

Eduardo Lucas Lorenzon

**SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA A TRANSIÇÃO DE
FASE DE UMA LIGA DE FERRO E PLATINA**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Física.
Orientador: Prof. Dr. Márcio Santos
Coorientador: Prof. Dr. Lucas Nicolao

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lorenzon, Eduardo Lucas
Simulação de Monte Carlo para a transição de fase
de uma liga de ferro e platina / Eduardo Lucas
Lorenzon ; orientador, Márcio Santos, coorientador,
Lucas Nicolao, 2018.
96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

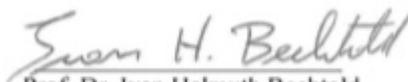
1. Física. 2. Transição de fase. 3. Método de
Monte Carlo. 4. Modelo de Ising. 5. Liga metálica
binária. I. Santos, Márcio. II. Nicolao, Lucas.
III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Eduardo Lucas Lorenzon

**SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA A TRANSIÇÃO DE
FASE DE UMA LIGA DE FERRO E PLATINA**

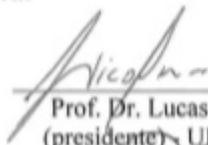
Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
MESTRE EM FÍSICA na área de concentração Física da Matéria
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-graduação em Física.

Florianópolis, 28 de agosto de 2018.

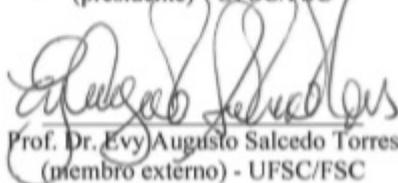


Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coordenador do Programa

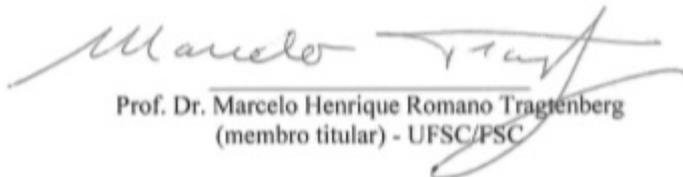
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lucas Nicolao
(presidente) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Evy Augusto Salcedo Torres
(membro externo) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Marcelo Henrique Romano Tragtenberg
(membro titular) - UFSC/FSC

Este trabalho é dedicado a todos que ajudaram de alguma forma na minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio de minha família e amigos.

Aos professores Dr. Lucas Nicolao e Dr. Márcio Santos, pela orientação e inúmeras discussões frutíferas para o desenvolvimento do projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O conteúdo deste trabalho é um estudo sobre a transição de fase de uma liga metálica, constituída de ferro e platina. O desenvolvimento e estudo das propriedades de novos materiais tem uma importância cada vez maior na ciência e tecnologia, e grande parte dos estudos que se referem ao tema tem uma abordagem experimental.

A liga de Fe-Pt tem atraído certa atenção devido ao fato de ser candidata a uma importante aplicação tecnológica: a gravação magnética com ultra-alta densidade de armazenamento, por possuir um valor de anisotropia magnetocristalina alta, e deste modo uma compreensão teórica mais aprofundada das propriedades deste material é buscada. Mais especificamente, o material estudado tem suas propriedades desejáveis em uma configuração ordenada particular, e tratamentos térmicos são utilizados para mudar a estrutura do sistema conforme for desejado. Apesar disso, pouco é conhecido teoricamente sobre os mecanismos responsáveis pela transição entre as fases, sendo que há indicações de que a existência de vacâncias na estrutura do material pode ter um papel importante.

Com isso em mente, buscamos estudar tal liga através de uma modelagem baseada em uma analogia com o modelo de Ising. Proposto na década de 1920, uma solução exata para o modelo de Ising 3d ainda não é conhecida, mas tamanho é seu escopo que muita atenção foi dada para o desenvolvimento de simulações para o seu estudo de suas propriedades. Para sistemas grandes, escolher um método de simulação adequado para o estudo é essencial, e muitas vezes significa a diferença entre obter um resultado ou não.

O método de Monte Carlo é bastante propício para a simulação de sistemas como o abordado nesse trabalho, por ter entre suas características a obtenção de resultados por amostragem de importância, e isso nos motivou a usá-lo para o cálculo das grandezas físicas relevantes nas regiões de temperaturas críticas. Detalhes da definição e características do modelo de Ising e do método de Monte Carlo são

apresentados no texto.

Diferentes concentrações para as espécies de átomos foram exploradas, e para cada simulação foram medidos valores para energia, magnetização, parâmetros de ordem e suas quantidades derivadas, a partir dos quais se faz a análise do ordenamento e transição de fase. Os resultados foram satisfatórios para o limite de validade do modelo, apresentando pouco desvio dos valores experimentais. Estudos futuros baseados nesse trabalho permitirão estudar o processo de transformação de fase em filmes finos, e elucidar o papel das vacâncias na dinâmica de ordenamento de fase.

Palavras-chave: Modelo de Ising, método de Monte Carlo, transição de fase, liga binária.

ABSTRACT

The content of this work is a study about the phase transition of a metallic alloy, constituted of iron and platinum. The development and study of the properties of new materials have a increasing importance in science and technology as time goes by, and a great portion of the studies about the subject have an experimental approach.

The Fe-Pt alloy has attracted some attention due to the fact that it is a candidate for an important technological application: the magnetic recording with ultra high storage density, as it has a high magnetocrystalline anisotropy value, and thus a deeper theoretical understanding of this material's properties is sought. More specifically, the studied material has its desirable properties in a particular ordered state, and heat treating is utilized to change the system structure as desired. Despite this, little is known theoretically about the mechanisms responsible for the transition between the phases, and there are indications that the existence of vacancies in the structure of the material might play an important role.

With that in mind, we studied this alloy through a model based on an analogy with the Ising model. Proposed in the 1920's, an exact solution to the 3d Ising model is not yet known, but its scope is so big that a lot of attention was given to the development of simulations for the study of its properties. For large systems, picking an adequate simulation method is essential, and is frequently the difference between obtaining results or not.

The Monte Carlo method is very suited for the simulation of systems as the one treated in this work, as it has among its characteristics the obtention of results by importance sampling, and that motivated us to use it for the calculation of the relevant physical quantities near the critical temperature regions. Details of the definition and characteristics of the Ising model and Monte Carlo method will be given in the text.

Different concentrations of the constituent atom species were explored, and for each simulation we measured values for energy, magnetization, order parameter and their derived quantities, from which the analysis of ordering and phase transition was done. The results were

satisfactory for the models' limit of validity, and the deviations from the experimental values were slight. Future studies based on this work will allow the study of the phase transformation process in thin films, and shed light on the role of vacancies on the phase ordering dynamics.

Keywords: Ising model, Monte Carlo method, phase transition, binary alloy.

LISTA DE FIGURAS

1.1 Configuração de sítios no modelo de Ising 2d. Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Square-lattice_Ising_model	27
2.1 Configuração arbitrária de sítios.....	40
2.2 Exemplo de satisfação da condição de ergodicidade.....	41
2.3 Tempo de equilíbrio para $L = 20$	44
3.1 Diagrama de fases experimental da liga Fe-Pt. Fonte: Referência [8]	50
3.2 Visualização das estruturas fcc e fct. Fonte: Hannah E. Herde. Phase Transitions in Iron-Platinum. (2013).....	51
3.3 Estrutura fcc. Fonte: https://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/ionicsolids.html	51
3.4 Decomposição da estrutura fcc em sub-redes.....	53
3.5 Representação das diferentes fases de ordenamento do sistema Fonte: Referência[9].....	54
3.6 Vizinhaça de um sítio na estrutura fcc.....	57
3.7 Visualização de como as condições periódicas de contorno foram implementadas.....	59
3.8 Fluxograma para o algoritmo de Kawasaki. Adaptado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FMFluxogramaMetropolis.jpg	62
3.9 Sub-redes e fases do sistema. Célula unitária.....	65
4.1 Tempo de equilíbrio. $L = 12$, $cp = 50\%$, $cf = 50\%$, $T = 1550$ K..	67
4.2 Valor esperado para a energia por sítio do sistema, com barra de erros. $L = 12$	68
4.3 Valor esperado para o módulo da magnetização de cada sub-rede do sistema, com barra de erros. $L = 12$	69
4.4 Susceptibilidade magnética por sítio de cada sub-rede. $L = 12$	69
4.5 Cumulante de Binder para cada sub-rede. $L = 12$	70
4.6 Calor específico por sítio do sistema. $L = 12$ e $L = 16$	71
4.7 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $L = 12$ e $L = 16$	72
4.8 Calor específico por sítio do sistema. $L = 12$, 16 e 20	72
4.9 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $L = 12$, 16 e 20	73
4.10 Tempo de equilíbrio para $L = 16$, $T = 1550$ K.....	73

4.11 Módulo das componentes do parâmetro de ordem do sistema. $L = 20$, $\Delta T = 2K$	74
4.12 Cumulante de Binder para diferentes tamanhos de rede. $cp, cf = 50\%$	75
4.13 Tempo de equilíbrio para $cp = 0.7$, $cf = 0.3$. $L = 20$	76
4.14 Cumulante de Binder para a sub-rede 1. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	77
4.15 Calor específico por sítio do sistema. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	77
4.16 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	78
4.17 Parâmetro de ordem 1 do sistema. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	78
4.18 Parâmetro de ordem 2 do sistema. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	79
4.19 Parâmetro de ordem 3 do sistema. $cp = 70\%$ $cf = 30\%$	79
4.20 Tempo de equilíbrio do sistema. $cp = 45\%$ $cf = 55\%$	80
4.21 Calor específico por sítio do sistema. $cp = 45\%$ $cf = 55\%$	81
4.22 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 45\%$, $cf = 55\%$	81
4.23 Cumulante de Binder da sub-rede 1. $cp = 45\%$ $cf = 55\%$	82
4.24 Parâmetro de ordem do sistema. $cp = 45\%$ $cf = 55\%$	83
4.25 Parâmetro de ordem 1 do sistema. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$	84
4.26 Cumulante de Binder da sub-rede 1. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$	84
4.27 Calor específico por sítio. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$	85
4.28 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$	85
4.29 Cumulante de Binder da sub-rede 1. $cp = 65\%$ $cf = 35\%$	87
4.30 Calor específico por sítio. $cp = 65\%$ $cf = 35\%$	87
4.31 Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 65\%$ $cf = 35\%$	88
4.32 Parâmetro de ordem do sistema. $cp = 65\%$ $cf = 35\%$	88

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	17
1	MODELO DE ISING.....	21
1.1	HISTÓRIA E DEFINIÇÃO.....	21
1.2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DO MODELO.....	23
2	MÉTODO DE MONTE CARLO.....	29
2.1	HISTÓRIA.....	29
2.2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E MATEMÁTICA.....	30
2.2.1	Processos markovianos, ergodicidade e balanço detalhado.	36
2.2.2	Equilibração, correlação e estimativa de erros estatísticos.	43
3	MODELAGEM DO SISTEMA FÍSICO.....	49
3.1	DESCRIÇÃO DO SISTEMA FÍSICO.....	49
3.1.1	Implementação da geometria do sistema.....	52
3.1.2	Hamiltoniano do sistema e condições periódicas de contorno.....	55
3.2	ALGORITMO DE KAWASAKI.....	60
4	RESULTADOS.....	67
4.1	RESULTADOS PARA CP = 50%, CF = 50%.....	67
4.2	RESULTADOS PARA CP = 70%, CF = 30%.....	75
4.3	RESULTADOS PARA CP = 45%, CF = 55%.....	80
4.4	RESULTADOS PARA CP = 20%, CF = 80%.....	83
4.5	RESULTADOS PARA CP = 65%, CF = 35%.....	86
5	CONCLUSÃO.....	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

INTRODUÇÃO

A descoberta e desenvolvimento de materiais sempre teve grande influência na sociedade. Eras históricas foram nomeadas de acordo com os materiais de relevância do momento, como os nomes Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, entre outros, sugerem. Por longo tempo a humanidade lidou com os materiais de maneira quase que exclusivamente empírica, e havia pouca compreensão das propriedades dos materiais utilizados. A utilidade ou não de determinado material era usualmente descoberta através de um processo de acerto e erro, e bastante tempo era desperdiçado.

Apesar de avanços nos estudos da termodinâmica terem beneficiado a área, foi apenas no final do século XIX que um enorme salto conceitual foi dado na compreensão dos materiais em geral, quando a mecânica estatística foi fundamentada em bases sólidas por James Clark Maxwell, Ludwig Boltzmann e Josiah Willard Gibbs, e ficou claro que as propriedades físicas dos materiais estavam relacionadas às estruturas atômicas nas diferentes fases e suas propriedades termodinâmicas, o que possibilitou um estudo muito mais sistemático da área.

Não é segredo que em décadas recentes a crescente disponibilidade de recursos computacionais teve impacto fortíssimo na sociedade, e nas ciências em geral não foi diferente. A mecânica estatística, e a ciência de materiais em particular, encontraram nas simulações uma nova abordagem para resolver problemas. A descoberta de novos compostos e a previsão de diversas propriedades através de simulações computacionais resultaram na concepção de novos materiais com uma taxa muito maior que em outras épocas.

Um dos materiais que tem atraído atenção em tempos recentes é a liga binária de ferro e platina, devido ao fato de que nanopartículas deste material apresentam caráter superparamagnético abaixo de 10 nanômetros [14], o que torna a liga uma candidata a ser utilizada em procedimentos de tomografia computadorizada e ressonância magnética. Pelo fato de tais nanopartículas possuírem uma tendência a não se desmagnetizarem facilmente, indicado por um valor alto de coercitividade, também é um material bastante promissor para aplicação em armazenagem magnética de dados em ultra-alta densidade, também na forma de filmes finos [15]. Para que tais aplicações virem realidade,

porém, uma compreensão maior das propriedades deste material é necessária.

Entre as propriedades de interesse desta liga, temos sua estrutura. Em seu processo de fabricação, os filmes finos se dispõem naturalmente na fase conhecida na literatura por A_1 , desordenada. Para que o material apresente anisotropia magnetocristalina alta, porém, é necessário que haja um ordenamento em sua estrutura, e técnicas experimentais baseadas em tratamentos térmicos são utilizadas para que tal fim seja alcançado. As fases ordenadas em que podemos encontrar a liga na região do diagrama de fases considerado nesse trabalho são conhecidas como $L1_0$ e $L1_2$, e como veremos adiante, a primeira delas tem características similares a uma fase lamelar, enquanto que a segunda é similar a uma fase antiferromagnética.

Apesar dos tratamentos térmicos serem efetivos, não se conhecem exatamente os mecanismos que levam esse material de uma fase a outra. Experimentos indicam que vacâncias (defeitos) na estrutura podem desempenhar papel importante [15]. Nesse sentido, nosso estudo é uma etapa inicial para um estudo mais aprofundado dos efeitos dinâmicos presentes em tal transição e o papel das vacâncias.

Um dos modelos mais famosos para o estudo do magnetismo é o modelo de Ising, que em tempos recentes foi generalizado de modo a englobar outros tópicos, entre eles os líquidos simples [16] e as ligas binárias [17], [18]. No contexto de nosso trabalho, a analogia feita com o modelo de Ising consiste na atribuição dos valores +1 para sítios ocupados por átomos de platina e -1 para sítios ocupados por átomos de ferro, similarmente aos valores +1 e -1 para o spin no modelo original. Utilizando-se dessa modelagem para nosso sistema, utilizamos o método de Monte Carlo como ferramenta para a simulação de suas propriedades. Em especial, buscamos analisar o diagrama de temperatura versus concentração da liga, e identificar as formas pelas quais a liga se dispõe em sua fase ordenada, bem como identificar a transição de fase da mesma para um estado desordenado para diferentes concentrações de espécies de átomos, sempre em uma situação de equilíbrio térmico.

Para que nossos objetivos sejam alcançados, entre eles o desenvolvimento de uma simulação para o estudo de propriedades termodinâmicas do sistema, implementamos um algoritmo que busca replicar o comportamento do material em uma situação real quando em contato com um reservatório térmico, e após esperar por tempo

suficiente para que o sistema entre em equilíbrio, medidas de suas grandezas físicas relevantes são realizadas. Ao final da simulação, uma análise estatística dos dados é feita para que se compreendam os resultados e se tirem as conclusões apropriadas. Mais especificamente, encontramos boa concordância do modelo com resultados experimentais para a transição de fase e forma de ordenamento da liga para uma boa faixa de concentrações das espécies de átomos consideradas. São apresentadas também razões pelas quais em algumas regiões do diagrama de fases o modelo não fornece bons resultados, ilustrando suas limitações.

Estudos semelhantes são encontrados na literatura, e os resultados não são inéditos, consistindo de uma exploração mais detalhada dos resultados encontrados em [10].

O trabalho está dividido em 4 capítulos, sendo o primeiro uma breve descrição do modelo de Ising e suas possíveis generalizações, o segundo consistindo da fundamentação matemática do método de Monte Carlo e como foi aplicado ao nosso estudo, enquanto que no terceiro entramos em mais detalhes a respeito das particularidades do sistema e como o algoritmo foi implementado. No quarto capítulo, finalmente apresentamos os resultados em si, acompanhados de uma interpretação dos mesmos e comparação com resultados experimentais.

1 MODELO DE ISING

Apresenta-se nesse capítulo a definição original do modelo de Ising, além de algumas possíveis generalizações em sua construção. Comenta-se sobre a aplicabilidade do modelo e a relevância que ele teve ao longo dos anos desde sua invenção. A parte relevante de sua fundamentação matemática para a modelagem do sistema de estudo em questão é apresentada, discute-se a solução exata conhecida em 2d e o papel de simulações em sistemas de tamanho relativamente grandes e de complexidade maior.

1.1 HISTÓRIA E DEFINIÇÃO

O modelo foi inventado por Wilhelm Lenz em 1920 para o estudo de efeitos de magnetismo, e exposto como um problema para seu aluno Ernst Ising, que o estudou no caso unidimensional e obteve uma solução analítica que foi publicada em sua tese de doutorado em 1924. Por um longo período o modelo de Ising não desfrutou de muita popularidade, recebendo diversos comentários negativos, boa parte deles devido ao caráter bastante simplificado da construção do modelo, que segundo os críticos jamais seria capaz de explicar os complicados fenômenos que se manifestariam em sistemas do mundo real [1], [2]. A descrição geral do modelo será feita a seguir.

Considera-se um conjunto de sítios, cada um deles cercado por um conjunto de sítios vizinhos formando uma rede d-dimensional. Para cada um dos sítios pertencentes à rede, define-se uma variável "s" cujos valores possíveis são -1 e +1, representando o spin do sítio. Para qualquer sítio i da rede, existe um campo magnético externo h_i interagindo com ele, que por simplicidade pode ser tomado na direção z. Também para quaisquer 2 sítios adjacentes i e j, existe uma interação J_{ij}

entre eles. Podemos escrever a energia de uma configuração que respeita essas regras através do seguinte Hamiltoniano:

$$H(s) = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j - \mu \sum_j h_j s_j. \quad (1.1)$$

O primeiro somatório varre todos os pares de sítios vizinhos do sistema, sendo a notação $\langle i,j \rangle$ uma indicação disto. O momento de dipolo magnético é dado por μ , e o segundo somatório varre todos os

sítios do sistema. Em ambos os termos, o sinal de menos é questão de convenção.

Podemos classificar o modelo de acordo com o sinal das interações. Se $J_{ij} > 0$ a interação é chamada de ferromagnética, se $J_{ij} < 0$ antiferromagnética e se $J_{ij} = 0$ os spins são ditos não interagentes. De modo similar, temos que o sinal de h determina a tendência de alinhamento dos spins dos sítios. Se $h_j > 0$, a tendência de alinhamento do spin desse sítio é na direção positiva, se $h_j < 0$ na direção negativa e se $h_j = 0$ não há influência do campo externo no alinhamento do dipolo do sítio em questão.

Uma grande parcela de sistemas estudados através do modelo de Ising trabalha com simplificações na expressão discutida. Mais especificamente, o caso de campo nulo, ou $h = 0$ para todo sítio j da rede é bastante explorado. Outra simplificação muito comum é assumir que a interação entre vizinhos sempre possui a mesma intensidade, ou seja, $J_{ij} = J$ para todos os pares de sítios vizinhos da rede. Levando isso em conta, o Hamiltoniano pode ser escrito na forma mais simples:

$$H(s) = -J \sum_{(i,j)} s_i s_j. \quad (1.2)$$

Como será melhor explicado adiante, em nosso sistema temos que o campo é nulo e a interação entre sítios se dá entre primeiros e segundos vizinhos, com intensidade diferente para os dois casos e com dependência também em relação à espécie dos dois átomos envolvidos – uma possível generalização da variável "s", como discutido a seguir.

Existe uma grande quantidade de modificações que podem ser feitas no modelo de Ising original, que mesmo assim permitem que os sistemas possam ser estudados de forma semelhante. Entre elas, temos que a geometria do sistema pode ser diferente, de modo que os sítios se distribuam em uma estrutura com formatos variados, como uma rede retangular, triangular, quadrada, hexagonal, etc. Cada uma delas apresentará em geral um número distinto de vizinhos e portanto características próprias.

