EQ. 1) vizYesq(cont) = cont - L + L2
      IF(j .EQ. L) vizYdir(cont) = cont + L - L2
      !Define a posicao dos vizinhos na direcao z
      vizZdir(cont) = cont + L2
      vizZesq(cont) = cont - L2
      IF(i .EQ. 1) vizZesq(cont) = cont - L2 + L3
      IF(i .EQ. Lz) vizZdir(cont) = cont + L2 - L3

      cont = cont + 1
    END DO
  END DO
END DO
!- - - - -
!Inicio da Simulacao
!- - - - -
h = h_min
DO WHILE (h .LT. h_max)
  READ (20,'(3D15.6)') h, tempMinParcial,tempMaxParcial
  !Definindo o nome do arquivo de saida da simulacao

```

```

WRITE(arquivo,913) REAL(d),REAL(h)
OPEN(UNIT=10, FILE=arquivo)
!- - - - -!
!Escreve parametros da simulacao no inicio do arquivo de saida
!- - - - -!
WRITE(10,'(2I3)') L,Lz !Dimensao do plano (LxL) e dimensao na direcao z
WRITE(10,'(1I7)') t_mc !Numero de passos de Monte Carlo
WRITE(10,'(1D15.6)') d !Termo de anisotropia
WRITE(10,'(1D15.6)') h !Campo aplicado
!- - - - -!
!Inica a contagem do tempo de processamento
!- - - - -!
CALL CPU_TIME(t_inic)
!- - - - -!
!Define Estado Inicial (Estado fundamental a campo nulo)
!- - - - -!
sz(1) = 1.0D0
DO i=1,L3
  sx(i) = 0.0D0; sy(i) = 0.0D0
  sz(vizXdir(i)) = -sz(i)
  sz(vizYdir(i)) = -sz(i)
  sz(vizZdir(i)) = -sz(i)
END DO
!- - - - -!
!Caminhando na temperatura
!- - - - -!
temp = tempMin !Inicializa a temperatura
!TEMPERATURA LONGE DA REGIAO CRITICA COM T < Tc
t_relax = 10*L2 !Define tempo de relaxamento
DO WHILE (temp .LT. tempMinParcial)
  CALL simula() !Simulacao propriamente dita
  temp = temp + tempStep1 !Incremento na temperatura
END DO
!TEMPERATURA NA REGIAO CRITICA
t_relax = 100*L2 !Define tempo de relaxamento
temp = temp + tempStep2
DO WHILE (temp .LT. tempMaxParcial)
  CALL simula() !Simulacao propriamente dita
  temp = temp + tempStep2 !Incremento na temperatura
END DO
!TEMPERATURA LONGE DA REGIAO CRITICA COM T > Tc
t_relax = 10*L2 !Define tempo de relaxamento
temp = temp + tempStep1

```

```

DO WHILE (temp .LT. tempMax)
  CALL simula()           !Simulacao propriamente dita
  temp = temp + tempStep1 !Incremento na temperatura
END DO

!- - - - -
!Finalizando o arquivo
!- - - - -
WRITE(10,'(1D15.6)') -tempMax           !Flag de finalizacao
CALL CPU_TIME(t_fim)                   !Obtem tempo final
WRITE(10,*) '# tempo de maquina:',t_fim-t_inic !Tempo de execucao
CLOSE(10)                               !Fecha o arquivo de saida
!- - - - -
END DO
CLOSE(20) ! Fecha o arquivo de entrada
DEALLOCATE(rx,ry,rz,vizXdir,vizXesq,vizYdir,vizYesq,vizZdir,vizZesq,expo,sx,sy,sz)
CONTAINS

!-----!
!simulacao
!-----!
SUBROUTINE simula
  USE variaveis
  IMPLICIT NONE

  beta = 1.0D0/temp !Calcula a constante beta
  !- - - - -
  !Termalizacao do sistema
  !- - - - -
  DO i=1,t_relax
    DO cont=1,L3
      CALL monte_carlo()
    END DO
  END DO
  CALL parametros()
  WRITE(10,'(4D15.6)') temp !Escreve no arquivo de saida a temperatura
  !- - - - -
  !Pontos validos para calcular as medias
  !- - - - -
  DO i=1,t_mc
    DO cont=1,L3
      CALL monte_carlo()
      IF (mudou) THEN
        e = e + deltaE
      END IF
    END DO
  END DO

```

```

        mx_s = mx_s + expo(cont)*delta_sx
        my_s = my_s + expo(cont)*delta_sy
        mz_s = mz_s + expo(cont)*delta_sz
        mz = mz + delta_sz
    END IF
END DO
write(10,'(8D15.6)') e,my_s,my_s,mz_s,mz
END DO

RETURN

END SUBROUTINE simula

!-----!
!Monte Carlo implementado por algoritmo de Metropolis
!-----!
SUBROUTINE monte_carlo()
    USE variaveis
    IMPLICIT NONE
    DOUBLE PRECISION :: aux

    CALL sorteia_estado()
    CALL dif_parametros()

    IF (deltaE .LT. 0.0D0) THEN
        call aceita()
    ELSE
        aux = ran(seed)
        IF (aux .LT. DEXP(-beta*deltaE)) THEN
            CALL aceita()
        ELSE
            mudou = .FALSE.
        END IF
    END IF

    RETURN
END SUBROUTINE monte_carlo

!-----!
!Sorteia nova direcao para o spin no sitio em questao
!-----!
SUBROUTINE sorteia_estado()
    USE variaveis

```

