

***IAN JORDY LOPEZ DIAZ***

***PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E COMPORTAMENTO CRÍTICO DE  
LIGAS BINÁRIAS  $Fe_{1-x}Ru_x$  : UMA ABORDAGEM DE MONTE CARLO***

Florianópolis, Santa Catarina

9 de Abril de 2009

**IAN JORDY LOPEZ DIAZ**

***PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E COMPORTAMENTO CRÍTICO DE  
LIGAS BINÁRIAS  $Fe_{1-x}Ru_x$  : UMA ABORDAGEM DE MONTE CARLO***

Orientador: Nilton da Silva Branco

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis, Santa Catarina

9 de Abril de 2009

# PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E COMPORTAMENTO CRÍTICO DE LIGAS BINÁRIAS $Fe_{1-x}Ru_x$ : UMA ABORDAGEM DE MONTE CARLO

IAN JORDY LOPEZ DIAZ

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Física**, na área de concentração de **Mecânica Estatística e Transições de Fase** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

---

Prof. Dr. Nilton da Silva Branco  
FSC/UFSC - Orientador

---

Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Jr.  
FSC/UFSC - Coordenadora do Curso

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Nilton da Silva Branco  
FSC/UFSC  
Presidente

---

Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica  
IF/UFG

---

Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
FSC/UFSC

---

Prof. Dr. Clederson Paduani  
FSC/UFSC

*À minha namorada Juliana,  
à minha família e amigos.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Nilton da Silva Branco, pela orientação, pela amizade e pela paciência e disposição ao me ajudar com meus problemas, dos mais simples aos mais complexos.

Ao colega e amigo William Schoenell, sem o qual não teríamos o *cluster* Minerva funcionando e este trabalho não teria sido possível.

Aos amigos e colegas do grupo de Mecânica Estatística por proveitosas discussões e contribuições tanto para este trabalho quanto para minha formação acadêmica e profissional.

À minha namorada, Juliana, por estar ao meu lado, pelo amor, carinho, apoio e pelas leituras críticas e diversas sugestões que contribuíram para este trabalho.

À minha família por todo o apoio.

A todos os meus amigos pelo companheirismo.

Finalmente, agradeço ao povo brasileiro pelo apoio financeiro através do CNPq.

## *Resumo*

Estudamos o comportamento crítico de uma liga binária  $Fe_{1-x}Ru_x$  em uma estrutura BCC e com desordem temperada para concentrações de rutênio  $x = 0\%$  e  $x = 6\%$ . Este estudo é realizado em uma abordagem de Monte Carlo e com dados analisados através do método de repesagem dos múltiplos histogramas. Através de uma análise de escala de tamanho finito feita para várias grandezas termodinâmicas, obtemos estimativas para os expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\nu$  e temperatura crítica do modelo. Nossos resultados para  $x = 0\%$  estão em excelente acordo com os resultados para o modelo de Ising tridimensional sem desordem presentes na literatura, como era esperado. Também mostramos que nossas estimativas dos expoentes críticos para  $x = 6\%$  são consistentes com os valores reportados para a linha de transição entre as fases paramagnética e ferromagnética de ambos modelos de Ising aleatoriamente diluído e  $\pm J$ . Comparamos o comportamento da magnetização em função da temperatura com o obtido por Paduani e Branco (2008), confirmando o resultado obtido por campo médio. Entretanto, a comparação da temperatura crítica obtida neste trabalho com a medida experimental sugere que o modelo (inicialmente obtido de uma abordagem de campo médio) precisa ser modificado.

## *Abstract*

We study the critical behaviour of a BCC-structure quenched  $Fe_{1-x}Ru_x$  binary alloy for ruthenium concentrations  $x = 0\%$  and  $x = 6\%$ . This study is carried out in a Monte Carlo approach with data analysed using a reweighting multiple histogram technique. By means of a finite-size scaling analysis of several thermodynamic quantities, taking into account up to the leading irrelevant scaling field term, we find estimates of the critical exponents  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\nu$  and critical temperature of the model. Our results for  $x = 0\%$  are in excellent agreement with those for three-dimensional pure Ising model in the literature, as expected. We also show that our estimates of critical exponents for  $x = 6\%$  are consistent with those reported for the transition line between paramagnetic and ferromagnetic phases of both randomly dilute and  $\pm J$  Ising models. We compare the behavior of the magnetization as a function of temperature with that obtained by Paduani and Branco (2008), confirming the mean field result. However, the comparison of the critical temperature obtained in this work with the experimental measurement suggests that the model (initially obtained in a mean field approach) needs to be modified.

## *Sumário*

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	p. 3
<b>Resumo</b> .....	p. 4
<b>Abstract</b> .....	p. 5
<b>Lista de Figuras</b> .....	p. 8
<b>Lista de Tabelas</b> .....	p. 11
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	p. 13
<b>1 MODELO</b> .....	p. 16
1.1 MODELO DE ISING DE SPIN 1/2 .....	p. 16
1.2 DESORDEM .....	p. 18
1.3 $Fe_{1-x}Ru_x$ .....	p. 19
1.4 TRANSIÇÕES DE FASE .....	p. 21
1.4.1 TRANSIÇÕES CONTÍNUAS E COMPORTAMENTO CRÍTICO .....	p. 22
1.4.2 UNIVERSALIDADE .....	p. 24
<b>2 MONTE CARLO</b> .....	p. 26
2.1 MÉTODO DE MONTE CARLO .....	p. 26
2.2 ALGORITMO DE METROPOLIS .....	p. 28
2.3 DETALHES DAS SIMULAÇÕES .....	p. 29
<b>3 MÉTODOS DE ANÁLISE DE DADOS</b> .....	p. 33

---

3.1	RELAÇÕES DE ESCALA DE TAMANHO FINITO .....	p. 33
3.2	MÉTODOS DE HISTOGRAMA .....	p. 39
3.2.1	MÉTODO DO HISTOGRAMA ÚNICO .....	p. 39
3.2.2	MÉTODO DOS MÚLTIPLOS HISTOGRAMAS .....	p. 43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>p. 48</b>
4.1	ESTRATÉGIA DAS SIMULAÇÕES E ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS .	p. 48
4.2	ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO PARA $x = 0\%$ .....	p. 53
4.2.1	EXPOENTE $\nu$ .....	p. 54
4.2.2	TEMPERATURA CRÍTICA .....	p. 55
4.2.3	EXPOENTES $\alpha$ , $\beta$ E $\gamma$ .....	p. 57
4.3	ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO PARA $x = 6\%$ .....	p. 60
4.3.1	EXPOENTE $\nu$ .....	p. 60
4.3.2	TEMPERATURA CRÍTICA .....	p. 64
4.3.3	EXPOENTES $\alpha$ , $\beta$ E $\gamma$ .....	p. 65
	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>p. 70</b>
	<b>APÊNDICE A – PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO E INTERAÇÃO DE TROCA.....</b>	<b>p. 71</b>
	<b>APÊNDICE B – DERIVADAS TERMODINÂMICAS.....</b>	<b>p. 75</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>p. 76</b>

## *Lista de Figuras*

- Figura 1.1 Gráfico das curvas de coexistência de oito diferentes fluidos em unidades reduzidas. O ajuste supõe  $(\rho_\ell - \rho_g) \sim (-t)^\beta$ , com  $\beta \approx 1/3$  (GUGGENHEIM, 1945). ..... 25
- Figura 3.1 Distribuição de probabilidade da energia contra  $E$ .  $P$  é o histograma de  $E$  na temperatura onde a simulação foi feita ( $T_0 = 5.950 J/k_B$ ) e os  $W$  são as estimativas da distribuição de probabilidade de  $E$  feitas através do método do histograma em temperaturas na vizinhança de  $T_0$ . ..... 42
- Figura 3.2 Resultados do método dos múltiplos histogramas obtidos para  $x = 6\%$ . Os círculos correspondem às simulações feitas e os pontos das curvas em cinza foram obtidos com a repesagem dos dados destas simulações. .... 46
- Figura 4.1 Gráficos de algumas grandezas termodinâmicas em função da temperatura para tamanhos de rede de 20 a 50 e  $x = 0\%$ . As linhas cheias foram obtidas com o método dos múltiplos histogramas e os símbolos assinalam os valores dos máximos de cada grandeza para cada valor de  $L$ . Para cada gráfico, a marca em  $\bar{T} = 6,35435$  corresponde à temperatura crítica estimada através de expansão em séries para altas temperaturas (BUTERA; COMI, 2000). ..... 49
- Figura 4.2 Gráficos do calor específico e susceptibilidade magnética em função da temperatura adimensional para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ . ..... 50
- Figura 4.3 Magnetização total por sítio e contribuições individuais dos átomos de ferro e rutênio para a magnetização (em módulo) em função da temperatura adimensional para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ . As barras de erro são menores que os símbolos. 50

- Figura 4.4 Resultado de campo médio obtido por Paduani e Branco (2008) para a magnetização total por sítio contra temperatura para diferentes valores de  $x$ . O *inset* mostra detalhes do comportamento da magnetização para baixas temperaturas. .... 52
- Figura 4.5 Gráfico em escala log-log dos máximos das derivadas de algumas grandezas termodinâmicas  $G$  usadas para determinar o expoente  $\nu$ . As linhas cheias são os melhores ajustes feitos com  $(\frac{dG}{dK})_{\max} = G_0 L^{1/\nu}$  no intervalo  $L_{\min} < L < 50$ . As linhas pontilhadas são as extrapolações destes ajustes para  $L < L_{\min}$ . .... 54
- Figura 4.6 Temperatura crítica efetiva  $T_c(L)$  contra  $L^{-1/\nu}$  para várias grandezas. As linhas pontilhadas e tracejadas são os ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0 L^{-1/\nu}$  e usando  $1/\nu = 1,595$ . .... 56
- Figura 4.7 Gráficos em escala log-log de  $\chi_{\max}$  e  $\chi(T_c)$  em função de  $L$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $\chi = a_0 L^{\gamma/\nu}$  no intervalo  $L_{\min} < L < 50$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação destes ajustes para  $L < L_{\min}$ . .... 57
- Figura 4.8 Gráfico em escala log-log dos valores máximos do calor específico contra  $L$ . A linha tracejada é o ajuste feito com  $c_{\max} = c_0 L^{\alpha/\nu} (1 + c_1 L^{-\omega})$  para determinar  $\alpha/\nu$ . Neste caso consideramos  $\omega = 1,0$  e encontramos  $\alpha/\nu = 0,1743 \pm 0,0070$ . .... 58
- Figura 4.9 Gráfico de valores obtidos para  $1/\nu$  com ajustes do tipo  $(\frac{dG}{dK})_{\max} = G_0 L^{1/\nu}$ , com  $G = \ln \langle |m| \rangle$  e  $G = \ln \langle m^2 \rangle$  para vários valores de  $L_{\min}$ . As linhas pontilhada e tracejada servem apenas para auxiliar na visualização. Os pontos foram levemente deslocados lateralmente para facilitar sua distinção. .... 61
- Figura 4.10 Gráfico em escala log-log dos máximos das derivadas de algumas grandezas termodinâmicas  $G$  usadas para determinar o expoente  $\nu$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $(\frac{dG}{dK})_{\max} = G_0 L^{1/\nu} (1 + G_1 L^{-\omega})$ ,  $L_{\min} = 15$  e com os valores  $\omega = 0,33$  e  $\nu = 0,683$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação

destes ajustes para  $L < 15$ . ..... 63

Figura 4.11 Gráficos em escala log-log de  $\chi_{\max}$  e  $\chi(T_c)$  em função de  $L$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $\chi = a_0 L^{\gamma/\nu} (1 + a_1 L^{-\omega})$ , considerando  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$  para encontrar  $\gamma$ . Ambos os ajustes foram feitos com  $L_{\min} = 15$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação destes ajustes para  $L < 15$ . ..... 67

Figura 4.12 Gráfico em escala log-log dos valores de  $\langle |m| \rangle$  calculados na temperatura onde a derivada de  $\langle |m| \rangle$  em relação a  $K$  é máxima. A linha cheia corresponde ao ajuste feito com  $\langle |m| \rangle = m_0 L^{-\beta/\nu} (1 + m_1 L^{-\omega})$ , usando  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$ . O ajuste foi feito com  $L_{\min} = 20$  e nos dá:  $\beta = 0,387 \pm 0,028$ . A linha pontilhada é a extrapolação deste ajuste para  $L < 20$ . ..... 67

Figura 4.13 Gráfico dos valores máximos do calor específico para vários valores de  $L$ . O *inset* é o mesmo gráfico em escala log-log. As linhas tracejadas servem para auxiliar na visualização. .... 68

## *Lista de Tabelas*

- 1.1 Comportamento crítico e expoentes críticos de algumas grandezas termodinâmicas. .... p. 23
- 1.2 Relações entre os expoentes críticos. .... p. 24
- 2.1 Sumário dos parâmetros das simulações. .... p. 32
- 4.1 Estimativas de  $\bar{T}_c(L)$  para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ . Consideramos quatro casas decimais para as estimativas por causa da discretização do intervalo de temperaturas no método dos múltiplos histogramas, onde em geral, utilizamos um passo de  $10^{-4}$ . .... p. 51
- 4.2 Estimativas de  $1/\nu$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores máximos das derivadas de algumas grandezas em relação a  $K$ . .... p. 55
- 4.3 Estimativas de  $T_c$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores de  $T_c(L)$  para algumas grandezas termodinâmicas. .... p. 56
- 4.4 Valores de  $\chi^2/n_{gl}$  de alguns ajustes utilizando (4.8) com diferentes valores de  $\omega$  para  $L_{\min} = 15$  e  $L_{\min} = 18$ . .... p. 59
- 4.5 Comparação entre as estimativas para os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  obtidas neste e em outros trabalhos. **A**, **B**, **C**, **D** e **E** correspondem respectivamente a resultados de simulações de Monte Carlo (FERRENBURG; LANDAU, 1991), expansões em séries para altas temperaturas (BUTERA; COMI, 2000), teoria de campos (Le Guillou; ZINN-JUSTIN, 1980, 1987), expansões em séries a altas temperaturas para um modelo de Ising generalizado (CAMPOSTRINI et al., 1999) e resultados experimentais usando técnicas de birrefringência linear com uma liga  $FeF_2$  (BELANGER, 2000). .... p. 60
- 4.6 Ajustes feitos com  $\left(\frac{dG}{dK}\right)_{\max} = G_0 L^{1/\nu} (1 + G_1 L^{-\omega})$  para algumas grandezas, com  $L_{\min} = 15$ . Mantivemos  $\omega$  fixo em valores próximos de 0,33. Para cada grandeza, nenhuma diferença foi encontrada nos valores de  $\chi^2/n_{gl}$  até o segundo algarismo significativo. .... p. 62

- 4.7 Estimativas de  $T_c$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores de  $T_c(L)$  para algumas grandezas termodinâmicas. A coluna  $\bar{T}_c^{(0)}$  corresponde aos resultados dos ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0L^{-1/\nu}$ ,  $\nu = 0.683$  e  $L_{\min} = 25$ . A coluna  $\bar{T}_c^{(1)}$  corresponde aos resultados dos ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0L^{-1/\nu} (1 + a_1L^{-\omega})$ ,  $\nu = 0.683$ ,  $\omega = 0.33$  e  $L_{\min} = 20$ . . . . . p. 64
- 4.8 Comparação entre as estimativas para os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\nu$  obtidas neste e em outros trabalhos. **A**, **B**, **C** e **D** correspondem respectivamente a resultados de simulações de Monte Carlo obtidos por Ballesteros et al. (1998) e Calabrese et al. (2003) para o modelo de Ising com diluição de sítios, Hasenbusch et al. (2007b) para os modelos de Ising com diluição e Hasenbusch et al. (2007a) para o modelo de Ising  $\pm J$ . **E** corresponde aos resultados de experimentos de espalhamento de neutrons, birrefringência e Mössbauer usando ligas  $Fe_{1-x}Zn_xF_2$  (BELANGER, 2000). . . . . p. 69

## *INTRODUÇÃO*

Neste trabalho estudamos as propriedades magnéticas e o comportamento crítico de ligas binárias  $Fe_{1-x}Ru_x$  através de simulações de Monte Carlo. Nosso ponto de partida foi o modelo proposto por Paduani e Branco (2008), com átomos de ferro e rutênio distribuídos aleatoriamente em uma rede BCC, com probabilidade  $1 - x$  e  $x$  respectivamente. Neste modelo, os átomos são tratados como um conjunto de spins de Ising, as ligações  $Fe-Fe$  são ferromagnéticas, com integral de troca  $J$ , enquanto ligações  $Fe-Ru$  e  $Ru-Ru$  são antiferromagnéticas, com integrais de troca  $-\alpha J$  e  $-\xi J$  respectivamente, onde  $\alpha$  e  $\xi$  dependem da concentração de rutênio,  $x$ , da seguinte forma:  $\alpha \equiv \xi = \alpha_0 - \alpha_1 x$ . Os parâmetros  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  foram determinados a partir dos valores experimentais da temperatura crítica do sistema para algumas concentrações de rutênio apresentados por Pöttker et al. (2004) através do ajuste destes dados à solução de campo médio<sup>1</sup> para a dependência de  $T_c$  com  $x$  (PADUANI; BRANCO, 2008).

O objetivo deste trabalho é fazer simulações de Monte Carlo para comparar o comportamento de grandezas termodinâmicas com os resultados experimentais e de campo médio e determinar expoentes críticos e temperatura crítica do modelo proposto por Paduani e Branco (2008) para diferentes valores de  $x$ . Para tal, utilizamos o algoritmo de Metropolis para gerar os dados e empregamos o método de repesagem dos múltiplos histogramas e métodos de escala de tamanho finito na análise destes dados. Comparamos os valores de  $T_c(x)$  com os valores experimentais (PÖTTKER et al., 2004) e teóricos (PADUANI; BRANCO, 2008) para determinar se este modelo proposto para a liga  $Fe_{1-x}Ru_x$  se mantém adequado em uma abordagem diferente de campo médio.

Outro aspecto importante deste trabalho é a análise de escala de tamanho finito para determinar os expoentes críticos. O estudo deste modelo é um exemplo de investigação dos efeitos de desordem temperada no comportamento crítico de um sistema de spins de Ising, como outros tantos exemplos teóricos e experimentais apresentados ao longo das últimas três décadas ou mais. Um fato interessante destes sistemas desordenados é a previsão teórica de que a introdução de desordem deve alterar a classe de universalidade do sistema se  $\alpha > 0$ , onde  $\alpha$  é o expoente crítico do calor específico do sistema sem desordem. Este resultado é conhecido como critério de Harris (CARDY, 1996). Este critério é satisfeito para o caso do modelo de

---

<sup>1</sup>Quando falamos “campo médio” neste trabalho, nos referimos à abordagem de campo médio adotada por Paduani e Branco (2008), baseada na desigualdade de Bogoliubov e no contexto da aproximação de pares.

Ising puro em três dimensões, logo, podemos esperar que os modelos de Ising tridimensionais desordenados pertençam a outra classe de universalidade. O critério de Harris não diz nada sobre qual a classe de universalidade do novo sistema, mas esperamos que o expoente  $\alpha$  seja menor do que no caso puro, o que pode nos levar a uma situação onde  $\alpha < 0$ , e o critério de Harris prevê que as aleatoriedades não sejam mais relevantes, isto é, a inclusão de mais desordem não altere mais a classe de universalidade do sistema. De fato, resultados experimentais mostram que para pequenas concentrações<sup>2</sup>,  $x$ , de impurezas antiferromagnéticas (como em ligas  $Fe_{1-x}Mn_x$ ,  $Fe_{1-x}Zn_xF_2$ ,  $Fe_{1-x}Ru_x$  etc.) ou não-magnéticas (como em ligas  $Fe_{1-x}Al_x$  etc.), estes sistemas apresentam uma transição contínua entre as fases paramagnética e ferromagnética a uma temperatura  $T_c(x) < T_c(x=0)$ , com um comportamento crítico claramente diferente do caso sem desordem ( $x=0$ ) mas que parece ser independente da concentração  $x$ , dentro da precisão experimental (BELANGER, 2000).

É curioso que, contrariando a previsão de resultados experimentais, os trabalhos de simulação tenham apresentado resultados mais diversos para os expoentes críticos destes sistemas desordenados. Só recentemente (final da década de 1990 em diante), com o crescimento da capacidade dos processadores e dos recursos disponíveis para simulações, é que a investigação teórica tem caminhado na direção de uma solução para esta aparente inconsistência e trabalhos têm apresentado expoentes críticos independentes da concentração de impurezas ao longo da linha de transição para-ferro de modelos de Ising desordenados (BALLESTEROS et al., 1998; CALABRESE et al., 2003; HASENBUSCH et al., 2007b, 2007a). Estes trabalhos mostram a importância de uma análise cuidadosa do comportamento de escala de grandezas termodinâmicas, levando em consideração termos de correção de escala de tamanho finito devidos a campos de escala irrelevantes para a correta avaliação dos expoentes críticos destes sistemas. Neste trabalho, tomamos o cuidado de incluir os termos de correção de escala na análise para estimar os expoentes críticos e temperatura crítica do modelo apresentado para a liga  $Fe_{1-x}Ru_x$ .

Os procedimentos serão expostos na seguinte ordem: no Capítulo 1 apresentamos e discutimos o modelo utilizado, bem como alguns conceitos de transição de fase, criticalidade e universalidade, relevantes para este trabalho; no Capítulo 2, introduzimos os métodos utilizados nas simulações; no Capítulo 3, falamos sobre os métodos de repesagem e análise de escala de tamanho finito usados na análise dos dados das simulações e no Capítulo 4 apresentamos e

---

<sup>2</sup>Para o caso de impurezas não magnéticas, existe uma concentração crítica,  $x_c$ , para a qual não há mais uma transição entre as fases paramagnética e ferromagnética (HASENBUSCH et al., 2007b). Acima de  $x_c$  não faz sentido falar do comportamento crítico destes sistemas pois existe apenas uma fase paramagnética. No caso de impurezas antiferromagnéticas, pode existir uma concentração,  $x_g$ , para a qual a linha de transição entre as fases paramagnética e ferromagnética encontra a linha de transição entre as fases paramagnética e vidro de spin, onde a frustração é muito relevante (NEWMAN; BARKEMA, 1999). O comportamento crítico destas duas transições é diferente.

discutimos os nossos resultados.

## 1 MODELO

Neste capítulo descreveremos brevemente o modelo de Ising de spin  $1/2$ , apresentando a forma mais simples do hamiltoniano. Nesta aproximação são consideradas apenas interações entre pares de primeiros vizinhos e as magnitudes das interações de todos os pares são iguais. Em seguida apresentaremos uma generalização direta do modelo, na qual as magnitudes das interações podem variar devido à presença de diferentes átomos aleatoriamente distribuídos: nesta situação, temos um sistema desordenado. Finalmente, introduziremos um exemplo de sistema desordenado, uma liga binária composta de ferro e rutênio, a qual será objeto de estudo deste trabalho. No final do capítulo, apresentamos uma breve discussão sobre transições de fase e fenômenos críticos relacionados com os modelos mencionados neste trabalho.

### 1.1 MODELO DE ISING DE SPIN $1/2$

Um modelo impressionante e bem sucedido para sistemas magnéticos é o modelo de Ising. Consideremos um sistema de  $N$  átomos com momento de dipolo magnético  $\mu_i$ , que pode estar paralelo ou antiparalelo ao eixo  $z$ . O sistema pode ser descrito por um vetor  $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ , onde os  $\sigma_i$  são variáveis estocásticas que podem assumir os valores  $+1$  se  $\mu_i$  for paralelo ao eixo  $z$  e  $-1$  se  $\mu_i$  for antiparalelo ao eixo  $z$ . O número de estados (diferentes vetores  $\sigma$ ) para este sistema é  $2^N$ .

Consideremos agora dois átomos vizinhos,  $i$  e  $j$ . Seus momentos de dipolo magnético podem estar paralelos ou antiparalelos. Consideremos que a energia de interação entre esses dois átomos seja  $-J\sigma_i\sigma_j$ . Se  $J > 0$ , os estados favorecidos são aqueles em que  $\mu_i$  e  $\mu_j$  são paralelos: assim o sistema descreve bem o comportamento de um ferromagneto. Se  $J < 0$ , os estados favorecidos são os que têm os momentos magnéticos dos dois átomos antiparalelos e o sistema se comporta como um antiferromagneto.

O raciocínio feito para dois átomos pode ser estendido para todos os  $N$  átomos. Assim a

energia de interação de cada átomo com seus vizinhos é

$$E_i(\sigma) = -J\sigma_i \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}, \quad (1.1)$$

onde a soma sobre os  $\delta$  se refere aos átomos vizinhos ao sítio  $i$ . A energia total do sistema é a soma da energia de cada par de átomos vizinhos. Se somarmos (1.1) sobre todos os valores  $1 \leq i \leq N$ , o valor obtido é o dobro da energia total, pois esta soma considera o mesmo par de átomos  $i, j$  duas vezes. O hamiltoniano é então dado por

$$\mathcal{H}(\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N E_i(\sigma) = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}. \quad (1.2)$$

O hamiltoniano de Ising é mais conhecido na forma

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (1.3)$$

onde a somatória sobre  $\langle i, j \rangle$  é realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos. As equações (1.3) e (1.2) são equivalentes se  $\delta$  ligar apenas primeiros vizinhos.