Do ponto de vista histórico, modelos modificados de Ising ganharam grande importância quando foi explorada a ideia de que no modelo há dois estados diferentes. Uma generalização possível foi imaginar que esses dois estados poderiam representar espécies diferentes de átomos A e B, possibilitando o estudo de ligas binárias AB. Outra ideia ainda foi associar esses estados possíveis a sítios "ocupados" e

"desocupados", indicando a presença ou ausência (vacância), por exemplo de moléculas em um sistema, sistema esse denominado pelo termo gás de rede [19]. De uma construção extremamente simples, é notável a vastidão de aplicações que o modelo de Ising encontrou a partir de meados do século passado, como na química [20], biologia [21], e até mesmo em áreas bem distintas, como economia [22] e estudos sociais [33], e estima-se que todo ano em torno de 800 artigos científicos internacionais sejam publicados utilizando o modelo [23].

Em seu trabalho, Ising famosamente chegou a conclusão de que o modelo não admitia transição de fase em uma dimensão, mas erroneamente concluiu que o mesmo seria verdade para qualquer número de dimensões.

O caso bidimensional, muito mais complicado, foi resolvido analiticamente por Onsager em 1944 para o caso de campo nulo, em um trabalho que foi considerado um esforço monumental na área de física matemática [3]. Entre suas conclusões, ficou claro que o modelo admitia uma transição de fase. Mesmo assim, por algum tempo foi considerado como apenas uma curiosidade matemática, devido às críticas referentes à aplicabilidade do modelo em situações reais. Um dos aspectos de seu trabalho que foi valorizado imediatamente foi o fato de que era possível usar a mecânica estatística para demonstrar matematicamente que ela permitia a partir de primeiros princípios estudar uma transição de fase. Desde então, soluções menos complexas do ponto de vista algébrico foram desenvolvidas, como por exemplo [24].

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DO MODELO

Embora a transição de fase seja um conceito associado automaticamente às passagens entre os estados sólido, líquido e gasoso de substâncias, ao longo do século XX observou-se transições de fase em supercondutores, ferromagnetos, moléculas adsorvidas em superfícies, etc. Em sua versão para o estudo do magnetismo, a transição de fase no modelo de Ising pode ser vista como a passagem de um estado ferromagnético para um paramagnético. Considerando um material magnético, como o níquel, a baixas temperaturas, os spins interagem de modo tal que há uma tendência de que se alinhem paralelamente, mas ao aquecermos tal material acima de uma temperatura crítica, chamada de T_c , em média metade dos spins apontará

em cada direção, sem alinhamento preferencial. Isso significa que em T_c o material passa de um estado ferromagnético para um paramagnético, e isso constitui uma transição de fase.

Uma variável importante para a distinção desses estados é a magnetização, pois monitorando ela a diferentes temperaturas, consegue-se perceber e quantificar a transição de fase. Intimamente ligado à ideia de transição de fase é o conceito de ordem do sistema. De forma geral, quando se varia um parâmetro externo, por exemplo a temperatura, ao reduzir a temperatura passando pela temperatura crítica nota-se que há mudanças nas propriedades do sistema, sendo que uma das mais notáveis é o fato de que quebra-se a simetria do sistema, passando da fase desordenada, ou simétrica, para a fase ordenada. Na fase ordenada a simetria de um sistema é menor do que na fase desordenada. Quando se trata de uma transição de fase contínua, em muitos casos na temperatura crítica ocorre a quebra espontânea da simetria.

Uma quantidade, definida primeiramente por Lev Landau, chamada de parâmetro de ordem geralmente é definida de forma a deixar evidente se determinado sistema se encontra na fase ordenada ou desordenada, convencionalmente definida de modo que seu valor seja nulo na fase desordenada e não nulo na ordenada. No caso de um sistema ferromagnético, a magnetização média por spin é a grandeza adequada para ser definida como parâmetro de ordem, apresentando valor com módulo 1 em seu estado completamente ordenado, e 0 acima de T_c , com orientação aleatória dos spins.

Temos que $M = \langle M(s) \rangle$ é a magnetização média do sistema, onde

$M(s) = \sum_i s_i$, e a magnetização média por spin é dada por:

$$\langle m \rangle = 1/N \left\langle \sum_i s_i \right\rangle, \quad (1.3)$$

sendo N o número total de sítios.

Uma transição de fase pode ser classificada de acordo com sua ordem, sendo que as de maior interesse prático são as de primeira e segunda ordem. De acordo com a classificação moderna, transições de fase de primeira ordem são denominadas transições descontínuas e têm entre suas características o fato de que há transferência de calor latente envolvida. Nesse tipo de transição, a temperatura do sistema permanece

constante enquanto o calor é transferido. Exemplos famosos são as transformações de estado de substâncias como a água. As transições de segunda ordem também são chamadas de transições de fase contínuas, e nelas o parâmetro de ordem varia continuamente em temperaturas próximas de T_c . Fisicamente pode-se pensar que a transição entre as fases ocorre de forma suave, apesar de haver não-analiticidades ou descontinuidades em algumas de suas quantidades termodinâmicas, como o calor específico. Exemplos de transições de fase de segunda ordem incluem o caso ferromagnético com campo nulo discutido e o sistema de nosso estudo, no qual a transição está relacionada à forma como os átomos se distribuem de forma periódica ou não no sistema.

Relacionados ao conceito de transição de fase contínua temos os chamados expoentes críticos. Eles descrevem o comportamento de quantidades físicas nas proximidades da transição. Apesar de não haver uma prova rigorosa, acredita-se que são quantidades universais, e que dependam apenas da dimensão do sistema, do alcance da interação e da dimensão do spin, não tendo dependência nas particularidades microscópicas do sistema físico em si. Alguns dos expoentes críticos mais importantes são aqueles relacionados com o a capacidade térmica, a magnetização e susceptibilidade magnética:

1) Magnetização: expoente β

$$M \sim (|T - T_c|)^\beta. \quad (1.4)$$

2) Susceptibilidade magnética: expoente γ

$$\chi \sim (|T - T_c|)^{-\gamma}. \quad (1.5)$$

3) Capacidade térmica: expoente α

$$C_v = \langle dE \rangle / VdT \sim (|T - T_c|)^{-\alpha}. \quad (1.6)$$

Para o modelo de Ising bidimensional, todos esses expoentes são conhecidos exatamente devido à solução de Onsager [3], e valem:

$$\alpha = 0$$

$$\gamma = 1.75$$

$$\beta = 0.125$$

Para o caso tridimensional, como o nosso, não há valores exatos conhecidos. Os valores mais precisos geralmente são obtidos através de simulações, como a de Monte Carlo.

Rigorosamente as descontinuidades nas grandezas mencionadas acima são observadas apenas no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), mas

obviamente não há muito sentido em discutir uma simulação de um sistema de tamanho infinito. Porém, mesmo em um sistema de tamanho finito muitas informações a respeito do comportamento crítico do sistema são passíveis de obtenção. Uma técnica muito utilizada para tal tipo de estudo é chamada de *finite size scaling* [30], e consiste basicamente em extrapolar os resultados obtidos em redes finitas para o limite termodinâmico. Tal tarefa é realizada ao se comparar os resultados de determinada simulação em redes de tamanhos diferentes, e analisar qual o efeito que o aumento do tamanho da rede causa no comportamento das quantidades físicas relevantes na região próxima à transição de fase. Um estudo dos expoentes críticos de uma liga binária similar à de nosso trabalho, e realizado utilizando *finite size scaling*, pode ser encontrado em [31].

Com N sítios no sistema, e cada sítio assumindo 1 de 2 valores possíveis para o spin, temos que o número total de configurações possíveis é 2^N . Se estivermos em uma situação de equilíbrio termodinâmico em contato com um banho térmico, ou seja, no ensemble canônico, teremos que a probabilidade de encontrar o sistema com energia E em alguma dessas configurações $s(s_1, s_2, s_3, \dots, s_n)$ é dada por:

$$P(s) = 1/Z \exp(-\beta E(s)), \quad (1.7)$$

com $\beta = 1/K_b T$, onde K_b é identificada como a constante de Boltzmann e Z como a função de partição do sistema, que por sua vez é dada por:

$$Z = \sum_s \exp(-\beta E(s)), \quad (1.8)$$

notando que a soma se estende sobre as 2^N configurações.

Entre as grandezas físicas de interesse que podem ser calculadas nesse ensemble, temos, além da já mencionada magnetização:

1) Suscetibilidade

$$\chi = 1/k_b T \left\{ \left\langle [M(s)]^2 \right\rangle - M^2 \right\}. \quad (1.9)$$

2) Energia média

$$U = \langle E(s) \rangle. \quad (1.10)$$

3) Capacidade térmica

$$C = 1/k_b T \left\{ \left\langle [E(s)]^2 \right\rangle - U^2 \right\}. \quad (1.11)$$

Para efeito de ilustração, consideremos o caso bidimensional, em uma rede 5x10 retangular. Uma configuração arbitrária é mostrada na figura abaixo.

+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+	-	+	-	-	-	-	-	-	+
+	-	-	+	+	+	+	+	-	+
+	+	-	+	-	-	-	-	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Figura 1.1 – Configuração de sítios no modelo de Ising 2d. Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Square-lattice_Ising_model

No caso em que estamos discutindo, os sítios com sinal + estão com spins alinhados na direção positiva, enquanto que os com sinal – na direção negativa.

O sistema que estudamos é um modelo de Ising modificado no sentido de que os componentes do sistema não são spins, e sim espécies diferentes de átomos, mais especificamente ferro e platina, constituindo uma liga binária, e a estrutura do sistema é tridimensional em uma rede cúbica de face centrada. Nele, o parâmetro de ordem está relacionado à forma como os átomos se distribuem nas chamadas sub-redes do sistema. No estado ordenado, de baixas temperaturas, os átomos tendem a se agrupar em estruturas que se repetem por todo o sistema, enquanto que em altas temperaturas os átomos se distribuem de maneira aleatória nos sítios disponíveis. Uma visualização de como os átomos se distribuem em nosso sistema será mostrada mais adiante.

Enorme progresso foi atingido em tempos recentes no estudo de propriedades do modelo de Ising em várias dimensões, e em 3 dimensões especificamente resultados promissores foram obtidos recentemente utilizando técnicas baseadas em *bootstrap* conforme [4], [13], enquanto que em dimensões maiores a teoria do campo médio

costuma ser utilizada para o estudo. Apesar de uma solução exata para o caso tridimensional ter sido elusiva por um longo tempo, tamanha é sua aplicabilidade que isso não impediu o desenvolvimento de métodos alternativos, baseados em simulações, para o estudo dos sistemas em questão. Para sistemas pequenos, em que se consigam computar todos as configurações possíveis em um intervalo de tempo razoavelmente curto, não há grandes problemas. No entanto, como o número de configurações é 2^N , esse número cresce rapidamente com o tamanho da rede, e para sistemas grandes é essencial a escolha de um método adequado para eficientemente varrer seu espaço de fase. Para nosso sistema, o método escolhido foi o de Monte Carlo, e na seção seguinte será esclarecida a razão dele ser um método adequado e quais são suas particularidades.

2 MÉTODO DE MONTE CARLO

Nesse capítulo discorre-se brevemente sobre a história do método de Monte Carlo, e apresenta-se a classe de estudos que normalmente é abordada por meio de sua utilização. A fundamentação teórica e matemática é apresentada, com foco na implementação ao modelo análogo ao de Ising de nosso estudo. Conceitos como ergodicidade, balanço detalhado, processos Markovianos, equilíbrio e correlação são explorados.

2.1 HISTÓRIA

O método hoje conhecido como Monte Carlo teve seu nome sugerido por Nicholas Metropolis no final da década de 1940, mas as ideias fundamentais que o caracterizam já eram utilizadas de alguma forma há muito tempo, sendo o famoso problema da "agulha de Buffon", proposto pela primeira vez no século XVIII para estimar o valor de π , o primeiro conhecido a ser resolvido com ideias semelhantes ao método de Monte Carlo [5]. Em sua essência, o método consiste em resolver problemas através da aleatoriedade, sejam eles determinísticos ou não.

Sua versão moderna foi inventada por Stanislaw Ulam durante o Projeto Manhattan, e utilizada primeiramente para o estudo de difusão de nêutrons, com o objetivo de desenvolver armas nucleares [25]. O poder do método foi reconhecido rapidamente, e ele encontrou vasta aplicação em diversas áreas, sendo hoje amplamente utilizado na dinâmica de fluidos, telecomunicações, biologia, inteligência artificial, etc [26]. Tamanho foi o escopo de seu uso que não há consenso em como o método de Monte Carlo deve ser definido atualmente, e tentativas de defini-lo rigidamente invariavelmente deixam de fora exemplos válidos.

Em geral o método de Monte Carlo é usado para gerar configurações possíveis de um sistema de acordo com uma distribuição de probabilidade previamente definida em seu domínio, e computar sejam quais forem as grandezas de interesse relacionadas a esse sistema. A ideia dessa seção não é entrar em detalhes sobre o que constitui ou não o método de Monte Carlo, mas sim apresentar alguns de seus fundamentos matemáticos e qual seu papel na modelagem de nosso sistema.

2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E MATEMÁTICA

No contexto de nosso trabalho, o método de Monte Carlo é utilizado para a geração de uma grande quantidade de configurações possíveis para nosso sistema, brevemente mencionado na seção de modelo de Ising, e do qual falaremos detalhadamente mais adiante. No momento, mencionamos que ele se encontra em contato com um reservatório térmico. Uma configuração possível é a distribuição instantânea dos átomos pelos sítios do sistema. Vários dos conceitos abordados nesta seção e na seguinte podem ser encontrados em [6].

Em nosso trabalho estaremos particularmente interessados nas propriedades de equilíbrio do sistema, e para tal estudo nos basearemos em ideias relacionadas à equação mestra:

$$\frac{dw_{\mu}}{dt} = \sum_{\nu} [w_{\nu}(t)R(\nu \rightarrow \mu) - w_{\mu}(t)R(\mu \rightarrow \nu)]. \quad (2.1)$$

Em um sistema governado por essa equação, μ e ν são possíveis configurações em que o sistema pode ser encontrado. Supondo que o sistema esteja no estado μ , o termo $R(\nu \rightarrow \mu)$ representa a taxa de transições pela qual o sistema passa tal que o estado final é μ , enquanto que $R(\mu \rightarrow \nu)$ representa a taxa de transições de μ para outros estados. Definimos os pesos estatísticos $w_{\mu}(t)$ como representantes da probabilidade do sistema se encontrar no estado μ no tempo t . Pela sua própria definição, temos que os pesos $w_{\mu}(t)$ devem respeitar o vínculo:

$$\sum_{\mu} w_{\mu}(t) = 1, \quad (2.2)$$

pois obviamente o sistema está em algum estado para todo tempo t .

Caso o sistema chegue em uma situação tal que os 2 termos do lado direito da equação (2.1) se cancelem para todo μ , teremos que a variação no tempo dos pesos estatísticos w_{μ} passará a ser nula.

Essa é a situação que chamamos de estado de equilíbrio ou estado estacionário. As taxas de transição que aparecem na equação (2.1) estão relacionadas às interações do sistema com o reservatório térmico, e para que a simulação seja bem-sucedida é essencial que seus valores reproduzam corretamente essas interações. Um detalhe importante é que conhecemos de antemão os valores de equilíbrio para os pesos estatísticos, e os chamaremos de p_{μ} :

$$p_\mu = \lim_{(t \rightarrow \infty)} w_\mu(t). \quad (2.3)$$

No caso particular de um sistema com energia E_μ no estado μ , que se encontra em equilíbrio térmico com um reservatório com temperatura T , essas probabilidades são dadas pela distribuição de Boltzmann:

$$p_\mu = \frac{e^{(-\beta E_\mu)}}{\sum_\mu e^{(-\beta E_\mu)}}, \quad (2.4)$$

onde $\beta = 1/K_b T$. O denominador dessa expressão é conhecido como função de partição, uma grandeza bastante importante, da qual podemos tirar muitas informações relevantes do sistema, e denotada por Z :

$$Z = \sum_\mu e^{(-\beta E_\mu)}. \quad (2.5)$$

Caso estejamos interessados em alguma grandeza A do sistema, que toma o valor A_μ no estado μ , seu valor esperado no instante t é calculado através da expressão:

$$\langle A \rangle = \sum_\mu A_\mu w_\mu(t). \quad (2.6)$$

Se o sistema estiver em equilíbrio w_μ é substituído por p_μ , e utilizando as expressões (4) e (5) podemos reescrever:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_\mu A_\mu e^{(-\beta E_\mu)}}{Z}. \quad (2.7)$$

Fica clara desta forma a importância da função de partição Z para o estudo das propriedades do sistema. Um grande problema, porém, deve-se ao fato de que para calcularmos Z devemos realizar uma soma sobre um número potencialmente muito grande de configurações, em especial se estivermos interessados no limite termodinâmico do sistema ($N \rightarrow \infty$), a soma seria de fato em um número infinito de configurações. Mesmo em redes de tamanho relativamente pequeno o tempo computacional requerido para o cálculo é considerável, tornando-o inviável na prática. Como já mencionado, o modelo de Ising 2d tem solução exata, mas para sistemas mais complexos obter uma expressão exata para os somatórios é muito complicado, e para a maioria dos modelos de interesse atualmente não são conhecidas tais expressões. Deste modo, vários tipos de técnicas aproximadas foram desenvolvidas, incluindo métodos computacionais, como o de Monte Carlo.

Para alguns modelos, o método de Monte Carlo é o mais eficiente para a realização das simulações, sendo que há situações em que de fato é o único adequado, tamanha sua eficiência em comparação com outros métodos, especialmente quando o tamanho da rede é relativamente grande. Em vez de buscar uma descrição para o sistema apenas olhando para seus estados possíveis e calcular médias sobre eles, no método de Monte Carlo efetivamente simulam-se as flutuações térmicas aleatórias que um sistema apresentaria em uma situação real ao transitar de estado a estado, de modo a calcular os valores esperados das grandezas de interesse como uma média que é computada nos estados pelos quais o sistema transita.

O grande segredo da eficiência do método de Monte Carlo vem do fato de que simulamos o processo de evolução temporal do modelo de nosso sistema de tal modo que os estados pelos quais ele transita estejam de acordo com os pesos estatísticos w_{μ} que eles teriam em um sistema real. Para esse fim, escolhem-se as taxas de transição entre estados da equação mestra (2.1) de maneira que a solução no equilíbrio corresponda à distribuição de Boltzmann, e para isso é necessário simular corretamente os processos físicos que levam o sistema de um estado a outro. Com isso teremos criado uma regra de seleção para os estados mais prováveis do sistema, e repetidamente aplicando essa regra a partir de um estado inicial convergiremos para o equilíbrio térmico e geraremos a grande quantidade de configurações que estamos interessados em obter para estimar médias.

Como já discutido, calcular o valor esperado de grandezas através da expressão (2.7), levando em conta todas as possíveis configurações só é viável em sistemas pequenos. O que se faz para sistemas maiores é o cálculo de médias levando em conta apenas uma pequena parcela da totalidade de configurações, que é determinada de forma aleatória dentre uma distribuição de probabilidade p_{μ} que especificamos, e tal procedimento nos deixa com uma resposta aproximada. Podemos escrever para o valor esperado de uma função $Ef(x)$, em relação a uma função densidade $q(x)$:

$$Ef(x) = \int f(x)q(x)dx, \quad (2.8)$$

e podemos rearranjar tal expressão ao multiplicarmos por 1 da seguinte forma, similar ao desenvolvimento encontrado em [32]:

$$E f(x) = \int \frac{f(x)q(x)}{p(x)} p(x) dx, \quad (2.9)$$

onde $p(x)$ é uma outra densidade de probabilidade, mais especificamente aquela na qual queremos realizar a amostragem. Podemos ainda reescrever esta expressão, de acordo com as propriedades de densidades de funções, da seguinte forma, na qual $w(x) = \frac{q(x)}{p(x)}$:

$$\int \frac{f(x)q(x)}{p(x)} p(x) dx = \frac{\int \frac{f(x)q(x)}{p(x)} p(x) dx}{\int \frac{q(x)}{p(x)} p(x) dx} = \frac{\int f(x)w(x)p(x) dx}{\int w(x)p(x) dx}.$$

Finalmente, podemos escrever a expressão acima ainda como:

$$\frac{\int f(x)w(x)p(x) dx}{\int w(x)p(x) dx} = \frac{E_p[f(x)w(x)]}{E_p[w(x)]}. \quad (2.10)$$

Na última igualdade expressamos o fato de que agora E_p é o valor esperado quando a distribuição considerada é $p(x)$, e não mais $q(x)$. Para obtermos a resposta aproximada discutida, gera-se uma quantidade finita de amostras, e um somatório é realizado para estimar o valor de $f(x)$, que em nosso caso é alguma grandeza física de interesse A . Supondo que escolhamos M configurações possíveis do sistema, e baseados na equação (2.10), definimos o estimador da quantidade A pela seguinte expressão, recordando que, como estamos trabalhando no ensemble canônico, $q(x)$ é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{(i)} p_{(i)}^{-1} \exp(-\beta E_{(i)})}{\sum_{j=1}^M p_{(j)}^{-1} \exp(-\beta E_{(j)})}. \quad (2.11)$$

Quanto maior o número M de configurações da amostra, melhor a estimativa para $\langle A \rangle$, sendo que no caso $M \rightarrow \infty$ obtém-se a igualdade $A_M = \langle A \rangle$.