```

IMPLICIT NONE
DOUBLE PRECISION  :: norm,phi

!Sorteia a componente Sz (entre -1 e 1)
sz_aux = 2.0D0*ran(seed) - 1.0D0
!Calcula a projecao do spin no plano
norm = DSQRT(1.0D0 - sz_aux*sz_aux)
!Sorteia o angulo no plano xy (entre 0 e 2 PI)
phi = 2.0D0*pi*ran(seed)
!Calcula as componentes Sx e Sy
sx_aux = norm*DCOS(phi)
sy_aux = norm*DSIN(phi)

RETURN
END SUBROUTINE sorteia_estado

!-----!
!Calcula a variacao da energia e da magnetizacao
!-----!
SUBROUTINE dif_parametros()
  USE variaveis
  IMPLICIT NONE
  DOUBLE PRECISION  :: vx,vy,vz

  !diferenca das componentes de spin (sorteado - atual)
  delta_sx = sx_aux - sx(cont) ! delta_mx
  delta_sy = sy_aux - sy(cont) ! delta_my
  delta_sz = sz_aux - sz(cont) ! delta_mz
  ! Soma das componentes dos primeiros vizinhos do sitio 'cont'
  vx = sx(vizXdir(cont)) + sx(vizYesq(cont)) + sx(vizYdir(cont)) &
  & + sx(vizYesq(cont)) + sx(vizZdir(cont)) + sx(vizZesq(cont))
  vy = sy(vizXdir(cont)) + sy(vizXesq(cont)) + sy(vizYdir(cont)) &
  & + sy(vizYesq(cont)) + sy(vizZdir(cont)) + sy(vizZesq(cont))
  vz = sz(vizXdir(cont)) + sz(vizXesq(cont)) + sz(vizYdir(cont)) &
  & + sz(vizYesq(cont)) + sz(vizZdir(cont)) + sz(vizZesq(cont))
  ! Diferenca da energia
  deltaE = delta_sx*vx + delta_sy*vy + delta_sz*vz - d*sz_aux*sz_aux &
  & + d*sz(cont)*sz(cont) - h*delta_sz

RETURN
END SUBROUTINE dif_parametros

!-----!

```

```

!Troca as componentes de spin
!-----!
SUBROUTINE aceita()
  USE variaveis
  IMPLICIT NONE

  !Troca as componentes de spins
  sx(cont) = sx_aux
  sy(cont) = sy_aux
  sz(cont) = sz_aux
  !Atribui verdadeiro a mudanca
  mudou = .TRUE.

  RETURN
END SUBROUTINE aceita

!-----!
!Calcula a energia e a magnetizacao do sistema
!-----!
SUBROUTINE parametros
  USE variaveis
  IMPLICIT NONE
  INTEGER(4)      :: k
  DOUBLE PRECISION :: vx, vy, vz

  !Inicializando as variaveis
  e = 0.0D0
  mX_s = 0.0D0; mY_s = 0.0D0; mZ_s = 0.0D0
  mZ = 0.0D0
  DO k=1,L3
    ! soma das componentes dos primeiros vizinhos
    vx = sx(vizXdir(k)) + sx(vizYdir(k)) + sx(vizZdir(k))
    vy = sy(vizXdir(k)) + sy(vizYdir(k)) + sy(vizZdir(k))
    vz = sz(vizXdir(k)) + sz(vizYdir(k)) + sz(vizZdir(k))
    !Contribuicao aa energia do sitio k
    e = e + sx(k)*vx + sy(k)*vy + sz(k)*vz - d*sz(k)*sz(k) - h*sz(k)
    !Contribuicao aa magnetizacao de subrede
    mX_s = mX_s + expo(k)*sx(k)
    mY_s = mY_s + expo(k)*sy(k)
    mZ_s = mZ_s + expo(k)*sz(k)
    !Contribuicao aa magnetizacao espontanea na direcao z
    mZ = mZ + sz(k)
  END DO

```

```

RETURN
END SUBROUTINE parametros

!-----!
!Gerador de numeros aleatorios (ver Numerical Recipes in Fortran 90
!second edition - Cambridge University Press)
!-----!

DOUBLE PRECISION FUNCTION ran(idum)
  IMPLICIT NONE
  INTEGER, PARAMETER      :: K4B=selected_int_kind(9)
  INTEGER(K4B), INTENT(INOUT) :: idum
  INTEGER(K4B), PARAMETER  :: IA=16807,IM=2147483647,IQ=127773,IR=2836
  DOUBLE PRECISION, SAVE   :: am
  INTEGER(K4B), SAVE       :: ix=-1,iy=-1,k

  IF (idum <= 0 .OR. iy < 0) THEN
    am = nearest(1.0,-1.0)/IM
    iy = ior(ieor(888889999,abs(idum)),1)
    ix = ieor(777755555,abs(idum))
    idum = abs(idum) + 1
  END IF

  ix = ieor(ix,ishft(ix,13))
  ix = ieor(ix,ishft(ix,-17))
  ix = ieor(ix,ishft(ix,5))
  k = iy/IQ
  iy = IA*(iy - k*IQ) - IR*k
  IF (iy < 0) iy = iy + IM
  ran = am*ior(iand(IM,ieor(ix,iy)),1)

RETURN
END FUNCTION ran

!-----!
END PROGRAM heisenberg_3d

```