Em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura  $T$ , a probabilidade de encontrar o sistema na configuração  $\sigma$  é (CALLEN, 1985):

$$P(\sigma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\{-\beta \mathcal{H}(\sigma)\}, \quad (1.4)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}, \quad (1.5)$$

onde  $\mathcal{Z}$  é a função de partição canônica,  $\beta = 1/k_B T$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A soma em  $\{\sigma\}$  na função de partição se estende sobre todas as  $2^N$  configurações do sistema. Podemos escrever

$$P(\sigma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\{K \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j\}, \quad (1.6)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma\}} e^{K \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j}, \quad (1.7)$$

onde  $K = \beta J$ . O valor médio de um observável qualquer  $Q(\sigma)$ , a uma dada temperatura  $T$ , é então

$$\langle Q(\sigma) \rangle_K = \sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) P(\sigma) = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) \exp\{K \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j\}}{\sum_{\{\sigma\}} \exp\{K \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j\}}. \quad (1.8)$$

Devemos tomar cuidado para não termos a idéia de que a interação por trás desta energia que tende a alinhar ou desalinhar os spins dos átomos dependa simplesmente do acoplamento entre estes momentos de dipolo magnético. Esta idéia é um tanto ingênua e precipitada, tornando o

assunto digno de atenção especial. Normalmente, forças diretamente dependentes de spin têm origem magnética e suas magnitudes são da ordem  $\mathcal{O}(v^2/c^2) = \mathcal{O}(\alpha^2)$ , onde  $\alpha$  é a constante de estrutura fina ( $\alpha^2 \approx 10^{-5}$ ). Estas interações são muito fracas se comparadas às interações elétricas e seriam insuficientes para explicar o alinhamento dos spins de dois átomos vizinhos, a menos que estivéssemos considerando temperaturas extremamente baixas (GASIOROWICZ, 2003). Neste caso, a existência de materiais magnéticos em temperatura ambiente permaneceria sem explicação. No entanto, podemos fazer um tratamento perturbativo do potencial repulsivo entre os elétrons de valência de dois átomos próximos para mostrar que a energia desta interação elétrica pode favorecer ou desfavorecer o alinhamento dos spins dependendo da simetria da função de onda destes elétrons<sup>1</sup>.

## 1.2 DESORDEM

De uma forma geral, não é necessário que o valor de  $J$  seja o mesmo para todos os pares de sítios. Poderíamos levar em consideração os efeitos da distância na magnitude da interação entre os pares de spins ou poderíamos ter átomos de tipos diferentes distribuídos na rede. Diferentes átomos poderiam ser distribuídos aleatoriamente para simular um sistema resfriado rapidamente após um tratamento a altas temperaturas, ou seja, um sistema com desordem temperada (exemplo de desordem atômica).

Poderíamos também, teoricamente, ter um campo externo que assume valores diferentes em cada sítio da rede, o que nos acrescenta um termo do tipo  $-\sum_i h_i \sigma_i$  ao hamiltoniano (1.3), onde  $h_i$  é uma variável aleatória. Este modelo é conhecido como modelo de Ising com campo aleatório (NEWMAN; BARKEMA, 1999).

Neste trabalho, consideraremos apenas desordem proveniente da interação entre diferentes átomos em uma mesma rede, ou seja, desordem atômica. Considerando  $n$  tipos de átomos numa rede qualquer, com interações dadas por  $-J_{ij} \sigma_i \sigma_j$  entre o átomo no sítio  $i$  e o átomo no sítio  $j$ , analogamente ao raciocínio da Seção 1.1, podemos escrever o hamiltoniano deste sistema como

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{\sigma}) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (1.9)$$

onde os  $J_{ij}$  assumem os valores  $J_{11}, J_{12}, \dots, J_{1n}, J_{21}, J_{22}, \dots, J_{2n}, \dots, J_{nn}$ .

Podemos ainda escrever  $n - 1$  das constantes de acoplamento em termos da magnitude relativa delas em relação a uma constante de acoplamento de referência, por exemplo  $J_{11}$ . Assim

---

<sup>1</sup>Uma explicação mais detalhada pode ser encontrada no Apêndice A.

teremos  $J_{ij} = \zeta_{ij}J_{11}$ . Podemos então reescrever o hamiltoniano (eq. 1.9) como

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J_{11} \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (1.10)$$

A probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado  $\sigma$  (eq. 1.6) e a função de partição (eq. 1.7) podem ser escritas, respectivamente, como

$$P(\sigma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left\{K \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j\right\} \quad (1.11)$$

e

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left\{K \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j\right\}. \quad (1.12)$$

A média de qualquer observável  $Q(\sigma)$  (eq. 1.8) é então

$$\langle Q(\sigma) \rangle_K = \sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) P(\sigma) = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) \exp\{K \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j\}}{\sum_{\{\sigma\}} \exp\{K \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j\}}, \quad (1.13)$$

onde  $K$  agora é  $J_{11}/k_B T$ .

Vários efeitos podem surgir dependendo da escolha de  $\zeta_{ij}$ , inclusive o comportamento de vidro de spin, que em geral depende da presença de valores positivos e negativos para  $\zeta_{ij}$  (NEWMAN; BARKEMA, 1999). Em particular, uma das escolhas mais estudadas é  $\zeta_{ij} = \pm 1$  com probabilidades  $p$  para o valor positivo e  $1 - p$  para o negativo, conhecido como modelo de Ising  $\pm J$  (HASENBUSCH et al., 2007a). Outra possibilidade é também  $\zeta_{ij} = 0$  para algumas ligações, como por exemplo em uma liga binária  $A_{1-p}B_p$ , poderíamos escolher  $\zeta_{ij} = 0$  para ligações do tipo  $BB$  ou  $AB$  e  $\zeta \neq 0$  para ligações  $AA$  para simular a presença de uma impureza não magnética  $B$  na rede. Este é conhecido como modelo de Ising com diluição aleatória de sítios (CALABRESE et al., 2003; HASENBUSCH et al., 2007b). Outros exemplos de escolhas para  $\zeta_{ij}$  podem ser facilmente encontrados na literatura (RESTREPO; ARNACHE; LANDAU, 2002; MAZO-ZULUAGA; RESTREPO, 2004; RESTREPO; GRENECHE, 2005).

### 1.3 $Fe_{1-x}Ru_x$

No modelo estudado neste trabalho, átomos de ferro e rutênio estão distribuídos aleatoriamente em uma rede cúbica de corpo centrado (BCC) com probabilidades  $x$  para  $Ru$  e  $1 - x$  para  $Fe$ , onde  $x$  é a concentração de rutênio. A estrutura BCC está de acordo com o esperado para estes sistemas para concentrações de rutênio até 30%, valor para o qual, há uma transição cristalográfica para uma estrutura hexagonal compacta (PÖTTKER et al., 2004).

As integrais de troca  $J_{ij}$  assumem diferentes valores para cada tipo de ligação. As liga-

ções  $Fe-Fe$  em ligas ricas em ferro são ferromagnéticas enquanto resultados experimentais e teóricos (MAURER et al., 1989) apresentam evidências de que as ligações do tipo  $Fe-Ru$  são antiferromagnéticas em ligas binárias  $Fe_{1-x}Ru_x$  diluídas. Baseado nessas evidências, o modelo apresentado por Paduani e Branco (2008) supõe que  $J_{ij}$  assume os valores:  $J$  para ligações do tipo  $Fe-Fe$ ,  $-\alpha J$  para ligações do tipo  $Fe-Ru$  e  $-\xi J$  para ligações  $Ru-Ru$ , onde  $\xi$  e  $\alpha$  são parâmetros positivos que foram introduzidos para levar em conta o maior volume ocupado pelo átomos de  $Ru$ , quando comparados aos átomos de  $Fe$ , o que distorce a rede localmente e tende a afastar mais os átomos nas regiões próximas aos átomos de  $Ru$  (PADUANI; BRANCO, 2008).

Os parâmetros  $\alpha$  e  $\xi$  podem depender de  $x$  e foram determinados por Paduani e Branco (2008) utilizando-se a solução de campo médio deste modelo baseada na desigualdade de Bogoliubov (YEOMANS, 1992; CALLEN, 1985)

$$\mathcal{F}(\mathcal{H}) \leq \phi(\gamma_i) \equiv [\mathcal{F}_0] + [\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0], \quad (1.14)$$

onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano do modelo que queremos resolver,  $\mathcal{H}_0$  é um hamiltoniano tentativa que tem solução exata,  $\mathcal{F}_0$  é a energia livre de Helmholtz associada a  $\mathcal{H}_0$ ,  $\langle \dots \rangle_0$  representa uma média feita no *ensemble* definido por  $\mathcal{H}_0$ ,  $[\dots]$  é uma média sobre configurações de desordem e os  $\gamma_i$  são parâmetros variacionais que devem ser encontrados de forma a minimizar o funcional  $\phi$ . Um possível Hamiltoniano tentativa é

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_S \sum_{i=1}^{n_1} \sigma_i - \sum_{\{i,j\}, j \neq k}^{n_2} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \gamma_P \sum_{j=1}^{2n_2} \sigma_j, \quad (1.15)$$

onde a primeira soma é feita sobre  $n_1$  sítios isolados, a segunda soma é sobre  $n_2$  pares de spins isolados e a última é sobre os  $2n_2$  sítios pertencentes aos pares isolados. O número de sítios  $N$  é igual à soma  $n_1 + 2n_2$  e  $\gamma_S$  e  $\gamma_P$  são os parâmetros variacionais.

Os procedimentos utilizados por Paduani e Branco (2008) consistiram em partir de (1.14) utilizando o hamiltoniano (1.9) e o hamiltoniano tentativa (1.15) para obter uma expressão que relacione temperatura à concentração de rutênio. Explicitamente:

$$\frac{z}{2(z-1)} = \left\{ \frac{(1-x)^2}{1 + \exp(-2J/k_B T_c)} + \frac{2x(1-x)}{1 + \exp(2\alpha J/k_B T_c)} + \frac{x^2}{1 + \exp(2\xi J/k_B T_c)} \right\}, \quad (1.16)$$

onde  $z$  é o número de coordenação da rede (no caso da rede BCC, temos  $z = 8$ ). A proposta apresentada para a dependência dos parâmetros  $\alpha$  e  $\xi$  com a concentração  $x$  foi

$$\xi = \alpha \equiv \alpha_0 - \alpha_1 x. \quad (1.17)$$

As expressões (1.16) e (1.17) foram usadas, junto com valores experimentais da temperatura

crítica para alguns valores de  $x$ , já existentes na literatura (PöTTKER et al., 2004), para determinar  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  através de um ajuste não linear. Os seguintes valores foram obtidos

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= 0,54 \pm 0,02; \\ \alpha_1 &= 5,4 \pm 0,4.\end{aligned}\tag{1.18}$$

Neste trabalho, por conveniência escrevemos o Hamiltoniano do nosso sistema como:

$$\mathcal{H}(\sigma) = JE(\sigma),\tag{1.19}$$

onde  $J \equiv J_{FeFe}$  e  $E(\sigma)$  é a nossa energia adimensional, definida da seguinte forma:

$$E(\sigma) = - \sum_{\langle i,j \rangle} \zeta_{ij} \sigma_i \sigma_j,\tag{1.20}$$

onde a soma é realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos, os  $\sigma_i$  assumem valores  $+1$  ou  $-1$  e a variável  $\zeta_{ij}$ , de acordo com os valores (1.18) é dada por:

$$\zeta_{ij} = \begin{cases} \zeta_{FeFe} &= 1 \\ \zeta_{FeRu} &= -(0,54 - 5,4x) \\ \zeta_{RuRu} &= -(0,54 - 5,4x) \end{cases}.\tag{1.21}$$

A probabilidade de encontrar o nosso sistema em um estado  $\sigma$  é

$$P(\sigma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-KE(\sigma)},\tag{1.22}$$

onde

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma\}} e^{-KE(\sigma)}\tag{1.23}$$

é a função de partição,

$$\langle Q(\sigma) \rangle_K = \sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) P(\sigma) = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q(\sigma) e^{-KE(\sigma)}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-KE(\sigma)}}\tag{1.24}$$

é o valor médio de um observável  $Q(\sigma)$  e  $K = J/k_B T$  é a constante de acoplamento adimensional.

## 1.4 TRANSIÇÕES DE FASE

Transições de fase são caracterizadas por uma singularidade em um potencial termodinâmico. Se existir uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas do

potencial termodinâmico adequado, esta transição é chamada de transição de primeira ordem ou transição descontínua. Se as primeiras derivadas forem contínuas e a descontinuidade for em uma das segundas derivadas, chamamos esta de transição contínua ou de segunda ordem (YEOMANS, 1992). Em qualquer transição de fase, podemos também definir um parâmetro de ordem, que será diferente de zero na fase ordenada e nulo na fase desordenada (CALLEN, 1985).

Para sistemas magnéticos, o potencial termodinâmico adequado é a energia livre

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z} = U - TS, \quad (1.25)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\mathcal{Z}$  é a função de partição,  $S$  é a entropia e  $U$  é a energia, que é função da entropia e de um campo magnético externo  $H$  da seguinte forma:

$$dU = TdS - MdH, \quad (1.26)$$

onde  $M$  é a magnetização total. Assim temos:

$$d\mathcal{F} = dU - TdS - SdT = -MdH - SdT \quad (1.27)$$

e podemos escrever a magnetização por partícula como

$$m = \frac{M}{N} = -\frac{1}{N} \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_T. \quad (1.28)$$

Uma transição para-ferro é caracterizada por uma fase ferromagnética, com spins ordenados e magnetização diferente de zero e uma fase paramagnética, com spins desordenados e magnetização nula. Nessas transições o parâmetro de ordem é a própria magnetização  $m$ , que pode ir a zero de forma contínua ou descontínua, tratando-se então de uma transição contínua ou de primeira ordem respectivamente. Neste trabalho, estamos interessados em transições para-ferro contínuas.

#### 1.4.1 TRANSIÇÕES CONTÍNUAS E COMPORTAMENTO CRÍTICO

Transições de fase contínuas são caracterizadas pela divergência de grandezas relacionadas com a segunda derivada de algum potencial termodinâmico a uma certa temperatura  $T = T_c$ , chamada de temperatura crítica. Em sistemas magnéticos, estas transições são caracterizadas pela divergência da susceptibilidade magnética  $\chi$ , que é a derivada do parâmetro de ordem em

relação ao campo externo, dada por:

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H=0} = -\frac{1}{N} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial H^2} \right)_{H=0}, \quad (1.29)$$

assim como pela possível divergência de outras grandezas relacionadas com derivadas segundas de  $\mathcal{F}$ , como é o caso do calor específico a campo nulo:

$$c = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H=0} = -\frac{T}{N} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \right)_{H=0}. \quad (1.30)$$

Nas proximidades do ponto crítico, podemos escrever certas grandezas como leis de potências. De forma geral, temos:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |F(t)|}{\ln |t|}, \quad (1.31)$$

onde  $t \equiv (T - T_c)/T_c$ , é uma medida da distância à temperatura crítica e  $\lambda$  é o expoente crítico relacionado à grandeza  $F$  da seguinte forma:

$$F(t) \sim |t|^\lambda, \quad t \rightarrow 0. \quad (1.32)$$

Tabela 1.1: Comportamento crítico e expoentes críticos de algumas grandezas termodinâmicas.

Calor específico a campo nulo	$c_H \sim  t ^{-\alpha},$	$t \rightarrow 0$
Susceptibilidade magnética isotérmica a campo nulo	$\chi_T \sim  t ^{-\gamma},$	$t \rightarrow 0$
Magnetização	$m \sim t^\beta,$	$t \rightarrow 0^-$
Isoterma crítica	$H \sim \frac{ m }{m}  m ^\delta,$	$t = 0$
Comprimento de correlação	$\xi \sim  t ^{-\nu},$	$t \rightarrow 0$
Função de correlação de pares	$\Gamma(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta},$	$t = 0$

A tabela 1.1 apresenta a definição de alguns expoentes críticos relacionados a grandezas termodinâmicas em sistemas magnéticos. A função de correlação de pares mencionada na

tabela 1.1 é definida como:

$$\Gamma(\vec{r}) \equiv \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma \rangle^2, \quad (1.33)$$

onde  $\vec{r} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  é posição relativa entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo sítios. Assumimos aqui a forma de Ornstein-Zernike (CARDY, 1996) para a função de correlação de pares:

$$\Gamma(\vec{r}) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}, \quad (1.34)$$

onde  $\xi$  é o comprimento de correlação.

Apenas alguns expoentes da tabela 1.1 são independentes, várias identidades podem ser obtidas entre eles através do grupo de renormalização, como mostra a tabela 1.2 (HUANG, 1987).

Tabela 1.2: Relações entre os expoentes críticos.

Fisher	$\gamma = \nu(2 - \eta)$
Rushbrooke	$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$
Widom	$\gamma = \beta(\delta - 1)$
Josephson	$\nu d = 2 - \alpha$

### 1.4.2 UNIVERSALIDADE

Um fato interessante e muito importante para o estudo de fenômenos críticos é que pode ocorrer de vários sistemas e modelos diferentes apresentarem o mesmo conjunto de expoentes críticos. Este fenômeno é conhecido como universalidade e dizemos que dois sistemas distintos que têm o mesmo conjunto de expoentes críticos estão na mesma classe de universalidade (YEOMANS, 1992). Um dos mais incríveis exemplos disso é o famoso gráfico apresentado por Guggenheim (1945) em seu estudo sobre transições líquido-gás de vários fluidos diferentes.

A figura 1.1 mostra o gráfico das curvas de coexistência de oito diferentes compostos em função das unidades reduzidas  $T/T_c$ ,  $\rho/\rho_c$  e um ajuste feito supondo  $(\rho_\ell - \rho_g) \sim (-t)^\beta$ , com  $\beta \approx 1/3$ , onde  $\rho_\ell$  é a densidade da fase líquida e  $\rho_g$  é a densidade da fase gasosa. É notável como todos os dados caem quase na mesma curva nesta região próxima ao ponto crítico. Po-

demos dizer então que todos estes fluidos podem ser descritos pelo mesmo expoente  $\beta$ . Mais impressionante ainda é que um sistema totalmente diferente, como um descrito pelo modelo de Ising (1.3) em três dimensões, possa ser descrito pelo mesmo expoente  $\beta$ . Não temos uma solução analítica para este modelo, mas simulações de Monte Carlo (FERRENBURG; LANDAU, 1991) dão o valor  $\beta = 0,3258 \pm 0,0044$  e o resultado de teoria de campos (Le Guillou; ZINN-JUSTIN, 1980) é  $\beta = 0,3270 \pm 0,0039$ .

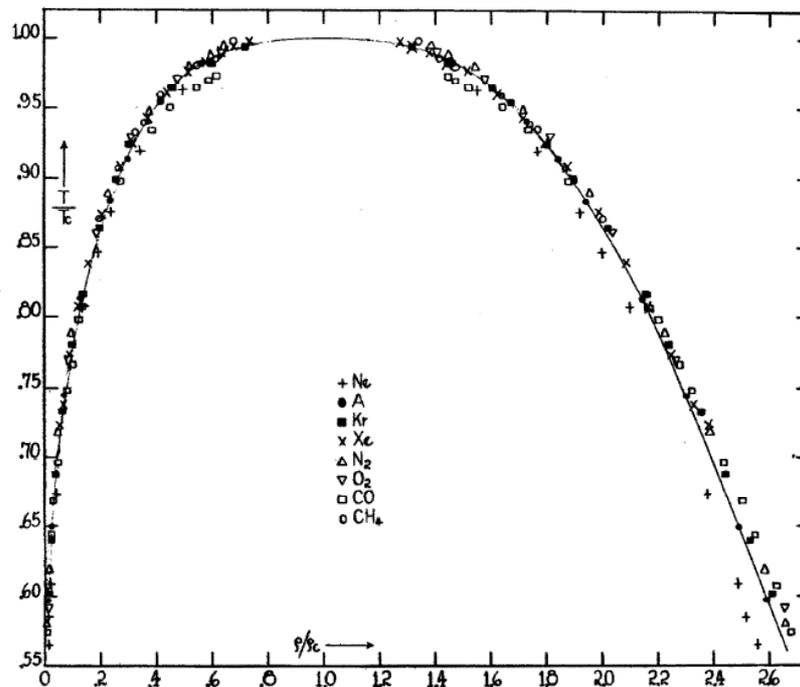


Figura 1.1: Gráfico das curvas de coexistência de oito diferentes fluidos em unidades reduzidas. O ajuste supõe  $(\rho_\ell - \rho_g) \sim (-t)^\beta$ , com  $\beta \approx 1/3$  (GUGGENHEIM, 1945).

## 2 MONTE CARLO

Neste capítulo vamos descrever os métodos empregados na obtenção dos resultados. Iniciaremos pela apresentação do método de Monte Carlo, mais especificamente do algoritmo de Metropolis. Adiante, apresentaremos alguns detalhes técnicos sobre a implementação do algoritmo e procedimentos utilizados nas simulações.

### 2.1 MÉTODO DE MONTE CARLO

Um objetivo comum da Mecânica Estatística é calcular a função de partição de um modelo para obter seu comportamento termodinâmico através de

$$\langle Q \rangle = \sum_{\sigma} Q(\sigma) P(\sigma), \quad (2.1)$$

onde  $Q$  é um observável qualquer,  $P(\sigma)$  é a distribuição de probabilidade de encontrar o sistema no estado  $\sigma$ , dada por

$$P(\sigma) = \frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}}, \quad (2.2)$$

onde a soma  $\sum_{\sigma}$  é sobre todos os estados do sistema (CALLEN, 1985). No caso do modelo de Ising, o número de estados é  $2^N$ , onde  $N$  é o número total de átomos (sítios na rede). Para uma rede BCC de tamanho  $L = 15$ , que é uma das menores redes usadas neste trabalho, por exemplo, temos  $N = 2 \times 15^3 = 6750$ , o que nos dá  $2^{6750} \approx 10^{2032}$  estados. Se fôssemos calcular apenas a distribuição (2.2) exatamente para este sistema, considerando que dispomos de computadores com capacidade de fazer  $\sim 10^{10}$  operações de soma por segundo, o tempo de computação necessário seria  $t_{\text{cpu}} \sim 10^{2022}$  segundos, ou seja  $t_{\text{cpu}} \sim 10^{2014}$  anos. É claro que esta abordagem é inviável, pois consumiria tempo quase duas mil ordens de grandeza maior que a idade do universo para obter o comportamento exato de um sistema extremamente pequeno, quando, na verdade, o que nos interessa é o comportamento do sistema no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ).

O método de Monte Carlo surge como uma poderosa ferramenta em casos como o do exemplo anterior, nos quais a função de partição não pode ser calculada exatamente. O método con-

siste em estimar o valor de  $\langle Q \rangle$  supondo que seja possível gerar um certo número  $n$  de estados de acordo com a probabilidade  $P(\sigma)$  e que estes estados levem a médias representativas do cálculo feito com todos os estados. Assim obtemos simplesmente

$$Q_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i, \quad (2.3)$$

onde  $Q_n$  é a estimativa do valor de  $\langle Q \rangle$  para  $n$  estados gerados, que será tanto mais próxima do valor real quanto maior for o valor de  $n$ .

O problema agora é gerar estes  $n$  estados de acordo com a probabilidade  $P(\sigma)$ . As técnicas que tornam isto possível são chamadas de amostragem por importância (NEWMAN; BARKEMA, 1999). Devemos escolher um processo estocástico (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001) com probabilidade  $P(\sigma, t)$  de encontrarmos o sistema em um estado  $\sigma$  em um dado instante  $t$  e cuja probabilidade estacionária,  $P(\sigma, t \rightarrow \infty)$ , seja  $P(\sigma)$ . De uma forma geral, podemos descrever o processo através do qual os estados serão gerados por uma equação mestra, que basicamente descreve a evolução temporal de  $P(\sigma, t)$ , relacionando sua taxa de variação temporal a um balanço entre as possibilidades que o sistema tem de estar no estado  $\sigma$  e transitar para um estado  $\sigma'$  ou estar em qualquer outro estado  $\sigma'$  e transitar para o estado  $\sigma$ . Matematicamente, a equação mestra é escrita como

$$\frac{dP(\sigma, t)}{dt} = \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} \{P(\sigma', t)\omega(\sigma' \rightarrow \sigma) - P(\sigma, t)\omega(\sigma \rightarrow \sigma')\}, \quad (2.4)$$

onde  $\omega(\sigma \rightarrow \sigma')$  é a taxa de transição do estado  $\sigma$  para o estado  $\sigma'$ . Ainda podemos escolher, dentre os processos descritos por (2.4), uma classe de processos chamados markovianos. Um processo markoviano é um mecanismo que, a partir de um estado  $\sigma$ , gera um novo estado  $\sigma'$  com uma taxa de transição  $\omega(\sigma \rightarrow \sigma')$  que depende apenas dos estados inicial  $\sigma$  e final  $\sigma'$  (NEWMAN; BARKEMA, 1999).