Deseja-se que as M configurações escolhidas deem a melhor estimativa possível para o valor $\langle A \rangle$, de modo que a escolha de uma

distribuição p_μ adequada é crucial. Se por um momento esquecêssemos todo o trabalho envolvido em simular uma evolução temporal realística para o modelo do sistema, poderíamos escolher tal distribuição de modo que todas as configurações apareçam com a mesma probabilidade, ou seja, todos os p_μ sejam iguais. Com esta imposição, a expressão (2.11) poderia ser reescrita como:

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{(i)} \exp(-\beta E_{(i)})}{\sum_{j=1}^M \exp(-\beta E_{(j)})}. \quad (2.12)$$

Essa ideia, porém, é muito simplista, e na prática leva a estimativas ruins. A razão disso é a combinação de dois fatores, um computacional e outro relacionado ao próprio sistema. O fator problemático computacional é que mesmo para sistemas de tamanho médio a quantidade de configurações que conseguimos computar mesmo com processadores bons é desprezível em relação ao número total de configurações. Isso por si só não é um problema. O problema se torna evidente quando se combina isso ao fato de que um ou ambos os somatórios da expressão (2.12) podem ser dominados por contribuições de alguns poucos estados, especialmente se o sistema se encontrar em temperaturas baixas, pois as flutuações térmicas serão pequenas e o sistema permanecerá ou no estado fundamental ou em estados excitados de baixa energia. Desta forma, como esses estados são muito raros, e não há regra de seleção (p_μ todos iguais), é quase certo que em nossa simulação as configurações mais relevantes não aparecerão, e as quantidades calculadas a partir do subconjunto de configurações escolhidas terão confiabilidade obviamente baixa.

A essência do método de Monte Carlo é justamente oferecer uma solução para a escolha das configurações que serão levados em consideração. Se conhecermos de antemão quais são os estados que contribuem de forma mais significativa para os somatórios da expressão (2.12), e tornarmos a probabilidade de que esses estados sejam escolhidos maior, conseguiremos estimativas muito melhores para as quantidades físicas, e o fato de trabalharmos com relativamente poucas configurações deixa de ser um problema. Amostragem por importância é o nome que se dá a essa ideia de, em meio a uma quantidade enorme de

estados, selecionar aqueles mais relevantes, e basicamente é a razão pela qual simulações de sistemas similares de tamanho grande em geral necessitam de uma abordagem baseada no método de Monte Carlo.

Mesmo no mundo real, sistemas físicos como gases, por exemplo, ao longo de um experimento em escalas de tempo humanas, passam por um número enorme de configurações, mas tal número é completamente desprezível em relação ao número total de configurações possíveis. Um sistema constituído de poucos litros de um gás, sujeitos a valores de temperatura e pressão comuns em nosso dia a dia, precisaria de um tempo incrivelmente grande para que tivesse uma probabilidade considerável de passar por todo seu espaço de fase, excedendo em muitas ordens de grandeza o tempo de existência do universo. Esse é mais um fator que nos ajuda a entender a razão de conseguirmos realizar simulações bem-sucedidas levando em conta um número reduzido de estados. É da natureza de sistemas físicos em geral permanecerem em uma faixa restrita de seu espaço de fase, e são esses estados que procuramos reproduzir. Isso nos leva a uma escolha dos pesos estatísticos que faz mais sentido físico. Uma escolha muito melhor é gerar uma amostra de estados de maneira que eles respeitem a distribuição de Boltzmann, ou de forma matemática:

$$p_{\mu} = \frac{\exp(-\beta E_{\mu})}{\sum_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu})} = \frac{\exp(-\beta E_{\mu})}{Z}. \quad (2.13)$$

Todas essas considerações teóricas, porém, não nos ajudam no desafio de escolher quais serão de fato os estados que escolheremos. Vários conceitos físicos e matemáticos precisam ainda ser explorados para tal feito, e logo entraremos em detalhes. Uma coisa que salta aos olhos é a grande simplificação que temos na expressão do estimador (2.11) ao substituímos a equação (2.13):

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{(i)} p_{(i)}^{-1} \exp(-\beta E_{(i)})}{\sum_{j=1}^M p_{(j)}^{-1} \exp(-\beta E_{(j)})} = \frac{\sum_{i=1}^M A_{(i)} \frac{Z}{\exp(-\beta E_{(i)})} \exp(-\beta E_{(i)})}{\sum_{j=1}^M \frac{Z}{\exp(-\beta E_{(j)})} \exp(-\beta E_{(j)})}$$

E a expressão final é muito mais amistosa, o que não causa espanto, por estarmos trabalhando no ensemble canônico (os termos de Boltzmann se cancelam):

$$A_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_{(i)}. \quad (2.14)$$

Essa é então a expressão que teremos que calcular nas M configurações representativas do sistema, uma tarefa computacional mais simples que realizar o mesmo para a expressão (2.12) por exemplo. A tarefa de gerar uma sequência de configurações consistente com a expressão (2.13) geralmente é realizada através da utilização de um processo Markoviano. Apresentamos a seguir as propriedades relevantes desse tipo de processo para nosso estudo.

2.2.1 Processos Markovianos, ergodicidade e balanço detalhado

Dada uma configuração qualquer de nosso sistema μ , chamamos de processo Markoviano o mecanismo que gera a partir dela outra configuração ν de forma aleatória, o que significa que a mesma configuração μ pode dar origem a diferentes configurações ν em diferentes ocasiões, desde que respeite algumas regras. Definindo como $P(\mu \rightarrow \nu)$ a probabilidade de transição da configuração μ para ν , primeiramente temos a condição de que essa probabilidade não pode variar com o tempo. Outra propriedade é a de que $P(\mu \rightarrow \nu)$ deve depender apenas das configurações μ e ν , e de nenhuma outra configuração que o sistema tenha passado. Isso significa que o sistema "esquece sua história" a cada transição, de modo que sua configuração instantânea seja a única que influencia sua configuração seguinte. Ao colocar o sistema em alguma configuração arbitrário μ , a transição para alguma configuração ν dada através de um processo Markoviano será de modo que as probabilidades de transição devem respeitar o vínculo:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1. \quad (2.15)$$

Isso não significa, porém, que o sistema necessariamente estará em uma configuração distinta após a transição, podendo haver em princípio uma probabilidade finita de que a configuração nova seja idêntica à antiga. Matematicamente, temos que a probabilidade $P(\mu \rightarrow \mu)$ pode assumir

valor diferente de 0. Utilizando esse procedimento repetidamente, gera-se uma cadeia de Markov de configurações.

Para nossos objetivos, porém, esse processo Markoviano deve também ser escolhido de modo a gerar uma sucessão de configurações que seja consistente com a distribuição de Boltzmann, tendo como condição inicial uma configuração qualquer e desde que tenha tempo suficiente para evoluir, de tal maneira a garantir que de fato estamos lidando com uma situação de equilíbrio. Levando em conta essas considerações, inserimos em nosso processo Markoviano ainda as condições de ergodicidade e balanço detalhado.

Levando em conta a distribuição de Boltzmann, temos que todos os estados possíveis aparecem nela com probabilidade diferente de 0. O processo Markoviano obedece a condição de ergodicidade se, a partir de qualquer configuração μ , for capaz de acessar qualquer outra configuração ν , desde que haja tempo suficiente para isso. Fica claro que essa condição é necessária para nossos objetivos, pois se não fosse obedecida poderíamos ter alguma configuração inacessível para o sistema, e ele apareceria com probabilidade estritamente 0, o que seria inconsistente com a distribuição de Boltzmann que pretendemos reproduzir.

Há uma certa liberdade na implementação da condição de ergodicidade, pois não é obrigatório que exista a possibilidade de uma transição imediata de determinada configuração para todas as outras; o que deve existir é um caminho que leve as configurações umas às outras, e isso nos possibilita zerar algumas probabilidades de transição, desde que tenhamos o cuidado de não tornar alguma configuração inacessível. Em nosso trabalho, e em simulações de Monte Carlo em geral, quase todas as probabilidades de transição são tomadas iguais a zero.

A condição de ergodicidade por si só apenas nos garante que as configurações aparecerão em nossa simulação, mas não nos dá informação alguma sobre a distribuição de probabilidade com a qual elas estarão presentes. Para garantirmos que a distribuição de probabilidade seja a de Boltzmann, adicionamos mais uma condição: o balanço detalhado. Em última análise, o que se buscará é a calibração das taxas de aceitação para a transição entre as configurações, e o próprio balanço detalhado nos deixa com certa liberdade de escolha.

Relembrando a equação mestra (2.1), podemos pensar em um sistema em equilíbrio como sendo um em que, seja qual for a configuração μ em que o sistema se encontre, a taxa de transição de μ para as outras configurações deve ser igual à das outras configurações para μ , ou matematicamente:

$$\sum_v p_\mu P(\mu \rightarrow v) = \sum_v p_v P(v \rightarrow \mu), \quad (2.16)$$

expressão que pode ser simplificada ao se utilizar a equação (2.15):

$$p_\mu = \sum_v p_v P(v \rightarrow \mu). \quad (2.17)$$

Para que o sistema esteja em equilíbrio, ele deve invariavelmente obedecer a esta equação. Isto não garante, porém, que obedecê-la seja suficiente para que os p_μ sejam dados pela equação (2.13) após a simulação ocorrer por tempo suficiente. É possível que o sistema entre em um equilíbrio dinâmico chamado de ciclo limite, e que a distribuição de probabilidades que desejamos não seja alcançada, como demonstrado na referência [7].

Adicionando mais uma condição, garantimos que no equilíbrio a distribuição obtida seja a de Boltzmann:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow v) = p_v P(v \rightarrow \mu). \quad (2.18)$$

Essa é uma imposição muito mais restritiva que a equação (2.15); não basta que o somatório seja satisfeito de forma geral, há a necessidade de que cada termo seja igual. Obviamente a equação (2.18) satisfaz a equação (2.16), e a interpretação física da restrição que a equação (2.18) impõe é que, para quaisquer pares de configurações μ e v , o sistema deve em média realizar a transição de μ para v com a mesma frequência que de v para μ . Esta é então a condição de balanço detalhado, e como a distribuição de probabilidades que se deseja é a de Boltzmann, podemos ainda escrever:

$$\frac{P(\mu \rightarrow v)}{P(v \rightarrow \mu)} = \frac{p_v}{p_\mu} = e^{(-\beta(E_v - E_\mu))}. \quad (2.19)$$

Essa fica sendo mais uma das restrições que deve ser obedecida, e busca-se agora escolher probabilidades de transições que sejam consistentes com esta equação. Para este fim, porém, ainda há uma boa liberdade, e dentre as opções disponíveis, a busca será por aquela que resulte em um algoritmo mais eficiente.

Para um melhor entendimento da probabilidade de transição, podemos escrevê-la como a multiplicação de dois termos:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu) A(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.20)$$

O primeiro termo, $g(\mu \rightarrow \nu)$, nos diz qual é a probabilidade de que o algoritmo gere uma configuração candidata ν a partir de uma configuração inicial μ , enquanto que $A(\mu \rightarrow \nu)$ é a probabilidade dessa configuração nova de fato ser aceita. Por exemplo, caso tenhamos $A(\mu \rightarrow \nu) = 0.9$, em 90% dos casos a configuração candidata será aceita, enquanto que nos 10% restantes ela é rejeitada e o sistema permanece igual. Denomina-se $g(\mu \rightarrow \nu)$ como probabilidade de seleção e $A(\mu \rightarrow \nu)$ como taxa de aceitação.

A taxa de aceitação pode tomar qualquer valor desejado entre 0 e 1, o que nos dá liberdade para a escolha de $g(\mu \rightarrow \nu)$. Precisa-se ter em mente, porém, que por questão de eficiência valores baixos para a taxa de aceitação não são bons, pois o algoritmo passaria muito tempo selecionando configurações que jamais se materializariam, e a evolução do sistema aconteceria de forma muito lenta. Finalmente estamos aptos a construir um algoritmo que englobe todas as considerações teóricas apresentadas. Começamos escolhendo as probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$ para cada uma das transições possíveis entre configurações $\mu \rightarrow \nu$, e em seguida escolhemos as taxas de aceitação $A(\mu \rightarrow \nu)$ de modo que a equação (2.20) seja satisfeita.

O algoritmo funciona de modo a gerar repetidamente uma configuração nova candidata, que será aceita ou não de acordo com sua probabilidade de aceitação, o que é feito por meio de uma comparação com um número aleatório, gerado distintamente para este propósito a cada passo do algoritmo. Caso a configuração candidata não seja aceita, nada acontece com o sistema, e se for aceito, o sistema é atualizado para sua nova configuração antes do próximo passo, que consiste em repetir esse procedimento.

Tendo em mente que a condição de ergodicidade deve ser respeitada, procuramos satisfazê-la de modo a tornar a simulação o mais fiel possível ao processo físico estudado. Recordando que o sistema em questão se trata de uma liga binária, uma possível escolha seria a de trocar a posição de um grande número de átomos de diferentes espécies entre si a cada passo, mas isso seria muito drástico, e dificilmente relembra o comportamento de um sistema físico. Uma vez que o sistema

tenha entrado em equilíbrio, espera-se que as variações em geral ocorram de forma suave. Por exemplo, as flutuações na energia do sistema costumam ser pequenas quando comparadas à energia total.

Essas considerações sugerem que deve-se buscar uma regra de transição entre configurações de modo que as mesmas difiram pouco entre si. A maneira mais simples de implementar isso é fazer com que a configuração nova seja diferente da antiga pela alteração de um único sítio da rede, ideia esta que é amplamente utilizada no algoritmo de Metropolis, e conhecida como dinâmica de *single-spin-flip*. Pelo fato do sistema ser uma liga binária, tal implementação não faria sentido (ocorreria a transformação de um átomo de platina em um de ferro, ou vice-versa, a cada passo!). Para contornar esse problema, basta impor que dois sítios tenham seus átomos trocados entre si, e o número de átomos de cada espécie é preservado. Para uma simulação ainda mais realista, exigimos que os dois sítios envolvidos na troca sejam vizinhos, e isso define a versão local do algoritmo de Kawasaki.

Começando a simulação em alguma configuração μ , qualquer outra configuração ν é acessível através da repetida troca de um par de sítios vizinhos. Para efeito de visualização, consideremos a seguinte figura:

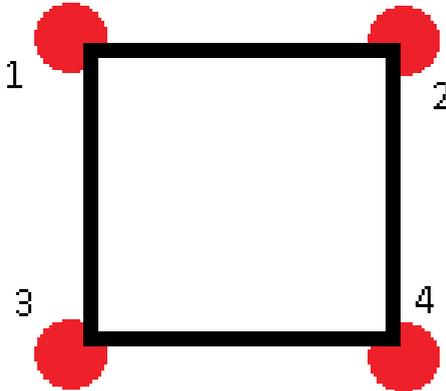


Figura 2.1– Configuração arbitrária de sítios.

Caso queiramos que os sítios 1 e 4 troquem de posição, por exemplo, podemos realizar a sequência de trocas $(1 \rightarrow 2)$, $(1 \rightarrow 4)$, $(2 \rightarrow 4)$:

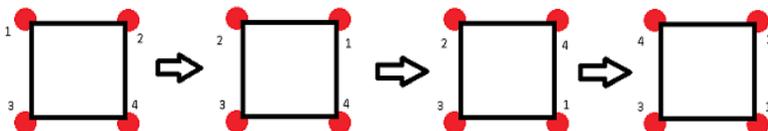


Figura 2.2 – Exemplo de satisfação da condição de ergodicidade.

A condição de ergodicidade fica assim estabelecida. Uma particularidade desse tipo de dinâmica, porém, é de que do ponto de vista computacional a evolução temporal do sistema é lenta quando comparada à de *single-spin-flip*, e para que o espaço de fase seja percorrido com a mesma eficiência, necessita-se que a simulação rode por um tempo maior, além do fato de que o sistema levar mais tempo para entrar em equilíbrio. Um ponto importante relacionado a sistemas que obedecem à chamada hipótese ergódica é a de que neles há uma equivalência entre os valores médios de uma grandeza física quando calculadas em todo seu espaço de fase e quando calculadas como uma média temporal [29], ou matematicamente $\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{ensemble}$

Isso é particularmente importante para nosso estudo devido ao fato de que justamente buscamos descrever uma evolução temporal realística para o sistema.

Uma vez fixada a regra de que a evolução temporal do sistema ocorre através da versão local do algoritmo de Kawasaki, escolhemos os valores para as probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$ de modo que todas sejam iguais para configurações que possam ser atingidas pela troca dos átomos de dois sítios vizinhos. Isso significa também que $g(\mu \rightarrow \nu) = g(\nu \rightarrow \mu)$. Para todas as outras configurações possíveis, $g(\mu \rightarrow \nu)$ é tomado como 0.

Cada sítio do sistema, pelo fato dele possuir uma estrutura cúbica de face centrada, possui 12 primeiros vizinhos e 6 segundos vizinhos, como será explicado melhor adiante. Supondo que existam N sítios no sistema, qualquer sítio considerado pode trocar de posição com qualquer um de seus 18 vizinhos, de modo que há $18 \cdot N/2 = 9 \cdot N$

probabilidades de seleção não nulas. O fator 1/2 aparece pelo fato dos vizinhos serem mútuos, ou seja, o valor 18 N levaria em conta cada par de vizinhos duas vezes. Todas as probabilidades de seleção possuem o mesmo valor:

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{9 \cdot N}. \quad (2.21)$$

Podemos reescrever a equação para o balanço detalhado como:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu) A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu) A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.22)$$

Temos liberdade para escolher as taxas $A(\mu \rightarrow \nu)$ e $A(\nu \rightarrow \mu)$, e desde que sua razão respeite a equação acima e nenhuma tenha valor maior que 1, atribuímos a elas os valores que tornam a eficiência da simulação a maior possível, ou seja, busca-se que a chance de uma configuração candidata ser escolhida seja a maior possível. Para este fim, a melhor escolha é tomar o valor da maior das taxas como o maior possível, nesse caso 1, e fazer com que a outra taxa respeite a equação (2.22). Supondo que a configuração ν possua energia maior do que μ , a taxa $A(\nu \rightarrow \mu)$ será a maior das duas, e igualamos ela a 1. Isso automaticamente determina o valor de $A(\mu \rightarrow \nu)$:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = e^{(-\beta(E_\nu - E_\mu))}. \quad (2.23)$$

E por fim fica estabelecida a regra pela qual o algoritmo gera a evolução temporal da rede. Suponhamos por ora que a configuração do sistema seja μ , e que a configuração candidata para a troca seja ν . Caso o sistema possua energia maior em μ que em ν , o algoritmo sempre aceita a nova configuração. Ou seja, $A(\mu \rightarrow \nu) = 1$ caso $E_\nu - E_\mu > 0$, e em caso contrário $A(\mu \rightarrow \nu)$ é dado pela expressão (2.23).

Finalizada esta escolha das taxas de aceitação, criamos um algoritmo que gera uma sequência de configurações que respeita as condições de ergodicidade, balanço detalhado e tem boa eficiência. Mais detalhes da implementação do algoritmo serão dados na próxima seção, e por ora foca-se em mais alguns dos conceitos fundamentais de uma simulação de Monte Carlo.

2.2.2 Equilibração, correlação e estimativa de erros estatísticos

Resta agora definir quais são os objetivos da simulação, e quais grandezas físicas deseja-se calcular nas configurações geradas. Do ponto de vista de transição de fase, há interesse no cálculo de quantidades que possuem um comportamento característico para temperaturas próximas de T_c , como o calor específico.

Como o objetivo da simulação é entender o que acontece com o sistema após atingir o equilíbrio térmico, antes do começo das medidas das grandezas de interesse deve-se aguardar um tempo transiente. Já que o algoritmo foi designado especificamente para simular o comportamento do sistema no equilíbrio, uma vez que ele seja atingido espera-se que as flutuações na energia interna e em suas outras propriedades sejam pequenas. Como será visto adiante, no início da simulação impõe-se ao sistema uma condição inicial, e espera-se que em geral a mesma não reflita as propriedades de equilíbrio do sistema, de modo que é uma má ideia utilizar as configurações logo após o início da simulação nos cálculos. A principal condição inicial utilizada é a aleatória, segundo a qual a rede é preenchida pela quantidade adequada de átomos de cada espécie, mas sem qualquer estrutura definida, e determinada por um sorteio. Essa condição inicial desordenada pode ser pensada como sendo equivalente a uma temperatura muito alta. Deste modo, assim como em sistemas físicos em geral submetidos a uma brusca alteração de temperatura, é natural imaginar que o algoritmo precise rodar por determinado tempo até que gere configurações de equilíbrio.

A quantidade de tempo que se espera antes que os cálculos de fato comecem é chamada de tempo de equilibração (t_{eq}), e é importante que haja uma boa forma de estimá-lo. Observar a evolução temporal da distribuição dos átomos pelo sistema não é uma forma muito adequada de fazer isso, mas há uma técnica relativamente simples para tal feito. Plota-se o gráfico da energia ou da magnetização do sistema em função do tempo, desde o início da simulação, de preferência para uma temperatura próxima a T_c . É visível que nos primeiros instantes há uma grande variação, mas após certo tempo os valores de energia, por exemplo, se estabelecem em uma pequena faixa de flutuação, o que é um bom indício de que o sistema tenha entrado em equilíbrio.

Para uma estimativa confiável, plota-se a evolução temporal de duas configurações distintas, em geral dadas pelas configurações com condição inicial aleatória e o estado fundamental, e observa-se a partir de que momento ambos apresentam o mesmo comportamento. Para realizar isso, porém, precisamos ser capazes de determinar o estado fundamental do sistema, tarefa nem sempre simples. Como será visto adiante, a concentração das espécies de átomo é uma variável do sistema, e determinar o estado fundamental para diferentes concentrações não é simples. Para o caso em que os valores de concentração são de 50%, para ferro e platina, o estado fundamental é fácil de ser determinado, o que o torna ideal para tal análise.

Dizemos que transcorreu um passo de Monte Carlo quando o algoritmo realiza N tentativas de trocas entre átomos, sendo N o número de átomos do sistema, sejam elas bem-sucedidas ou não, e t em passos de Monte Carlo que se mede a escala de tempo da simulação. No gráfico a seguir apresenta-se a evolução temporal de E/N de nossa simulação nos 2 estados mencionados, para concentração de $c_f = 50\%$, $c_p = 50\%$, $T = 1550$ K e um tamanho de rede $20 \times 20 \times 20$.

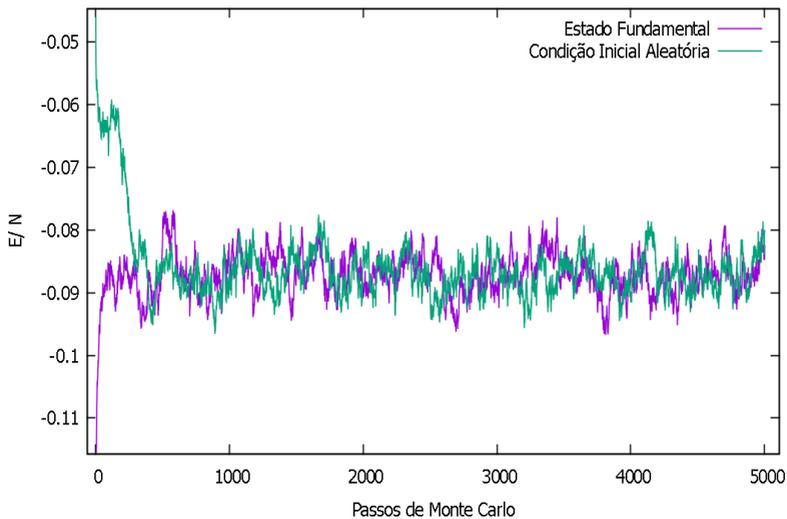


Figura 2.3 – Tempo de equilíbrio para $L = 20$.

É nítida a diferença de comportamento na região inicial do gráfico, mas a partir de aproximadamente 1.000 passos de Monte Carlo, ambas as

simulações apresentam comportamento bastante semelhante, flutuando em torno da mesma pequena faixa de energias. Deste modo, 1.000 passos de Monte Carlo é uma boa estimativa para o tempo de equilíbrio do sistema, e qualquer cálculo de grandeza física realizado antes desse período em princípio não será fiel às propriedades de equilíbrio do sistema, motivo pelo qual descartamos esses dados.

Um valor típico em nossas simulações para a quantidade de passos de Monte Carlo é 200.000, para uma rede de dimensões $20 \times 20 \times 20$. Isso significa que há $(200.000 - 1000) \times 4000 \approx 800$ milhões de configurações válidas nas quais pode-se realizar amostragem dos dados. Porém, escolher configurações sucessivas da simulação, ou próximos entre si do ponto de vista temporal não é uma boa ideia, pois há muita similaridade entre elas. Diz-se que tais configurações têm alta correlação, e busca-se realizar médias levando em conta configurações em que a correlação de umas com as outras seja baixa.

Há maneiras precisas de definir o tempo de correlação para uma simulação. Para o propósito desse trabalho, trabalharemos com uma estimativa para seu valor. Usualmente o tempo de correlação (t_{corr}) é consideravelmente menor que o tempo de equilíbrio t_{eq} , e será assumido ao longo do trabalho que $t_{eq} = 10 \cdot t_{corr}$, uma estimativa em geral segura para seu valor. Para o exemplo mostrado acima, teríamos um valor de 100 passos de Monte Carlo para t_{corr} . Isso significa que a cada $100 \times 4.000 = 400.000$ configurações geradas pelo algoritmo, após o tempo de equilíbrio ser atingido, apenas 1 será levada em conta nos cálculos. Deste modo, o valor total de estados que serão efetivamente amostrados é de $(200.000 - 1000) \times 4.000 / (100 \times 4.000) = 1990$.

O modo pelo qual o algoritmo foi construído torna especialmente simples o cálculo para a energia e magnetização do sistema. Isso é de grande importância, pois as outras grandezas relevantes, como calor específico, parâmetro de ordem e susceptibilidade magnética, podem ser calculadas através de fórmulas relacionadas às flutuações da energia e magnetização. Desta forma, monitorando os valores de energia e magnetização automaticamente obtém-se valores para as outras grandezas. Como veremos na próxima seção, a energia pode ser computada diretamente do Hamiltoniano do sistema, e esse cálculo é feito a cada determinado número de passos de Monte Carlo, dependendo dos parâmetros iniciais da simulação.

No modelo de Ising original, a magnetização está relacionada com a quantidade de spins que aponta em cada direção. Em nosso sistema, porém, por se tratar de uma liga binária, a quantidade análoga à magnetização nos dá a informação da diferença de átomos de cada espécie no sistema. Caso o sistema possua N átomos da espécie A, e M átomos da espécie B, o módulo da magnetização do sistema será $N-M$. Já que o algoritmo respeita uma dinâmica de Kawasaki local, na qual 2 sítios vizinhos trocam de posição a cada passo, a magnetização do sistema como um todo é constante durante toda a simulação. O que varia, porém, é a maneira pela qual as espécies de átomos se distribuem pelo sistema com a temperatura, tendendo a se agrupar em sub-redes para temperaturas baixas, e se espalhando aleatoriamente pelo sistema acima de T_c . Deste modo, a magnetização em cada sub-rede pode variar, e é ela que se calcula juntamente à energia a cada determinado número de passos de Monte Carlo.

A cada amostra nova que se gera do sistema, mede-se e armazenam-se os valores de magnetização para cada sub-rede e energia da configuração em questão. Ao final da simulação as outras grandezas são calculadas com fórmulas que envolvem o valor esperado da energia, da magnetização e de suas potências quadradas e quartas, levadas todas as amostras em consideração. O número de amostras das simulações realizadas variou entre 1990 e 3990, de acordo com o tamanho da rede. Esses são números relativamente grandes de amostras, e tornam a confiabilidade para os valores da energia e magnetização boa.

Pode-se imaginar que a simulação de Monte Carlo é um "experimento computacional", no sentido de que os protocolos de resfriamento e termalização são semelhantes aos realizados experimentalmente, bem como os diversos valores obtidos para uma determinada grandeza se assemelham ao que se espera da medida de uma grandeza física em um laboratório. Deste modo, a estimativa para os erros estatísticos se dá do mesmo modo que para um "experimento físico".

Assumindo que as amostras obtidas são independentes, fato que está relacionado a utilizar um tempo de correlação adequado, e que N_A é o número de amostras em determinada simulação, temos como estimativa para os erros da magnetização por sítio de cada sub-rede e da energia respectivamente as seguintes expressões:

$$\sigma_m = \sqrt{\left(\frac{(\overline{m^2} - (\overline{m})^2)}{N_A - 1} \right)}, \quad (2.24)$$

$$\sigma_E = \sqrt{\left(\frac{(\overline{E^2} - (\overline{E})^2)}{N_A - 1} \right)}. \quad (2.25)$$

Levando em conta todas essas considerações teóricas de caráter geral, no próximo capítulo apresenta-se o sistema físico de interesse e a forma específica pela qual as considerações foram implementadas em nosso estudo.

3 MODELAGEM DO SISTEMA FÍSICO

Apresenta-se nesse capítulo as características do sistema de nosso estudo, seu diagrama de fases no plano temperatura versus concentração, sua geometria e a forma pela qual esses dados e as considerações teóricas apresentadas nas seções anteriores foram implementadas em seu estudo. O Hamiltoniano do sistema é apresentado, e temas como a definição da vizinhança da rede, condições periódicas de contorno, o algoritmo de Kawasaki são expostos. Detalhes da construção do algoritmo, assim como a forma pela qual as grandezas de interesse são calculadas também estão presentes.

3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA FÍSICO

O sistema de nosso estudo é uma liga binária na qual as duas espécies de átomos que a constituem são ferro e platina. Uma analogia com o modelo de Ising é realizada, imaginando-se que os dois estados possíveis de cada sítio do sistema estão relacionados com a espécie do átomo que o ocupa. Modela-se o sistema de estudo em uma rede tridimensional, mais especificamente um cubo de aresta L , que pode ser ajustável, no qual os L^3 sítios são passíveis ou não de serem ocupados por átomos de ferro/platina. Computacionalmente, representa-se essa configuração por uma matriz tridimensional com coordenadas (i,j,k) , de modo que i, j e k assumem os valores $1,2,3,\dots,L$. Cada sítio tem uma variável associada a si chamada de “espécie”, denotada por “ $s(i,j,k)$ ”, e atribui-se o valor de $s=1$ para átomos de platina e $s=-1$ para átomos de ferro.

O diagrama de fases experimental da liga de ferro e platina, no plano concentração versus temperatura, é bastante complicado e possui várias regiões nas quais a liga passa por uma transição de fase estrutural. Entre as possíveis estruturas em que a liga pode ser encontrada nesse diagrama, temos a cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc), e tetragonal de face centrada (fct). O diagrama está representado na figura a seguir.

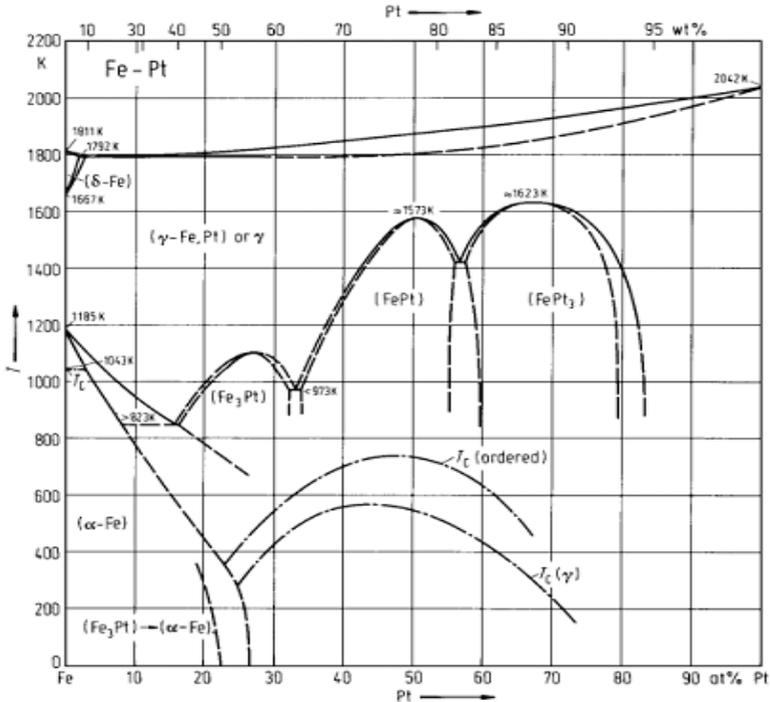


Figura 3.1 – Diagrama de fases experimental da liga Fe-Pt. Fonte: Referência [8].

O objetivo principal desse trabalho é identificar e analisar a transição de fase de um estado ordenado para um desordenado na região central de temperaturas desse diagrama, no qual as composições químicas Fe_3Pt , FePt_3 e FePt aparecem em suas formas ordenadas com estruturas fcc, fcc e fct respectivamente. A estrutura fct pode ser imaginada como sendo uma fcc “alongada”, conforme ilustrado na seguinte figura.

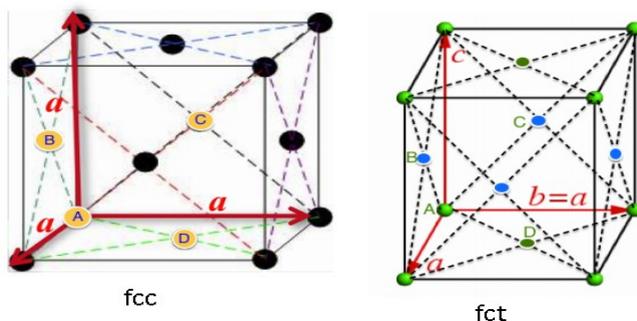


Figura 3.2 – Visualização das estruturas fcc e fct. Fonte: Hannah E. Herde. Phase Transitions in Iron-Platinum. (2013).

Na estrutura fcc os parâmetros de rede possuem todos o mesmo valor. Para sistema que estudamos, temos que os parâmetros de rede para a estrutura fct são $a = 0.3861$ nm, $c = 0.3788$ nm, valores relativamente próximos um do outro. Por essa razão, modelamos ambas as estruturas como um cubo em que os átomos se distribuem em uma estrutura fcc. Isso determina quais sítios da rede serão ou não ocupados, conforme a seguinte figura.

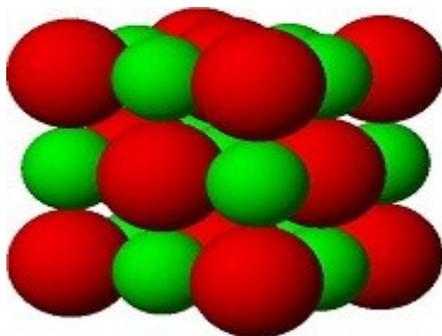


Figura 3.3 – Estrutura fcc. Fonte: <https://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/ionicsolids.html>

3.1.1 Implementação da geometria do sistema

Tomando a figura anterior como representação de nosso sistema, temos que os sítios coloridos em vermelho estarão sempre ocupados, enquanto que os coloridos em verde jamais. Para efeito de ilustração da implementação numérica, supomos que o sítio (5,5,5) faça parte do sistema (esteja ocupado, com $s = 1$ ou -1). Nota-se que, em qualquer direção considerada, os sítios imediatamente adjacentes não fazem parte do sistema, correspondendo aos sítios (4,5,5), (6,5,5), (5,4,5), (5,6,5), (5,5,4) e (5,5,6). Porém, deslocando-se 2 unidades de distância em qualquer direção, vemos que estes sítios todos por sua vez fazem parte do sistema, correspondendo aos sítios (3,5,5), (7,5,5), (5,3,5), (5,7,5), (5,5,3), (5,5,7).

A condição geral que determina se um sítio (i,j,k) faz parte do sistema (ou não) é a de que $i+j+k$ deve ser ímpar (ou par). Para efeitos de cálculo, podemos atribuir aos sítios com soma das coordenadas par o valor de estado $s=0$, de tal forma que esses sítios não farão parte da dinâmica do sistema de qualquer modo. Todos os valores para L nesse trabalho serão pares, portanto exatamente metade dos sítios do sistema estarão ocupados, e o número total de átomos é $N=1/2 L^3$.

Geometricamente, ainda podemos decompor a rede fcc em 4 redes cúbicas simples, que serão chamadas de sub-redes. A identificação das sub-redes é importante para quantificar o grau de ordem/desordem do sistema, devido ao fato de que, em um estado ordenado, átomos da mesma espécie tendem a se agrupar nas mesmas sub-redes. Já em um estado desordenado, pela própria definição, espera-se encontrar os átomos espalhados aleatoriamente pelo sistema. O monitoramento da quantidade de átomos de cada espécie em cada uma das sub-redes torna-se então um importante critério para a análise da ordem e das transições de fase, e será melhor explicado mais adiante.

Na figura a seguir está representada a decomposição em sub-redes de uma pequena parte do sistema. Cada cor corresponde a uma sub-rede diferente. Para que a visualização não fique muito confusa, foram omitidos alguns sítios roxos; eles correspondem aos centros das faces em sucessivos cortes paralelamente à face indicada pelas coordenadas.

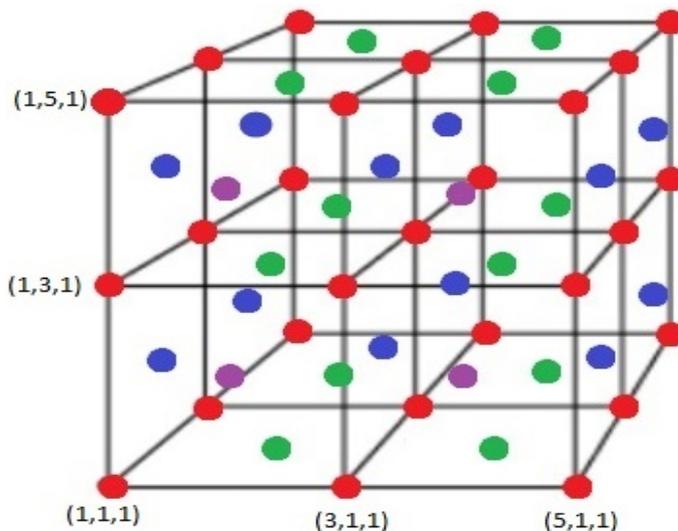


Figura 3.4 – Decomposição da estrutura fcc em sub-redes.

Nota-se que, conhecendo-se 1 sítio de uma sub-rede, obtém-se todos os outros subtraindo ou somando 2 a uma das coordenadas. Lembrando que apenas sítios com soma ímpar de suas coordenadas de fato fazem parte da rede, alguns dos sítios pertencentes às sub-redes serão:

- Sub-rede 1 (vermelho): $(1,1,1)$ $(3,1,1)$ $(5,1,1)$ $(1,3,1)$ $(1,5,1)$ $(1,1,3)$ $(1,1,5)$ $(7,9,13)$, etc
- Sub-rede 2 (roxo): $(2,2,1)$ $(2,4,1)$ $(2,6,1)$ $(4,2,1)$ $(6,2,1)$ $(2,2,3)$ $(2,2,5)$ $(8,6,15)$, etc
- Sub-rede 3 (verde): $(2,1,2)$ $(2,1,4)$ $(2,1,6)$ $(4,1,2)$ $(6,1,2)$ $(2,3,2)$ $(2,5,2)$ $(12,7,14)$, etc
- Sub-rede 4 (azul): $(1,2,2)$ $(1,2,4)$ $(1,2,6)$ $(1,4,2)$ $(1,6,2)$ $(3,2,2)$ $(5,2,2)$ $(11,8,16)$, etc

As regras gerais para um sítio pertencer à determinada sub-rede são:

- Sub-rede 1: Todas as coordenadas do sítio são ímpares.
- Sub-rede 2: As 2 primeiras coordenadas são pares, a última é ímpar.
- Sub-rede 3: A primeira e última coordenadas são pares, a segunda é ímpar.
- Sub-rede 4: A primeira coordenada é ímpar, as 2 últimas são pares.

Implementando-se as definições de sub-redes e as regras expostas acima no algoritmo, pode-se então monitorar quantos e quais tipos de átomos fazem parte delas em determinado instante. Mais especificamente, em nosso sistema em baixas temperaturas os átomos se distribuem de 2 formas distintas nos estados completamente ordenados, dependendo da fase em que o sistema se encontra. Essas fases são conhecidas na literatura por $L1_0$ e $L1_2$, e o sistema tende a se estabelecer de maneira aproximada em alguma das duas após o equilíbrio, dependendo da concentração das espécies de átomos. A distribuição de átomos nelas ocorre conforme a figura a seguir, na qual sítios com a mesma cor indicam espécies de átomos iguais. Em analogia aos sistemas magnéticos, a fase $L1_0$ corresponderia a uma fase lamelar, ou de camadas intercaladas de átomos, e a fase $L1_2$ a uma fase antiferromagnética.

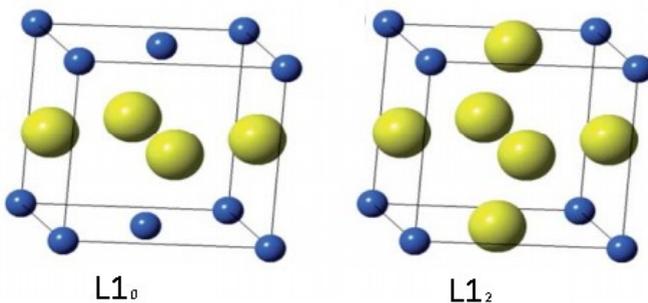


Figura 3.5 – Representação das diferentes fases de ordenamento do sistema. Fonte: Referência [9].