Obtemos a probabilidade estacionária  $P(\sigma) = P(\sigma, t \rightarrow \infty)$  do nosso processo através da condição de balanceamento detalhado (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001)

$$P(\sigma, t)\omega(\sigma \rightarrow \sigma') = P(\sigma', t)\omega(\sigma' \rightarrow \sigma), \quad \forall \sigma, \sigma', \quad (2.5)$$

que claramente satisfaz a equação (2.4) quando  $\frac{dP(\sigma, t)}{dt} = 0$ . Note que (2.5) é condição suficiente mas não necessária para  $\frac{dP(t)}{dt} = 0$ . Existe ainda uma condição a ser obedecida, além de (2.5), para que possamos garantir que o nosso processo markoviano atinja o equilíbrio e gere estados de acordo com  $P(\sigma)$ : o processo deve ser ergódico, ou seja, o mecanismo que usarmos para gerar um estado  $\sigma'$  a partir de um estado  $\sigma$  deve permitir que, se transcorrido tempo suficiente, todos os estados do sistema sejam acessíveis. Não poderíamos, por exemplo, gerar uma

sequência de estados de um sistema de spins de Ising onde um estado sempre difere do anterior pela inversão de um conjunto formado por um número fixo  $N_1 > 1$  de spins adjacentes, pois, dado um estado inicial  $\sigma_0$ , certos estados, que diferem de  $\sigma_0$  pela inversão de  $N_2 \neq N_1$  spins por exemplo, nunca seriam escolhidos.

Ainda assim, temos infinitas opções para as taxas de transição, desde que satisfaçam

$$\frac{\omega(\sigma \rightarrow \sigma')}{\omega(\sigma' \rightarrow \sigma)} = \frac{P(\sigma', t)}{P(\sigma, t)} = e^{-\beta(E_{\sigma'} - E_{\sigma})} \quad (2.6)$$

e a escolha, tanto da dinâmica empregada na geração de um estado  $\sigma'$  a partir de  $\sigma$ , quanto dos  $\omega(\sigma \rightarrow \sigma')$  é que define o algoritmo empregado na simulação.

## 2.2 ALGORITMO DE METROPOLIS

O algoritmo de Metropolis é o algoritmo mais comum e amplamente usado em simulações de Monte Carlo. Como em outros algoritmos, a idéia é gerar, a partir de um estado inicial  $\sigma$ , um novo estado  $\sigma'$ . Para isso, uma alteração no estado  $\sigma$  é proposta para um estado  $\sigma^*$  e calcula-se a variação na energia do sistema em decorrência desta alteração ( $\Delta E = E_{\sigma^*} - E_{\sigma}$ ). Se a alteração de estado diminui ou não varia a energia do sistema, geramos um novo estado  $\sigma'$  em nossa cadeia de Markov, levando o sistema de  $\sigma$  para  $\sigma' = \sigma^*$  de acordo com a proposta. Se a energia do sistema aumenta com a alteração, o novo estado é gerado com probabilidade  $e^{-\beta\Delta E}$  de ser igual a  $\sigma^*$  e  $1 - e^{-\beta\Delta E}$  de ser apenas uma réplica de  $\sigma$ . Então temos as taxas de transição do algoritmo de Metropolis dadas por

$$\omega(\sigma \rightarrow \sigma') = \begin{cases} 1 & , \text{ se } \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta\Delta E} & , \text{ se } \Delta E > 0 \end{cases}, \quad (2.7)$$

onde  $\Delta E = E_{\sigma'} - E_{\sigma}$ . Esta escolha (2.7) para as taxas de transição claramente satisfaz a condição de balanceamento detalhado (2.5), pois se  $E_{\sigma'} \leq E_{\sigma}$ , temos  $\omega(\sigma \rightarrow \sigma') = 1$  e  $\omega(\sigma' \rightarrow \sigma) = e^{-\beta(E_{\sigma} - E_{\sigma'})}$ , o que nos dá:

$$\frac{\omega(\sigma \rightarrow \sigma')}{\omega(\sigma' \rightarrow \sigma)} = \frac{1}{e^{-\beta(E_{\sigma} - E_{\sigma'})}} = e^{-\beta(E_{\sigma'} - E_{\sigma})} \quad (2.8)$$

e se  $E_{\sigma'} > E_{\sigma}$ , temos  $\omega(\sigma \rightarrow \sigma') = e^{-\beta(E_{\sigma'} - E_{\sigma})}$  e  $\omega(\sigma' \rightarrow \sigma) = 1$ , assim:

$$\frac{\omega(\sigma \rightarrow \sigma')}{\omega(\sigma' \rightarrow \sigma)} = \frac{e^{-\beta(E_{\sigma'} - E_{\sigma})}}{1} = e^{-\beta(E_{\sigma'} - E_{\sigma})}. \quad (2.9)$$

A dinâmica de Metropolis, além de satisfazer (2.7), consiste em variar o estado de uma partícula de cada vez. Como proposto originalmente por Metropolis et al. (1953), o algoritmo

simulava o comportamento de um gás de esferas rígidas (METROPOLIS et al., 1953). Aplicada ao modelo de Ising, esta dinâmica é de inversão de um único spin por vez, ou seja, cada par de estados adjacentes de nossa cadeia de Markov pode ser composto de estados iguais ou que diferem pela inversão de um único spin. Qualquer dinâmica de inversão de um único spin por vez, mesmo que não seja de Metropolis, é ergódica, pois é possível atingir qualquer estado a partir de um estado inicial através de sucessivas inversões de um spin por vez.

## 2.3 DETALHES DAS SIMULAÇÕES

Para realizar as simulações deste trabalho, utilizamos o hamiltoniano (1.19). Usamos a definição de energia adimensional (1.20) bem como as seguintes definições das magnetizações adimensionais:

$$m(\sigma) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (2.10)$$

$$m_{Fe}(\sigma) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_{1,\varepsilon_i} \sigma_i \quad (2.11)$$

e

$$m_{Ru}(\sigma) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_{2,\varepsilon_i} \sigma_i, \quad (2.12)$$

onde  $m$  é a magnetização total por sítio. As  $m_{Fe}$  e  $m_{Ru}$  são contribuições individuais, dos átomos de ferro e rutênio respectivamente, para a magnetização total por sítio. A variável  $\varepsilon_i$  assume os valores 1 ou 2 se o  $i$ -ésimo sítio estiver ocupado com um átomo de ferro ou rutênio respectivamente. Definimos ainda uma temperatura adimensional  $\bar{T} = 1/K = k_B T/J$ .

Simulamos redes cúbicas de corpo centrado (BCC) com  $N = 2 \times L \times L \times L$  átomos de ferro e rutênio distribuídos aleatoriamente com probabilidades  $1 - x$  e  $x$  respectivamente, onde  $L$  é o tamanho linear da rede, para o qual utilizamos valores de 5 a 50. Os valores para a concentração de rutênio  $x$  escolhidos foram  $x = 0\%$  e  $x = 6\%$ , onde o primeiro corresponde à rede contendo apenas átomos de ferro, sem desordem atômica (caso puro). Todas as redes foram inicializadas com  $\sigma_i = 1, \forall i$ . As simulações foram feitas utilizando condições de contorno periódicas. Segundo Landau (1994), o uso de outro tipo de condições de contorno, tal como helicoidais ou livres, pode ser responsável pela necessidade de utilização de termos de correção adicionais na análise de escala de tamanho finito (*finite-size scaling*), o que pode dificultar a obtenção do comportamento assintótico do sistema quando este tende para o limite termodinâmico (LANDAU, 1994).

A escolha do algoritmo de dinâmica de inversão de spin único, apesar de sua eficiência re-

duzida nas proximidades de uma transição de fase (LANDAU, 1994; NEWMAN; BARKEMA, 1999), ao invés de um algoritmo de dinâmica de inversão de ilhas como os algoritmos de Swendsen-Wang ou Wolf (NEWMAN; BARKEMA, 1999) é motivada pela simplicidade relativa da dinâmica de Metropolis se comparada às demais dinâmicas. A implementação de um algoritmo de ilhas se torna bastante complexa com a introdução das diferentes integrais de troca devidas à desordem atômica. Outra possibilidade seria a utilização de *multispin coding* para reduzir drasticamente o tempo computacional gasto (OLIVEIRA, 1991; FERRENBURG; LANDAU, 1991; LANDAU, 1994; NEWMAN; BARKEMA, 1999), porém, devido às integrais de troca que assumem valores reais, temos um espectro de energias quase contínuo, o que dificulta muito a implementação do método.

Cada passo de Monte Carlo (MCS) corresponde a  $N$  tentativas aleatórias de inverter um spin na rede. Os números aleatórios foram gerados com o gerador de Tausworthe (*shift-register*) (KIRKPATRICK, 1981) com a dupla de “números mágicos”  $p = 1279$  e  $q = 1063$  (FERRENBURG; LANDAU, 1991; TSAI, 2008).

A cada MCS, o programa imprime o valor da energia, da magnetização total e das magnetizações de ferro e rutênio em uma tabela. Estas sequências de valores serão utilizadas para o cálculo de funções de correlação temporal

$$\phi_Q(t) = \int dt' [Q(t') - \langle Q \rangle] [Q(t+t') - \langle Q \rangle] = \int dt' [Q(t')Q(t+t') - \langle Q \rangle^2], \quad (2.13)$$

que serão ajustadas a um decaimento exponencial do tipo  $\phi(t) \sim e^{-t/\tau}$  para obtermos o valor aproximado do tempo de correlação  $\tau$  (LANDAU, 1994). Neste trabalho não utilizamos o ajuste direto da função de correlação e sim o método do tempo de correlação integrado (NEWMAN; BARKEMA, 1999), que consiste em integrar a função de correlação normalizada no intervalo de tempo  $0 \leq t < \infty$  para obter:

$$\int_0^\infty \frac{\phi(t)}{\phi(0)} dt = \int_0^\infty e^{-t/\tau} dt = \tau. \quad (2.14)$$

A integral (2.14) é avaliada numericamente através do método do trapézio (PRESS et al., 1986), o que nos dá:

$$\tau = \frac{1}{2} + \frac{1}{\phi(0)} \sum_{t=1}^{t_{\max}} \phi(t), \quad (2.15)$$

onde  $t_{\max} \leq \text{MCS}$  é um valor de  $t$  para truncar a soma, que será escolhido de tal forma que  $\phi(t_{\max})$  seja suficientemente próximo de zero.

De cada sequência de dados da simulação, apenas um a cada no mínimo  $2\tau$  dados serão usados no cálculo das médias. O valor de  $\tau$  utilizado é o maior entre os obtidos a partir de  $\phi_Q$

com  $Q = E$ ,  $Q = E^2$ ,  $Q = |m|$  e  $Q = m^2$ . Desta forma, garantimos que as médias e os erros sejam calculados com dados descorrelacionados (NEWMAN; BARKEMA, 1999) e podemos utilizar as relações:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i \quad (2.16)$$

e

$$\Delta Q = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Q_i - \langle Q \rangle)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2}{n-1}}, \quad (2.17)$$

onde  $Q$  pode ser a energia adimensional  $E$ , as magnetizações  $m$ ,  $m_{Fe}$ ,  $m_{Ru}$  ou qualquer observável que dependa destas grandezas e  $\Delta Q$  uma avaliação do respectivo erro estatístico.

Para cada temperatura simulada, utilizamos de  $1,0 \times 10^6$  a  $4,5 \times 10^7$  passos de Monte Carlo, com a preocupação de termos sequências de no mínimo  $n = 8 \times 10^3$  estados estatisticamente independentes. Para o caso puro ( $x = 0\%$ ), chegamos a utilizar  $2 \times 10^4$  estados estatisticamente independentes mesmo para a maior rede, o que corresponde, para  $\tau = 1125$  MCS (valor próximo ao máximo obtido para  $x = 0\%$  e  $L = 50$ ), a  $2 \times 1125 \times 20000 = 4,5 \times 10^7$  MCS além do tempo de chegada ao equilíbrio. Já para  $x = 6\%$ , com valores máximos de  $\tau$  da ordem de 1300 MCS, chegamos a utilizar até  $2,7 \times 10^7$  MCS além do tempo de chegada ao equilíbrio<sup>1</sup>, correspondendo a  $10^4$  estados estatisticamente independentes para a maior rede.

Também utilizamos os valores de  $E$  e  $m$  para calcular diversas grandezas termodinâmicas<sup>2</sup> como o calor específico e a susceptibilidade magnética por sítio dados respectivamente por:

$$c = \frac{K^2}{N} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (2.18)$$

e

$$\chi = NK \left( \langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2 \right); \quad (2.19)$$

o cumulante reduzido de quarta ordem da magnetização, também conhecido como cumulante de Binder (FERRENBURG; LANDAU, 1991; NEWMAN; BARKEMA, 1999), definido como:

$$U_4 = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle} \quad (2.20)$$

e derivadas do tipo  $\frac{d|m|^n}{dK}$ ,  $\frac{d \ln |m|^n}{dK}$  e  $\frac{dU_4}{dK}$ , que podem ser obtidas a partir de médias do tipo  $\langle E^a m^b \rangle$ ,

<sup>1</sup>Tempo de chegada ao equilíbrio é tempo (em número de passos de Monte Carlo) que a simulação leva para passar a gerar apenas estados de equilíbrio do sistema. Estimamos este tempo observando o comportamento das médias de alguns observáveis, como a magnetização ou energia, em função do tempo. No equilíbrio, estas médias devem convergir para um valor fixo.

<sup>2</sup>As grandezas termodinâmicas mencionadas neste trabalho estão em sua forma adimensional.

onde  $a$  e  $b$  são constantes<sup>3</sup>. Os erros estatísticos foram estimados utilizando (2.17) para a energia e para as magnetizações. Já para as outras grandezas e suas derivadas, utilizamos o método *jackknife* (NEWMAN; BARKEMA, 1999).

Todo o procedimento realizado para o cálculo do valor de uma grandeza foi repetido para dez configurações diferentes de desordem atômica. A tabela 2.1 apresenta de forma resumida o número de configurações de desordem (#CD) e passos de Monte Carlo (#MCS) usados para cada tamanho linear de rede ( $L$ ) e para cada valor da concentração de rutênio ( $x$ ). Os valores de  $\tau_{\max}$  são os máximos obtidos para o tempo de correlação. Os valores do tempo de computação  $t_{\text{cpu}}$  são valores médios e foram obtidos levando-se em consideração o tempo gasto por todas as simulações para cada valor de  $L$ , mesmo que tenham sido realizadas em processadores diferentes. A maioria das simulações foi rodada em processadores de arquitetura AMD64 de 2.0 GHz, exceto para as redes com  $L$  de 5 a 12, para as quais as simulações foram feitas em um Core2 Quad de 2.5 GHz.

Tabela 2.1: Sumário dos parâmetros das simulações.

$L$	$x = 0\%$			$x = 6\%$		
	$\tau_{\max}$ (10 MCS)	#MCS/ $10^6$	#CD	$\tau_{\max}$ (10 MCS)	#MCS/ $10^6$	$t_{\text{cpu}}$ (horas/ $10^6$ MCS)
5	$1,042 \pm 0,007$	10	10	$1,1 \pm 0,02$	1,0	$0,00602 \pm 0,000003$
6			10	$1,64 \pm 0,04$	1,0	$0,00972 \pm 0,00002$
7			10	$2,27 \pm 0,05$	1,0	$0,0154 \pm 0,0005$
8			10	$2,89 \pm 0,09$	1,0	$0,0239 \pm 0,0001$
9			10	$4,0 \pm 0,3$	1,0 ~ 1,5	$0,0330 \pm 0,0001$
10	$4,28 \pm 0,06$	10	10	$4,7 \pm 0,2$	1,5 ~ 3,0	$0,0513 \pm 0,0004$
11			10	$5,7 \pm 0,3$	1,5 ~ 2,0	$0,0605 \pm 0,0002$
12	$6,21 \pm 0,08$	10	10	$7,4 \pm 0,5$	1,5 ~ 2,5	$0,0823 \pm 0,0004$
15	$9,5 \pm 0,1$	10	10	$11,0 \pm 0,4$	3,0 ~ 6,0	$0,30 \pm 0,02$
18	$14,4 \pm 0,3$	10	10	$16 \pm 1$	3,0 ~ 3,5	$0,360 \pm 0,005$
20	$17,2 \pm 0,3$	10	10	$21 \pm 1$	3,5 ~ 6,0	$0,60 \pm 0,03$
25	$27,9 \pm 0,6$	12	10	$32 \pm 1$	6,0 ~ 8,0	$1,44 \pm 0,07$
30	$39,0 \pm 0,9$	17	10	$46 \pm 1$	7,5 ~ 10	$3,2 \pm 0,2$
35	$55 \pm 2$	22	10	$61 \pm 2$	10 ~ 14	$4,6 \pm 0,2$
40	$70 \pm 2$	28	10	$84 \pm 2$	10 ~ 18	$9,5 \pm 0,4$
45	$90 \pm 2$	37	10	$106 \pm 5$	13 ~ 23	$17,7 \pm 0,8$
50	$112 \pm 3$	45	10	$131 \pm 4$	15 ~ 27	$27 \pm 1$

<sup>3</sup>Veja o Apêndice B.

### 3 MÉTODOS DE ANÁLISE DE DADOS

Neste capítulo procuraremos esclarecer os métodos utilizados na análise dos dados das simulações de Monte Carlo. Iniciamos com os principais resultados de Grupo de Renormalização e teorias de escala (YEOMANS, 1992; CARDY, 1996) conhecidos como relações de escala de tamanho finito, que serão usadas na determinação dos expoentes críticos e temperatura crítica do modelo. A seguir, apresentaremos os métodos de repesagem, conhecidos por método do histograma único (*single histogram method*) e método dos múltiplos histogramas (*multiple histogram method*).

#### 3.1 RELAÇÕES DE ESCALA DE TAMANHO FINITO

Em simulações de Monte Carlo, lidamos com sistemas de tamanho  $L$  finito. Todavia, nosso interesse está no comportamento crítico dos sistemas, que se manifesta no limite termodinâmico. Para que possamos obter este comportamento crítico a partir das nossas simulações, devemos analisar a dependência de grandezas termodinâmicas com o tamanho do sistema e extrapolar este comportamento para o limite  $L \rightarrow \infty$ . O método que nos permite fazer estas extrapolações é a análise de escala de tamanho finito (*finite-size scaling*). Apresentaremos, resumidamente, uma forma de obtenção das relações de escala de tamanho finito através de uma abordagem de grupo de renormalização (RG).

Conforme apresentado no livro de Yeomans (1992), no grupo de renormalização partimos da análise de como um sistema descrito pelo hamiltoniano reduzido  $\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}/k_B T$  se modifica ao sofrer uma transformação de escala, sendo descrito por um novo hamiltoniano reduzido  $\tilde{\mathcal{H}}'$ . Formalmente:

$$\tilde{\mathcal{H}}' = \mathbf{R}\tilde{\mathcal{H}}, \quad (3.1)$$

onde o operador  $\mathbf{R}$  reduz o número de graus de liberdade do hamiltoniano original de  $N$  para  $N'$  de forma que  $\tilde{\mathcal{H}}'$  e  $\tilde{\mathcal{H}}$  sejam estatisticamente equivalentes, ou seja, a função de partição deve

ser invariante pela transformação  $\mathbf{R}$ :

$$\mathcal{L}_{N'}(\bar{\mathcal{H}}') = \mathcal{L}_N(\bar{\mathcal{H}}). \quad (3.2)$$

Assim a energia livre  $\mathcal{F}$  também é invariante, a menos de uma constante aditiva. Como  $\mathcal{F}$  é extensiva, a energia livre reduzida por sítio,  $\bar{f} = \frac{\mathcal{F}}{Nk_B T}$ , deve ser transformada como:

$$\bar{f}(\bar{\mathcal{H}}') = b^d \bar{f}(\bar{\mathcal{H}}), \quad (3.3)$$

onde  $d$  é a dimensão e  $b \equiv (N/N')^{1/d}$  é o fator de escala, que define como são transformadas as escalas de comprimento na nossa rede:  $\vec{r} \Rightarrow \vec{r}' = b^{-1}\vec{r}$ .

Quase todos os resultados do grupo de renormalização para fenômenos críticos podem ser resumidos no fato de que, após sucessivas renormalizações, esperamos encontrar pontos fixos, ou seja, pontos onde obtemos invariância por transformação de escala (YEOMANS, 1992):  $\bar{\mathcal{H}}' = \bar{\mathcal{H}} \equiv \bar{\mathcal{H}}^*$ . Em um ponto fixo deveríamos ter invariância, por exemplo, do comprimento de correlação:  $\xi' = \xi \equiv \xi^*$ . No entanto, o comprimento de correlação deveria variar de acordo com o fator de escala:  $\xi' = b^{-1}\xi$  e a condição de invariância por transformação de escala só pode ser satisfeita se o comprimento de correlação for zero ou infinito. O caso do comprimento de correlação infinito é uma característica de transição contínua, enquanto  $\xi = 0$  está associado a atratores de fases. A localização dos pontos fixos da nossa transformação deve então nos levar a encontrar estimativas dos pontos críticos do nosso sistema ou a caracterizar as respectivas fases.

Espera-se que a energia livre possa ser escrita como a soma de uma parte regular  $\mathcal{F}_{\text{reg}}$  e uma parte singular  $\mathcal{F}_{\text{sing}}$ , onde esta deve conter o comportamento crítico do sistema. Podemos então encontrar os expoentes críticos se analisarmos a parte singular da energia livre reduzida por sítio  $\bar{f}_{\text{sing}}$ . Escrevemos a parte singular de (3.3) perto do ponto fixo como (YEOMANS, 1992):

$$\bar{f}_{\text{sing}}(u_1, u_2, u_3, \dots) \sim b^{-d} f^0(u_1 b^{y_1}, u_2 b^{y_2}, u_3 b^{y_3}, \dots), \quad (3.4)$$

onde os  $u_i$  são campos de escala lineares do hamiltoniano. Em geral, para sistemas magnéticos, a temperatura e o campo magnético são os campos relevantes. Logo, escolhamos  $u_1 \equiv t = (T - T_c)/T_c$  e  $u_2 \equiv h \equiv H/k_B T$ . Supomos que os demais campos  $\{u_i, i \geq 3\}$  sejam todos irrelevantes. Então, nossos campos irrelevantes são  $\bar{u}_i \equiv u_{i+2}$ , com os expoentes  $\omega_i \equiv -y_{i+2}$ , para  $i \geq 1$ . Estes expoentes  $\omega_i$  devem ser positivos, o que garante que, no limite termodinâmico, os  $g_i \equiv \bar{u}_i L^{-\omega_i}$  sejam nulos e a energia livre seja função apenas dos campos relevantes.

Escolhendo  $b = L$ , podemos escrever a equação acima como (HASENBUSCH et al., 2007b):

$$\bar{f}_{\text{sing}}(t, h, L) \sim L^{-d} f^0(tL^{y_t}, hL^{y_h}, \{\bar{u}_i L^{-\omega_i}\}). \quad (3.5)$$

Para entendermos a contribuição dos campos irrelevantes para os sistemas finitos, podemos expandir (3.5) em torno de  $g_i = 0$  (supondo que  $f^0$  seja analítica em relação aos campos irrelevantes):

$$\bar{f}_{\text{sing}}(t, h, L) \sim L^{-d} \left\{ f^0(tL^{y_t}, hL^{y_h}, 0) + \sum_i \bar{u}_i L^{-\omega_i} \left( \frac{\partial f^0}{\partial g_i} \right)_{g_i=0} + \dots \right\}. \quad (3.6)$$

Através de (3.6), podemos obter o comportamento de escala de grandezas a campo nulo, como a magnetização, susceptibilidade e calor específico, respectivamente:

$$m \sim \left( \frac{\partial \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h} \right)_{h=0} = L^{y_h-d} \left\{ \left( \frac{\partial f^0}{\partial g_h} \right)_{g_h=0} + \sum_i \bar{u}_i L^{-\omega_i} \left( \frac{\partial^2 f^0}{\partial g_i \partial g_h} \right)_{g_i, g_h=0} + \dots \right\}, \quad (3.7)$$

$$\chi \sim \left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h^2} \right)_{h=0} = L^{-(d-2y_h)} \left\{ \left( \frac{\partial^2 f^0}{\partial g_h^2} \right)_{g_h=0} + \sum_i \bar{u}_i L^{-\omega_i} \left( \frac{\partial^3 f^0}{\partial g_i \partial g_h^2} \right)_{g_i, g_h=0} + \dots \right\} \quad (3.8)$$

e

$$c \sim \left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial t^2} \right)_{h=0} = L^{-(d-2y_t)} \left\{ \left( \frac{\partial^2 f^0}{\partial g_t^2} \right)_{g_t=0} + \sum_i \bar{u}_i L^{-\omega_i} \left( \frac{\partial^3 f^0}{\partial g_i \partial g_t^2} \right)_{g_i, g_t=0} + \dots \right\}, \quad (3.9)$$

onde  $g_i \equiv \bar{u}_i L^{-\omega_i}$ ,  $g_h \equiv hL^{y_h}$  e  $g_t \equiv tL^{y_t}$ . Tomando o limite  $L \rightarrow \infty$ , obtemos:

$$m \sim L^{y_h-d} f_h^0(tL^{y_t}), \quad (3.10)$$

$$\chi \sim L^{2y_h-d} f_{hh}^0(tL^{y_t}) \quad (3.11)$$

e

$$c \sim L^{2y_t-d} f_{tt}^0(tL^{y_t}), \quad (3.12)$$

onde

$$f_j^0 \equiv \left( \frac{\partial f^0}{\partial g_j} \right)_{g_h, g_i=0}, \quad f_{jk}^0 \equiv \left( \frac{\partial^2 f^0}{\partial g_j \partial g_k} \right)_{g_h, g_i=0}, \quad f_{jkl}^0 \equiv \left( \frac{\partial^3 f^0}{\partial g_j \partial g_k \partial g_l} \right)_{g_h, g_i=0}$$

e assim sucessivamente.