Para concentrações de ferro e platina próximas de 50%, o sistema tende a se ordenar na fase $L1_0$, enquanto que para concentrações em que uma espécie aparece consideravelmente mais que a outra, o

ordenamento tende a ser $L1_2$. A ocupação de uma sub-rede o_v , é definida pelo seguinte somatório:

$$o_v = 1/N \sum_{k \in v} s_k, v=1,2,3,4. \quad (3.1)$$

A soma é sobre todos os sítios da sub-rede v , e como os únicos valores para s são -1 e $+1$, seu módulo representa $1/(4N)$ da diferença entre a quantidade de átomos de cada espécie em determinada sub-rede. É importante recordar que a concentração de ferro e platina são ajustáveis em nosso sistema, denotadas por cf e cp respectivamente. Escolhemos os cf e cp desejados para uma determinada simulação, e o povoamento dos sítios ocorre através do procedimento que será descrito a seguir.

Para cada um dos sítios com soma das coordenadas ímpar, gera-se um número aleatório nA com distribuição uniforme no intervalo $[0,1]$ e compara-se com a concentração cf . Caso para esse determinado sítio $nA < cf$, atribuímos a ele $s=-1$, significando que este sítio está ocupado por um átomo de ferro. Caso $nA > cf$, $s=1$ é atribuído e o sítio é ocupado por um átomo de platina. Contudo, ao realizar-se esse sorteio é possível que a quantidade de cada espécie de átomo seja ligeiramente diferente do que deveria ser de acordo com as concentrações. Para corrigir isso, se em algum momento durante esse procedimento a quantidade de alguma espécie passar do valor $N \cdot cf$ ou $N \cdot cp$, o sorteio acaba imediatamente, e todos os sítios restantes serão ocupados pela espécie de átomo sub-representada. Isso gera uma região no sistema em que há apenas uma espécie de átomo, e do ponto de vista físico e computacional isso é potencialmente um problema, pois há casos em que é difícil “diluir” esse tipo de região. Para os valores de temperatura estudados em nosso sistema, porém, isso não causa empecilho, e não há alteração significativa no tempo de equilíbrio do sistema, a partir do qual a influência dessa condição inicial deixa de ser sentida. Terminado esse procedimento, a condição inicial do sistema está estabelecida.

3.1.2 Hamiltoniano do sistema e condições periódicas de contorno

As interações entre átomos se dão apenas entre primeiros e segundos vizinhos, e são descritas por energias entre pares de átomos, dependendo da espécie dos 2 átomos considerados e do fato de eles serem primeiros ou segundo vizinhos entre si. Deste modo, teremos 6

termos diferentes para a energia entre pares, dados por:

- ε_1^{ff} : energia entre primeiros vizinhos quando ambos forem ferro.
- ε_1^{fp} : energia entre primeiros vizinhos quando um deles for ferro e o outro platina.
- ε_1^{pp} : energia entre primeiros vizinhos quando ambos forem platina.
- ε_2^{ff} : energia entre segundos vizinhos quando ambos forem ferro.
- ε_2^{fp} : energia entre segundos vizinhos quando um deles for ferro e o outro platina.
- ε_2^{pp} : energia entre segundos vizinhos quando ambos forem platina.

É possível escrever o Hamiltoniano de tal sistema da seguinte forma:

$$E = \sum_i \frac{1}{2} \left(\sum_{j \in NN} \varepsilon_1^{ij} + \sum_{j \in NNN} \varepsilon_2^{ij} \right), \quad (3.2)$$

onde o primeiro somatório é sobre todos os i -ésimos átomos do sistema, enquanto o segundo e o terceiro somatórios são sobre todos os primeiros e segundos vizinhos do i -ésimo átomo selecionado, respectivamente, onde NN significa *nearest neighbor* e NNN *next nearest neighbor*. Essa varredura conta todas as interações do sistema 2 vezes, motivo pelo qual aparece o termo $1/2$. Valores adequados para cada uma das interações são retirados da referência [10], e são dados por:

- $\varepsilon_1^{pp} = 0.05$ eV;
- $\varepsilon_1^{fp} = -0.068$ eV;
- $\varepsilon_2^{fp} = 0.0186$ eV;
- 0 para as outras interações.

Uma forma equivalente de escrever o Hamiltoniano acima, e que aparece em estudos similares com frequência na literatura, é a seguinte:

$$H = J_1 \sum_{NN(k,l)} s_k s_l + J_2 \sum_{NNN(k,l)} s_k s_l + h \sum_k s_k. \quad (3.3)$$

Nesta equação, temos que os valores para J_1 , J_2 e h são:

$$J_1 = \frac{1}{4} \varepsilon_1^{ff} + \frac{1}{4} \varepsilon_1^{pp} - \frac{1}{2} \varepsilon_1^{fp}, \quad (3.4)$$

$$J_2 = \frac{1}{4} \varepsilon_2^{ff} + \frac{1}{4} \varepsilon_2^{pp} - \frac{1}{2} \varepsilon_2^{fp}, \quad (3.5)$$

$$h = 3\varepsilon_1^{ff} - 3\varepsilon_1^{pp} + \frac{3}{2}\varepsilon_2^{ff} - \frac{3}{2}\varepsilon_2^{pp}. \quad (3.6)$$

Como o algoritmo é construído de forma a aceitar automaticamente configurações de energia mais baixa, enquanto que configurações de energia mais alta tem probabilidade de não serem aceitas, e levando em conta os valores para as interações entre vizinhos expostas, temos que em baixas temperaturas, nas quais as flutuações térmicas são pequenas, o sistema tende a se organizar de forma a priorizar configurações em que primeiros vizinhos sejam de espécies diferentes, enquanto que segundos vizinhos sejam de espécies iguais.

Pela explanação acima, fica claro que é necessário conhecer quais são os vizinhos de todos os sítios do sistema, para que os somatórios possam ser realizados. Representa-se na seguinte figura um sítio arbitrário da estrutura fcc e alguns de seus vizinhos.

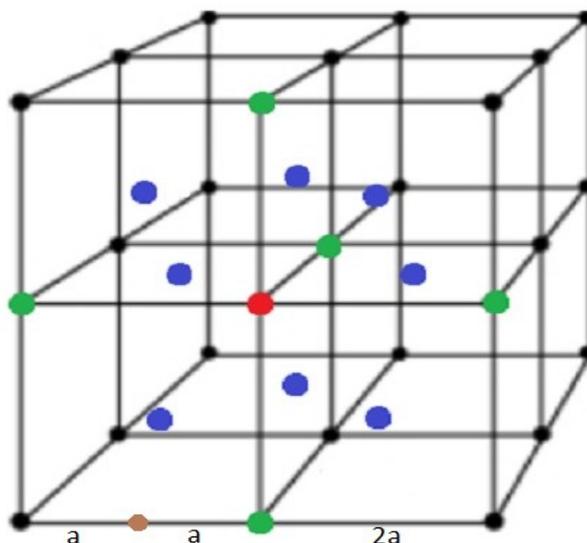


Figura 3.6 – Vizinhança de um sítio na estrutura fcc.

Tomando o sítio colorido em vermelho como referência, temos que os sítios coloridos em azul serão seus primeiros vizinhos, enquanto

que os verdes serão segundos vizinhos. O sítio colorido em marrom não faz parte do sistema, e foi representado apenas para ajudar a visualizar as distâncias.

Pela figura, fica claro que os segundos vizinhos serão aqueles sítios que ficam a uma distância de $2a$ do sítio de referência, enquanto que os primeiros vizinhos ficarão a uma distância $a\sqrt{2}$, onde a é a constante de rede. Do ponto de vista da matriz que representa o sistema, os segundos vizinhos serão aqueles que mantêm o valor de duas de suas coordenadas, e têm uma variação de $+2$ ou -2 em sua coordenada restante. Os primeiros vizinhos serão aqueles que têm uma variação de $+1$ ou -1 em duas de suas coordenadas, e mantêm o valor de sua coordenada restante.

Para melhor esclarecimento, vamos ilustrar considerando como referência o sítio $(5,5,5)$. Sua vizinhança será:

- Primeiros vizinhos: $(4,4,5)$, $(4,6,5)$, $(6,4,5)$, $(6,6,5)$, $(4,5,4)$, $(4,5,6)$, $(6,5,4)$, $(6,5,6)$, $(5,4,4)$, $(5,4,6)$, $(5,6,4)$ e $(5,6,6)$
- Segundos vizinhos: $(3,5,5)$, $(7,5,5)$, $(5,3,5)$, $(5,7,5)$, $(5,5,3)$ e $(5,5,7)$

Vemos que um sítio da estrutura fcc admite 12 primeiros e 6 segundos vizinhos.

Neste trabalho, implementamos condições periódicas de contorno, no sentido de que, durante a simulação, caso um átomo saia do sistema por umas das bordas, ele retorna pela borda oposta. Isso leva ao fato de que a vizinhança deve ser redefinida nas bordas do sistema.

Condições periódicas de contorno são comumente utilizadas para minimizar os efeitos de superfície de um sistema, fazendo com que os resultados representem de forma melhor o caráter macroscópico do material em questão. A figura a seguir é uma representação bidimensional e não corresponde ao nosso sistema e sua distribuição de átomos, mas demonstra a forma pela qual as condições de contorno periódicas foram implementadas.

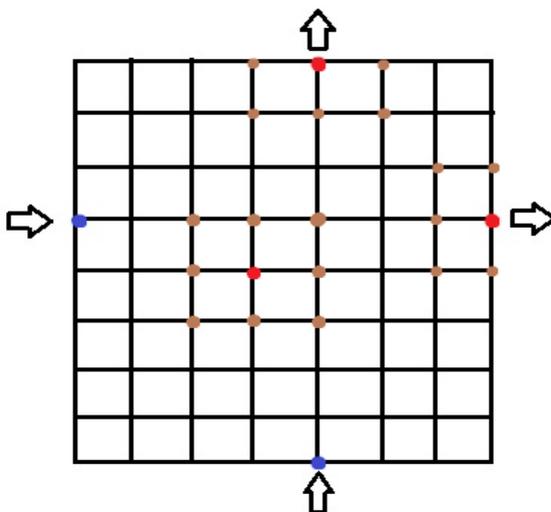


Figura 3.7 – Visualização de como as condições periódicas de contorno foram implementadas.

Representam-se alguns sítios coloridos em vermelho e seus vizinhos em marrom. Devido às condições periódicas de contorno, porém, os sítios coloridos em azul e indicados por uma seta também são vizinhos dos sítios vermelhos em sua borda oposta, sentem sua interação, e podem trocar de posição uns com os outros. Para ilustrar a implementação das condições de contorno periódicas as coordenadas que os primeiros e segundos vizinhos tomam em relação a um sítio da rede na borda, tomando uma rede $10 \times 10 \times 10$ como exemplo, alguns dos vizinhos das bordas serão:

- $(5,6,10)$ terá como primeiros vizinhos, por exemplo: $(5,7,1)$, $(5,5,1)$, $(4,6,1)$, $(6,6,1)$ etc. E como segundos vizinhos terá, além dos usuais, também $(5,6,2)$.
- $(5,10,10)$ terá entre seus primeiros vizinhos: $(5,1,1)$, $(4,1,10)$, $(6,10,1)$ etc. Já entre seus segundos vizinhos, terá: $(5,2,10)$, $(5,10,2)$, entre outros.

No caso geral, para uma rede de tamanho $L \times L \times L$ e um sítio de coordenadas (i,j,L) , $i \neq L$, $i \neq L-1$, $j \neq L$, $j \neq L-1$, se adicionarmos 1 unidade às suas coordenadas, teremos como correspondente o sítio $(i+1,j+1,1)$, e se adicionarmos 2 unidades, teremos $(i+2,j+2,2)$. De modo similar, para um sítio $(i,j,1)$, $i \neq 1$, $i \neq 2$, $j \neq 1$, $j \neq 2$, ao subtrairmos 1 unidade de suas coordenadas, ficamos com $(i-1,j-1,L)$. Ao subtrairmos 2 unidades, o resultado é $(i-2,j-2,L-1)$.

Tendo essas considerações em mente, e aplicando as regras apresentadas a todo o sistema, fica estabelecida a vizinhança de cada sítio, e finalmente é possível aplicar o método de Monte Carlo ao sistema, com o objetivo de gerar um grande número de configurações. Como já mencionado no texto, o algoritmo de Metropolis é o mais usado para este fim, mas em sua versão de *single-spin-flip* não é adequado para nosso sistema. Apresenta-se a seguir a maneira pela qual o algoritmo de Kawasaki foi implementado.

3.2 ALGORITMO DE KAWASAKI

Fixamos no início da simulação uma concentração específica para ferro e platina, escolhemos o número de passos de Monte Carlo que a simulação terá, dependendo da quantidade de amostras que queremos, além do tamanho da rede e demais quantidades relevantes, como tempo de equilíbrio e de correlação por exemplo, que nesse caso são calculadas previamente, conforme explicado na seção anterior. A faixa de temperaturas também é escolhida aqui, e na prática realizamos todo procedimento de equilíbrio e medida para cada temperatura, durante um procedimento de resfriamento. A condição inicial é escolhida apenas na temperatura mais alta. É importante que se tome o cuidado de zerar as quantidades que são calculadas ao longo do algoritmo para cada nova temperatura, caso contrário seus valores se acumulam.

Uma vez estabelecida a condição inicial do sistema, geramos 3 números inteiros aleatórios, p_1, p_2 e p_3 no intervalo $[1, L]$, garantindo que sua soma seja ímpar. Deste modo, (p_1, p_2, p_3) representa as coordenadas de um sítio arbitrário ocupado do sistema, que chamaremos de AE (átomo escolhido). Aplicam-se a esse sítio as regras discutidas no texto para a determinação de sua vizinhança, e 18 componentes de matriz são preenchidas para armazenar as coordenadas de seus 12 primeiros e 6 segundos vizinhos, e o próximo passo consiste em sortear

1 deles, que chamaremos de VAE (vizinho do átomo escolhido).

Há igual probabilidade de qualquer vizinho ser escolhido, não havendo distinção entre primeiros e segundos. Desta forma, gera-se um número inteiro aleatório no intervalo [1,18] e fazemos a correspondência com a matriz de vizinhos de mesmo número. Com esse procedimento, sorteamos 2 sítios vizinhos aleatórios do sistema, de acordo com a versão local do algoritmo de Kawasaki. Agora compara-se a variável $s(i,j,k)$ de cada sítio, para verificar se as espécies de átomos são iguais ou diferentes. Caso sejam iguais, o algoritmo não executa mais instruções, e volta a sortear outro átomo e seu vizinho escolhido. Caso sejam diferentes, ocorre a determinação dos vizinhos do VAE, utilizando as mesmas regras já mencionadas, pois esses também são importantes para a determinação da energia da região relevante do sistema.

O próximo passo consiste em calcular a interação total que AE e VAE sentem por conta da presença de seus respectivos vizinhos. Isso é facilmente realizado utilizando a soma dos $s(i,j,k)$ de todos os sítios envolvidos, para determinar quantos estão ocupados por ferro e platina, e se são primeiros ou segundos vizinhos. Feito isso, basta multiplicar os números obtidos pelas energias ε_1^{ff} , ε_2^{ff} , ε_1^{fp} , ε_2^{fp} , ε_1^{pp} e ε_2^{pp} correspondentes e obtemos a energia total relativa aos dois átomos envolvidos, e chamamos sua soma de EAT (energia antes da troca). Em seguida, o algoritmo sugere a troca de posição entre o átomo escolhido e seu vizinho sorteado, e repete o procedimento para o cálculo das energias nessa configuração nova. Chamamos a energia total de EDT (energia depois da troca). A diferença de energia entre essas duas configurações é chamada de $\Delta E = (EDT - EAT)$.

Caso tenhamos $\Delta E \leq 0$ a configuração sugerida é automaticamente aceita, e se $\Delta E > 0$ realizamos uma comparação para decidir se a configuração será ou não aceita. Primeiramente, calculamos $p = e^{(-\beta \Delta E)}$, onde $\beta = 1/K_b T$, K_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Em seguida, geramos um número aleatório y no intervalo [0,1] e comparamos com p. Caso $y > p$, a configuração é rejeitada, e caso $y \leq p$ a configuração é aceita. A variável $s(i,j,k)$ dos sítios envolvidos na troca é atualizada, e isso completa uma iteração do mecanismo de troca de átomos. Nesse ponto é interessante notar que, apesar da energia do sistema como um todo ser uma das quantidades de interesse para os cálculos, não há a necessidade de realizar o cálculo de seu valor a cada

passo, pois apenas a região da vizinhança dos átomos considerados é relevante na decisão de aceitar ou não a nova configuração. Isso representa uma boa economia de tempo computacional.

Após isso, o processo de sorteio de um átomo e seu vizinho se repete. A quantidade de vezes que esse processo se repete é definida no início da simulação, de modo que se obtenha uma quantidade de amostras adequada. Como mencionado na seção anterior, quando o algoritmo realiza N (número de átomos do sistema) tentativas de trocas entre átomos, sejam elas bem-sucedidas ou não, dizemos que isso corresponde a um passo de Monte Carlo.

Simulações com milhões e até mesmo bilhões de passos de Monte Carlo são comuns na literatura. A cada determinado número de passos de Monte Carlo, calculam-se a ocupação e magnetização de cada sub-rede e a energia do sistema, e as outras grandezas de interesse serão calculadas a partir delas. Como a condição inicial do sistema é altamente arbitrária, sendo a distribuição de átomos escolhida por um sorteio, espera-se que o sistema esteja longe de sua condição de equilíbrio, e como buscamos justamente configurações microscópicas representativas do equilíbrio, os primeiros passos de Monte Carlo da simulação são descartados, e não fazem parte do cálculo das grandezas físicas. O seguinte fluxograma resume a sequência de passos da informação exposta acima.

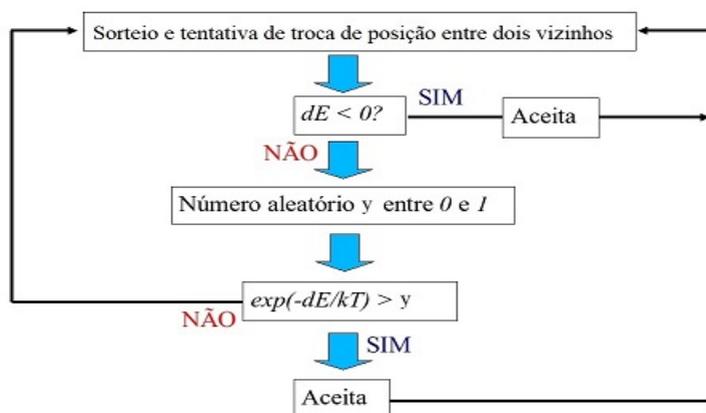


Figura 3.8 – Fluxograma para o algoritmo de Kawasaki. Adaptado de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FMFluxogramaMetropolis.jpg>

Como mencionado anteriormente, uma das grandes vantagens do método de Monte Carlo é que como estamos trabalhando com configurações representativas, os cálculos para as médias das grandezas de interesse, muitas vezes numericamente impraticáveis quando o tamanho do sistema é grande, são dados por expressões muito mais simples e o número requerido de configurações para que se tenha uma boa estimativa é consideravelmente menor. Sendo A uma grandeza de interesse, sua média em M configurações (amostras) será dada por:

$$\langle A \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M A_i. \quad (3.7)$$

Além da energia, magnetização e suas potências, as grandezas que calculamos dessa forma são o cumulante de Binder, o calor específico por sítio ou por unidade de volume, a susceptibilidade magnética por sítio e o parâmetro de ordem, e estas grandezas estão ligadas às medidas de energia e magnetização pelas seguintes relações:
Cumulante de Binder:

$$U_i = 1 - \frac{\langle m_i^4 \rangle}{3 \langle m_i^2 \rangle^2}. \quad (3.8)$$

Calor específico por sítio:

$$c = Kb \frac{\beta^2}{N} \cdot (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (3.9)$$

Susceptibilidade magnética por sítio:

$$\chi_i = \frac{\beta N}{4} \cdot (\langle m_i^2 \rangle - \langle m_i \rangle^2). \quad (3.10)$$

Parâmetro de ordem:

$$\Psi_1 = o_1 + o_2 - o_3 - o_4, \quad (3.11)$$

$$\Psi_2 = o_1 - o_2 - o_3 + o_4, \quad (3.12)$$

$$\Psi_3 = o_1 - o_2 + o_3 - o_4. \quad (3.13)$$

Cabe recordar que há 4 sub-redes no sistema, então teremos uma susceptibilidade magnética e um cumulante de Binder associados a cada sub-rede. A magnetização média por sítio que aparece nas fórmulas

acima, como já explicado, está relacionada ao excesso de determinada espécie de átomo em cada sub-rede.

Cada uma dessas grandezas tem um comportamento especial na região próxima de uma transição de fase, cuja identificação é feita pela análise da dependência de tais grandezas com a temperatura na região crítica.