Se escolhermos  $L = |t|^{-1/y_t}$ , obtemos:

$$m \sim A_{\pm}^{(m)} |t|^{(d-y_h)/y_t}, \quad (3.13)$$

$$\chi \sim A_{\pm}^{(\chi)} |t|^{-(2y_h-d)/y_t} \quad (3.14)$$

e

$$c \sim A_{\pm}^{(c)} |t|^{-(2y_t-d)/y_t}, \quad (3.15)$$

onde os  $A_{\pm}^{(G)}$  são as amplitudes de uma grandeza  $G$  para  $t > 0$  e  $t < 0$  respectivamente. A partir da tabela 1.1, podemos identificar os expoentes:  $\alpha = 2 - d/y_t$ ,  $\beta = (d - y_h)/y_t$  e  $\gamma = (2y_h - d)/y_t$ , com  $A_+^{(m)} = 0$ .

De forma análoga, identificamos o expoente do comprimento de correlação como  $\nu = 1/y_t$  partindo da análise da função de correlação de pares e seu comportamento crítico. Ou ainda, da análise direta de  $\xi$ , como sabemos que o comprimento de correlação deve divergir no sistema infinito, a forma renormalizada do comprimento de correlação deve ser comparável ao tamanho linear de um sistema finito, na região crítica:

$$\xi \sim L, \quad (3.16)$$

de onde, comparando com a tabela 1.1, obtemos:

$$|t| \sim L^{-1/\nu}, \quad (3.17)$$

que nos dá  $\nu = 1/y_t$ , se comparada com a condição  $L = |t|^{-1/y_t}$  imposta para encontrarmos os demais expoentes. Agora podemos explicitar os expoentes tradicionais em (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) reescrevendo estas equações respectivamente como:

$$\bar{f}_{\text{sing}}(t, h, L) \sim L^{-(2-\alpha)/\nu} \left\{ \bar{f}^0(tL^{1/\nu}, hL^{(\gamma+\beta)/\nu}, 0) + \sum_i \bar{u}_i L^{-\omega_i} f_i^0 + \dots \right\}, \quad (3.18)$$

$$m \sim L^{-\beta/\nu} \left\{ f_h^0 + \sum_i f_{ih}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.19)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu} \left\{ f_{hh}^0 + \sum_i f_{ihh}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\} \quad (3.20)$$

e

$$c \sim L^{\alpha/\nu} \left\{ f_{tt}^0 + \sum_i f_{itt}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.21)$$

Para determinar a temperatura crítica podemos localizar o máximo de grandezas termodinâmicas, como por exemplo o calor específico. Em uma rede finita, o máximo de  $c$ , dado por (3.21), ocorre quando

$$\left. \frac{dc(tL^{1/\nu})}{dt} \right|_{T=T_c(L)} = 0, \quad (3.22)$$

onde  $T_c(L)$  é a temperatura crítica efetiva para o sistema finito de tamanho  $L$ . A equação (3.22)

é equivalente a:

$$\left\{ f_{itt}^0 + \sum_i f_{itt}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}_{t=(T_c(L)-T_c)/T_c} = 0 \quad (3.23)$$

e como esperamos que, para valores grandes de  $L$ , a temperatura crítica efetiva,  $T_c(L)$ , seja próxima de  $T_c$ , podemos expandir as funções  $f_{itt}^0(tL^{1/\nu})$  e  $f_{itt}^0(tL^{1/\nu})$  em torno de  $t = 0$ , obtendo, até primeira ordem:

$$f_{itt}^0(tL^{1/\nu}) \approx a_0 + a_1 t L^{1/\nu} \quad (3.24)$$

e

$$\bar{u}_i f_{itt}^0(tL^{1/\nu}) \approx b_0^i + b_1^i t L^{1/\nu}. \quad (3.25)$$

Substituindo as expansões (3.24) e (3.25) em (3.23), obtemos:

$$t = \frac{T_c(L) - T_c}{T_c} \sim L^{-1/\nu} \left\{ \frac{a_0 + \sum_i b_0^i L^{-\omega_i} + \dots}{a_1 + \sum_i b_1^i L^{-\omega_i} + \dots} \right\} \sim L^{-1/\nu} \left\{ d_0 + \sum_i d_1^i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.26)$$

onde utilizamos a expansão  $1/(1+z) \approx 1-z$ , para  $z = \sum_i b_1^i L^{-\omega_i}$ . e desprezamos os termos  $\mathcal{O}(L^{-(\omega_i+\omega_j)}, L^{-2\omega_i}), \forall i, j$ . Finalmente obtemos:

$$T_c(L) - T_c \sim L^{-1/\nu} \left\{ 1 + \sum_i A_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}. \quad (3.27)$$

Outras grandezas menos tradicionais também apresentam comportamentos de escala similares e podem fornecer estimativas de  $T_c(L)$ . Exemplos disso são derivadas de  $\langle m^n \rangle$  e de  $\ln \langle m^n \rangle$  em relação à constante de acoplamento  $K$ , onde  $n$  é uma constante inteira (FERRENBURG; LANDAU, 1991). A derivada do próprio cumulante de Binder, dado pela equação (2.20), em relação a  $K$  também tem termos proporcionais a  $\frac{d\langle m^2 \rangle}{dK}$  e  $\frac{d\langle m^4 \rangle}{dK}$  e deve fornecer mais uma estimativa para  $T_c(L)$ . Além disso, podemos utilizar estas grandezas para obter estimativas do expoente  $\nu$ . Para isto, como  $U_4$  e  $\ln \langle m^n \rangle$  dependem de  $\langle m^n \rangle$ , precisamos de uma relação de  $\langle m^n \rangle$  com  $\bar{f}$  para encontrar seu comportamento de escala a partir de (3.6) ou (3.18). Sabemos que a energia livre reduzida se relaciona com a função de partição como  $\bar{\mathcal{F}} = -\ln \mathcal{Z}$ , e que potências da magnetização podem ser obtidas a partir de derivadas da função de partição em relação ao campo magnético como (CALLEN, 1985):

$$\langle m^n \rangle \sim \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^n \mathcal{Z}}{\partial h^n} = e^{N\bar{f}} \frac{\partial^n (e^{-N\bar{f}})}{\partial h^n}. \quad (3.28)$$

Perto do ponto crítico, para o caso de  $n = 2$ , por exemplo, temos:

$$\langle m^2 \rangle \sim e^{N\bar{f}_{\text{sing}}} \frac{\partial^2 (e^{-N\bar{f}_{\text{sing}}})}{\partial h^2} = -N \left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h^2} \right) + N^2 \left( \frac{\partial \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h} \right)^2. \quad (3.29)$$

A derivada logarítmica de  $\langle m^2 \rangle$  em relação a  $K$  a campo nulo é então dada por:

$$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle \sim \frac{d}{dt} \ln \langle m^2 \rangle = \frac{1}{\langle m^2 \rangle} \frac{d\langle m^2 \rangle}{dt} = \frac{N \left( \frac{\partial^3 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial t \partial h^2} \right) - 2N^2 \left( \frac{\partial \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h} \right) \left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial t \partial h} \right)}{N \left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h^2} \right) - N^2 \left( \frac{\partial \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h} \right)^2}. \quad (3.30)$$

A seguir, precisaremos calcular algumas derivadas de  $\bar{f}_{\text{sing}}$ . Partindo de (3.6), temos:

$$\left( \frac{\partial \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h} \right)_{h=0} = L^{-d+y_h} \left\{ f_h^0 + \sum_i f_{ih}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.31)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial h^2} \right)_{h=0} = L^{-d+2y_h} \left\{ f_{hh}^0 + \sum_i f_{ihh}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.32)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial t \partial h} \right)_{h=0} = L^{-d+y_h+y_t} \left\{ f_{ht}^0 + \sum_i f_{iht}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.33)$$

$$\left( \frac{\partial^3 \bar{f}_{\text{sing}}}{\partial t \partial h^2} \right)_{h=0} = L^{-d+2y_h+y_t} \left\{ f_{hht}^0 + \sum_i f_{ihht}^0 \bar{u}_i L^{-\omega_i} + \dots \right\} \quad (3.34)$$

e, sabendo que  $N \sim L^d$ , podemos escrever o numerador de (3.30) como:

$$\begin{aligned} &\sim L^{2y_h+y_t} \left\{ \left[ a_1^0 + \sum_i a_1^i L^{-\omega_i} + \dots \right] + \left[ a_2^0 + \sum_i a_2^i L^{-\omega_i} + \dots \right] \left[ a_3^0 + \sum_i a_3^i L^{-\omega_i} + \dots \right] \right\} \\ &\sim L^{2y_h+y_t} \left\{ a_1^0 + a_2^0 a_3^0 + \sum_i (a_1^i + a_2^0 a_3^i + a_3^0 a_2^i) L^{-\omega_i} + \dots \right\} \sim L^{2y_h+y_t} \left\{ 1 + \sum_i A_i L^{-\omega_i} + \dots \right\} \end{aligned}$$

e o denominador como:

$$\begin{aligned} &\sim L^{2y_h} \left\{ \left[ b_1^0 + \sum_i b_1^i L^{-\omega_i} + \dots \right] + \left[ b_2^0 + \sum_i b_2^i L^{-\omega_i} + \dots \right]^2 \right\} \\ &\sim L^{2y_h} \left\{ b_1^0 + (b_2^0)^2 + \sum_i (b_1^i + b_1^0 b_2^i + b_2^0 b_1^i) L^{-\omega_i} + \dots \right\} \sim L^{2y_h} \left\{ 1 + \sum_i B_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \end{aligned}$$

onde, em ambos os casos, desprezamos os termos  $\mathcal{O}(L^{-(\omega_i+\omega_j)}, L^{-2\omega_i}), \forall i, j$ . Finalmente obtemos:

$$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle \sim L^{y_t} \left\{ \frac{1 + \sum_i A_i L^{-\omega_i} + \dots}{1 + \sum_j B_j L^{-\omega_j} + \dots} \right\} \sim L^{y_t} \left\{ 1 + \sum_i g_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.35)$$

onde, novamente, usamos  $1/(1 + \sum_j B_j L^{-\omega_j}) \approx 1 - \sum_j B_j L^{-\omega_j}$ . Analogamente, podemos obter o comportamento de escala de  $\frac{dG}{dK}$ :

$$\frac{dG}{dK} \sim L^{1/\nu} \left\{ 1 + \sum_i G_i L^{-\omega_i} + \dots \right\}, \quad (3.36)$$

para  $G = \ln \langle m^n \rangle$  e  $G = U_4$ .

## 3.2 MÉTODOS DE HISTOGRAMA

Os métodos de histograma são técnicas de repesagem que nos permitem obter informações sobre o comportamento crítico de um sistema a partir dos dados de uma ou várias simulações de Monte Carlo, estimando os valores de grandezas termodinâmicas em um intervalo contínuo de temperaturas nas proximidades da(s) temperatura(s) onde foi(foram) realizada(s) esta(s) simulação(ões).

Idéias de métodos de repesagem já estão presentes na literatura desde a década de 1970 (VALLEAU; CARD, 1972), mas as formas mais usadas hoje em dia foram apresentadas por Ferrenberg e Swendsen (1988; 1989) em dois artigos que introduzem o método do histograma único e o método dos múltiplos histogramas, respectivamente. Neste trabalho apresentamos apenas uma descrição superficial e simplificada dos métodos. Descrições mais formais e detalhes técnicos sobre a implementação dos métodos podem ser encontrados em outras fontes (FERRENBURG; SWENDSEN, 1988, 1989; FERRENBURG; LANDAU, 1991; LANDAU, 1994; NEWMAN; BARKEMA, 1999).

### 3.2.1 MÉTODO DO HISTOGRAMA ÚNICO

Consideremos um sistema descrito por um Hamiltoniano do tipo  $\mathcal{H} = JE(\sigma)$ , de forma que as equações (1.22), (1.23) e (1.24) sejam válidas. O valor médio do observável  $Q$  em uma temperatura  $T_0$  é dado por:

$$\langle Q \rangle_{K_0} = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q e^{-K_0 E}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-K_0 E}}, \quad (3.37)$$

onde  $K_0 = J/k_B T_0$ . O valor médio do mesmo observável em outra temperatura  $T$  é dado por:

$$\langle Q \rangle_K = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q e^{-KE}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-KE}}, \quad (3.38)$$

o que pode ser reescrito como

$$\langle Q \rangle_K = \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q e^{-(K+K_0-K_0)E}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-(K+K_0-K_0)E}} = \frac{\sum_{\{\sigma\}} [Q e^{-\Delta KE}] e^{-K_0 E}}{\sum_{\{\sigma\}} [e^{-\Delta KE}] e^{-K_0 E}} = \frac{\langle Q e^{-\Delta KE} \rangle_{K_0}}{\langle e^{-\Delta KE} \rangle_{K_0}}, \quad (3.39)$$

onde  $\Delta K = K - K_0$ , e as médias  $\langle \dots \rangle_{K_0}$  são calculadas utilizando a distribuição de probabilidade  $P(\sigma)$  do sistema à temperatura  $T_0$ . O resultado de (3.39) é exato, mas é claro que para que este cálculo pudesse ser feito, deveríamos conhecer a densidade de estados  $\rho(E)$  do sistema, pois

$$\langle \dots \rangle = \sum_E (\dots) P(E), \quad (3.40)$$

onde

$$P(E) = \rho(E) \frac{e^{-KE}}{\mathcal{Z}}. \quad (3.41)$$

Isto seria equivalente a termos uma solução exata para o modelo. Como a densidade de estados não é conhecida, podemos estimar as médias de (3.39) através do método de Monte Carlo. Como sabemos, em uma simulação de Monte Carlo, a média de um observável  $Q$  é simplesmente

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i, \quad (3.42)$$

onde  $n$  é o número de estados estatisticamente independentes gerados na simulação. Desta forma, dentro desta aproximação, podemos reescrever a equação (3.39) como

$$\langle Q \rangle_K = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i e^{-\Delta KE_i}}{\sum_{i=1}^n e^{-\Delta KE_i}}, \quad (3.43)$$

onde os  $Q_i$  e  $E_i$  são os valores assumidos pelo observável  $Q$  e pela energia adimensional e extensiva  $E$  nos  $n$  estados estatisticamente independentes gerados durante a simulação de Monte Carlo do sistema à temperatura  $T_0$ . A equação (3.43) é conhecida como a equação fundamental do método do histograma<sup>1</sup> e nos permite obter uma estimativa do valor médio de um observável a uma temperatura  $T$  próxima da temperatura  $T_0$ , onde a simulação foi realizada (NEWMAN; BARKEMA, 1999). É importante ressaltar que a equação (3.43) é uma aproximação e o valor obtido para  $\langle Q \rangle_K$  é uma estimativa cuja precisão pode ser muito boa, mas tem suas limitações na qualidade dos dados da simulação e principalmente no quanto nos afastamos da temperatura onde realizamos a simulação, ou seja, na diferença  $\Delta T = T - T_0$ .

Podemos ainda escrever a soma em (3.43) em termos do número  $\mathcal{N}(E, Q)$  de vezes que obtivemos um estado com energia  $E$  e o valor  $Q$  para o nosso observável em nossa simulação:

$$\langle Q \rangle_K = \frac{\sum_{\{E, Q\}} Q \mathcal{N}(E, Q) e^{-\Delta KE}}{\sum_{\{E, Q\}} \mathcal{N}(E, Q) e^{-\Delta KE}}. \quad (3.44)$$

<sup>1</sup>Quando falamos sobre método do histograma, estamos nos referindo ao método do histograma único.

Este conjunto de números  $\mathcal{N}(E, Q)$  é o próprio histograma bidimensional do nosso sistema e da mesma forma que temos

$$\langle Q \rangle_{K_0} = \sum_{\{E, Q\}} Q P_{K_0}(E, Q), \quad (3.45)$$

onde  $P_{K_0}(E, Q)$  é a probabilidade de encontrar o sistema com energia  $E$  e valor  $Q$  para o nosso observável na temperatura  $T_0$ , a equação (3.44) pode ser escrita como:

$$\langle Q \rangle_K = \sum_{\{E, Q\}} Q W_K(E, Q), \quad (3.46)$$

onde

$$W_K(Q, E) = \frac{\mathcal{N}(E, Q) e^{-\Delta KE}}{\sum_{\{E, Q\}} \mathcal{N}(E, Q) e^{-\Delta KE}} \quad (3.47)$$

é a nossa estimativa da probabilidade  $P_K(E, Q)$  na temperatura  $T$ .

Apesar da praticidade da utilização da equação (3.44) para sistemas com energias discretas como o modelo de Ising sem desordem, em sistemas com um espectro contínuo ou quase contínuo de energias o cálculo deste histograma se torna impraticável. Nestes casos, como no nosso modelo da liga binária  $Fe_{1-x}Ru_x$ , podemos simplesmente utilizar a equação (3.43). Mesmo assim, a (3.44) terá sua utilidade, principalmente com  $Q = E$ , onde o nosso histograma deixa de ser bidimensional, tornando o seu cálculo mais direto. Este histograma de  $E$  pode ser usado para estimar a distância  $\Delta T$  que podemos nos afastar de  $T_0$  e ainda obter um resultado confiável com a repesagem.

A figura 3.1 ilustra a idéia por trás do método do histograma e de que forma ele eventualmente falha para  $\Delta T$  muito grande. A curva em preto corresponde ao histograma normalizado de  $E$  feito a partir dos dados obtidos com a simulação na temperatura  $T = 5,950 J/k_B$ . É possível notar que os histogramas obtidos para as outras temperaturas vão ficando menos suaves. Esse efeito é uma indicação de que os erros estatísticos estão sendo amplificados conforme nos afastamos de  $T_0$ , pois passamos a obter nossos histogramas a partir da repesagem de uma porção do histograma original com estatística cada vez mais pobre (FERRENBURG; LANDAU, 1991; NEWMAN; BARKEMA, 1999). Uma boa estimativa para o limite superior para a distância  $\Delta T$  pode ser obtida supondo que o resultado do método é bom enquanto o histograma em  $T$  obtido a partir de  $T_0$  esteja em uma região do histograma original com  $\mathcal{N}(E)$  suficientemente maior do que 1, ou seja, na região correspondente a  $E = \langle E \rangle \pm \sigma_E$ , onde  $\sigma_E$  é o desvio padrão da distribuição de probabilidade de  $E$ . Podemos escrever este critério como:

$$|\langle E \rangle_K - \langle E \rangle_{K_0}| \leq \sigma_E \quad (3.48)$$

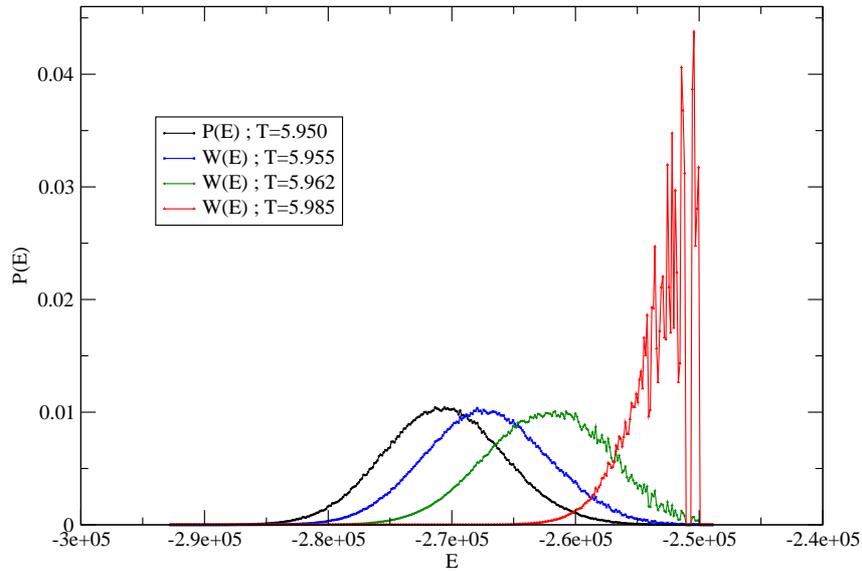


Figura 3.1: Distribuição de probabilidade da energia contra  $E$ .  $P$  é o histograma de  $E$  na temperatura onde a simulação foi feita ( $T_0 = 5.950 J/k_B$ ) e os  $W$  são as estimativas da distribuição de probabilidade de  $E$  feitas através do método do histograma em temperaturas na vizinhança de  $T_0$ .

e como sabemos que

$$\langle E \rangle_K - \langle E \rangle_{K_0} \approx \left. \frac{d\langle E \rangle_K}{dK} \right|_{K_0} \Delta K \quad (3.49)$$

e, se fizermos  $Q = E$  em (B.1):

$$\langle E \rangle_K - \langle E \rangle_{K_0} \approx -\sigma_E^2 \Delta K. \quad (3.50)$$

Assim, comparando (3.48) e (3.50) obtemos:

$$|\Delta K| \leq \frac{1}{\sigma_E}, \quad (3.51)$$

ou seja, em termos da temperatura adimensional  $\bar{T}$ :

$$|\Delta \bar{T}| \leq \frac{\bar{T}_0^2}{\sigma_E} = \frac{\bar{T}_0}{\sqrt{C(T_0)}}, \quad (3.52)$$

onde  $C(T_0)$  é a capacidade térmica do sistema em  $T_0$ .

Obtivemos, a partir de (3.52),  $|\Delta \bar{T}_{\max}| = 0,01$  para  $x = 6\%$  e  $L = 40$ . A comparação desta estimativa com a figura 3.1 sugere que apenas a curva azul ( $\bar{T} = 5,955$ ;  $\Delta \bar{T} = 0,005$ ) está dentro do limite seguro de extrapolação. A curva verde ( $\bar{T} = 5,962$ ;  $\Delta \bar{T} = 0,012$ ) está apenas 0,002 além de  $\Delta \bar{T}_{\max}$  e já tem um aspecto mais ruidoso na região  $E > -2,6 \times 10^5$ . A curva vermelha ( $\bar{T} = 5,985$ ;  $\Delta \bar{T} = 0,025$ ) já está a uma distância 250% maior do que  $\Delta \bar{T}_{\max}$  e parece apresentar

erros estatísticos enormes. Esta análise indica que tanto o critério gráfico quanto (3.52) dão estimativas consistentes para  $\Delta\bar{T}_{\max}$ .

Um aspecto importante de (3.52) é que  $|\Delta\bar{T}_{\max}|$  é inversamente proporcional à raiz quadrada da capacidade térmica do sistema em  $T_0$ . Isto indica que este intervalo onde podemos utilizar o método do histograma será reduzido se estivermos perto da temperatura crítica, onde a capacidade térmica do sistema de volume infinito diverge, ou se o tamanho linear da rede  $L$  for muito grande. Em geral é justamente próximo de  $T_c$  que está a nossa região de interesse, bem como são justamente os grandes valores de  $L$  que nos interessam para que possamos estimar o comportamento do sistema no limite termodinâmico.

### 3.2.2 MÉTODO DOS MÚLTIPLOS HISTOGRAMAS

Neste trabalho, utilizamos o método explicado na seção anterior como um guia para sabermos a localização aproximada dos máximos de grandezas termodinâmicas e portanto indicar em que temperaturas deveríamos realizar novas simulações. Entretanto, nos casos onde os valores dos máximos ocorreram ao longo de um intervalo muito grande de temperaturas, de forma que não pudéssemos partir da repesagem de uma simulação em uma única temperatura, utilizamos o método dos múltiplos histogramas (FERRENBURG; SWENDSEN, 1989).