O cumulante de Binder é uma ótima grandeza para o estudo de transições de fase, e sua definição é tal que seu valor deixa evidente se o sistema se encontra em um estado ordenado ou desordenado. Abaixo da temperatura crítica, $\langle m^4 \rangle$ e $\langle m^2 \rangle^2$ possuem aproximadamente o mesmo valor ao longo de uma simulação, de modo que $U \approx 2/3$ para essa região em um sistema finito. Já acima da temperatura crítica, as flutuações na magnetização são tais que o cumulante de Binder tem valor aproximado de 0 para um sistema finito. No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) os valores $2/3$ e 0 são exatos. O que acontece em um sistema finito é que seu valor cai gradualmente de $2/3$ a 0 conforme se aumenta a temperatura nas proximidades do ponto crítico, com uma tendência de queda mais brusca quanto maior o tamanho do sistema. Uma das formas mais comuns de se estimar a temperatura crítica é traçando o gráfico do cumulante de Binder para diferentes tamanhos de rede, e tomar T_c como sendo a temperatura em que tais curvas se interceptam. Detalhes de sua derivação podem ser encontrados no trabalho original [11].

O calor específico e a susceptibilidade magnética, por sua vez, possuem variações suaves para outras regiões de temperatura, mas possuem um pico próximo e levemente acima de T_c . No limite termodinâmico seus valores tendem a infinito e o pico tende a T_c . O que ocorre em um sistema finito, de forma similar ao cumulante de Binder, é que o pico tende a ficar mais pronunciado conforme cresce o tamanho do sistema.

Parâmetros de ordem são grandezas comumente definidas de modo a ter valor nulo na fase desordenada, e não nulo na fase ordenada. Sua definição exata depende muito das particularidades do sistema em questão. Em nosso caso, ele é um vetor de 3 componentes, em que cada uma delas é uma combinação linear da ocupação das sub-redes do sistema. Tal combinação linear é construída de forma precisa para que indique em quais sub-redes se concentra cada átomo das fases ordenadas e seja possível distinguir as fases ordenadas de uma desordenada por seus valores, além de que também se possa distinguir em qual das 2

fases ordenadas possíveis o sistema por ventura se encontre, que são $L1_0$ e $L1_2$, conforme visto anteriormente.

Os valores possíveis de o_1, o_2, o_3 e o_4 variam entre -0.25 e $+0.25$, e deste modo cada componente do vetor varia entre -1 e $+1$. A fase $L1_0$ é caracterizada pelos valores $(\pm 1, 0, 0)$, $(0, \pm 1, 0)$ e $(0, 0, \pm 1)$ para ordenamento completo nas direções x , y e z , respectivamente. Já a fase $L1_2$ é caracterizada pelos valores:

$$(\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2), (\pm 1/2, \mp 1/2, \pm 1/2), (\mp 1/2, \mp 1/2, \pm 1/2)$$

Para temperaturas baixas, os valores observados são bem próximos aos de ordenamento total, e variam suavemente conforme a temperatura sobe, sendo as flutuações térmicas as responsáveis pela variação. Relembrando a figura 3.5, representa-se a seguir novamente uma pequena região do sistema (célula unitária), juntamente às fases em que podemos encontrar o sistema de maneira ordenada, desta vez com as correspondentes sub-redes nas quais as espécies de átomos do mesmo tipo se agrupam. As sub-redes estão indicadas por números.

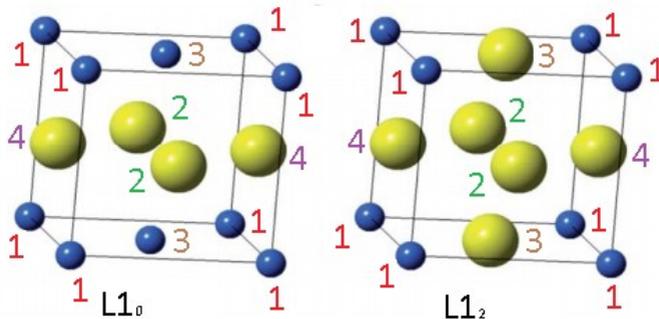


Figura 3.9 – Sub-redes e fases do sistema. Célula unitária.

Para efeito de ilustração do significado do parâmetro de ordem, consideremos a figura correspondente a $L1_0$. Assumindo que átomos azuis sejam de platina, e amarelos de ferro, teremos os seguintes valores para ocupações e parâmetro de ordem:

$$o_1 = 0.25$$

$$o_2 = -0.25$$

$$o_3 = 0.25$$

$$o_4 = -0.25$$

$$\psi_1 = 0.25 - 0.25 + 0.25 - 0.25 = 0$$

$$\psi_2 = 0.25 + 0.25 - 0.25 - 0.25 = 0$$

$$\psi_3 = 0.25 + 0.25 + 0.25 + 0.25 = 1$$

Como esperado, uma das componentes é igual a 1, e as outras nulas.

Para a figura que corresponde a $L1_2$, em que está representada uma situação em que há excesso de átomos de ferro, teríamos:

$$o_1 = 0.25$$

$$o_2 = -0.25$$

$$o_3 = -0.25$$

$$o_4 = -0.25$$

$$\psi_1 = 0.25 - 0.25 + 0.25 + 0.25 = 0.5$$

$$\psi_2 = 0.25 + 0.25 + 0.25 - 0.25 = 0.5$$

$$\psi_3 = 0.25 + 0.25 - 0.25 + 0.25 = 0.5$$

Valores consistentes com os apresentados anteriormente.

Feitas essas considerações sobre o que se espera de cada grandeza que calculamos, podemos passar aos resultados efetivamente.

4 RESULTADOS

Apresentam-se agora os resultados e gráficos das diversas simulações que foram realizadas. Como mencionado na seção anterior, o diagrama de fases da liga de nosso estudo apresenta vários detalhes, e transições de fase em diversas regiões. Para a região do diagrama em que o modelo utilizado é válido, um estudo completo teria de levar em conta uma boa faixa de concentrações para as espécies de átomo, o que seria uma tarefa computacionalmente custosa. Deste modo, o foco das simulações foi para a composição de 50% para ambas as espécies, na qual resultados foram obtidos para diferentes tamanhos de rede, além de simulações mais detalhadas para a faixa em torno da temperatura crítica terem sido realizadas. Para um teste da validade do modelo em outras regiões do diagrama, foram também examinadas as concentrações de 20%, 45%, 65% e 70% para platina, correspondendo a concentrações de 80%, 55%, 35% e 30% para ferro, de modo a também englobar as fases $L1_0$ e $L1_2$ nos resultados. Primeiramente expomos os resultados para a liga com concentração de 50% para cada espécie, com $L = 12$.

4.1 RESULTADOS PARA $CP = 50\%$, $CF = 50\%$

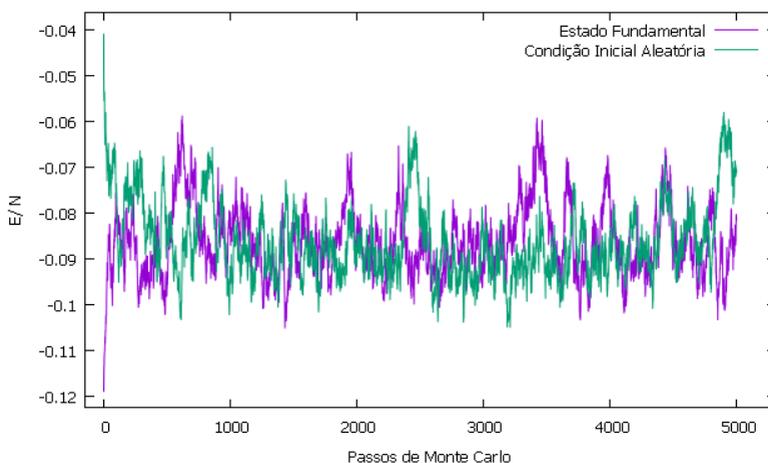


Figura 4.1 – Tempo de equilíbrio. $L = 12$, $cp = 50\%$, $cf = 50\%$, $T = 1550$ K.

Notamos que, em comparação com o gráfico do caso $L = 20$ já apresentado na seção do método de Monte Carlo, as flutuações da energia por sítio são maiores, como esperado para um sistema de tamanho menor, mas o valor de 1000 passos de Monte Carlo (normalmente abreviado por MCS) continua sendo uma boa estimativa para o tempo de equilíbrio. Deste modo, os cálculos dos resultados a seguir são realizados após o descarte dos dados dos 1000 primeiros MCS, e o tempo de correlação é de 100 MCS. Como veremos, $t_{eq} = 1000$ MCS é, na verdade, uma boa estimativa ao longo de todo o trabalho, para os diferentes tamanhos de rede e concentrações.

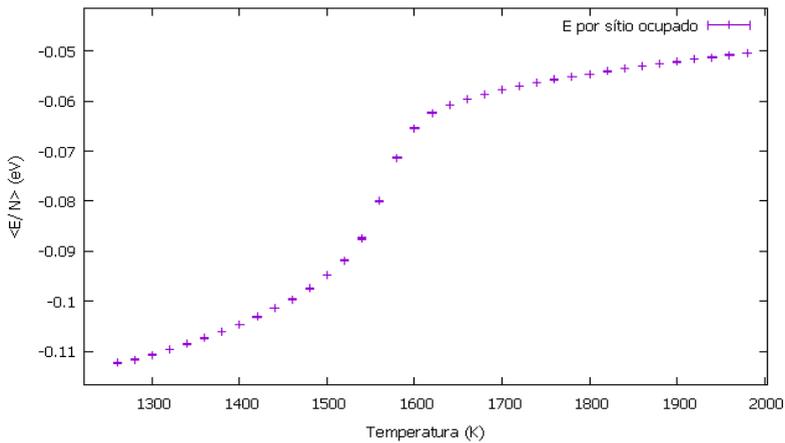


Figura 4.2 – Valor esperado para a energia por sítio do sistema, com barra de erros. $L = 12$.

Primeiramente, a faixa de temperaturas considerada foi de 1250 – 2000 K, com um intervalo de 20 K entre sucessivas simulações, e apresentamos a seguir a dependência das grandezas relevantes com a temperatura nessa faixa. Em princípio, obtém-se um resultado para cada sub-rede, mas como o caso a seguir ilustra, os resultados para as sub-redes são muito parecidos, de modo que, para o resto do trabalho, os resultados serão mostrados apenas para 1 sub-rede.

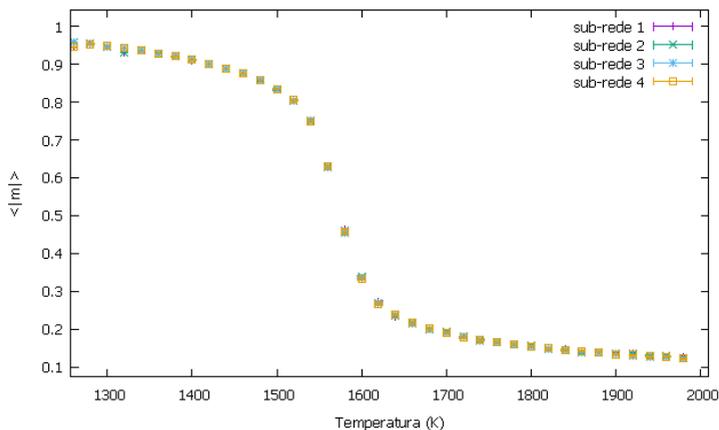


Figura 4.3 – Valor esperado para o módulo da magnetização de cada sub-rede do sistema, com barra de erros. $L = 12$.

Como notamos nos gráficos anteriores, o erro estatístico relacionado às medidas tanto da energia como da magnetização são relativamente pequenos, fato relacionado a um número de amostras relativamente grande. Para essa simulação, a evolução do sistema ocorreu por 400.000 MCS, resultando em $(400.000 - 1.000) / 100 = 3990$ amostras.

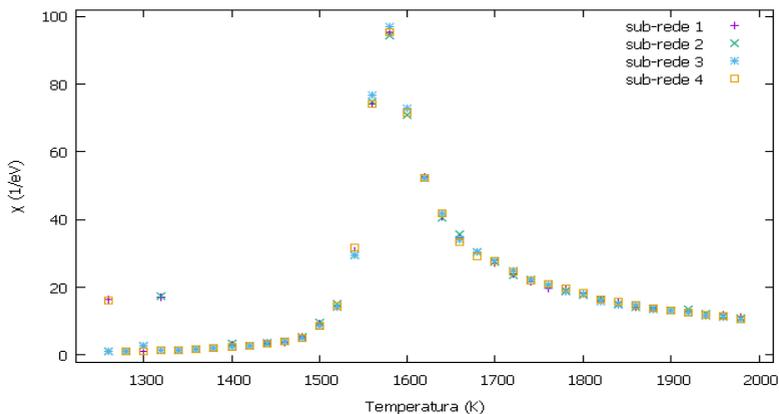


Figura 4.4 – Susceptibilidade magnética por sítio de cada sub-rede. $L = 12$.

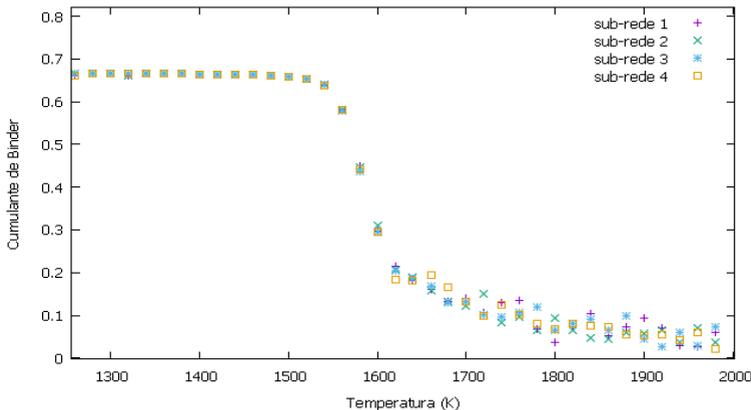


Figura 4.5 – Cumulante de Binder para cada sub-rede. $L = 12$.

Esses resultados reforçam a ideia de que os valores obtidos para cada sub-rede são basicamente os mesmos, com flutuações ocasionais. De acordo com o comportamento que se espera dessas grandezas perto do ponto crítico, fica claro que o mesmo fica localizado um pouco abaixo da temperatura de 1600 K para a concentração de átomos considerada.

A mesma simulação foi feita para essa concentração e faixa de temperaturas em redes de tamanho $L = 16$ e $L = 20$. Um gráfico para o parâmetro de ordem do sistema será mostrado para o caso $L = 20$. O número total de sítios ocupados para cada um dos casos é:

- $L = 12$: $12^3/2 = 864$.
- $L = 16$: $16^3/2 = 2.048$.
- $L = 20$: $20^3/2 = 4.000$.

Nesse ponto é interessante notar que, apesar do fato de 1 passo de Monte Carlo demorar mais para ser processado computacionalmente em redes de tamanho maior, neles a quantidade requerida de amostras para que se tenha a mesma confiabilidade estatística é menor. Deste modo, a quantidade de MCS nos casos de rede de maior tamanho é reduzida. Para a simulação com $L = 16$, 300.000 MCS foram utilizados, e para $L = 20$, o valor foi de 200.000 MCS. Apresenta-se a seguir um

gráfico típico do comportamento do calor específico conforme o tamanho da rede é aumentado:

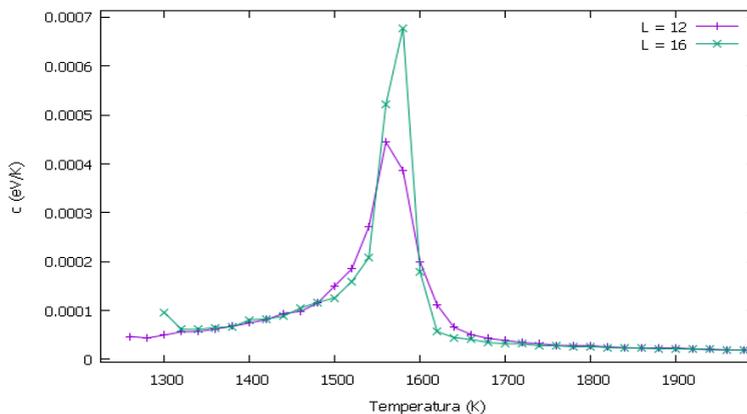


Figura 4.6 – Calor específico por sítio do sistema. $L = 12$ e $L = 16$.

Como esperado, um aumento no tamanho da rede vem associado a um pronunciamento maior no pico, no sentido de que o valor máximo cresce, e a largura do pico diminui. O mesmo comportamento é observado para a susceptibilidade magnética, enquanto que o cumulante de Binder, por sua vez, tem uma queda mais brusca perto da temperatura crítica.

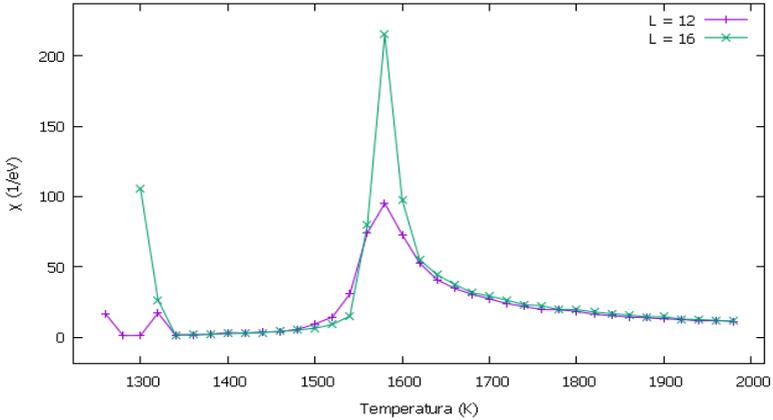


Figura 4.7 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $L = 12$ e $L = 16$.

Uma comparação do cumulante de Binder para cada um dos tamanhos de rede será apresentado em breve.

Para uma melhor localização da temperatura de transição de fase, simulações também foram realizadas no intervalo de 1540 – 1600 K, dessa vez com diferença de 2 K entre simulações, o que nos permite visualizar a região mais importante com maior detalhe. Os resultados para $L = 12$, $L = 16$ e $L = 20$ são os que seguem.

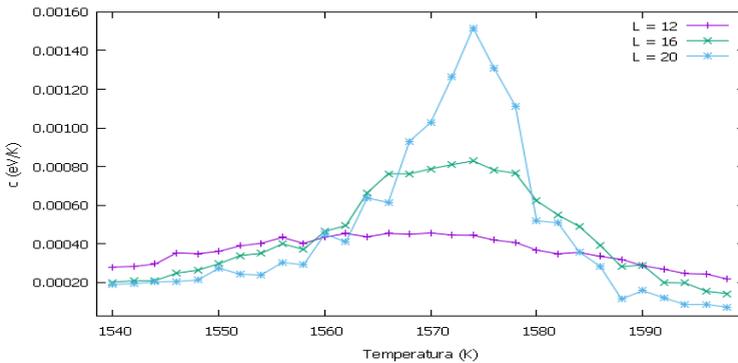


Figura 4.8 – Calor específico por sítio do sistema. $L = 12$, 16 e 20.

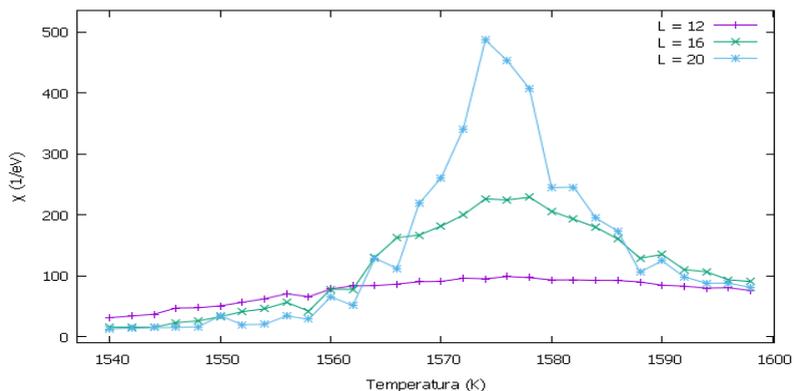


Figura 4.9 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $L = 12, 16$ e 20 .

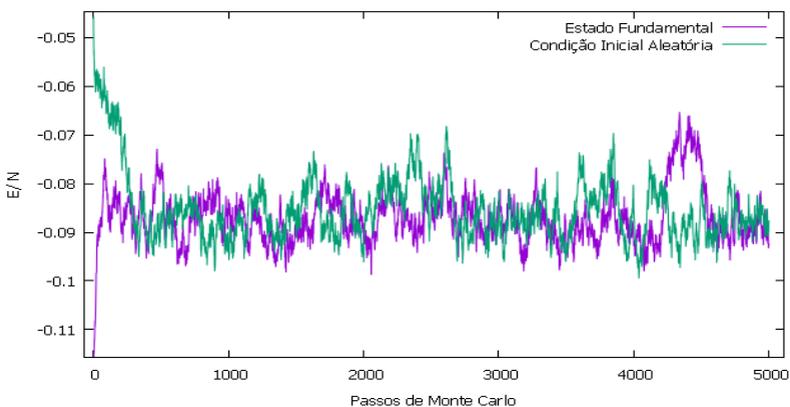


Figura 4.10 – Tempo de equilíbrio para $L = 16, T = 1550$ K.