O método consiste em uma forma de combinar as estimativas da densidade de estados obtidas a partir de vários histogramas em várias temperaturas para obter uma estimativa melhor da densidade de estados do sistema. Suponhamos que foram realizadas  $N_s$  simulações em diferentes temperaturas  $T_i$  correspondentes às  $K_i$  constantes de acoplamento. Para cada simulação  $i$ , obtemos uma estimativa diferente para a densidade de estados a partir do método do histograma:

$$\rho_i(E) = \frac{\mathcal{N}_i(E)}{n_i} \frac{\mathcal{Z}_i}{e^{-K_i E}}, \quad (3.53)$$

onde  $n_i$  é o número de estados estatisticamente independentes gerados na  $i$ -ésima simulação. Podemos combinar estas estimativas fazendo uma média ponderada

$$\overline{\rho(E)} = \frac{\sum_i \rho_i(E) w_i}{\sum_j w_j}, \quad (3.54)$$

onde o valor para o peso  $w_i$  que minimiza o desvio de  $\overline{\rho(E)}$  em relação a  $\rho(E)$  é o inverso da variância da distribuição  $\rho_i(E)$ , ou seja,  $w_i = 1/\sigma_i^2$  a nossa melhor estimativa para a densidade de estados do sistema é dada por (NEWMAN; BARKEMA, 1999):

$$\overline{\rho(E)} = \frac{\sum_i \rho_i(E) / \sigma_i^2}{\sum_j 1 / \sigma_j^2}. \quad (3.55)$$

Para calcular a variância  $\sigma_i^2$ , devemos supor que a única fonte de erro para  $\overline{\rho(E)}$  é o erro no número de entradas para cada valor de energia  $\mathcal{N}_i(E)$  obtido nas simulações. Obtemos:

$$\sigma_i = \Delta\rho_i(E) = \frac{\Delta\mathcal{N}_i(E)}{n_i} \frac{\mathcal{Z}_i}{e^{-K_i E}}, \quad (3.56)$$

onde, para encontrar  $\Delta\mathcal{N}_i(E)$ , devemos supor que este erro é poissoniano (NEWMAN; BARKEMA, 1999):

$$\Delta\mathcal{N}_i(E) = \sqrt{\overline{\mathcal{N}_i(E)}}, \quad (3.57)$$

onde  $\overline{\mathcal{N}_i(E)}$  é um histograma ideal obtido para  $K_i$  através da média sobre infinitas simulações ou através de uma única simulação infinita. Se fosse possível realizar uma simulação infinita, poderíamos obter a densidade de estados real do sistema a partir desta simulação da seguinte forma:

$$\rho(E) = \frac{\overline{\mathcal{N}_i(E)}}{n_i} \frac{\mathcal{Z}_i}{e^{-K_i E}}. \quad (3.58)$$

Assim, podemos escrever:

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{\overline{\mathcal{N}_i(E)}}}{n_i} \frac{\mathcal{Z}_i}{e^{-K_i E}}, \quad (3.59)$$

ou seja:

$$\sigma_i^2 = \frac{\overline{\mathcal{N}_i(E)}}{n_i^2} \left[ \frac{\mathcal{Z}_i}{e^{-K_i E}} \right]^2 = \rho(E) \frac{\mathcal{Z}_i}{n_i e^{-K_i E}} = \frac{\rho^2(E)}{\overline{\mathcal{N}_i(E)}} \quad (3.60)$$

e, substituindo (3.60) em (3.55), obtemos:

$$\overline{\rho(E)} = \frac{\sum_i \rho_i(E) [\rho(E) \mathcal{Z}_i]^{-1} n_i e^{-K_i E}}{\sum_j [\rho(E) \mathcal{Z}_j]^{-1} n_j e^{-K_j E}} = \frac{\sum_i \rho_i(E) \mathcal{Z}_i^{-1} n_i e^{-K_i E}}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{-K_j E}}. \quad (3.61)$$

Recordando a equação (3.53), podemos reescrever (3.61) como:

$$\overline{\rho(E)} = \frac{\sum_i \mathcal{N}_i(E)}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{-K_j E}}. \quad (3.62)$$

A equação (3.62) ainda depende dos valores das funções de partição em  $K_j$ , que desconhecemos. No entanto, podemos escrever as funções de partição em função da densidade de estados:

$$\mathcal{Z}_k = \sum_{\{E\}} e^{-K_k E} = \sum_E \rho(E) e^{-K_k E}, \quad (3.63)$$

que podemos aproximar por:

$$\mathcal{Z}_k \approx \sum_E \overline{\rho(E)} e^{-K_k E} = \sum_E \frac{\sum_i \mathcal{N}_i(E)}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{(K_k - K_j)E}}. \quad (3.64)$$

É conveniente explicitar em (3.64) os valores de  $E_{is}$ , que são os valores obtidos para a

energia do sistema no  $s$ -ésimo estado gerado na  $i$ -ésima simulação. Fazemos isto escrevendo a soma  $\sum_E \sum_i \mathcal{N}_i(E)$  como  $\sum_{i,s}(1)$  e podemos escrever:

$$\mathcal{Z}_k = \sum_{i,s} \frac{1}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{(K_k - K_j)E_{is}}}, \quad (3.65)$$

que assim como (3.64), é auto-consistente em  $\mathcal{Z}_j$ . Ambas as equações (3.64) e (3.65) são conhecidas como equações fundamentais do método dos múltiplos histogramas. A forma de proceder daqui em diante é resolver (3.65) iterativamente, atribuindo um valor inicial para as funções de partição e calculando novos valores. Repetimos este processo várias vezes até que os valores de  $\mathcal{Z}_j$  convirjam para valores próximos dos corretos.

A princípio, não há garantia alguma de que (3.65) possa ser resolvida de forma iterativa e nada sabemos sobre a convergência destas iterações. Na prática, entretanto, observamos que a convergência é muito rápida. De fato, observamos que os  $\mathcal{Z}_k$  se aproximam exponencialmente de seu ponto fixo (NEWMAN; BARKEMA, 1999). Para analisar a convergência das iterações de (3.65), calculamos a soma dos quadrados das variações fracionais por iteração das funções de partição (NEWMAN; BARKEMA, 1999):

$$\Delta^2 = \sum_k \left[ \frac{\mathcal{Z}_k^{(m)} - \mathcal{Z}_k^{(m-1)}}{\mathcal{Z}_k^{(m)}} \right]^2, \quad (3.66)$$

onde o índice  $m$  se refere à  $m$ -ésima iteração. Adotamos o critério  $\Delta \leq 10^{-7}$  para parar as iterações.

Depois de termos valores para as funções de partição  $\mathcal{Z}_j$  para os valores  $K_j$  das constantes de acoplamento, podemos obter o valor da função de partição e, conseqüentemente, da média de um observável qualquer para valores arbitrários de  $K$  (NEWMAN; BARKEMA, 1999) através de:

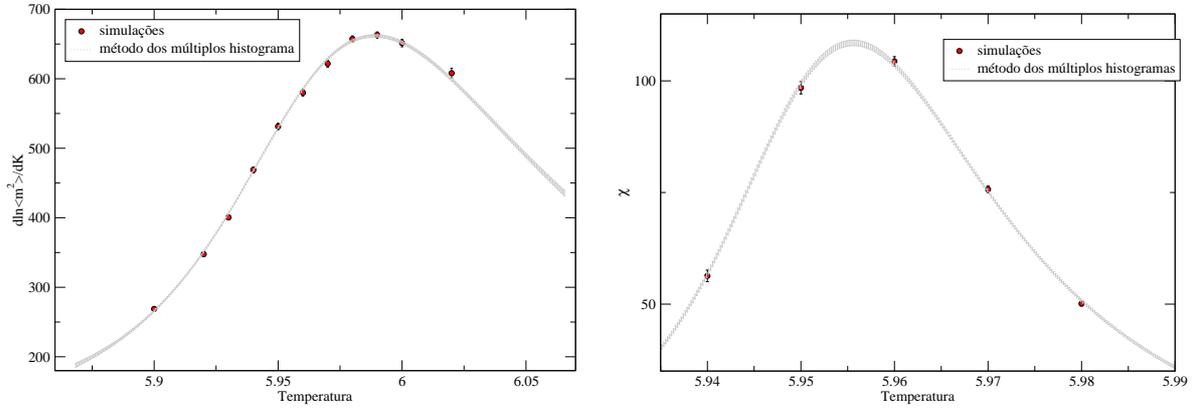
$$\mathcal{Z}(K) = \sum_{i,s} \frac{1}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{(K - K_j)E_{is}}} \quad (3.67)$$

e

$$\langle Q \rangle_K = \frac{1}{\mathcal{Z}(K)} \sum_{i,s} \frac{Q_{is}}{\sum_j \mathcal{Z}_j^{-1} n_j e^{(K - K_j)E_{is}}} \quad (3.68)$$

respectivamente, onde  $Q_{is}$  é o valor do observável  $Q$  no  $s$ -ésimo estado gerado na  $i$ -ésima simulação. Outro critério para analisar a convergência das iterações e verificar os resultados obtidos com este método consiste em escolher uma ou mais grandezas, como calor específico, susceptibilidade etc, calcular seus valores utilizando (3.68) nas temperaturas onde foram realizadas as simulações e comparar com os valores obtidos através de cálculo direto como exposto na seção 2.3. A figura 3.2 mostra esta comparação entre os valores obtidos diretamente das simulações e com o método. Em geral, adotando  $\Delta \leq 10^{-7}$ , estas diferenças não passaram de 1% para o

calor específico, susceptibilidade e mesmo para outras funções, como o cumulante de Binder, que apresentam os maiores desvios.



(a) Derivada logarítmica de  $\langle m^2 \rangle$  em relação a  $K$  para  $x = 6\%$  e  $L = 20$ .

(b) Susceptibilidade magnética por sítio para  $x = 6\%$  e  $L = 45$ .

Figura 3.2: Resultados do método dos múltiplos histogramas obtidos para  $x = 6\%$ . Os círculos correspondem às simulações feitas e os pontos das curvas em cinza foram obtidos com a repesagem dos dados destas simulações.

O método dos múltiplos histogramas foi utilizado para localizar os máximos de várias grandezas termodinâmicas e as temperaturas onde estes máximos ocorreram. O erro total associado a cada variável calculada foi obtido como a soma do maior erro estatístico obtido entre as várias configurações de desordem atômica,  $\max(\Delta G)$ , com o valor do desvio padrão da média das grandezas nas várias configurações. Para uma grandeza  $G$  qualquer temos então:

$$G = [G] \pm \Delta G_{\text{tot}}, \quad (3.69)$$

onde

$$\Delta G_{\text{tot}} = \max(\Delta G) + \sqrt{\frac{[G^2] - [G]^2}{n - 1}} \quad (3.70)$$

e  $n$  neste caso é o número de configurações de desordem atômica,  $[\dots]$  representa a média sobre as diferentes configurações de desordem e  $\Delta G$  é o erro estatístico associado a  $G$  para cada configuração. Os  $\Delta G$  foram estimados dividindo cada conjunto de dados, correspondente a cada temperatura simulada, em 100 blocos, para os quais todo o procedimento do método dos múltiplos histogramas foi repetido. Os erros estatísticos de cada grandeza foram estimados como o desvio padrão da média dos valores obtidos para as grandezas em cada bloco.

Observamos que o segundo termo de (3.70), que corresponde ao desvio padrão da média dos

valores de  $G$  para diferentes configurações de desordem, era em geral desprezível se comparado ao próprio  $\max(\Delta G)$ . Os valores típicos deste desvio padrão encontrados neste trabalho eram normalmente de uma a três ordens de grandeza menores do que  $\max(\Delta G)$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

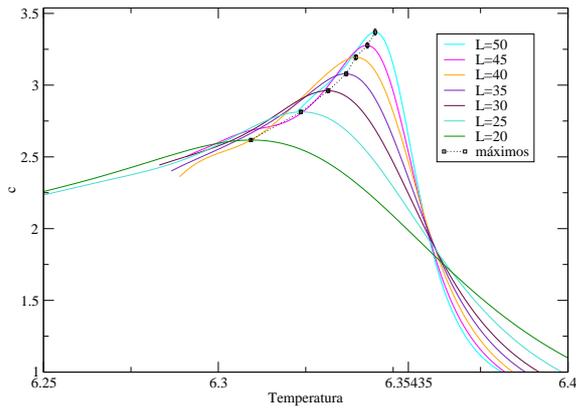
Neste capítulo, apresentaremos os resultados de algumas análises preliminares, que ajudaram a definir como seriam feitas as simulações relativas ao objetivo deste trabalho. Adiante, apresentamos nossos resultados da análise de escala de tamanho finito para os casos  $x = 0\%$  e  $x = 6\%$  e os comparamos com resultados presentes na literatura.

### 4.1 ESTRATÉGIA DAS SIMULAÇÕES E ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS

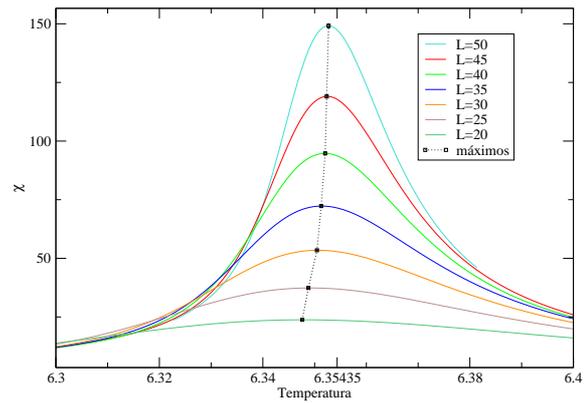
Para o caso puro ( $x = 0\%$ ), as primeiras simulações foram feitas com  $\bar{T}_c^{\text{hts}} = 6,35435$ , que corresponde à estimativa  $K_c^{\text{hts}} = 0,1573725 \pm 0,0000006$  da constante de acoplamento crítica do modelo de Ising de spin  $1/2$  em uma rede BCC, obtida através de expansão em séries para altas temperaturas (BUTERA; COMI, 2000). O superescrito hts corresponde a *high-temperature series*. Para cada valor de  $L$ , foram realizadas análises com o método do histograma a partir da simulação em  $\bar{T}_c^{\text{hts}}$  para localizar os máximos das grandezas termodinâmicas de interesse e indicar para que temperaturas deveríamos fazer novas simulações.

Simulações adicionais foram realizadas em temperaturas próximas de  $\bar{T}_c^{\text{hts}}$  e acrescentadas para a análise com o método dos múltiplos histogramas de tal forma que todos os máximos das grandezas de interesse ocorressem no intervalo entre a maior e a menor das temperaturas simuladas. Este intervalo foi dividido em passos com largura entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$ , com as maiores larguras correspondendo às menores redes. Assim, as temperaturas onde os máximos ocorreram puderam ser obtidas com precisão de três a cinco casas decimais. Em geral, obtivemos nossos resultados da análise com o método dos múltiplos histogramas com simulações realizadas em cinco temperaturas, exceto para  $L = 50$ , onde utilizamos apenas três. A figura 4.1 ilustra este procedimento nos gráficos de algumas grandezas em função da temperatura para vários valores de  $L$ . Os máximos das grandezas estão destacados com símbolos.

Para o caso desordenado com  $x = 6\%$ , como não tínhamos uma estimativa prévia da temperatura crítica, escolhemos um valor para o tamanho da rede onde fizemos simulações em várias



(a) Calor específico.



(b) Susceptibilidade magnética por sítio.

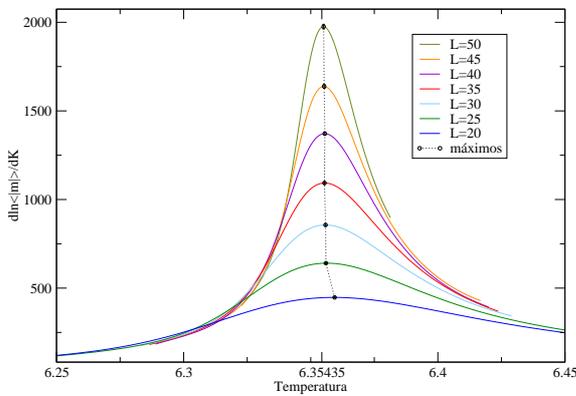
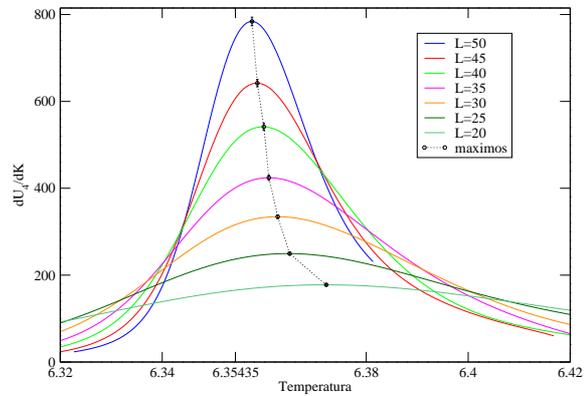
(c) Derivada logarítmica de  $\langle |m| \rangle$  em relação a  $K$ .(d) Derivada do cumulante de Binder em relação a  $K$ .

Figura 4.1: Gráficos de algumas grandezas termodinâmicas em função da temperatura para tamanhos de rede de 20 a 50 e  $x = 0\%$ . As linhas cheias foram obtidas com o método dos múltiplos histogramas e os símbolos assinalam os valores dos máximos de cada grandeza para cada valor de  $L$ . Para cada gráfico, a marca em  $\bar{T} = 6,35435$  corresponde à temperatura crítica estimada através de expansão em séries para altas temperaturas (BUTERA; COMI, 2000).

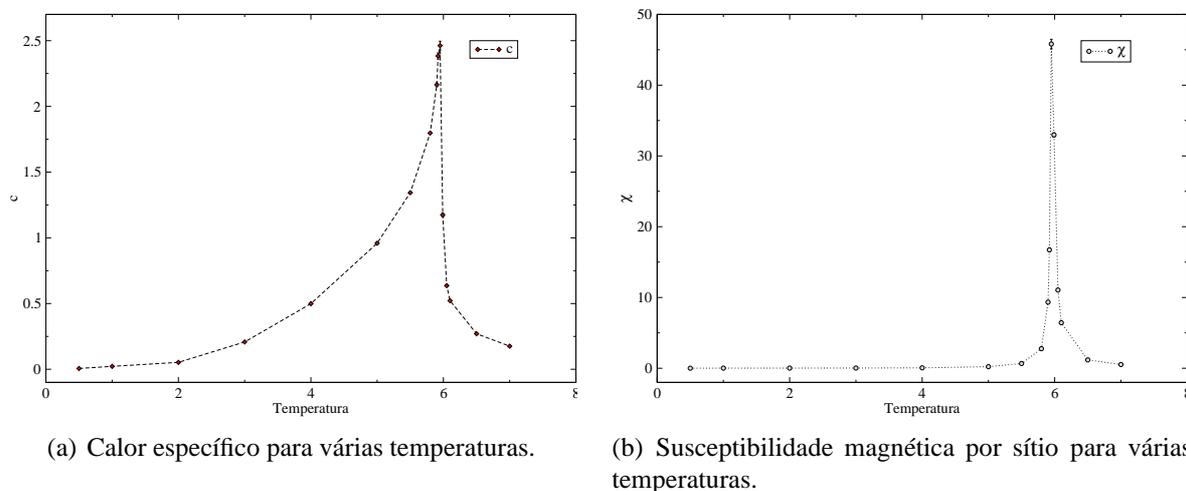


Figura 4.2: Gráficos do calor específico e susceptibilidade magnética em função da temperatura adimensional para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ .

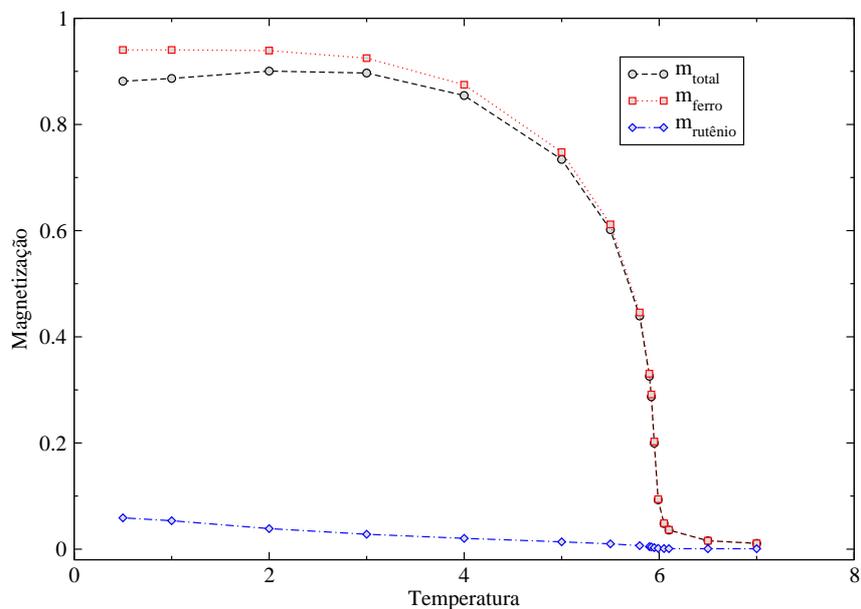


Figura 4.3: Magnetização total por sítio e contribuições individuais dos átomos de ferro e rutênio para a magnetização (em módulo) em função da temperatura adimensional para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ . As barras de erro são menores que os símbolos.

temperaturas a fim de obter uma estimativa grosseira do intervalo onde deveríamos concentrar nossas simulações. A figura 4.2 mostra os gráficos do calor específico e da susceptibilidade magnética por sítio em função da temperatura para várias temperaturas entre  $\bar{T} = 0,5$  e  $\bar{T} = 7,0$  e a figura 4.3 mostra as contribuições individuais de átomos de ferro e rutênio para  $\langle |m| \rangle$  no mesmo intervalo de temperaturas.

Tabela 4.1: Estimativas de  $\bar{T}_c(L)$  para  $x = 6\%$  e  $L = 30$ . Consideramos quatro casas decimais para as estimativas por causa da discretização do intervalo de temperaturas no método dos múltiplos histogramas, onde em geral, utilizamos um passo de  $10^{-4}$ .

Grandeza	$\bar{T}_c(L)$
$\chi$	5,9606
$c$	5,9405
$\frac{dU_A}{dK}$	5,9741
$\frac{d}{dK} \ln \langle  m  \rangle$	5,9667
$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle$	5,9687
$\frac{d\langle  m  \rangle}{dK}$	5,9516
$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dK}$	5,9516

Utilizamos o método dos múltiplos histogramas com os dados de algumas das simulações das figuras 4.2 e 4.3 para localizar as temperaturas onde ocorrem os máximos de algumas grandezas, como mostrado na tabela 4.1. A partir destes resultados, realizamos um procedimento similar ao descrito para  $x = 0\%$ , partindo da simulação inicial em  $\bar{T} = 5,96$ , para escolhermos em que temperaturas deveríamos fazer as simulações definitivas para cada valor de  $L$ . Utilizamos de cinco a onze simulações em diferentes temperaturas para o método dos múltiplos histogramas, quase todas distribuídas simetricamente em torno de  $\bar{T} = 5,96$  em intervalos variando de  $5,40 \leq \bar{T} \leq 6,60$  para a menor rede a  $5,94 \leq \bar{T} \leq 5,98$  para as maiores.

Um aspecto importante da figura 4.3, além da estimativa adicional para a temperatura crítica efetiva que esta nos fornece, está no comportamento da magnetização com a temperatura. Pode-se ver uma queda do valor da magnetização total por sítio do sistema para baixas temperaturas. Esta queda está de acordo com os resultados de campo médio (PADUANI; BRANCO, 2008). Mesmo não sendo tão pronunciada quanto na figura 4.4, a queda está presente em nossa abordagem de Monte Carlo, não sendo, portanto, um efeito exclusivo da aproximação de campo médio. É importante ressaltar que a temperatura mais baixa usada em nossas simulações foi  $\bar{T} = 0,5$ , o que corresponde a  $T \approx 80 K$ . Esta informação é útil para comparar as figuras 4.3 e

4.4.

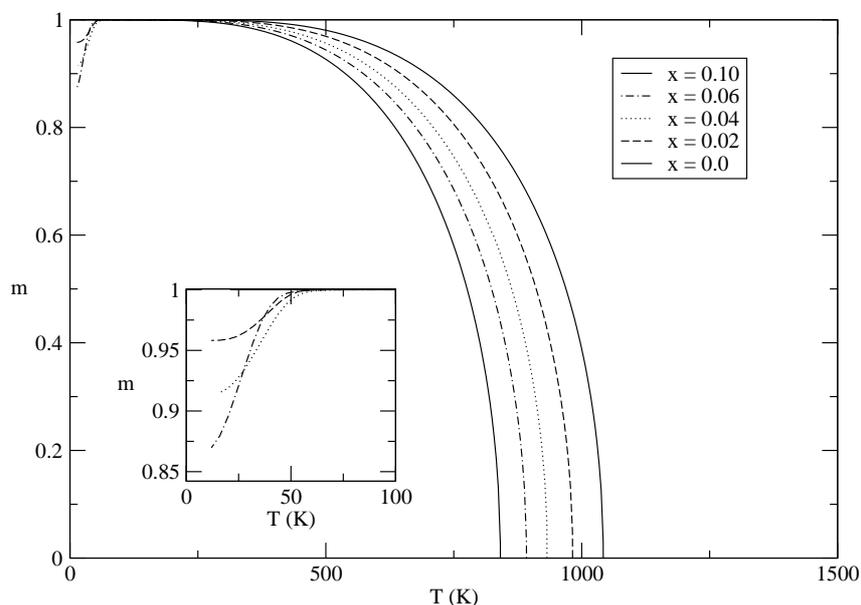


Figura 4.4: Resultado de campo médio obtido por Paduani e Branco (2008) para a magnetização total por sítio contra temperatura para diferentes valores de  $x$ . O *inset* mostra detalhes do comportamento da magnetização para baixas temperaturas.

Podemos apresentar uma forma de entender este efeito qualitativamente. A probabilidade de cada átomo de rutênio em nossa liga ter apenas átomos de ferro como primeiros vizinhos é  $(1-x)^8$ , o que, para baixas concentrações de rutênio, é uma probabilidade alta ( $\approx 61\%$  para  $x = 6\%$ ,  $\approx 72\%$  para  $x = 4\%$ ,  $\approx 85\%$  para  $x = 2\%$  etc). Consideremos então, que a maioria dos átomos de rutênio estejam ilhados na rede, ou seja, cercados de átomos de ferro. Numa situação assim, há pouquíssima frustração e, para  $T = 0$ , podemos esperar que enquanto os spins dos átomos de ferro tendem a se alinhar em um sentido, quase todos os spins dos átomos de rutênio se alinham no sentido contrário. O resultado disto é um valor absoluto da magnetização por sítio menor do que 1. De fato, se pudéssemos garantir que todos os átomos de rutênio estão ilhados, teríamos:  $\langle |m| \rangle = 1 - 2x$ . À medida que a temperatura aumenta, flutuações térmicas fazem com que os spins invertam seus sentidos. Comparemos agora duas situações: um átomo de ferro cercado de átomos de ferro, todos com spin no mesmo sentido e um átomo de rutênio cercado de átomos de ferro, sendo que o spin do átomo de rutênio está no sentido oposto aos spins dos átomos de ferro. A probabilidade do átomo de ferro com apenas átomos de ferro como primeiros vizinhos inverter o seu spin é proporcional a  $\exp(-8J/k_B T)$  enquanto a probabilidade do átomo de rutênio ilhado inverter o seu spin é proporcional a  $\exp(-8\alpha J/k_B T)$ . Como nossos valores

típicos de  $\alpha$  estão entre 0,0 e 0,54, esperamos que os átomos de rutênio ilhados invertam seus spins mais facilmente do que os átomos de ferro. Assim, o valor de  $\langle |m| \rangle$  deve crescer com o aumento de temperatura mas deve decrescer para temperaturas maiores, para as quais a probabilidade de inversão dos spins dos átomos de ferro já não é tão pequena.

## 4.2 ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO PARA $x = 0\%$

Nesta seção e na seguinte, discutiremos os métodos de análise do comportamento de escala de diversas grandezas termodinâmicas, empregados para encontrar os expoentes críticos e temperatura crítica do nosso modelo. Utilizamos as equações (3.19), (3.20), (3.21) para a magnetização, a susceptibilidade magnética por sítio e calor específico respectivamente, a equação (3.36) para grandezas como derivadas de  $\ln \langle m^n \rangle$  ou do cumulante de Binder em relação a  $K$  e a equação (3.27) para a temperatura crítica estimada a partir de várias grandezas.

Nossa primeira aproximação para ajustarmos os nossos dados a estas equações consiste em desprezarmos todos os termos proporcionais a  $L^{-\omega_i}$ , o que nos dá:

$$m = m_0 L^{-\beta/\nu}, \quad (4.1)$$

$$\chi = \chi_0 L^{\gamma/\nu}, \quad (4.2)$$

$$c = c_0 L^{\alpha/\nu}, \quad (4.3)$$

$$\frac{dG}{dK} = G_0 L^{1/\nu}, \quad (4.4)$$

$$T_c(L) = T_c + A_0 L^{-1/\nu}. \quad (4.5)$$

Se necessário, podemos incluir um termo proporcional a  $L^{-\omega} \equiv L^{-\omega_1}$ , onde  $\omega$  é o expoente associado ao principal campo irrelevante. Desta forma, obtemos:

$$m = m_0 L^{-\beta/\nu} \{1 + m_1 L^{-\omega}\}, \quad (4.6)$$

$$\chi = \chi_0 L^{\gamma/\nu} \{1 + \chi_1 L^{-\omega}\}, \quad (4.7)$$

$$c = c_0 L^{\alpha/\nu} \{1 + c_1 L^{-\omega}\}, \quad (4.8)$$

$$\frac{dG}{dK} = G_0 L^{1/\nu} \{1 + G_1 L^{-\omega}\}, \quad (4.9)$$

$$T_c(L) = T_c + A_0 L^{-1/\nu} \{1 + A_1 L^{-\omega}\}. \quad (4.10)$$

Poderíamos continuar a incluir termos devidos a outros campos irrelevantes, porém não temos resolução estatística suficiente para realizar ajustes com tantos parâmetros livres.

4.2.1 EXPOENTE  $\nu$ 

Podemos estimar o expoente crítico  $\nu$  através do comportamento de escala das derivadas de algumas grandezas em relação à  $K$ . Neste trabalho utilizamos as derivadas logarítmicas de  $\langle |m| \rangle$  e de  $\langle m^2 \rangle$ , bem como a derivada do cumulante de quarta ordem da magnetização, ou cumulante de Binder. A figura 4.5 mostra o gráfico do valor máximo destas derivadas em função de  $L$  em uma escala log-log. Seguindo o procedimento descrito por Ferrenberg e Landau (1991), testamos os ajustes com as leis de potência do tipo (4.4) ignorando os termos devidos aos campos irrelevantes na equação (3.36). Isto seria justificável se nossos tamanhos de rede fossem suficientemente grandes e tivéssemos temperaturas críticas efetivas  $T_c(L)$  suficientemente próximas de  $T_c$ .

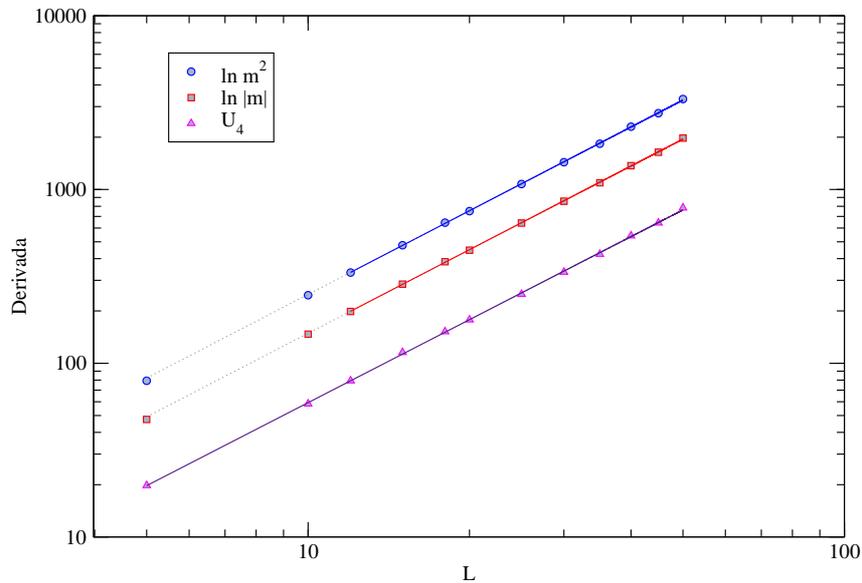


Figura 4.5: Gráfico em escala log-log dos máximos das derivadas de algumas grandezas termodinâmicas  $G$  usadas para determinar o expoente  $\nu$ . As linhas cheias são os melhores ajustes feitos com  $(\frac{dG}{dK})_{\max} = G_0 L^{1/\nu}$  no intervalo  $L_{\min} < L < 50$ . As linhas pontilhadas são as extrapolações destes ajustes para  $L < L_{\min}$ .

Os ajustes foram realizados com tamanhos de  $L_{\min}$  a 50, onde testamos  $L_{\min} = 5, 10, 12, 15, 18, 20$  e  $25$ . Para que pudéssemos determinar a partir de que valores de  $L_{\min}$  obtemos o melhor ajuste, comparamos os  $\chi^2$  reduzidos, ou  $\chi^2/n_{\text{gl}}$ , onde  $n_{\text{gl}}$  é o número de graus de liberdade do ajuste. Para as derivadas logarítmicas de  $\langle |m| \rangle$  e  $\langle m^2 \rangle$ , o menor valor de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  foi obtido para  $L_{\min} = 12$ , enquanto para a derivada do cumulante de Binder,  $L_{\min} = 5$  já nos deu o melhor ajuste. Estes ajustes com o menor  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  estão na figura 4.5 e a partir deles, estimamos os

valores de  $1/\nu$  apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Estimativas de  $1/\nu$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores máximos das derivadas de algumas grandezas em relação a  $K$ .

Grandeza	$1/\nu$		
	$L_{\min}$	Este trabalho	(FERRENBURG; LANDAU, 1991)
$\ln m^2$	12	$1,5999 \pm 0,0050$	$1,5970 \pm 0,0061$
$\ln  m $	12	$1,5986 \pm 0,0049$	$1,5958 \pm 0,0067$
$U_4$	5	$1,5870 \pm 0,0049$	$1,5887 \pm 0,0085$

Combinando as estimativas da tabela 4.2, obtemos  $1/\nu = 1,595 \pm 0,005$ , ou seja,  $\nu = 0,627 \pm 0,002$ . Este resultado está em excelente acordo com o valor  $1/\nu = 1,594 \pm 0,004$ , obtido com simulações de Monte Carlo, por Ferrenberg e Landau (1991) e concorda também com o resultado de teoria de campos por Guillou e Zinn-Justin (1980; 1987):  $\nu = 0,6300 \pm 0,0015$ . Dentro de duas barras de erro, concorda com  $\nu = 0,6302 \pm 0,0004$ , resultados de séries obtido por Butera e Comi (2000) e com  $\nu = 0,6298 \pm 0,0005$ , obtido através de simulações de Monte Carlo para outros modelos da classe de universalidade do modelo de Ising de spin 1/2 em três dimensões (HASENBUSCH; PINN; VINTI, 1999), como o modelo de Ising de spin 1 e o modelo  $\phi^4$  (Landau-Ginzburg), descrito pelo hamiltoniano  $\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \phi_i \phi_j + D \sum_i \phi_i^2 + \lambda \sum_i (\phi_i^2 - 1)^2$ , onde  $\phi_i$  assume valores reais (no limite  $\lambda \rightarrow \infty$ , reobtemos o modelo de Ising (HASENBUSCH, 1999)).

#### 4.2.2 TEMPERATURA CRÍTICA

Utilizando a nossa estimativa do expoente  $\nu$ , podemos determinar a temperatura crítica  $T_c$ . Para isto, obtivemos estimativas da temperatura crítica efetiva  $T_c(L)$  através da localização da temperatura onde ocorrem os máximos de várias grandezas como susceptibilidade magnética por sítio, calor específico, derivadas de  $\langle |m| \rangle$ ,  $\langle m^2 \rangle$ ,  $\ln \langle |m| \rangle$ ,  $\ln \langle m^2 \rangle$  e do cumulante  $U_4$  em relação a  $K$ . Procedemos de forma análoga à exposta na seção 4.2.1, realizando, para cada grandeza, ajustes com a equação (4.5) para vários valores de  $L_{\min}$  e escolhemos aqueles que minimizaram  $\chi^2/n_{\text{gl}}$ .

A figura 4.6 mostra a temperatura onde localizamos os máximos destas grandezas em função de  $L^{-1/\nu}$ . Os melhores ajustes (linhas pontilhadas e tracejadas) foram obtidos com  $L_{\min} = 25$  para a susceptibilidade e para as derivadas de  $\langle |m| \rangle$  e do cumulante de Binder e

com  $L_{\min} = 20$  para as demais grandezas. O maior valor para  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  considerado foi aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$ , o que indica que os dados foram ajustados muito satisfatoriamente mesmo desprezando os termos de correção. Combinando as estimativas de  $T_c$  obtidas nesses ajustes, apresentadas na tabela 4.3, obtemos nossa estimativa final:  $\bar{T}_c = 6,3544 \pm 0,0006$ , ou  $K_c = 0,15737 \pm 0,00001$ , que estão em excelente acordo com os resultados de séries:  $K_c^{\text{hts}} = 0,1573725 \pm 0,0000006$  ou  $\bar{T}_c^{\text{hts}} = 6,35435 \pm 0,00002$ , obtidos por Butera e Comi (2000).

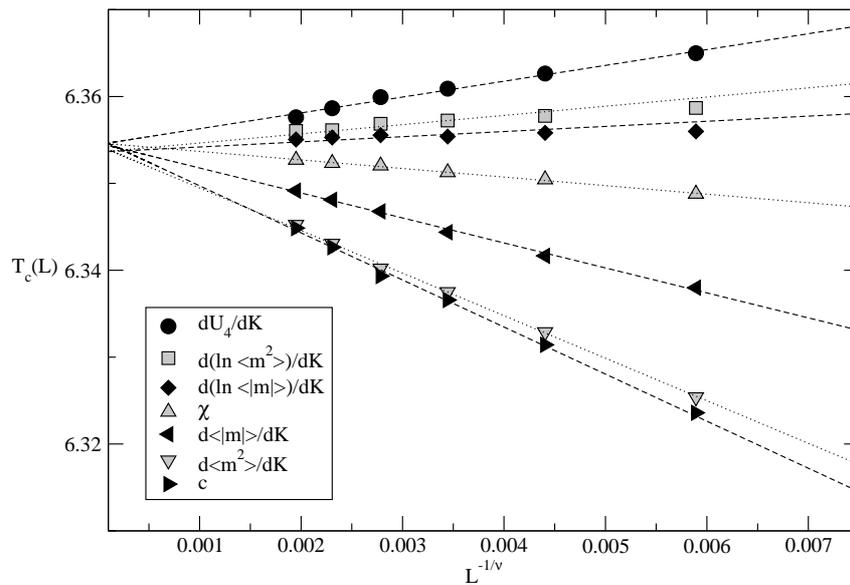


Figura 4.6: Temperatura crítica efetiva  $T_c(L)$  contra  $L^{-1/\nu}$  para várias grandezas. As linhas pontilhadas e tracejadas são os ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0 L^{-1/\nu}$  e usando  $1/\nu = 1,595$ .

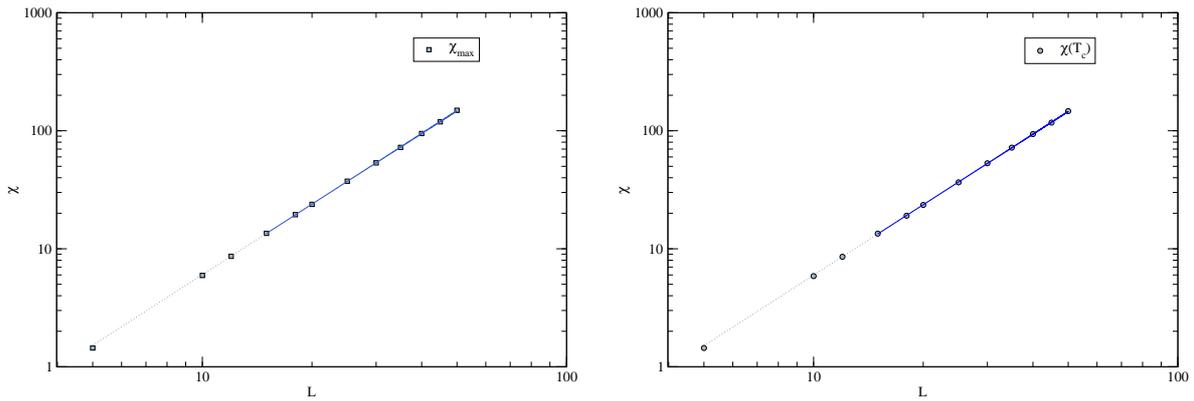
Tabela 4.3: Estimativas de  $T_c$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores de  $T_c(L)$  para algumas grandezas termodinâmicas.

Grandeza	$L_{\min}$	$\bar{T}_c$
$c$	20	$6,35514 \pm 0,00034$
$\chi$	25	$6,35467 \pm 0,00011$
$\frac{dU_4}{dK}$	25	$6,35447 \pm 0,00037$
$\frac{d\langle  m  \rangle}{dK}$	25	$6,35465 \pm 0,00034$
$\frac{d}{dK} \ln \langle  m  \rangle$	20	$6,35360 \pm 0,00057$
$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dK}$	20	$6,35437 \pm 0,00026$
$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle$	20	$6,35359 \pm 0,00058$

Podemos ainda usar o nosso valor da temperatura crítica para obter uma estimativa do valor da integral de troca para a ligação ferro-ferro,  $J_{FeFe} \equiv J$ . Para isto utilizamos o valor experimental da temperatura crítica para  $x = 0$ :  $T_c^{\text{exp}} = 1043 \text{ K}$  e, lembrando que  $\bar{T} = k_B T / J$ , obtivemos  $J = 14,16 \text{ meV}$ , que está dentro do intervalo  $10 - 50 \text{ meV}$ , esperado para  $Fe$ ,  $Co$  e  $Ni$  (KAUL, 1983).

### 4.2.3 EXPOENTES $\alpha$ , $\beta$ E $\gamma$

Para determinarmos o expoente  $\gamma$ , utilizamos duas estratégias diferentes: analisar o comportamento de escala dos máximos da susceptibilidade e dos valores da susceptibilidade calculada em  $T_c$ . Em ambas as formas, realizamos os ajustes com a equação (4.2). Seguimos o mesmo roteiro descrito nas seções 4.2.1 e 4.2.2, obtendo os melhores ajustes com  $L_{\text{min}} = 15$  em ambos os casos.



(a) Valores máximos da susceptibilidade magnética por sítio.

(b) Susceptibilidade magnética por sítio calculada em  $T_c$ .

Figura 4.7: Gráficos em escala log-log de  $\chi_{\text{max}}$  e  $\chi(T_c)$  em função de  $L$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $\chi = a_0 L^{\gamma/\nu}$  no intervalo  $L_{\text{min}} < L < 50$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação destes ajustes para  $L < L_{\text{min}}$ .

Os ajustes estão na figura 4.7 e os valores obtidos para os expoentes foram, para  $\chi_{\text{max}}$ :  $\gamma/\nu = 1,9868 \pm 0,0041$  ou  $\gamma = 1,2456 \pm 0,0065$ , utilizando a nossa estimativa de  $\nu$  e para  $\chi(T_c)$ :  $\gamma/\nu = 1,9842 \pm 0,0050$ , ou  $\gamma = 1,2440 \pm 0,0070$ . Combinando esses dois resultados, obtemos nossa melhor estimativa:  $\gamma = 1,2448 \pm 0,0070$ . Empregamos uma análise similar para encontrar o expoente  $\beta$  através de ajustes usando a equação (4.1) com os valores de  $\langle |m| \rangle$  calculados em  $T_c(L)$ . A estimativa de  $T_c(L)$  foi obtida a partir da localização do máximo da derivada  $\frac{d\langle |m| \rangle}{dK}$ . O ajuste escolhido com  $L_{\text{min}} = 25$  nos dá  $\beta/\nu = 0,529 \pm 0,012$ , ou seja,  $\beta =$

$0,3316 \pm 0,0086$ . Ambos os valores de  $\beta$  e  $\gamma$  concordam com resultados de outros trabalhos apresentados na tabela 4.5.

A análise de escala para obter o expoente  $\alpha$  foi um tanto mais sutil. Ao contrário do que observamos para as outras grandezas, no gráfico em escala log-log do calor específico contra  $L$ , os dados não parecem seguir uma reta, como pode ser visto na figura 4.8. De fato, não foi possível ajustar os dados, de forma satisfatória, a uma lei de potência pura como nos casos anteriores. Isto indica que, pelo menos para o calor específico, os tamanhos das redes deste trabalho não são suficientemente grandes para que possamos desprezar os termos de correção. Cada termo de correção da equação (3.21) acrescenta dois parâmetros ao ajuste. Com isto, diminuimos drasticamente os graus de liberdade e, conseqüentemente, a qualidade do nosso ajuste. Mesmo no caso mais simples, que corresponde apenas ao primeiro termo proporcional a  $L^{-\omega_i}$ , temos no máximo dez pontos para quatro parâmetros, ou seja, seis graus de liberdade. Podemos ainda ter que desconsiderar os menores valores de  $L$ , como fizemos nos casos anteriores, o que nos deixa em condições ainda piores para estimar os parâmetros.

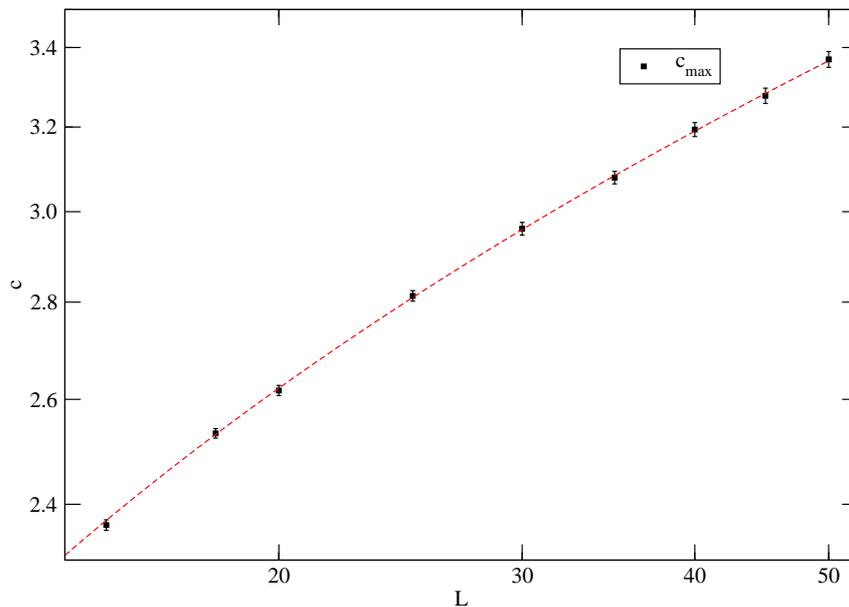


Figura 4.8: Gráfico em escala log-log dos valores máximos do calor específico contra  $L$ . A linha tracejada é o ajuste feito com  $c_{\max} = c_0 L^{\alpha/\nu} (1 + c_1 L^{-\omega})$  para determinar  $\alpha/\nu$ . Neste caso consideramos  $\omega = 1,0$  e encontramos  $\alpha/\nu = 0,1743 \pm 0,0070$ .

Para incluir estas correções, propusemos um ajuste com a equação (4.8) mantendo o parâmetro  $\omega$  fixo em algum valor, para que fiquemos com três ao invés de quatro parâmetros livres. Variamos o valor de  $\omega$  a fim de determinar o intervalo de valores que minimiza o  $\chi^2/n_{\text{gl}}$

do ajuste. Na tabela 4.4 estão resumidos alguns dos resultados desta análise para  $L_{\min} = 15$  e  $L_{\min} = 18$ . Nesta tabela, apresentamos o menor valor considerado para  $\omega$  apenas para fins ilustrativos pois sabemos que  $\omega = 0.0$  não está de acordo com o fato do campo associado ao expoente  $\omega$  ser irrelevante. Escolhemos  $L_{\min} = 15$ , pois é o valor de  $L_{\min}$  para o qual encontramos os menores valores de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  e optamos por  $\omega = 1,0$ , pois é o menor valor de  $\omega$  para o qual temos  $\chi^2/n_{\text{gl}} \approx 0,12$ . Assim obtivemos  $\alpha/v = 0,1743 \pm 0,0070$ , ou  $\alpha = 0,1093 \pm 0,0047$ , que concorda com o resultado de teoria de campos (Le Guillou; ZINN-JUSTIN, 1980, 1987) apresentado na tabela 4.5. Podemos ainda obter estimativas de  $\alpha$  através das igualdades na tabela 1.2. A igualdade de Rushbrooke nos dá  $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma = 0,092 \pm 0,024$  e a igualdade de Josephson nos dá  $\alpha = 2 - vd = 0,119 \pm 0,006$ . Ambas de acordo com os valores na tabela 4.5.

Tabela 4.4: Valores de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  de alguns ajustes utilizando (4.8) com diferentes valores de  $\omega$  para  $L_{\min} = 15$  e  $L_{\min} = 18$ .

$\omega$	$L_{\min} = 15$		$L_{\min} = 18$	
	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$\alpha/v$	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$\alpha/v$
0,0	5,14	$0,294 \pm 0,010$	2,10	$0,2824 \pm 0,0073$
0,1	3,66	$0,18 \pm 0,14$	0,13	$-0,002 \pm 0,020$
0,2	0,16	$0,016 \pm 0,013$	0,13	$0,036 \pm 0,018$
0,3	0,16	$0,050 \pm 0,012$	0,13	$0,069 \pm 0,017$
0,4	0,15	$0,078 \pm 0,011$	0,13	$0,095 \pm 0,016$
0,5	0,15	$0,102 \pm 0,011$	0,13	$0,117 \pm 0,015$
0,6	0,14	$0,1214 \pm 0,0098$	0,13	$0,135 \pm 0,014$
0,7	0,14	$0,1380 \pm 0,0090$	0,13	$0,149 \pm 0,013$
0,8	0,13	$0,1521 \pm 0,0082$	0,13	$0,162 \pm 0,012$
0,9	0,13	$0,1640 \pm 0,0076$	0,13	$0,172 \pm 0,012$
1,0	0,12	$0,1743 \pm 0,0070$	0,13	$0,1812 \pm 0,011$
1,1	0,12	$0,1832 \pm 0,0065$	0,13	$0,188 \pm 0,010$
1,2	0,12	$0,1909 \pm 0,0061$	0,13	$0,1950 \pm 0,0096$
1,3	0,12	$0,1976 \pm 0,0057$	0,13	$0,2007 \pm 0,0092$
1,4	0,12	$0,2036 \pm 0,0054$	0,14	$0,2057 \pm 0,0087$
1,5	0,12	$0,2088 \pm 0,0052$	0,14	$0,2101 \pm 0,0084$
1,6	0,12	$0,2135 \pm 0,0049$	0,14	$0,2140 \pm 0,0080$

Tabela 4.5: Comparação entre as estimativas para os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  obtidas neste e em outros trabalhos. **A**, **B**, **C**, **D** e **E** correspondem respectivamente a resultados de simulações de Monte Carlo (FERRENBURG; LANDAU, 1991), expansões em séries para altas temperaturas (BUTERA; COMI, 2000), teoria de campos (Le Guillou; ZINN-JUSTIN, 1980, 1987), expansões em séries a altas temperaturas para um modelo de Ising generalizado (CAMPOSTRINI et al., 1999) e resultados experimentais usando técnicas de birrefringência linear com uma liga  $FeF_2$  (BELANGER, 2000).