Vemos que novamente 1000 MCS é uma estimativa razoável para o tempo de equilíbrio do sistema.

Os resultados para energia e magnetização por sítio são muito parecidos em todos os casos, e foram omitidos, para que se possa dar

atenção maior às quantidades mais relevantes. Apresenta-se a seguir um gráfico para o parâmetro de ordem do sistema.

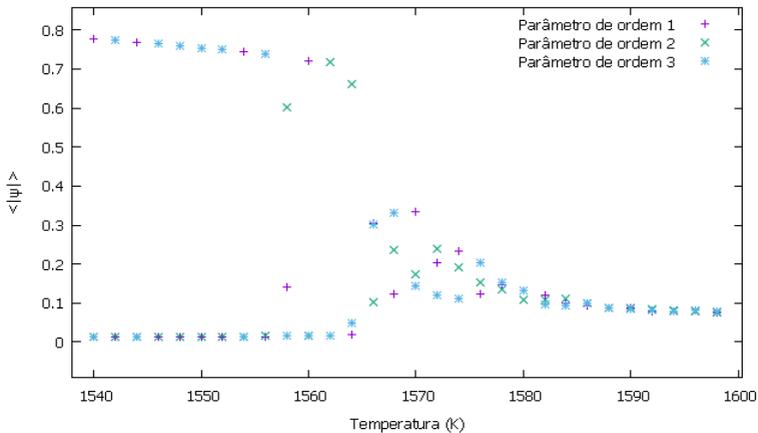


Figura 4.11 – Módulo das componentes do parâmetro de ordem do sistema. $L = 20$, $\Delta T = 2K$.

Nota-se que, para valores de temperatura abaixo de T_c , o valor do módulo de alguma das componentes do parâmetro de ordem varia entre aproximadamente 0.7 e 0.8, enquanto que as outras têm valor muito próximo de 0. Perto de T_c há uma região de certa flutuação, e após isso todas as componentes tendem a 0. Se recordarmos a definição do parâmetro de ordem e o que seus valores significam, fica claro que esse padrão de valores para a fase ordenada é consistente com um ordenamento do tipo $L1_0$, no qual se espera que no estado totalmente ordenado o módulo de alguma das componentes seja 1, e o das outras 0. Como na região inicial deste gráfico estamos distantes de um estado completamente ordenado (baixas temperaturas), e a variação dos valores do parâmetro de ordem ocorre de forma suave, é natural se esperar que os valores obtidos sejam ligeiramente menores que 1. Realizando-se a comparação com resultados experimentais, nota-se que de fato a fase $L1_0$ é observada para a concentração considerada ($cp, cf = 50\%$)

Para que se conclua a análise da liga na concentração de 50%, fazemos a estimativa do valor da temperatura de transição de fase pela

ideia apresentada anteriormente no texto – gráficos do cumulante de Binder para diferentes tamanhos de rede são plotados em função da temperatura, e o ponto no qual as diferentes curvas se interceptam no eixo x é uma boa estimativa para T_c .

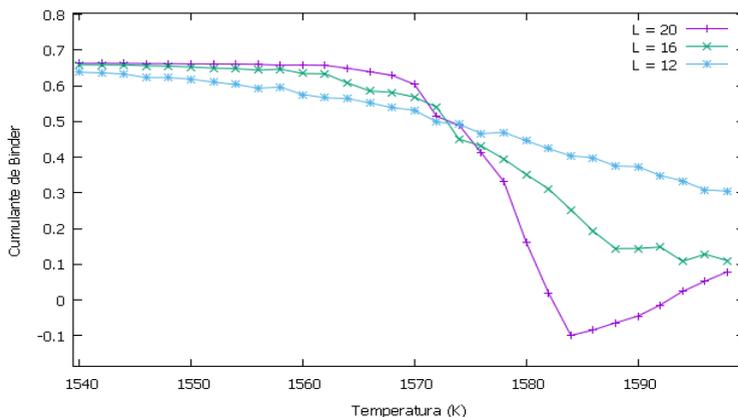


Figura 4.12 – Cumulante de Binder para diferentes tamanhos de rede. $cp, cf = 50\%$.

As diferentes curvas se interceptam para uma temperatura na região de 1572~1574 K. O valor experimental para T_c é de 1573 K, uma indicação de que o modelo é bastante adequado para a análise da transição de fase na concentração de espécies considerada.

Como mencionado anteriormente, para uma melhor análise dos limites de validade do modelo, foram examinadas 4 outras concentrações para as espécies de átomos. Para esses casos, uma rede de tamanho $L = 20$ foi utilizada, e a simulação rodou por 200.000 MCS, com um número de amostras igual a 1990.

4.2 RESULTADOS PARA $CP = 70\%$, $CF = 30\%$

Em princípio, para uma concentração de espécies diferente espera-se que a dinâmica do sistema mude, no sentido de que as energias entre pares sejam dominadas pelos termos da espécie que aparece em

maior número. Isso pode gerar uma dinâmica que aceite ou rejeite mais configurações candidatas, por exemplo, efetivamente alterando a eficiência do mesmo. Como o gráfico a seguir mostra, a energia do sistema passa a oscilar em uma pequena faixa em um tempo menor que no caso anterior. Para que se mantenha uma boa margem de segurança, porém, o tempo de equilíbrio novamente foi tomado igual a 1000 MCS. Nota-se que apenas a evolução de uma condição inicial aleatória foi plotada, pelo fato de que a determinação do estado fundamental em concentrações diferentes de 50% não é tarefa simples.

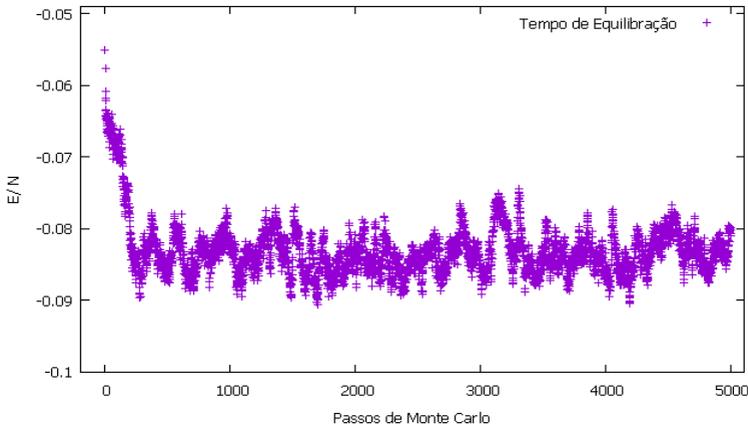


Figura 4.13 – Tempo de equilíbrio para $c_p = 0.7$, $c_f = 0.3$. $L = 20$.

A simulação foi rodada para temperaturas entre 1300 e 1900 K, com $\Delta T = 20$ K. Os resultados para as grandezas calculadas são os que seguem.

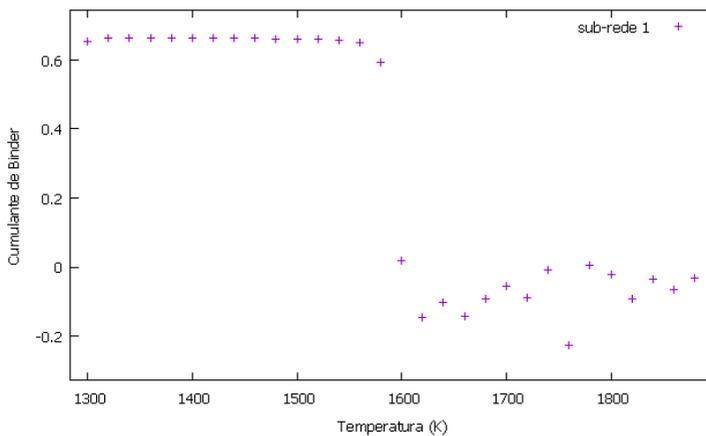


Figura 4.14 – Cumulante de Binder para a sub-rede 1. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

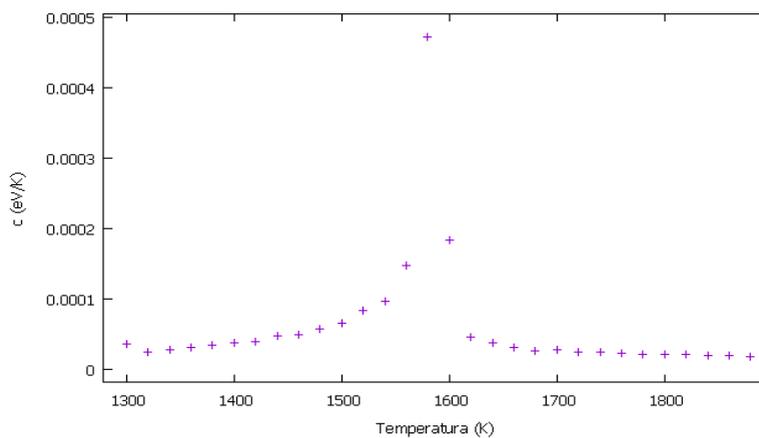


Figura 4.15 – Calor específico por sítio do sistema. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

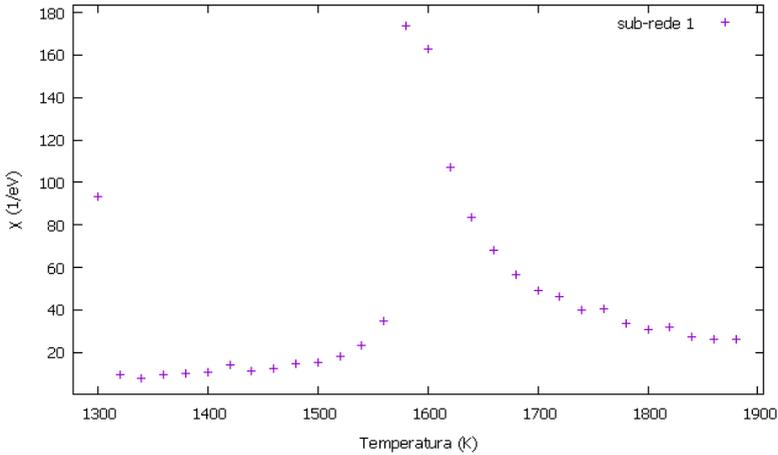


Figura 4.16 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

Como os resultados anteriores sugerem, o modelo prevê a ocorrência da transição de fase para alguma temperatura na faixa de 1580 – 1600 K. O valor experimental é de aproximadamente 1615 K. Os resultados para as componentes do parâmetro de ordem do sistema são os seguintes.

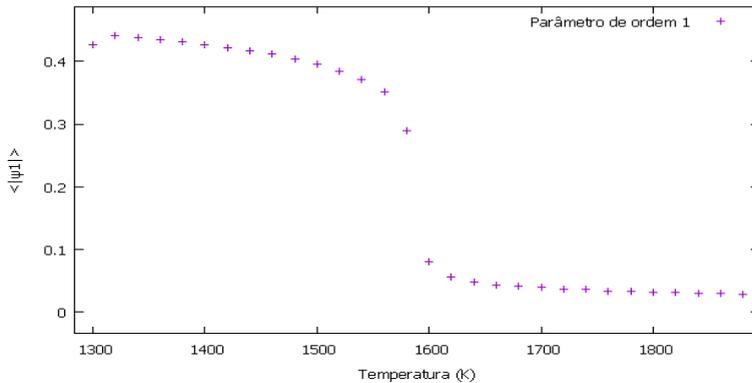


Figura 4.17 – Parâmetro de ordem 1 do sistema. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

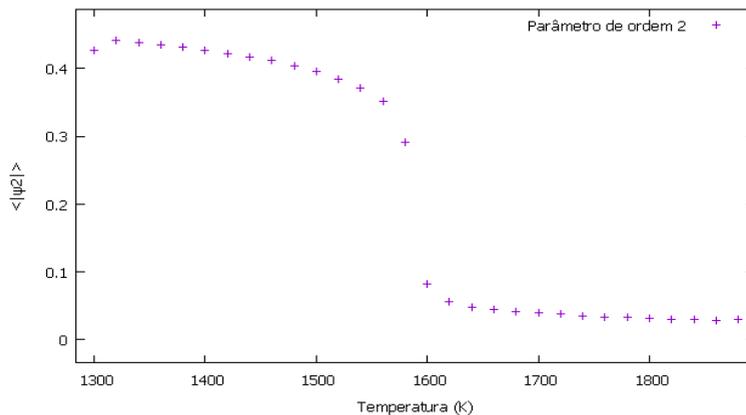


Figura 4.18 – Parâmetro de ordem 2 do sistema. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

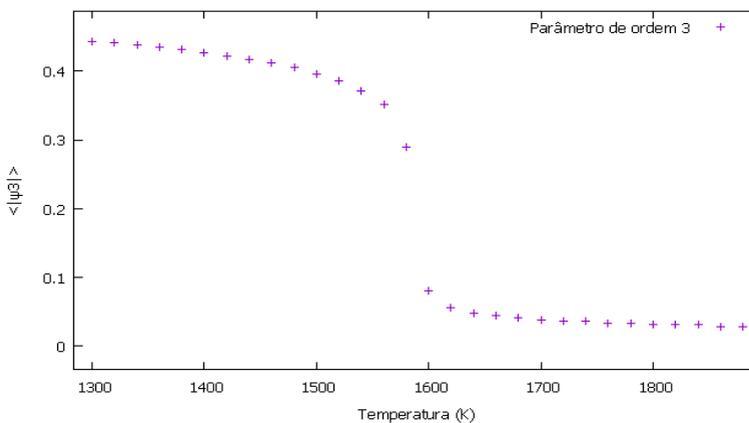


Figura 4.19 – Parâmetro de ordem 3 do sistema. $c_p = 70\%$ $c_f = 30\%$.

As discrepâncias entre as diferentes componentes do parâmetro de ordem são minúsculas, e os resultados são essencialmente os mesmos – um valor tendendo a 0 para temperaturas superiores a T_c , e uma queda suave em seu valor quando considerada a região de temperaturas baixas.

Recordando os valores que definem os diferentes modos de

ordenamento, vemos que o modelo prevê um ordenamento do tipo $L1_2$ para a concentração em questão, resultado esse confirmado experimentalmente.

4.3 RESULTADOS PARA CP = 45%, CF = 55%

Novamente o tempo de equilibração do sistema foi tomado como sendo de 1000 MCS, e as flutuações da energia são mostradas na figura abaixo. A seguir os resultados para as grandezas do sistema são mostrados. A faixa de temperaturas da simulação foi de 1250 – 1850 K.

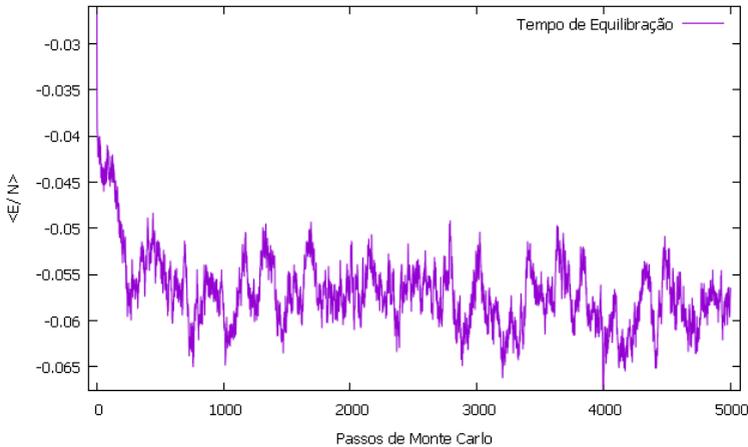


Figura 4.20 – Tempo de equilibração do sistema. cp = 45% cf = 55%.

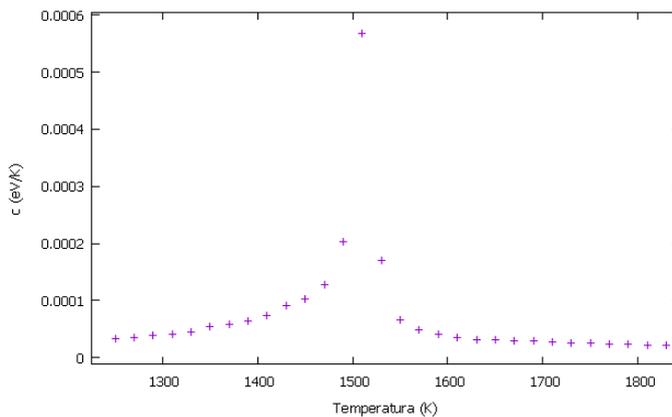


Figura 4.21 – Calor específico por sítio do sistema. $c_p = 45\%$ $c_f = 55\%$.

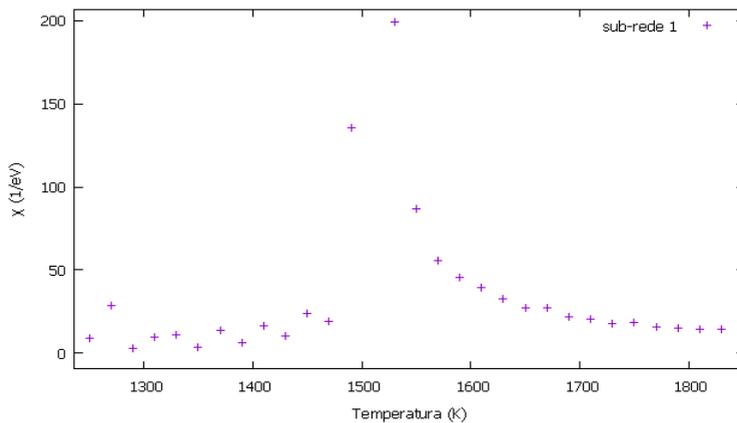


Figura 4.22 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $c_p = 45\%$, $c_f = 55\%$.

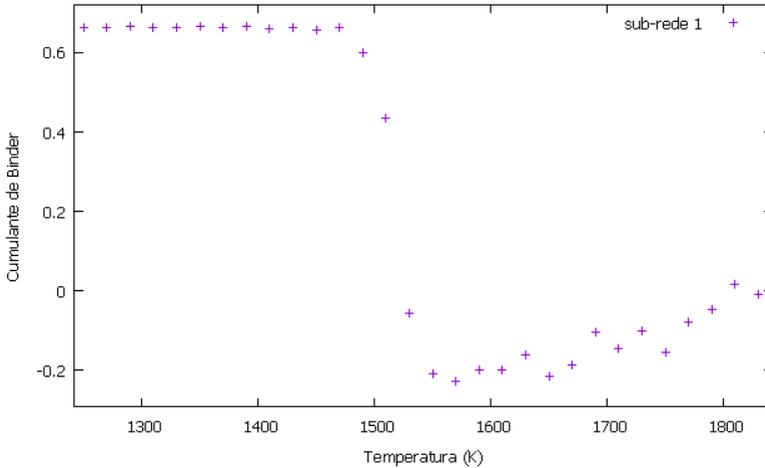


Figura 4.23 – Cumulante de Binder da sub-rede 1. $c_p = 45\%$ $c_f = 55\%$.

Observando os gráficos anteriores, vemos que o modelo sugere uma T_c nas proximidades de 1500 K. O valor experimental é de fato aproximadamente 1500 K. A região de concentrações próximas de 50% de fato é melhor explicada pelo modelo que as regiões mais afastadas. Uma explicação para isso será dada na análise de resultados da próxima concentração considerada. Os resultados para o parâmetro de ordem do sistema são os seguintes.

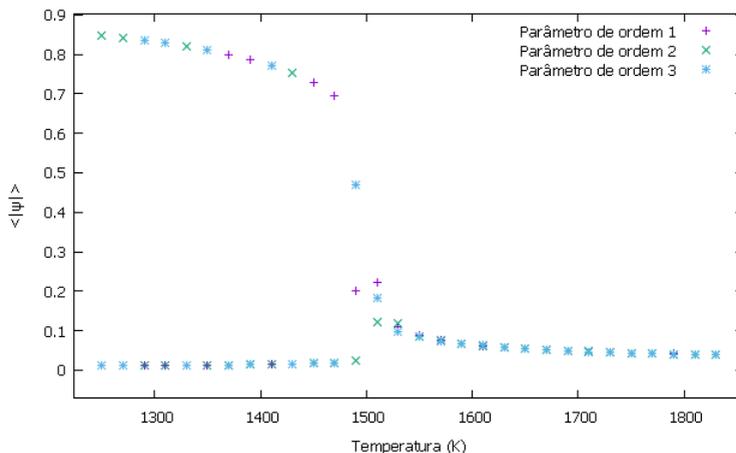


Figura 4.24 – Parâmetro de ordem do sistema. $cp = 45\%$ $cf = 55\%$.

O resultado é bastante semelhante ao caso de concentração de 50% para ambas as espécies abordado anteriormente. Para cada temperatura amostrada, 1 das componentes do parâmetro de ordem possui valor suavemente decrescente próximo a 1 na fase ordenada, enquanto que os outros se aproximam de 0, indicando um ordenamento do tipo $L1_0$, fato esse comprovado experimentalmente.