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$
Este trabalho	$0,1093 \pm 0,0047$	$0,3316 \pm 0,0086$	$1,2448 \pm 0,0070$	$0,627 \pm 0,002$
<b>A</b>		$0,3258 \pm 0,0044$	$1,2390 \pm 0,0071$	$0,627 \pm 0,002$
<b>B</b>			$1,2375 \pm 0,0006$	$0,6302 \pm 0,0004$
<b>C</b>	$0,1100 \pm 0,0045$	$0,3270 \pm 0,0015$	$1,2390 \pm 0,0025$	$0,6300 \pm 0,0015$
<b>D</b>	$0,1099 \pm 0,0007$	$0,32648 \pm 0,00018$	$1,2371 \pm 0,0004$	$0,63002 \pm 0,00023$
<b>E</b>	$0,110 \pm 0,005$	$0,325 \pm 0,005$	$1,25 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,01$

### 4.3 ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO PARA $x = 6\%$

#### 4.3.1 EXPOENTE $\nu$

Utilizando os mesmos procedimentos expostos na seção 4.2.1, realizamos ajustes para diferentes valores de  $L_{\min}$  com a equação (4.4). Encontramos os menores valores de  $\chi^2/n_{gl}$  para  $L_{\min} = 20$  nos casos das derivadas de  $\ln\langle|m|\rangle$  e  $\ln\langle m^2\rangle$  em relação a  $K$ , que nos deram os valores  $1/\nu = 1,5578 \pm 0,0039$  e  $1/\nu = 1,5588 \pm 0,0037$  respectivamente. No caso da derivada de  $U_4$ , encontramos o melhor ajuste com  $L_{\min} = 18$ , que nos deu o valor:  $1/\nu = 1,5464 \pm 0,0047$ . Combinando essas estimativas, obtemos:  $1/\nu = 1,5543 \pm 0,0047$  ou  $\nu = 0,643 \pm 0,002$ . Este resultado está de acordo com o valor  $\nu = 0,65 \pm 0,01$  reportado no estudo de outro sistema desordenado (MAZO-ZULUAGA; RESTREPO, 2004), entretanto, estes valores devem ser encarados como expoentes efetivos. De fato, resultados anteriores a este (BALLESTEROS et al., 1998; CALABRESE et al., 2003) e resultados ainda mais recentes (HASENBUSCH et al., 2007b, 2007a; HASENBUSCH; PELISSETTO; MECH, 2008) mostram a importância de considerarmos cuidadosamente os termos de correção devidos aos campos irrelevantes na análise de escala de tamanho finito para a determinação dos expoentes críticos de sistemas desordenados.

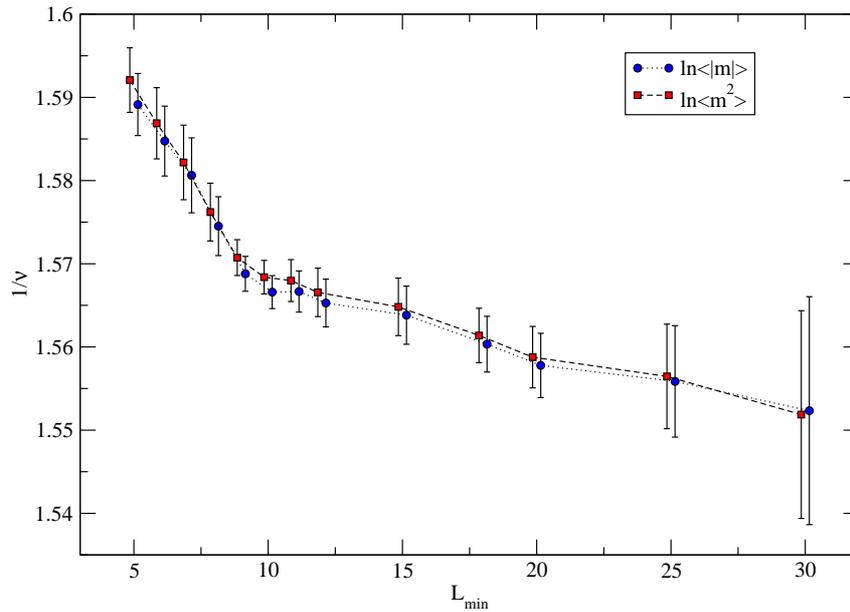


Figura 4.9: Gráfico de valores obtidos para  $1/v$  com ajustes do tipo  $\left(\frac{dG}{dK}\right)_{\max} = G_0 L^{1/v}$ , com  $G = \ln\langle|m|\rangle$  e  $G = \ln\langle m^2\rangle$  para vários valores de  $L_{\min}$ . As linhas pontilhada e tracejada servem apenas para auxiliar na visualização. Os pontos foram levemente deslocados lateralmente para facilitar sua distinção.

Uma análise mais cuidadosa dos ajustes feitos com (4.4) nos mostra que, conforme aumentamos o valor de  $L_{\min}$ , o expoente  $1/v$  tende para valores centrais cada vez menores, como podemos ver na figura 4.9. Isto é uma forte indicação de que nossos valores de  $L$  não são suficientemente grandes para que possamos desprezar os termos de correção em (3.36). Para incluir estas correções, seguimos o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.3. Usando a equação (4.9), verificamos vários bons ajustes com  $\omega \approx 0,33$ , que está de acordo com o valor  $\omega = 0,33 \pm 0,03$  apresentado por Hasenbush et al. (2007), para o valor do expoente associado ao principal campo irrelevante no modelo de Ising  $\pm J$  ao longo da linha de transição entre as fases paramagnética e ferromagnética (Ising  $\pm J$  para-ferro).

A princípio não parece haver nenhum motivo óbvio para esperarmos que o nosso modelo esteja especificamente na classe de universalidade do modelo de Ising  $\pm J$  para-ferro, mas podemos pensar no nosso modelo como pertencente a uma família de modelos com ligações  $+J$  e  $-\alpha J$  distribuídas aleatoriamente em uma rede, com probabilidades  $1-p$  e  $p$  respectivamente. Neste caso, teríamos o modelo de Ising  $\pm J$  para  $\alpha = 1$ , o modelo de Ising com diluição aleatória de ligações para  $\alpha = 0$  e o nosso modelo para algumas combinações de  $\alpha$  e  $p$ . Tecnicamente, não é tão simples encontrar os vínculos para obtermos o nosso modelo a partir desta família

$J/ - \alpha J$ , pois, em nossa liga  $Fe_{1-x}Ru_x$  não são as ligações e sim os átomos que são distribuídos aleatoriamente pela rede, o que implica a determinação da posição de  $z$  ligações ( $z$  é o número de coordenação da rede) do tipo  $-\alpha J$  na rede a partir do momento que um átomo de rutênio está vinculado a um sítio. Mesmo assim, está claro que este modelo está contido nesta família. De qualquer forma, todos os modelos  $+J/ - \alpha J$  apresentam um *crossover* para o modelo de Ising sem desordem quando  $p = 0$ . No nosso modelo,  $\alpha$  depende da concentração de rutênio e se anula quando esta vale 10%, apresentando um *crossover* para o modelo de Ising com diluição de sítios. Recentemente, foram apresentadas evidências fortíssimas de que os modelos de Ising  $\pm J$  para-ferro, Ising com diluição aleatória de sítios e Ising com diluição aleatória de ligações pertencem à mesma classe de universalidade (HASENBUSCH et al., 2007b, 2007a). Como as transições para-ferro dos modelos da família  $+J/ - \alpha J$  pertencem à mesma classe de universalidade nos casos extremos,  $\alpha = 0$  e  $\alpha = 1$ , temos boas razões para suspeitar que as transições para-ferro desta família pertençam a esta mesma classe de universalidade para os casos  $0 < \alpha < 1$ , que incluem o nosso modelo.

Tabela 4.6: Ajustes feitos com  $(\frac{dG}{dK})_{\max} = G_0 L^{1/\nu} (1 + G_1 L^{-\omega})$  para algumas grandezas, com  $L_{\min} = 15$ . Mantivemos  $\omega$  fixo em valores próximos de 0,33. Para cada grandeza, nenhuma diferença foi encontrada nos valores de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  até o segundo algarismo significativo.

$\omega$	$\frac{d}{dK} \ln \langle  m  \rangle$		$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle$		$\frac{dU_4}{dK}$	
	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$1/\nu$	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$1/\nu$	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$1/\nu$
0,300	0,22	$1,465 \pm 0,031$	0,23	$1,463 \pm 0,029$	0,081	$1,444 \pm 0,047$
0,305	0,22	$1,466 \pm 0,031$	0,23	$1,464 \pm 0,029$	0,081	$1,445 \pm 0,046$
0,310	0,22	$1,467 \pm 0,031$	0,23	$1,465 \pm 0,029$	0,081	$1,446 \pm 0,046$
0,315	0,22	$1,468 \pm 0,031$	0,23	$1,466 \pm 0,029$	0,081	$1,448 \pm 0,046$
0,320	0,22	$1,469 \pm 0,031$	0,23	$1,467 \pm 0,028$	0,081	$1,448 \pm 0,046$
0,325	0,22	$1,470 \pm 0,030$	0,23	$1,468 \pm 0,028$	0,081	$1,449 \pm 0,045$
0,330	0,22	$1,471 \pm 0,030$	0,23	$1,469 \pm 0,028$	0,081	$1,450 \pm 0,045$
0,335	0,22	$1,472 \pm 0,030$	0,23	$1,470 \pm 0,028$	0,081	$1,451 \pm 0,045$
0,340	0,22	$1,473 \pm 0,030$	0,23	$1,471 \pm 0,028$	0,081	$1,452 \pm 0,045$
0,345	0,22	$1,474 \pm 0,030$	0,23	$1,472 \pm 0,028$	0,081	$1,453 \pm 0,044$
0,350	0,22	$1,474 \pm 0,030$	0,23	$1,473 \pm 0,027$	0,081	$1,454 \pm 0,044$
0,355	0,22	$1,475 \pm 0,029$	0,23	$1,474 \pm 0,027$	0,081	$1,455 \pm 0,044$
0,360	0,22	$1,476 \pm 0,029$	0,23	$1,474 \pm 0,027$	0,081	$1,456 \pm 0,044$

A tabela 4.6 mostra vários ajustes feitos com (3.36), onde consideramos apenas a correção devida um campo irrelevante principal. Como pode-se ver, para cada grandeza, não há variações significativas no valor de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$ . Assim, consideramos que todos os ajustes apresentados na tabela 4.6 são consistentes e combinamos estas estimativas para obter:  $1/\nu = 1,463 \pm 0,010$  ou  $\nu = 0,683 \pm 0,005$ . Este resultado está em excelente acordo com  $\nu = 0,682 \pm 0,003$  para

o modelo de Ising  $\pm J$  para-ferro (HASENBUSCH et al., 2007a). Concorda também com  $\nu = 0,6837 \pm 0,0053$  (BALLESTEROS et al., 1998),  $\nu = 0,683 \pm 0,003$  (CALABRESE et al., 2003) e  $\nu = 0,683 \pm 0,002$  (HASENBUSCH et al., 2007b), onde os dois primeiros valores foram encontrados para o modelo de Ising com diluição aleatória de sítios e o último foi encontrado para ambos modelos de Ising com diluição aleatória de sítios e ligações.

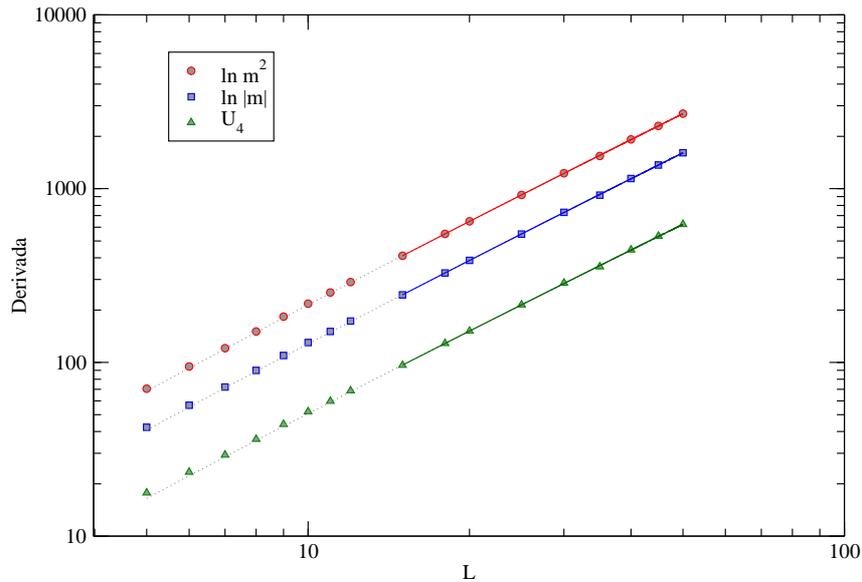


Figura 4.10: Gráfico em escala log-log dos máximos das derivadas de algumas grandezas termodinâmicas  $G$  usadas para determinar o expoente  $\nu$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $\left(\frac{dG}{dK}\right)_{\max} = G_0 L^{1/\nu} (1 + G_1 L^{-\omega})$ ,  $L_{\min} = 15$  e com os valores  $\omega = 0,33$  e  $\nu = 0,683$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação destes ajustes para  $L < 15$ .

Na figura 4.10, podemos ver a dificuldade de se detectar a suave curvatura acrescentada pelo termo  $(1 + g_1 L^{-\omega})$  da equação ajustada. Esta suavidade na curvatura pode nos levar a obter um comportamento crítico efetivo, diferente do esperado para o limite termodinâmico. Isto fica claro se compararmos os resultados para o expoente  $\nu$  obtidos com e sem os termos de correção, respectivamente:  $\nu = 0,683 \pm 0,005$  e  $\nu = 0,643 \pm 0,002$ . Podemos ainda fazer os ajustes com (4.4) para  $L_{\min} = 30$ , onde, como indica a figura 4.9, encontramos o menor valor central de  $1/\nu$  para os valores de  $L_{\min}$  considerados. Esperamos que os resultados dos ajustes desprezando os menores valores de  $L$  sejam mais próximos do limite termodinâmico. Assim obtemos:  $1/\nu = 1,552 \pm 0,014$ ,  $1/\nu = 1,552 \pm 0,012$  e  $1/\nu = 1,542 \pm 0,024$  para as derivadas de  $\ln \langle |m| \rangle$ ,  $\ln \langle m^2 \rangle$  e  $U_4$  respectivamente. O que nos dá:  $1,549 \pm 0,024$  ou  $\nu = 0,65 \pm 0,01$ , que ainda está longe do valor obtido com a equação (4.9).

## 4.3.2 TEMPERATURA CRÍTICA

Para determinar a temperatura crítica, consideramos o comportamento de escala de algumas grandezas na tabela 4.7. Utilizamos a equação (4.5) ou (4.10) usamos o valor  $\nu = 0,683$  para o expoente do comprimento de correlação e  $\omega = 0,33$  para o expoente associado ao principal campo irrelevante. Em ambos os casos, variamos o valor de  $L_{\min}$  para encontrar os melhores ajustes.

Tabela 4.7: Estimativas de  $T_c$  obtidas através de análise de escala de tamanho finito dos valores de  $T_c(L)$  para algumas grandezas termodinâmicas. A coluna  $\bar{T}_c^{(0)}$  corresponde aos resultados dos ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0 L^{-1/\nu}$ ,  $\nu = 0.683$  e  $L_{\min} = 25$ . A coluna  $\bar{T}_c^{(1)}$  corresponde aos resultados dos ajustes feitos com  $T_c(L) = T_c + a_0 L^{-1/\nu} (1 + a_1 L^{-\omega})$ ,  $\nu = 0.683$ ,  $\omega = 0.33$  e  $L_{\min} = 20$ .

Grandeza	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$\bar{T}_c^{(0)}$	$\chi^2/n_{\text{gl}}$	$\bar{T}_c^{(1)}$
$c$	$4,4 \times 10^{-6}$	$5,9655 \pm 0,0026$	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,890 \pm 0,072$
$\chi$	$4,2 \times 10^{-6}$	$5,9646 \pm 0,0025$	$4,1 \times 10^{-6}$	$5,9642 \pm 0,0077$
$\frac{dU_4}{dK}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$5,9637 \pm 0,0025$	$3,8 \times 10^{-6}$	$5,9597 \pm 0,0074$
$\frac{d\langle m \rangle}{dK}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$5,9649 \pm 0,0025$	$3,6 \times 10^{-6}$	$5,9630 \pm 0,0077$
$\frac{d}{dK} \ln \langle m \rangle$	$4,3 \times 10^{-6}$	$5,9640 \pm 0,0024$	$4,1 \times 10^{-6}$	$5,9602 \pm 0,0072$
$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dK}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$5,9652 \pm 0,0026$	$3,6 \times 10^{-6}$	$5,9620 \pm 0,0080$
$\frac{d}{dK} \ln \langle m^2 \rangle$	$4,6 \times 10^{-6}$	$5,9639 \pm 0,0024$	$4,4 \times 10^{-6}$	$5,9600 \pm 0,0072$

Na tabela 4.7, encontramos as estimativas de  $\bar{T}_c$  obtidas para algumas grandezas desprezando e considerando correções de escala, respectivamente:  $\bar{T}_c^{(0)}$  e  $\bar{T}_c^{(1)}$ . A princípio, os resultados com e sem o termo de correção parecem concordar entre si, dentro das respectivas precisões. Notamos que  $\bar{T}_c^{(1)}$  tende a valores centrais um pouco menores que  $\bar{T}_c^{(0)}$  e notamos também que os ajustes em geral são levemente melhores considerando o termo de correção, baseado nos valores de  $\chi^2/n_{\text{gl}}$ . A exceção é o valor de  $\bar{T}_c^{(1)}$  encontrado a partir do calor específico. Mesmo que este valor concorde com as demais estimativas dentro de sua barra de erro (que é a maior), este foi o pior ajuste dentre as grandezas consideradas, com  $\chi^2/n_{\text{gl}}$  uma ordem de grandeza maior do que os demais. O valor central desta estimativa também está muito abaixo das demais estimativas, ficando fora do alcance de suas barras de erro.

Esta dificuldade para ajustar o comportamento de escala do calor específico com apenas um expoente de correção de escala pode indicar que, pelo menos para o calor específico, devemos considerar outros termos de correção proporcionais a  $L^{-\omega_i}$ , com  $i > 1$ . O fato de, apenas para

$c$ , termos um ajuste muito melhor sem o termo de correções do que com este termo indica que, talvez os outros expoentes que deveríamos acrescentar à análise, no caso do calor específico, tenham amplitudes tais que se tornem mais importantes do que o expoente  $\omega \equiv \omega_1$  associado ao principal campo irrelevante.

Como não temos resolução estatística suficiente para acrescentar mais termos de correção, decidimos excluir o calor específico desta análise e considerar apenas os ajustes com correção de escala feitos para demais grandezas. Assim, obtemos nossa estimativa final da temperatura crítica:  $\bar{T}_c = 5,9615 \pm 0,0017$ , ou  $K_c = 0,167743 \pm 0,000048$ . Utilizando o valor  $J = 14,16 \text{ meV}$  encontrado na seção 4.2.2, obtemos  $T_c = (978,5 \pm 0,3) \text{ K}$ . Este valor não concorda com a previsão de campo médio,  $T_c = 891 \text{ K}$  (PADUANI; BRANCO, 2008), ou com o valor experimental,  $T_c = (908 \pm 2) \text{ K}$  (PöTTKER et al., 2004). Talvez isto se deva ao fato de os valores de  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  em (1.17), relativos à dependência das interações de troca para ligações  $Fe-Ru$  e  $Ru-Ru$  com a concentração de rutênio, terem sido obtidos numa abordagem de campo médio e, apesar de ajustarem bem os valores experimentais de  $T_c(x)$  nesta aproximação, não sejam adequados para modelarmos estas ligas  $Fe_{1-x}Ru_x$  no contexto de simulações de Monte Carlo.

Podemos notar que o valor de  $T_c$  obtido com as simulações é maior que o valor de campo médio, o que pode parecer estranho à primeira vista. Porém, se compararmos os valores de  $\bar{T}_c = k_B T_c / J$  para as diferentes aproximações, obtemos:

$$\frac{(k_B T_c / J)_{cm}}{(k_B T_c / J)_{MC}} = \frac{(T_c / J)_{cm}}{(T_c / J)_{MC}} = 1,0023 \gtrsim 1,0,$$

onde o índice  $MC$  se refere aos valores de Monte Carlo e  $cm$  aos valores de campo médio (PADUANI; BRANCO, 2008). A temperatura crítica adimensional de Monte Carlo é então muito próxima do valor de campo médio.

### 4.3.3 EXPOENTES $\alpha$ , $\beta$ E $\gamma$

Analogamente ao procedimento descrito na seção 4.3.3, determinamos o expoente  $\gamma$  analisando o comportamento de escala dos valores máximos da susceptibilidade,  $\chi_{\max}$ , e dos valores da susceptibilidade calculados na temperatura crítica,  $\chi(T_c)$ . Realizamos ajustes com a equação (4.7), com os valores  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$ . A figura 4.11 mostra nossos melhores ajustes, onde obtivemos os valores  $1,330 \pm 0,018$  com a análise de  $\chi_{\max}$  e  $1,290 \pm 0,042$  com  $\chi(T_c)$ . Ambos os valores concordam, dentro de suas precisões, com a estimativa de Monte Carlo para o modelo de Ising com diluição de sítios:  $\gamma = 1,342 \pm 0,010$  (BALLESTEROS et al., 1998). Concordam também com o valor obtido para o modelo de Ising  $\pm J$  (HASENBUSCH et al., 2007a):  $\gamma = 1,3394 \pm 0,0072$ , obtido a partir de  $\nu = 0,682 \pm 0,003$  e  $\eta = 0,036 \pm 0,002$  e

usando a igualdade de Fisher (Tabela 1.2). Na tabela 4.8, apresentamos mais comparações entre nossos resultados para os expoentes críticos deste modelo e expoentes críticos de outros modelos reportados na literatura.

Para o expoente  $\beta$ , analisamos o comportamento de escala da magnetização calculada no ponto onde sua derivada é máxima. Usamos a equação (4.6) com os valores  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$  e encontramos o melhor ajuste com  $L_{\min} = 20$ . Na figura 4.12, podemos ver o ajuste para o qual obtivemos o valor:  $\beta = 0,387 \pm 0,028$ , que está de acordo, dentro das barras de erro, com  $\beta = 0,3546 \pm 0,0028$ , reportado por Ballesteros et al. (1998). Podemos obter outra estimativa para o expoente da magnetização combinando os valores de  $\nu$  e  $\gamma$  através das igualdades de Rushbrooke e Josephson (tabela 1.2), o que nos dá:  $\beta = (\nu d - \gamma)/2 = 0,359 \pm 0,016$ , que está mais próximo dos valores apresentados na tabela 4.8.

Podemos esperar dificuldades para determinar o valor do expoente  $\alpha$  de forma independente. Da mesma forma que encontramos dificuldades para determinar a temperatura crítica através do comportamento de escala de  $c$ , podemos prever que será necessário considerar mais termos devidos aos campos irrelevantes na equação (3.21), para que possamos estimar corretamente o expoente do calor específico. Além disso, se usarmos a nossa estimativa de  $\nu$  e a igualdade de Josephson (Tabela 1.2), obtemos:  $\alpha = 2 - \nu d = -0,049 \pm 0,015$ , que é consistente com o critério de Harris (CARDY, 1996) e concorda com  $\alpha = -0,051 \pm 0,016$  obtido por Ballesteros et al. (1998) e  $\alpha = -0,049 \pm 0,009$  por Calabrese et al. (2003), ambos para o modelo de Ising com diluição aleatória de sítios. Este valor negativo e pequeno em módulo para o expoente de  $c$  pode tornar a análise do comportamento de escala do calor específico bem difícil, pois, podemos ver pela figura 4.13 que  $c$  é crescente com  $L$ , mas como  $\alpha$  é negativo não há divergência, então o calor específico deve tender a um valor finito no limite termodinâmico.

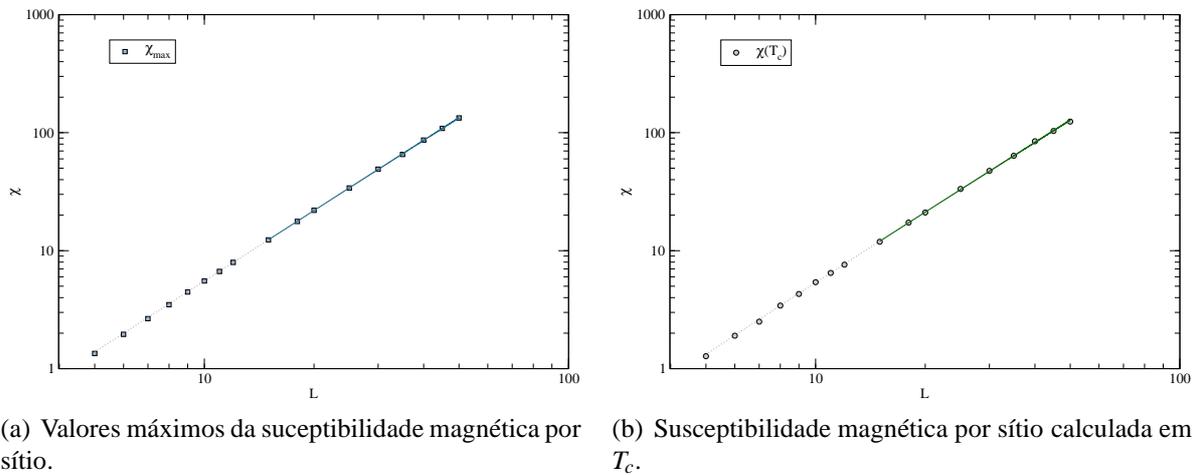


Figura 4.11: Gráficos em escala log-log de  $\chi_{\max}$  e  $\chi(T_c)$  em função de  $L$ . As linhas cheias são os ajustes feitos com  $\chi = a_0 L^{\gamma/\nu} (1 + a_1 L^{-\omega})$ , considerando  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$  para encontrar  $\gamma$ . Ambos os ajustes foram feitos com  $L_{\min} = 15$ . As linhas pontilhadas são a extrapolação destes ajustes para  $L < 15$ .