4.4 RESULTADOS PARA $CP = 20\%$, $CF = 80\%$

Esse foi o caso analisado com a maior diferença de concentração entre as espécies. Para o parâmetro de ordem do sistema tivemos o seguinte resultado. A faixa de temperaturas foi de 800 – 1700 K, com $\Delta T = 30$ K. Para o parâmetro de ordem tivemos o seguinte resultado.

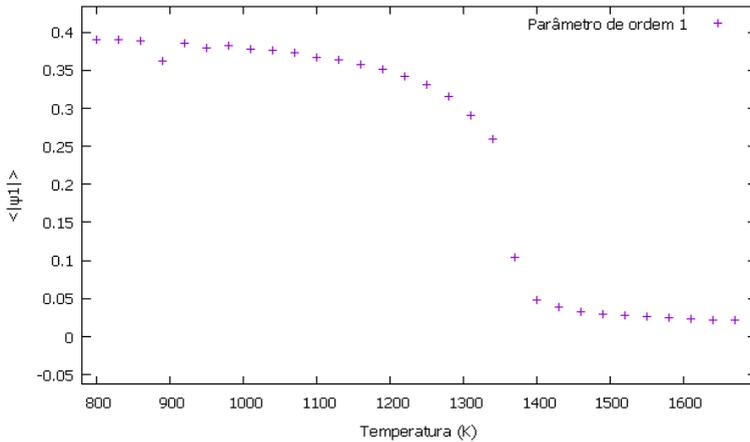


Figura 4.25 – Parâmetro de ordem 1 do sistema. $c_p = 20\%$ $c_f = 80\%$.

Os resultados para as outras 2 componentes são quase idênticos, e foram omitidos. O modelo mostra o padrão para ordenamento $L1_2$, confirmado por experimentos. Os resultados para calor específico, susceptibilidade magnética e cumulante de Binder são mostrados a seguir.

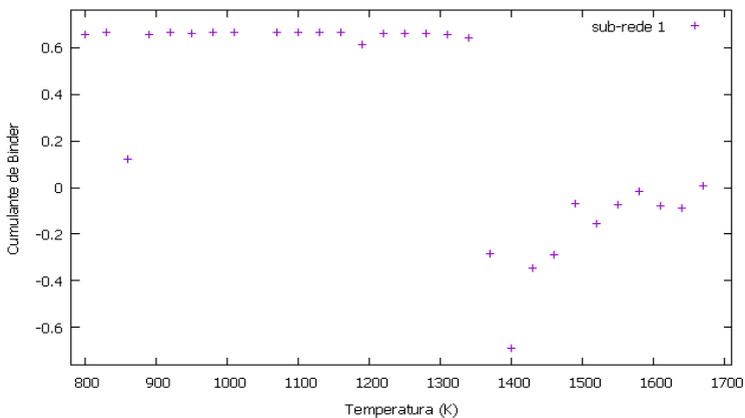


Figura 4.26 – Cumulante de Binder da sub-rede 1. $c_p = 20\%$ $c_f = 80\%$.

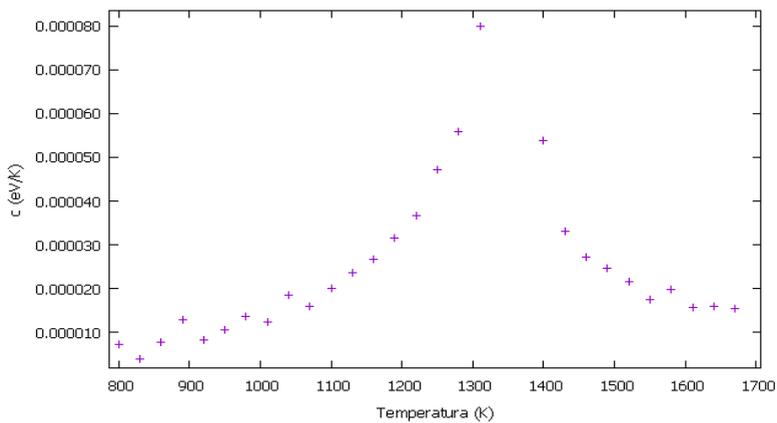


Figura 4.27 – Calor específico por sítio. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$.

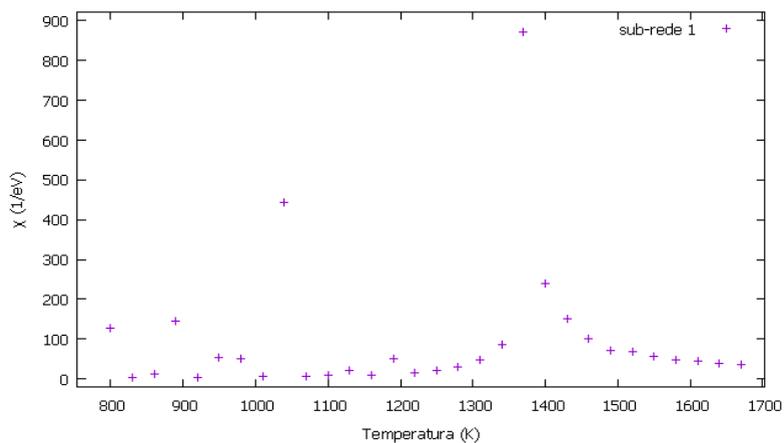


Figura 4.28 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 20\%$ $cf = 80\%$.

Os resultados anteriores indicam uma transição de fase para um valor de temperatura entre 1300 e 1400 K. O valor experimental, porém, é próximo de 1000 K. Se analisarmos a precisão dos resultados obtidos pelo modelo, notamos que para composições próximas de 50% para cada espécie os resultados são consideravelmente melhores. Isso não é coincidência. Uma das características fundamentais do modelo escolhido foi a de interação entre pares, e para as regiões do diagrama muito distantes da composição 50%-50% um modelo baseado em interação entre pares simplesmente não é adequado, e interações entre muitos corpos devem ser consideradas.

Por exemplo, o Hamiltoniano poderia ter, além dos termos considerados em nosso trabalho, termos adicionais como: $J_3 \sum s_i s_j s_k + J_4 \sum s_i s_j s_k s_l \dots$ ou uma quantidade maior, que seja compatível com o perfil de interações relevantes do sistema em questão. Em particular, um modelo baseado apenas em interação entre pares resulta em um diagrama de fases simétrico em relação à composição de 50% para ambas as espécies, independentemente do alcance e complexidade de tais interações, o que obviamente é uma limitação importante, com a qual não se pode esperar que se obtenha uma boa descrição de sistemas em que há um comportamento assimétrico elevado.

Recordando o diagrama de fases de nosso sistema, figura 3.1, é evidente que há uma grande diferença entre as regiões em que o sistema é rico em platina para aquelas em que é rico em ferro, motivo pelo qual mais termos precisam ser adicionados no Hamiltoniano para que se obtenha uma boa descrição. Uma explicação específica desse tópico para um sistema binário fcc, como o nosso, pode ser encontrada na referência [12].

4.5 RESULTADOS PARA CP = 65%, CF = 35%

Esta foi a última concentração explorada. Os resultados para o cumulante de Binder, calor específico, susceptibilidade magnética e parâmetro de ordem são os seguintes, acompanhados de comparação com resultados experimentais.

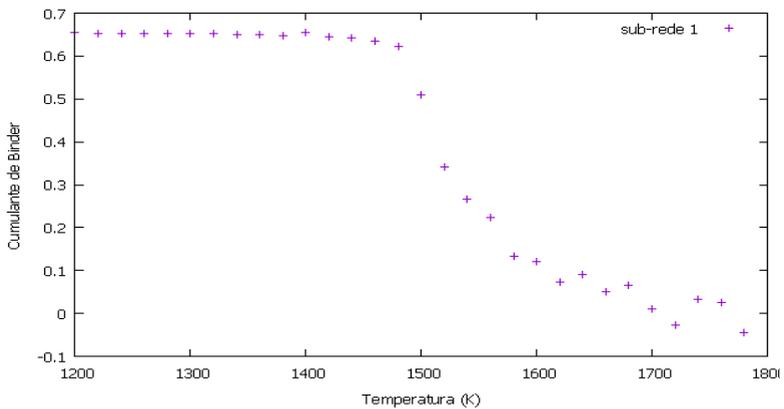


Figura 4.29 – Cumulante de Binder da sub-rede 1. $c_p = 65\%$ $c_f = 35\%$.

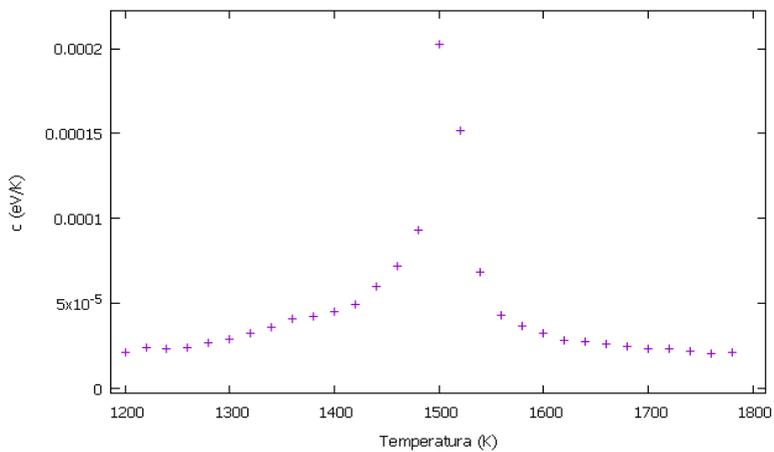


Figura 4.30 – Calor específico por sítio. $c_p = 65\%$ $c_f = 35\%$.

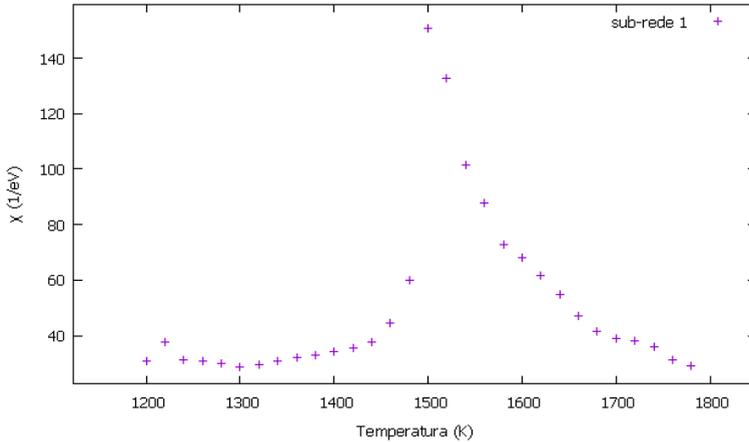


Figura 4.31 – Susceptibilidade magnética por sítio da sub-rede 1. $cp = 65\%$
 $cf = 35\%$.

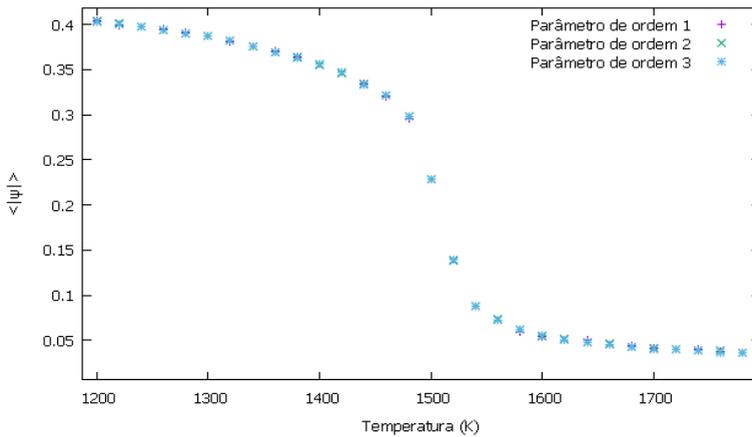


Figura 4.32 – Parâmetro de ordem do sistema. $cp = 65\%$ $cf = 35\%$.

Os resultados mostram uma transição de fase para aproximadamente 1500 K. O valor experimental é de aproximadamente 1600 K. Analisando os valores para o parâmetro de ordem, vemos que a previsão do modelo é um ordenamento do tipo $L1_2$, confirmado por

experimentos. Com exceção da concentração de 80% – 20%, todas as outras concentrações examinadas em nosso trabalho também aparecem no diagrama de fases da simulação apresentada na referência [10], e há ótima concordância nos valores obtidos para as temperaturas críticas em cada uma das concentrações.

Como já mencionado, o material estudado em nosso trabalho (FePt) atraiu muita atenção em tempos recentes, e diversos estudos vêm sendo realizados com uma variedade de abordagens. Por exemplo, um estudo foi realizado para a concentração de 50% – 50%, valendo-se de cálculos de primeiros princípios baseados no método de Connolly Williams e envolvendo interações entre 3 corpos [27]. Entre as diversas questões exploradas e resultados obtidos no estudo, obteve-se o resultado $T_c = 1514$ K.

Outro estudo utilizou uma abordagem baseada em uma renormalização de potencial, valendo-se também de cálculos de primeiros princípios e levando em conta interações entre 4 corpos. Este trabalho também teve sua atenção concentrada na concentração de 50% para ambas as espécies, e obteve um valor para T_c de aproximadamente 1970 K sem renormalização, e de aproximadamente 1800 K após a renormalização [28].

Lembrando que o valor experimental para T_c é de aproximadamente 1573 K para a concentração de 50% para ambas as espécies, os resultados anteriores ilustram a dificuldade envolvida em se obter uma boa estimativa para a temperatura crítica, e justificam a necessidade do desenvolvimento de mais estudos para que se alcance um entendimento maior das propriedades do material em questão.

CONCLUSÃO

No trabalho em questão modelou-se computacionalmente uma liga binária de ferro e platina através de uma analogia com o modelo de Ising, e o método de Monte Carlo foi utilizado para a simulação e obtenção de resultados. O foco do trabalho foi o de, além de explorar conceitos fundamentais das ferramentas utilizadas para o estudo, construir um algoritmo consistente com a situação específica de equilíbrio térmico, e inserir no mesmo os diversos princípios físicos que se espera observar em um sistema real, com o objetivo de localizar e identificar a transição de fase da liga em uma determinada faixa de temperaturas e concentrações, de modo a tornar clara a distinção entre o estado desordenado e os possíveis tipos de ordenamento $L1_0$ e $L1_2$ do material em questão, além de testar os limites de validade do modelo.

Os resultados obtidos para as diversas grandezas físicas, em especial o parâmetro de ordem do sistema, indicaram corretamente as regiões de diferentes tipos de ordenamento no diagrama concentração versus temperatura, além de indicar com boa precisão as temperaturas da transição de fase do tipo ordem-desordem do sistema para grande parte dos casos explorados. Pelo fato do diagrama considerado ser relativamente complexo, combinado ao fato de que alguns dos componentes da modelagem não se aplicam a toda a região, como por exemplo a natureza de interação entre pares inserida através do modelo de Ising, certas regiões do diagrama necessitam de outra abordagem para serem explicadas satisfatoriamente.

De todo modo, o presente trabalho ilustra o poder de aplicabilidade do modelo de Ising, que mesmo sendo de construção bastante simples, é capaz de dar respostas satisfatórias para muitos fenômenos, e isso não se limita a estudos de natureza física. Utilizando-se do modelo de Ising ainda, uma descrição mais completa da transição de fase para o nosso sistema específico pode ser realizada com a utilização de vacâncias na rede, que supostamente têm importância elevada na dinâmica de ordenamento da liga de ferro e platina, e nosso estudo pode servir como ponto de partida para tal generalização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NISS, M. (2009). History of the Lenz-Ising Model 1950–1965: from irrelevance to relevance. *Archive for History of Exact Sciences*. Vol. 63, página 243.
- [2] BRUSH, S. G. (1968). History of the Lenz-Ising Model. *Reviews of Modern Physics*. Vol. 39.
- [3] ONSAGER, L. (1944). Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. *Physical Review*. Vol. 65.
- [4] EL-SHOWK, S., PAULOS, M.F., POLAND, D. et al. (2014). Solving the 3d Ising Model with the Conformal Bootstrap II. c-Minimization and Precise Critical Exponents. *J. Stat. Phys.* Vol. 157, página 869.
- [5] HARRISON, R. L. (2010). *Introduction to Monte Carlo Simulation*. American Institute of Physics. Vol. 1204, página 17.
- [6] TOMÉ, T., OLIVEIRA, M. J. (2001). *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*.
- [7] NEWMAN, M. E. J., BARKEMA, G. T. (1999). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Página 35.
- [8] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. (1991). Vol. 5.
- [9] JOHNSTON-PECK, A.C., SCAREL, G., WANG, J., PARSONS, G.N., TRACY, J.B. (2011). Sinter-free phase conversion and scanning transmission electron microscopy of FePt nanoparticle monolayers. *Nanoscale*. Vol.3, página 4142.
- [10] MÜLLER, M., ALBE, K. (2005). Lattice Monte Carlo simulations of FePt nanoparticles: Influence of size, composition, and surface segregation on order-disorder phenomena. *Physical Review B*. Vol. 72.

- [11] BINDER, K. (1981). Finite Size Scaling Analysis of Ising Model Block Distribution Functions. *Z. Phys. B - Condensed Matter*. Vol. 43, página 119.
- [12] STYER, D. F., PHANI, M. K., LEBOWITZ, J. L. (1986). Multiatom interactions in the fcc Ising binary alloy: Low-temperature behavior and Monte Carlo simulations. *Physical Review B*. Vol. 34.
- [13] POLAND, D., SIMMONS-DUFFIN, D. (2016). The Conformal Bootstrap. *Nature Physics*. Vol. 12, página 535.
- [14] YILDIRIM, O., GANG, T., KINGE, S., REINHOUDT, D. N., BLANK, D. H.A., VAN DER WIEL, W., RIJNDERS, G, HUSKENS, J. (2010). Monolayer-directed Assembly and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles on Patterned Aluminum Oxide. *International Journal of Molecular Science*. Vol. 11, página 1162.
- [15] LI, X. H., WANG, F. Q., LIU, B. T., GUO, D. F., ZHANG, X. Y. (2011). Thermal-vacancy-assisted phase transition in FePt thin films. *Applied Physics Letters*. Vol. 98.
- [16] LEE, T. D., YANG, C. N. (1952). Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising Model. *Phys. Rev*. Vol. 87, página 410.
- [17] RICHARDS, M. J. CAHN, J. W. (1971). Pairwise interactions and the ground state of ordered binary alloys. *Acta Metallurgica*, Vol.19.
- [18] ALLEN, S. M., CAHN, J. W. (1972). Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions. *Acta Metallurgica*, Vol.20.
- [19] VILFAN, I. (2002). *Lecture Notes in Statistical Mechanics*. Capítulo 2.
- [20] BONACCORSI, E., MERLINO, S., PASERO, M., MACEDONIO, G. (2001). *Microsommite: crystal chemistry, phase transitions, Ising*

model and Monte Carlo simulations. *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol.28, página 509.

[21] WEBER, M, BUCETA, J. (2016). The cellular Ising model: a framework for phase transitions in multicellular environments. *J. R. Soc. Interface*. Vol. 13.

[22] DVORÁK, P. (2012). *Ising Model in Finance. From Microscopic Rules to Macroscopic Phenomena*.

[23] ISING, T., FOLK, R, KENNA, R., BERCHE, B., HOLOVATCH, Y. (2017). The Fate of Ernst Ising and the Fate of his Model. *Journal of Physical Studies*. Vol. 21.

[24] SCHULTZ, T. D., MATTIS, D. C., LIEB, E. H. (1964). Two-Dimensional Ising Model as a Soluble Problem of Many Fermions. *Reviews of Modern Physics*. Vol. 36, página 856.

[25] ECKHARDT, R (1987). Stan Ulam, John Von Neumann, and the Monte Carlo method. *Los Alamos Science Special Issue*, página 131.

[26] KROESE, D. P., BRERETON, T., TAIMRE, T., BOTEV, Z. I. (2014). Why the Monte Carlo method is so important today. *WIREs Computational Statistics*. Vol. 6, página 386.

[27] CHEPULSKII, R. V., VELEV, J., BUTLER, W. H. (2005). Monte Carlo simulation of equilibrium $L1_0$ ordering in FePt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. Vol. 97.

[28] MISUMI, Y., MASATSUJI, S., SAHARA, R., ISHII, S., OHNO, K. (2008). A lattice Monte Carlo simulation of the FePt alloy using a first-principles renormalized four-body interaction. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 128.

[29] DE OLIVEIRA, C. R., WERLANG, T. (2007). Ergodic hypothesis in classical statistical mechanics. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol.29, página 189.

[30] FISHER, M. E., BARBER, M. N. (1972). Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region. *Physical Review Letters*. Vol. 28, página 1516.

[31] MURTAZAEV, A. K., KAMILOV, I. K., ALIEV, K. K. (1999). Finite-size scaling and critical exponents of the real antiferromagnetic model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 204, página 151.

[32] KENNEDY, T. (2016). Monte Carlo Methods - a special topics course. Página 63.

[33] MICHARD, Q., BOUCHAUD, J. P. (2005). Theory of collective opinion shifts: from smooth trends to abrupt swings. *The European Physical Journal B*. Vol. 47, página 151–159.