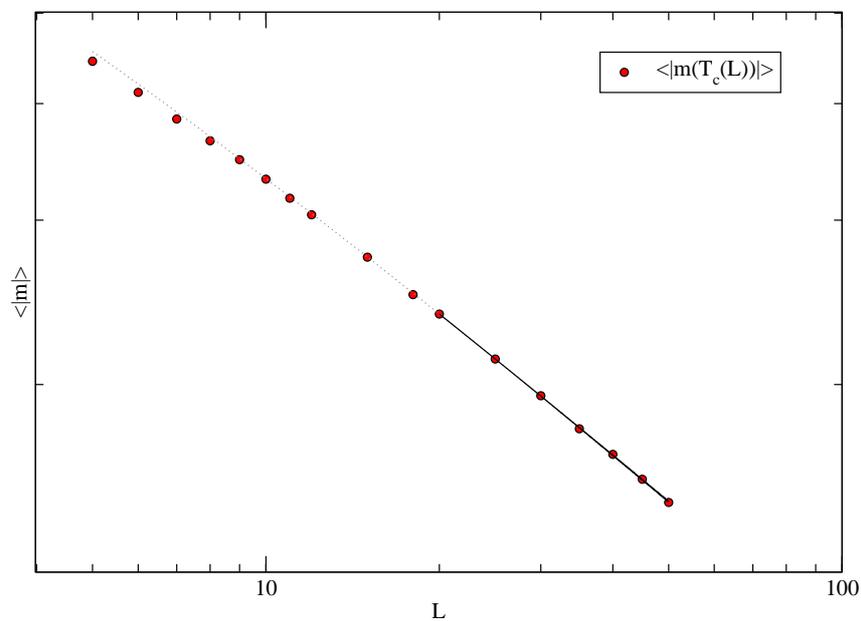


Figura 4.12: Gráfico em escala log-log dos valores de  $\langle |m| \rangle$  calculados na temperatura onde a derivada de  $\langle |m| \rangle$  em relação a  $K$  é máxima. A linha cheia corresponde ao ajuste feito com  $\langle |m| \rangle = m_0 L^{-\beta/\nu} (1 + m_1 L^{-\omega})$ , usando  $\nu = 0,683$  e  $\omega = 0,33$ . O ajuste foi feito com  $L_{\min} = 20$  e nos dá:  $\beta = 0,387 \pm 0,028$ . A linha pontilhada é a extrapolação deste ajuste para  $L < 20$ .

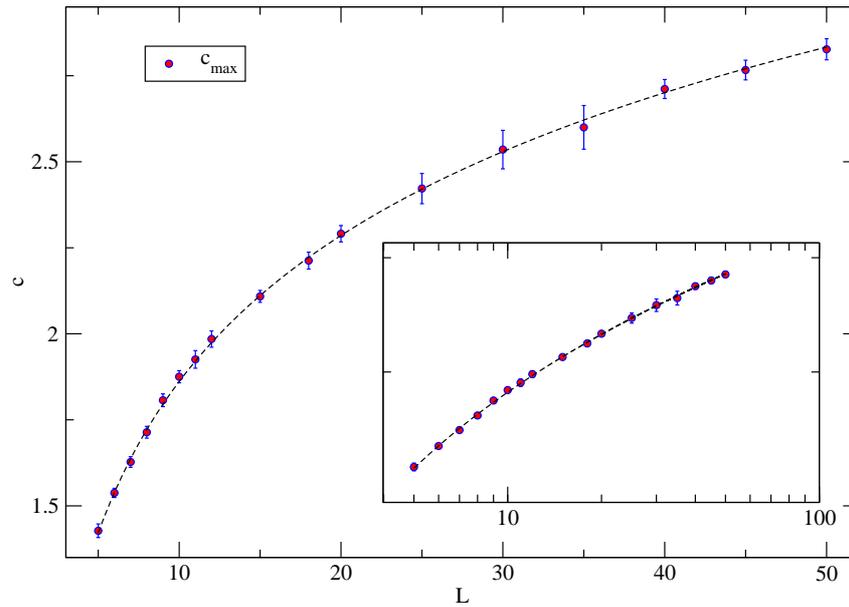


Figura 4.13: Gráfico dos valores máximos do calor específico para vários valores de  $L$ . O *inset* é o mesmo gráfico em escala log-log. As linhas tracejadas servem para auxiliar na visualização.

Os ajustes feitos com os pontos da figura 4.13, usando (4.3) ou (4.8) para quaisquer  $L_{\min}$  considerados nos dão valores positivos de  $\alpha$ . Ajustes incluindo o termo devido a um segundo campo irrelevante, proporcional a  $L^{-\omega_2}$ , com  $L_{\min} \geq 10$ , nos dão valores centrais negativos para  $\alpha$  para todos os valores de  $\omega_2$  no intervalo  $0,3 \leq \omega_2 \leq 1,0$ , entretanto os erros estatísticos são maiores do que 200%. Sem a possibilidade de obter um valor confiável para  $\alpha$  através destes ajustes, mantemos como final a nossa estimativa  $\alpha = -0,049 \pm 0,015$ , obtida com hiperescala.

Tabela 4.8: Comparação entre as estimativas para os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\nu$  obtidas neste e em outros trabalhos. **A**, **B**, **C** e **D** correspondem respectivamente a resultados de simulações de Monte Carlo obtidos por Ballesteros et al. (1998) e Calabrese et al. (2003) para o modelo de Ising com diluição de sítios, Hasenbusch et al. (2007b) para os modelos de Ising com diluição e Hasenbusch et al. (2007a) para o modelo de Ising  $\pm J$ . **E** corresponde aos resultados de experimentos de espalhamento de neutrons, birrefringência e Mössbauer usando ligas  $Fe_{1-x}Zn_xF_2$  (BELANGER, 2000).

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$
Este trabalho	$-0,049 \pm 0,015$	$0,359 \pm 0,016$	$1,330 \pm 0,018$	$0,683 \pm 0,005$
<b>A</b>	$-0,051 \pm 0,016$	$0,3546 \pm 0,0028$	$1,342 \pm 0,010$	$0,6837 \pm 0,0053$
<b>B</b>	$-0,049 \pm 0,009$	$0,3535 \pm 0,0017$	$1,342 \pm 0,006$	$0,683 \pm 0,003$
<b>C</b>	$-0,049 \pm 0,006$	$0,354 \pm 0,001$	$1,341 \pm 0,004$	$0,683 \pm 0,002$
<b>D</b>	$-0,046 \pm 0,006$	$0,329 \pm 0,002$	$1,339 \pm 0,007$	$0,682 \pm 0,002$
<b>E</b>	$-0,10 \pm 0,02$	$0,350 \pm 0,009$	$1,31 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,01$

## **CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS**

Neste trabalho utilizamos simulações de Monte Carlo para estudar as propriedades magnéticas e o comportamento crítico do modelo proposto, através de uma abordagem de campo médio, por Paduani e Branco (2008) para ligas binárias  $Fe_{1-x}Ru_x$ . Nosso estudo ficou restrito às concentrações de rutênio  $x = 0\%$  e  $x = 6\%$ . Empregamos métodos de repesagem e análise de escala de tamanho finito considerando termos de correção de escala para a obtenção da temperatura crítica e comportamento crítico do modelo.

No caso puro,  $x = 0\%$ , os valores que obtivemos para os expoentes críticos estão em excelente acordo com a literatura, como pode ser visto na tabela 4.5. No caso desordenado, com  $x = 6\%$ , mostramos que os expoentes críticos são consistentes com a classe de universalidade da linha de transição para-ferro dos modelos de Ising com diluição aleatória de sítios ou ligações ou do modelo de Ising  $\pm J$ .

A temperatura crítica que encontramos para  $x = 0\%$  concorda muito bem com o valor de expansão em séries para altas temperaturas obtido por Butera e Comi (2000). Para  $x = 6\%$ , obtivemos  $\bar{T}_c = 5,9615 \pm 0,0017$ , que corresponde a  $T_c = (978,5 \pm 0,3) K$ , que não concorda com a previsão de campo médio:  $T_c = 891 K$  (PADUANI; BRANCO, 2008) ou com o valor experimental:  $T_c = (908 \pm 2) K$  (PÖTTKER et al., 2004). Isto é um indício de que os parâmetros do modelo, que foram determinados através de um procedimento de ajuste de dados experimentais em uma abordagem de campo médio (PADUANI; BRANCO, 2008), não são adequados para modelar esta liga  $Fe_{1-x}Ru_x$  em uma abordagem fora de campo médio. Para propor um modelo que aproxime os resultados de simulações aos resultados experimentais, devemos procurar outras formas de determinar a dependência das integrais de troca das ligações  $Fe-Ru$  e  $Ru-Ru$  com a concentração de rutênio. Uma possibilidade seria uma abordagem de grupo de renormalização de campo médio.

Como perspectivas futuras para este trabalho, devemos terminar as simulações para outras concentrações de rutênio, como  $x = 2\%$ ,  $x = 4\%$  e  $x = 8\%$ , para verificar se obtemos expoentes críticos independentes da concentração e comparar as temperaturas críticas com os valores experimentais para que possamos estimar uma possível correção para os valores dos parâmetros,  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$ , obtidos em campo médio. Pretendemos também realizar simulações para redes maiores e verificar se aumentamos a precisão das estimativas dos expoentes críticos.

## APÊNDICE A – PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO E INTERAÇÃO DE TROCA

Consideremos dois átomos  $i$  e  $j$  cuja distância permaneça aproximadamente constante e seja suficientemente pequena para que haja uma intersecção não desprezível entre as funções de onda dos elétrons de cada átomo. Átomos em uma rede cristalina constituem um bom exemplo desta situação. O momento de dipolo magnético dos átomos é devido aos spins dos elétrons de valência. Consideremos ainda apenas um elétron de valência por átomo e tentemos entender a interação entre eles. Seja um elétron do átomo  $i$  com posição  $\vec{r}_i$  e seja um elétron do átomo  $j$  com posição  $\vec{r}_j$  em relação a um sistema de coordenadas fixo em relação aos dois átomos. As funções de onda dos elétrons isolados são respectivamente  $\phi_\eta(\vec{r}_i)$  e  $\phi_\theta(\vec{r}_j)$ , onde  $\eta$  e  $\theta$  representam conjuntos de números quânticos associados aos possíveis estados orbitais dos elétrons em seus respectivos átomos. A função de onda do sistema formado pelos dois elétrons é

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_\eta(\vec{r}_i)\phi_\theta(\vec{r}_j) \pm \phi_\eta(\vec{r}_j)\phi_\theta(\vec{r}_i)], \quad (\text{A.1})$$

onde, devido ao princípio de exclusão, o sinal positivo ou negativo depende da função de onda de spin  $\chi$ . Se a função espacial  $\phi$  for simétrica, a função de onda de spin  $\chi$  será anti-simétrica e vice-versa, de forma a termos uma função resultante (produto  $\phi\chi$ ) anti-simétrica. O sinal positivo corresponde então ao singleto

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_u^i\chi_d^j - \chi_u^j\chi_d^i] \quad (\text{A.2})$$

e o sinal negativo corresponde ao tripleto

$$\chi = \begin{cases} \chi_u^i\chi_u^j \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_u^i\chi_d^j + \chi_u^j\chi_d^i] \\ \chi_d^i\chi_d^j \end{cases}, \quad (\text{A.3})$$

onde o índice  $u$  corresponde ao estado de spin para cima e  $d$  corresponde ao spin para baixo.

Considerando apenas a energia potencial devida à interação coulombiana, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito na forma:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(i)} + \hat{H}^{(j)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{A.4})$$

onde  $\hat{H}^{(i)}$  é a parte do hamiltoniano do elétron  $i$  independente do elétron  $j$ . Podemos considerar que a interação entre os elétrons  $i$  e  $j$ , dada por  $U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ , é uma perturbação e obter a variação da energia causada por  $U$  em relação ao hamiltoniano não-perturbado  $\hat{H}_0 = \hat{H}^{(i)} + \hat{H}^{(j)}$ . Em primeira ordem obtemos (GASIOROWICZ, 2003)

$$\begin{aligned}
 E_{(1)} &= \int d^3 r_i d^3 r_j \phi^* U \phi = \\
 &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{|\phi_\eta(\vec{r}_i) \phi_\theta(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right. \\
 &\quad + \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{|\phi_\eta(\vec{r}_j) \phi_\theta(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 &\quad \pm \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{\phi_\eta^*(\vec{r}_i) \phi_\theta^*(\vec{r}_j) \phi_\eta(\vec{r}_j) \phi_\theta(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 &\quad \left. \pm \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{\phi_\eta^*(\vec{r}_j) \phi_\theta^*(\vec{r}_i) \phi_\eta(\vec{r}_i) \phi_\theta(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]. \quad (\text{A.5})
 \end{aligned}$$

A energia potencial coulombiana apresenta uma simetria de inversão do tipo  $V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = V(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$ ; logo, podemos ver que as duas primeiras integrais de (A.5) são iguais, da mesma forma que as duas últimas integrais. Temos então

$$E_{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{|\phi_\eta(\vec{r}_i) \phi_\theta(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \pm \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{\phi_\eta^*(\vec{r}_i) \phi_\theta^*(\vec{r}_j) \phi_\eta(\vec{r}_j) \phi_\theta(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]. \quad (\text{A.6})$$

O primeiro termo de (A.6) corresponde à interação mútua de um elétron com um potencial efetivo gerado por uma nuvem eletrônica que corresponde à função de onda do outro elétron. Já o segundo termo é a interação de troca e não tem análogo clássico; ela se deve ao princípio de exclusão e à interação coulombiana.

Podemos ainda escrever (A.6) como:

$$E_{(1)} = K_{\eta\theta} \pm J_{\eta\theta}, \quad (\text{A.7})$$

onde o sinal na frente da integral  $J_{\eta\theta}$  será positivo se a função de onda de spin for singleto e negativo se for tripleto. Então, apesar da energia potencial coulombiana não depender diretamente do spin, o resultado final depende indiretamente. As energias do singleto e tripleto são respectivamente

$$E_{(1)}^s = K_{\eta\theta} + J_{\eta\theta} \quad (\text{A.8})$$

e

$$E_{(1)}^t = K_{\eta\theta} - J_{\eta\theta}. \quad (\text{A.9})$$

Para explicitar a dependência de  $E_{(1)}$  com os spins consideramos o seguinte: sejam  $\vec{s}_i$  e  $\vec{s}_j$

os spins dos elétrons  $i$  e  $j$  respectivamente de forma que  $\vec{S} = \vec{s}_i + \vec{s}_j$  é o spin total do sistema e temos o operador  $S^2$  dado por

$$S^2 = s_i^2 + s_j^2 + 2\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j, \quad (\text{A.10})$$

que, aplicado à função de onda de spin  $\chi$ , nos dá

$$\hbar^2 S(S+1) = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j. \quad (\text{A.11})$$

Podemos ainda definir dois vetores unitários  $\vec{\sigma}_i$  e  $\vec{\sigma}_j$  que têm direção e sentido iguais a  $\vec{s}_i$  e  $\vec{s}_j$  respectivamente. Assim obtemos:

$$\frac{1}{2}\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} +\frac{1}{2} & (\text{triplete}) \\ -\frac{3}{2} & (\text{singleto}) \end{cases}, \quad (\text{A.12})$$

ou ainda:

$$\frac{1}{2}(1 + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) = \begin{cases} +1 & (\text{triplete}) \\ -1 & (\text{singleto}) \end{cases}. \quad (\text{A.13})$$

Agora podemos escrever (A.7) como

$$E_{(1)} = K_{\eta\theta} - \frac{1}{2}(1 + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j)J_{\eta\theta} \quad (\text{A.14})$$

e podemos ver claramente que a diferença entre as energias do sistema com spins paralelos ou anti-paralelos é proporcional a  $\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j$  e pode ser escrita como

$$\Delta E(\sigma) = -J\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j, \quad (\text{A.15})$$

onde  $J$  é uma constante (para cada par de átomos considerado) que depende da interação de troca entre os elétrons de valência dos átomos em questão.

Foi originalmente apontado por Heisenberg que as interações de troca proporcionam um mecanismo através do qual efeitos dependentes de spin passam a ter magnitudes comparáveis a efeitos eletrostáticos independentes de spin (GASIOROWICZ, 2003) e é graças a estas interações de troca que é possível explicar efeitos magnéticos observados em altas temperaturas (temperatura ambiente), como o ferromagnetismo e antiferromagnetismo de certos materiais.

O hamiltoniano de Heisenberg sem campo externo é

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j, \quad (\text{A.16})$$

onde  $\vec{\sigma}_i = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$  e os  $\sigma^x, \sigma^y$  e  $\sigma^z$  são as matrizes de Pauli. Se considerarmos uma anisotropia uniaxial na direção do eixo  $0z$ , tal que as componentes  $x$  e  $y$  do operador  $\vec{\sigma}_i$  sejam nulas,

o Hamiltoniano (A.16) pode ser reescrito na forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (\text{A.17})$$

e o modelo de Heisenberg recai no modelo de Ising se restringirmos os valores de  $\sigma_i^z$  a  $\pm 1$ .

## APÊNDICE B – DERIVADAS TERMODINÂMICAS

Estimativas do valor de alguns expoentes críticos, bem como da temperatura crítica podem ser obtidas através de uma análise de escala de tamanho finito (*finite-size scaling*) de algumas derivadas termodinâmicas como por exemplo a derivada do cumulante de quarta ordem da magnetização (cumulante de Binder) ou a derivada do logaritmo da média de qualquer potência da magnetização (FERRENBURG; LANDAU, 1991). Para computar os valores destas derivadas e de seus máximos, consideremos um sistema de spins de Ising como o apresentado no capítulo 1. Sabemos que o valor médio de um observável  $Q$  é dado por (1.24) e, naturalmente, a derivada desta média em relação à constante de acoplamento  $K$  é:

$$\frac{d\langle Q \rangle_K}{dK} = \frac{d}{dK} \left[ \frac{\sum_{\{\sigma\}} Q e^{-KE}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-KE}} \right] = \langle E \rangle_K \langle Q \rangle_K - \langle EQ \rangle_K. \quad (\text{B.1})$$

Usando (B.1), podemos calcular derivadas da média de potências da magnetização:

$$\frac{d\langle m^n \rangle}{dK} = \langle E \rangle \langle m^n \rangle - \langle Em^n \rangle, \quad (\text{B.2})$$

derivadas logarítmicas da média de potências da magnetização:

$$\frac{d}{dK} \ln \langle m^n \rangle = \frac{1}{\langle m^n \rangle} \frac{d\langle m^n \rangle}{dK} = \langle E \rangle - \frac{\langle Em^n \rangle}{\langle m^n \rangle} \quad (\text{B.3})$$

e até mesmo derivadas de grandezas mais complexas como o cumulante de Binder:

$$\begin{aligned} \frac{dU_4}{dK} &= \frac{d}{dK} \left[ 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2} \right] \\ &= -\frac{1}{3} \left( \frac{1}{\langle m^2 \rangle^2} \frac{d\langle m^4 \rangle}{dK} - \frac{2\langle m^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^3} \frac{d\langle m^2 \rangle}{dK} \right) \\ &= \frac{1}{3} \left( \frac{\langle E \rangle \langle m^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^2} + \frac{\langle Em^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^2} - \frac{2\langle m^4 \rangle \langle Em^2 \rangle}{\langle m^2 \rangle^3} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

## **REFERÊNCIAS**

BALLESTEROS, H. G. et al. Critical exponents of the three-dimensional diluted Ising model. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, n. 5, p. 2740–2747, Aug 1998.

BELANGER, D. Experimental characterization of the Ising model in disordered antiferromagnets. *Brazilian Journal of Physics*, SciELO Brasil, v. 30, p. 682–692, 2000.

BUTERA, P.; COMI, M. Extension to order  $\beta^{23}$  of the high-temperature expansions for the spin- $\frac{1}{2}$  Ising model on simple cubic and body-centered cubic lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, n. 22, p. 14837–14843, Dec 2000.

CALABRESE, P. et al. Three-dimensional randomly dilute Ising model: Monte Carlo results. *Physical Review E*, APS, v. 68, n. 3, p. 36136, 2003.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York, USA: John Wiley & Sons, 1985.

CAMPOSTRINI, M. et al. Improved high-temperature expansion and critical equation of state of three-dimensional Ising-like systems. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 60, n. 4, p. 3526–3563, Oct 1999.

CARDY, J. *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996.

FERRENBURG, A. M.; LANDAU, D. P. Critical behavior of the three-dimensional Ising model: A high-resolution Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 44, n. 10, p. 5081–5091, Sep 1991.

FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, n. 23, p. 2635–2638, Dec 1988.

FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. Optimized Monte Carlo data analysis. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 63, n. 12, p. 1195–1198, Sep 1989.

GASIOROWICZ, S. *Quantum physics*. New York: John Wiley & Sons, 2003.

GUGGENHEIM, E. The Principle of Corresponding States. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 13, p. 253, 1945.

HASENBUSCH, M. A Monte Carlo study of leading order scaling corrections of  $\phi^4$  theory on a three-dimensional lattice. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 32, p. 4851–4865, 1999.

HASENBUSCH, M.; PELISSETTO, A.; MECH, E. The critical behavior of 3D Ising spin glass models: universality and scaling corrections. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, Institute of Physics Publishing, v. 2008, p. L02001, 2008.

- HASENBUSCH, M.; PINN, K.; VINTI, S. Critical exponents of the three-dimensional Ising universality class from finite-size scaling with standard and improved actions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, n. 17, p. 11471–11483, May 1999.
- HASENBUSCH, M. et al. Critical behavior of the three-dimensional  $\pm J$  Ising model at the paramagnetic-ferromagnetic transition line. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 9, p. 94402, 2007.
- HASENBUSCH, M. et al. The universality class of 3D site-diluted and bond-diluted Ising systems. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, Institute of Physics Publishing, v. 2007, p. P02016, 2007.
- HUANG, K. *Statistical Mechanics*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- KAUL, S. Weak itinerant ferromagnetism in amorphous  $M_{90}Zr_{10}$  (M= Fe, Co, Ni) alloys. *Physical Review B*, v. 27, n. 11, p. 6923–6933, 1983.
- KIRKPATRICK, S. A very fast shift-register sequence random number generator. *Journal of Computational Physics*, v. 40, p. 517–526, abr. 1981.
- LANDAU, D. P. Computer simulation studies of critical phenomena. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications*, v. 205, p. 41–64, abr. 1994.
- Le Guillou, J. C.; ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents from field theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 21, n. 9, p. 3976–3998, May 1980.
- Le Guillou, J. C.; ZINN-JUSTIN, J. Accurate critical exponents for Ising like systems in non-integer dimensions. *Journal de physique(Paris)*, Société française de physique, v. 48, n. 1, p. 19–24, 1987.
- MAURER, M. et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 151, p. 99, 1989.
- MAZO-ZULUAGA, J.; RESTREPO, J. Monte Carlo study of the bulk magnetic properties of magnetite. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, Elsevier, v. 354, n. 1-4, p. 20–26, 2004.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1087, 1953.
- NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. New York, USA: Oxford University Press, 1999.
- OLIVEIRA, P. M. C. de. *Computing Boolean Statistical Models*. Singapore: World Scientific, 1991.
- PADUANI, C.; BRANCO, N. S. Theoretical study of the intrinsic magnetic properties of disordered  $Fe_{1-x}Ru_x$  alloys: a mean-field approach. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 20, n. 21, p. 215201–+, maio 2008.
- PRESS, W. et al. *Numerical recipes*. New York, USA: Cambridge University Press, 1986.
- PÖTTKER, W. et al. Mössbauer effect studies of disordered Fe-Ru alloys. *phys stat sol(b)*, v. 241, n. 11, p. 2586–2593, 2004.

RESTREPO, J.; ARNACHE, O.; LANDAU, D. Monte Carlo study of the magnetic properties of  $Fe_{0.9-q}Mn_{0.1}Al_q$ -disordered alloys. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, Elsevier, v. 320, n. 1-4, p. 239–243, 2002.

RESTREPO, J.; GRENECHE, J. M. Magnetic properties and critical behavior of random  $\alpha - FeMnAl$  alloys: An Ising Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, n. 6, p. 064406, Feb 2005.

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. de. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. São Paulo, Brasil: Edusp, 2001.

TSAI, S.-H. 2008. Comunicação privada.

VALLEAU, J.; CARD, D. Monte Carlo Estimation of the Free Energy by Multistage Sampling. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 57, p. 5457, 1972.

YEOMANS, J. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. New York, USA: Clarendon Press, 1992.